



中华人民共和国国家标准

GB/T 30760—2024

代替 GB/T 30760—2014

水泥窑协同处置固体废物技术规范

Technical specification for co-processing of solid waste in cement kiln

2024-03-15 发布

2024-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 协同处置固体废物的鉴别和检测	2
4.1 不应通过水泥窑进行协同处置的固体废物	2
4.2 协同处置固体废物的鉴别和检测	2
5 水泥窑生产处置要求	2
5.1 水泥窑协同处置固体废物的管理要求	2
5.2 水泥窑协同处置固体废物设施场地与贮存	2
5.3 水泥窑协同处置过程中固体废物的输送	3
5.4 水泥窑协同处置厂区内固体废物的预处理	3
5.5 水泥窑工艺技术装备及运行	3
5.6 水泥窑协同处置固体废物的投料	3
6 入窑生料中重金属含量参考限值	4
7 水泥熟料中重金属含量限值	4
8 水泥熟料中可浸出重金属含量限值	5
9 检测频次	5
10 大气污染物排放量限值及监测	6
附录 A (资料性) 固体废物的分析项目	7
附录 B (规范性) 水泥熟料中重金属元素含量的测定方法	9
附录 C (规范性) 水泥熟料中重金属含量的快速测定方法单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法	18
参考文献	22

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 30760—2014《水泥窑协同处置固体废物技术规范》，与 GB/T 30760—2014 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了本文件的适用范围(见第 1 章,2014 年版的第 1 章)；
- b) 更改了“固体废物”和“水泥窑协同处置固体废物”的定义(见 3.1、3.2,2014 年版的 3.1、3.2)；
- c) 更改了“协同处置固体废物的鉴别和检测”的表述形式,增加了对生活垃圾的鉴别和分析要求(见 4.2,2014 年版的 4.2)；
- d) 增加了“水泥窑协同处置固体废物的管理要求”中关于专职人员职责范围、技术人员配置等相关规定(见 5.1.2)；
- e) 增加了“水泥窑协同处置固体废物设施场地与贮存”管理要求中关于隔离设施的相关规定(见 5.2.1)；
- f) 增加了“水泥窑协同处置过程中固体废物的输送”管理要求中关于危险废物的运输、转运、标志标识的相关规定,更改了输送、转运管道的防爆技术措施要求(见 5.3.1、5.3.2,2014 年版的 5.3)；
- g) 更改了“水泥窑协同处置厂区内固体废物的预处理”的技术类型,增加了氧化、生物处理、防噪音的相关规定(见 5.4.1、5.4.2,2014 年版的 5.4)；
- h) 删除了协同处置固体废物的水泥窑规模要求,更改了水泥窑协同处置过程中大气污染物处理和在线监测的部分内容,更改了在线监测的相关要求(见 5.5.1、5.5.3,2014 年版的 5.5)；
- i) 增加了不同固体废物在水泥窑协同处置过程中推荐优先选择的投料位置(见 5.6.1、5.6.3,2014 年版的 5.6)；
- j) 删除了水泥窑协同处置固体废物时,“水泥窑生产的水泥熟料宜满足 GB/T 21372 的要求”(见 2014 年版 7.1)；
- k) 更改了水泥熟料中重金属含量限值检测方法,增加了电感耦合等离子体发射光谱法和单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法(见 7.2,2014 年版的 7.1)；
- l) 更改了酸溶消解法测定水泥熟料重金属含量的方法(见附录 B,2014 年版的附录 B)；
- m) 增加了快速测定水泥熟料重金属含量的方法(见附录 C)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国建筑材料联合会提出。

本文件由全国水泥标准化技术委员会(SAC/TC 184)归口。

本文件起草单位：中国建筑材料科学研究总院有限公司、安徽海螺建材设计研究院有限责任公司、贵港台泥东园环保科技有限公司、北京建筑材料科学研究总院有限公司、宁波诺客环境科技有限公司、华新环境工程有限公司、北京安科慧生科技有限公司、纳海环境科技股份有限公司、安徽海螺环保集团有限公司、浙江红狮环保股份有限公司、济源中联水泥有限公司、江山市何家山水泥有限公司、吴忠赛马新型建材有限公司、北京中投润天环保科技有限公司、安徽上峰杰夏环保科技有限公司、北京金隅琉水环保科技有限公司、中材国际环境工程(北京)有限公司、徐州中联水泥有限公司、中洁蓝环保科技有限公司、南京凯盛开能环保能源有限公司、北京金隅北水环保科技有限公司、新疆天山水泥股份有限公司、南阳中联水泥有限公司、西安龙净环保科技有限公司、葛洲坝清新(武汉)科技有限公司、南京凯盛

国际工程有限公司、北京凯盛建材工程有限公司、成都建筑材料工业设计研究院有限公司、苏州佳谱科技有限公司、华润水泥技术研发(广西)有限公司、中国国检测试控股集团股份有限公司、蓝天众成环保工程有限公司、都江堰拉法基水泥有限公司、重庆天优吉玛环保服务(集团)有限公司、艾法史密斯机械(青岛)有限公司、湖州昂狮环保有限公司、永登祁连山水泥有限公司、唐山冀东装备工程股份有限公司、陕西富平生态水泥有限公司、中材邦业(杭州)智能技术有限公司、武汉建筑材料工业设计研究院有限公司、浙江虎鼎环保科技有限公司、杭州斯曼特建材科技有限公司、江苏省建工建材质量检测中心有限公司、亚泰建材集团有限公司、唐县洁源垃圾处置有限公司、黄山天之都环境科技发展有限公司、唐山冀东水泥股份有限公司唐山分公司、中材建设有限公司。

本文件主要起草人：房晶瑞、文寨军、王肇嘉、万长宝、吕克甫、王焕忠、汪克春、李叶青、刘小东、徐哲明、李春萍、孙立军、陈彬、桂吉勇、董婧祎、吕梁表、练礼财、郭彦鹏、王广东、李澆、屠正瑞、王义春、包文忠、甘爱均、陈贵福、蔡正、谢吉优、钟根、何东瑜、高敏、泥卫东、颜碧兰、蒋云川、申金永、陶从喜、尹宇宏、王雅兰、魏丽颖、闵伊依、赵峰娃、程占、张中建、陈光熙、朱延臣、王加军、刘德平、王振生、曹向东、李海波、陈阁、王斌、申前进、杨宏宜、汪澜、刘晨、柳玉强、周明凯、吴永诚、张春辉、嵇磊、胡斌、高心怡、方立敏、左洪川、邓洋、袁亦斌、万宇超、龚益威、魏兴彪、朱显国、张新生、王健、郭君毅、童来苟。

本文件于 2014 年首次发布，本次为第一次修订。



水泥窑协同处置固体废物技术规范

1 范围

本文件规定了水泥窑协同处置固体废物的鉴别和检测要求、水泥窑生产处置要求、入窑生料和水泥熟料重金属含量限值、水泥熟料可浸出重金属含量限值、检测方法及检测频次、大气污染物排放量限值及监测等。

本文件适用于水泥窑协同处置固体废物的生产工艺过程、产品的控制及管理。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 1345 水泥细度检验方法 筛析法

GB/T 4842 氟

GB 4915 水泥工业大气污染物排放标准

GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 8978 污水综合排放标准

GB/T 14014 合成纤维筛网

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB/T 21372 硅酸盐水泥熟料

GB 30485 水泥窑协同处置固体废物污染控制标准

GB/T 30810 水泥胶砂中可浸出重金属的测定方法

GB 34330 固体废物鉴别标准 通则

GB 50016 建筑设计防火规范(2018年版)

CJ/T 313 生活垃圾采样和分析方法

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 76 固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测系统技术要求及检测方法

HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范

HJ 662 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范

HJ 2025 危险废物收集、贮存、运输技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

固体废物 solid waste

在生产、生活和其他活动中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的

固态、半固态和置于容器中的液态或者气态的物品、物质。

注：固体废物包括危险废物、工业固体废物、生活垃圾及其处理产物、建筑垃圾、城市和工业污水处理污泥、动植物加工废物、农林业废物、受污染土壤、应急事件废物（包括突发公共卫生事件、安全事故、重大灾害、环境保护专项行动等集中产生的废物）等。

3.2

水泥窑协同处置固体废物 **co-processing of solid waste in cement kiln**

将满足入窑要求或经预处理的固体废物投入水泥窑，通过高温煅烧实现固体废物无害化处置的过程。

4 协同处置固体废物的鉴别和检测

4.1 不应通过水泥窑进行协同处置的固体废物

下列固体废物不应通过水泥窑进行协同处置：

- a) 放射性废物；
- b) 具有传染性、爆炸性及反应性废物；
- c) 未经拆解的废电池、废家用电器和电子产品；
- d) 含汞的温度计、血压计、荧光灯管和开关；
- e) 有钙焙烧工艺生产铬盐过程中产生的铬渣；
- f) 石棉类废物；
- g) 未知特性和未经鉴定的固体废物。

4.2 协同处置固体废物的鉴别和检测

水泥生产企业在接收固体废物之前，应对固体废物进行鉴别和分析，确定固体废物是否适宜水泥窑协同处置。相关程序包括：

- a) 了解产生固体废物企业及工艺过程，确定固体废物种类、物理化学特性等基本属性。
- b) 拟处置的固体废物应按照 GB 34330、GB 5085.7 进行鉴别，工业固体废物按照 HJ/T 20 进行采样，记录并报告详细的采样信息；生活垃圾按照 CJ/T 313 进行采样，记录并报告详细的采样信息；危险废物按照 HJ/T 298 进行采样，记录并报告详细的采样信息。
- c) 拟处置的危险废物宜由固体废物供应方按照国家危险废物名录（2021年版）、HJ/T 298 和 GB 5085.7 进行鉴别分析，确定危险废物的危害特性，并提供检测报告。
- d) 鉴别分析拟处置的固体废物特性，检测内容参见附录 A。

5 水泥窑生产处置要求

5.1 水泥窑协同处置固体废物的管理要求

5.1.1 协同处置固体废物企业应设立处置废物的管理机构，建立健全各项管理制度并有专职人员负责处置固体废物技术管理、环境保护和安全管理等工作。

5.1.2 专业技术人员配置宜满足 HJ 662 相关要求；处置危险废物的企业应配备具有资质的专职安全管理人员；所有岗位的人员均应进行水泥窑协同处置固体废物相关知识及技能的培训。

5.1.3 协同处置水泥企业宜通过 GB/T 19001、GB/T 24001、GB/T 45001 认证。

5.2 水泥窑协同处置固体废物设施场地与贮存

5.2.1 水泥窑协同处置固体废物设施场地应满足 GB 30485、GB 18597、HJ 662 要求。贮存设施防火要

求应满足 GB 50016 的要求。贮存设施宜建设围墙或栅栏等隔离设施,并在设施边界周围设置防飞扬设施、安全防护设施及防火隔离带。

5.2.2 对于有挥发性或化工恶臭的固体废物,应在密闭条件或微负压条件下贮存。固体废物的贮存设施应有必要的防渗性能。贮存设施内产生的废气和渗滤液,应根据各自的性质,按照 GB 30485、GB 8978 相关要求处理和排放。

5.3 水泥窑协同处置过程中固体废物的输送

5.3.1 在生产处置厂区内可采用机械、气力、汽车等方式输送、转运固体废物,输送、转运过程中要有防扬尘、防异味发散、防泄漏等技术措施。厂区内宜有明确的机械、气力等输送装备或车辆专门通道,并设有明确醒目的标志标识;废气、废液的输送、转运管道应有明确醒目的方向、速度等标志标识。

5.3.2 危险废物的输送、转运应满足 HJ 2025 的要求。输送、转运管道应根据物料的安全等级设置对应的防爆技术措施。

5.3.3 有挥发性或化工恶臭的固体废物,应在密闭或负压条件下输送、转运,产生的废气应导入水泥窑中或是通过空气过滤装置后达标排放。

5.4 水泥窑协同处置厂区内固体废物的预处理

5.4.1 为适应水泥窑处置的要求,可在生产处置厂区内对固体废物进行预处理,包括化学处理,如酸碱中和、氧化等;物理处理,如浮选、磁选、水洗、破碎、粉磨、烘干等;生物处理,如厌氧发酵、好氧发酵、生物分解等。

5.4.2 预处理工艺过程应有防扬尘、防异味发散、防泄漏、防噪音等技术措施;宜在密闭或负压条件下进行预处理。

5.4.3 预处理过程产生的废气和废液,应根据各自的性质,按照 GB 30485、GB 8978 相关要求处理和排放。

5.5 水泥窑工艺技术装备及运行



5.5.1 协同处置固体废物的水泥窑应是新型干法预分解窑,应具备生产质量控制系统、生产管理信息分析系统。水泥窑在协同处置固体废物时,应保证窑炉及其他工艺设备的正常稳定运行。在水泥窑或烟气除尘设备出现不正常状况时,应自动联机停止固体废物投料。

5.5.2 窑炉烟气排放采用高效除尘器作为除尘设施,除尘器的同步运转率为 100%。

5.5.3 水泥窑及窑尾余热利用系统窑尾排气筒应满足 HJ 76 要求,安装与当地环境保护主管部门联网的颗粒物、氮氧化物(NO_x)、二氧化硫(SO_2)等大气污染物浓度在线监测设备。

5.6 水泥窑协同处置固体废物的投料

5.6.1 水泥窑协同处置固体废物投料点可设在生料制备系统、窑尾烟室、分解炉和回转窑系统。具体要求如下:

- a) 设在分解炉和回转窑系统上的投料点应保持负压操作;
- b) 含挥发性有害物质或化工恶臭的固体废物,不能投入生料制备系统;
- c) 含有机难降解或高毒性有机物的固体废物优先从窑头(窑头主燃烧器或窑门罩)投加;
- d) 半固态或大粒径固态废物宜优先从窑尾烟室或分解炉投加;
- e) 可燃或有机质含量较高的固体废物优先从分解炉投加,投加位置宜选择在分解炉的煤粉或三次风入口附近,并在保证分解炉内氧化气氛稳定的前提下,尽可能靠近分解炉下部,以确保足够的烟气停留时间。

5.6.2 水泥窑协同处置固体废物投料应有计量和自动控制进料装置。在水泥窑达到正常工况并稳定

运行至少 4 h 后,可开始投加固体废物;在水泥窑计划停机前至少 4 h 内不应投加固体废物。

5.6.3 固体废物机械输送投加装置的卸料点应设置防风、防雨设施。采用非密闭机械输送投加装置(如传送带、提升机等)的入料端口和人工投加口应设置在线监视系统,并将监视视频实时传输至中央控制室显示屏幕。

6 入窑生料中重金属含量参考限值

6.1 入窑生料中重金属含量不宜超过表 1 中规定的参考限值,也能参考 HJ 662 中的重金属最大允许投加量限值确定水泥窑协同处置固体废物投料量。

6.2 入窑生料重金属含量按公式(1)计算,计算结果保留至小数点后一位:

$$R_i = \sum W_{ij}\alpha_j + M_i\beta + R_{ri}(1 - \sum\alpha_j - \beta) \dots\dots\dots(1)$$

式中:

R_i ——水泥窑协同处置固体废物后投料期间,生料中第 i 类重金属含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

W_{ij} ——第 j 类固体废物(灼烧基)的第 i 种重金属含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

α_j ——第 j 类固体废物(灼烧基)折算到生料中的配料比例,%;

M_i ——煤灰中第 i 种重金属含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

β ——煤灰折算到生料中的配料比例,%;

R_{ri} ——不投加固体废物期间,生料中第 i 类重金属含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

表 1 入窑生料中重金属含量参考限值

重金属元素	参考限值 mg/kg
砷(As)	28
铅(Pb)	67
镉(Cd)	1.0
铬(Cr)	98
铜(Cu)	65
镍(Ni)	66
锌(Zn)	361
锰(Mn)	384

7 水泥熟料中重金属含量限值

7.1 水泥窑协同处置固体废物时,水泥熟料中重金属元素含量不宜超过表 2 规定的限值。

表 2 水泥熟料中重金属含量限值

重金属元素	限值 mg/kg
砷(As)	40

表 2 水泥熟料中重金属含量限值 (续)

重金属元素	限值 mg/kg
铅(Pb)	100
镉(Cd)	1.5
铬(Cr)	150
铜(Cu)	100
镍(Ni)	100
锌(Zn)	500
锰(Mn)	600

7.2 水泥熟料中重金属含量检测可采用原子吸收分光光度计、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法,其中砷元素检测以原子荧光光谱法为基准法,其他重金属元素的检测以电感耦合等离子体发射光谱法为基准法。

7.3 采用原子吸收分光光度计、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法测试水泥熟料中重金属,按附录 B 规定的方法进行。采用单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法测定水泥熟料中重金属含量,按附录 C 规定的方法进行。

8 水泥熟料中可浸出重金属含量限值

8.1 水泥窑协同处置固体废物时,水泥熟料中可浸出重金属含量不应超过表 3 规定的限值。

8.2 将水泥熟料样品按照 GB/T 21372 的方法制成 I 型硅酸盐水泥,按 GB/T 30810 规定的方法测定可浸出重金属含量。

表 3 水泥熟料中可浸出重金属含量限值

重金属元素	限值 mg/L
砷(As)	0.1
铅(Pb)	0.3
镉(Cd)	0.03
铬(Cr)	0.2
铜(Cu)	1.0
镍(Ni)	0.2
锌(Zn)	1.0
锰(Mn)	1.0

9 检测频次

9.1 当首次处置某种危险废物时,水泥熟料中重金属含量检测频次不低于每天 1 次;连续一周检测结

果稳定且不超出本文件规定限值,在危险废物来源及投料量稳定的前提下,频次可减为每周1次;连续2个月检测结果稳定且不超出本文件规定限值,频次可减为每月1次;若在此期间检测结果出现异常或危险废物来源发生变化或中断处置超过半年以上,频次重新调整为每天1次,依次重复。

当首次处置某种危险废物时,应进行水泥熟料中可浸出重金属含量检测,在水泥熟料重金属含量检测合格、危险废物来源及投料量稳定的前提下,频次为每月1次;连续2个月检测结果稳定且不超出文件规定限值,频次可减为每半年1次;若在此期间检测结果出现异常或危险废物来源发生变化或中断处置超过半年以上,频次重新调整为每月1次,依次重复。

9.2 当首次处置某种一般废物时,水泥熟料中重金属含量检测频次不低于每周3次;连续两周检测结果稳定且不超出本文件规定限值,在废物来源及投料量稳定的前提下,频次可减为每月1次;连续3个月结果稳定且不超出文件规定限值,频次可减为3个月1次;若在此期间试验结果出现异常或废物来源发生变化或中断处置超过半年以上,频次重新调整为每周3次,依次重复。

当首次处置某种一般废物时,应进行水泥熟料中可浸出重金属含量检测,在这种废物来源及投料量稳定的前提下,频次为每月1次;连续3个月检测结果稳定且不超出文件规定限值,频次可减为每年1次;若在此期间检测结果出现异常或危险废物来源发生变化或中断处置超过半年以上,频次重新调整为每月1次,依次重复。

10 大气污染物排放量限值及监测

水泥窑协同处置固体废物时,水泥窑排放的大气污染物应按照 GB 4915、GB 30485 和 HJ 662 进行检测并满足相关的要求。

附 录 A
(资料性)
固体废物的分析项目

固体废物建议进行的化学成分和重金属元素分析项目见表 A.1,建议进行的物理性质、pH 值、低位热值、有机成分和灰分分析项目见表 A.2。

表 A.1 固体废物的化学成分和重金属元素分析项目

种类	化学成分											重金属元素										
	SiO ₂ ^a	Al ₂ O ₃ ^a	Fe ₂ O ₃ ^a	CaO ^b	MgO ^b	K ₂ O ^b	Na ₂ O ^b	Cl ^b	S ^c	F ^d	P ^e	Hg ^c	As ^f	Pb ^f	Cd ^f	Cr ^f	Cu ^f	Ni ^f	Zn ^f	Mn ^f	Tl ^f	
生活污水类	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
生活垃圾类	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
污染土	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
固态、半固态工业废物	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
液态工业废物	—	—	—	—	—	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
注：“√”表示该固体废物需要进行此项化学成分和重金属元素分析，“—”表示该固体废物不需要进行此项化学成分和重金属元素分析。																						
^a 建议分析方法见 GB/T 176。 ^b 建议分析方法见 CJ/T 96。 ^c 建议分析方法见 GB/T 214 艾士卡法。 ^d 建议分析方法见 GB/T 15555.11。 ^e 建议分析方法见 GB/T 15555.1。 ^f 建议分析方法见附录 B、GB/T 30810。																						

表 A.2 固体废物的物理性质、pH 值、低位热值、有机成分和灰分分析项目

种类	物理性质		pH 值 ^e	低位热值 ^d	有机成分 ^e	灰分 ^f
	水分 ^a	烧失量 ^b				
生活污水类	√	√	√	√	—	√
生活垃圾类	√	√	√	√	—	√
污染土	√	√	√	—	√	√
固态、半固态工业废物	√	√	√	√	√	√
液态工业废物	—	—	√	√	√	√

注：“√”表示该固体废物需要进行此项化学成分和重金属元素分析，“—”表示该固体废物不需要进行此项化学成分和重金属元素分析。

^a 建议分析方法见 GB/T 27978。

^b 建议分析方法见 GB/T 176。

^c 建议分析方法见 GB/T 15555.12 和 CJ/T 96。

^d 低位热值可根据废物的属性确定是否需要检测，若需要检测，建议分析方法见 GB/T 30727 和 GB/T 34615。

^e 有机成分包括多氯联苯等，根据固体废物的种类确定有机成分检测项目和方法，有机质含量建议分析方法见 HJ 761。

^f 建议分析方法见 GB/T 2295 分析。

附录 B

(规范性)

水泥熟料中重金属元素含量的测定方法

警告:本分析方法中涉及的消解过程应在通风环境下进行。

B.1 方法原理

采用混合酸溶液以及微波加热的方法将水泥熟料全部消解进入溶液中,再进行溶液中砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、铜(Cu)、镍(Ni)、锌(Zn)、锰(Mn)含量的测定。

B.2 试剂和材料**B.2.1 水**

应符合 GB/T 6682 规定的 I 级水。

B.2.2 硝酸(HNO₃)

$\rho=1.42$ g/mL,优级纯。

B.2.3 氢氟酸(HF)

40%(质量分数),优级纯。

B.2.4 盐酸(HCl)

$\rho=1.19$ g/mL,优级纯。

B.2.5 硼酸饱和溶液

将硼酸晶体(分析纯)加入水中,用玻璃棒不断搅拌,直到硼酸不再溶解,即可制得硼酸饱和溶液。

B.2.6 氢氧化钠溶液(40 g/L)

4 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中。

B.2.7 磷酸氢二铵[(NH₄)₂HPO₄]水溶液(50 g/L)

5 g 磷酸氢二铵[(NH₄)₂HPO₄](优级纯),溶于 100 mL 水中。

B.2.8 盐酸溶液(3+97)

3 份体积的盐酸(B.2.4)与 97 份体积的水相混合。

B.2.9 硝酸溶液(1+1)

1 份体积的硝酸(B.2.2)与 1 份体积的水相混合。

B.2.10 硝酸溶液(1+99)

1 份体积的硝酸(B.2.2)与 99 份体积的水相混合。

B.2.11 硼氢化钾(KBH₄)溶液(10 g/L)

0.5 g 氢氧化钾于溶解少量水中,加入 1 g 硼氢化钾后混匀,用水稀释至 100 mL。此溶液现用现配。

B.2.12 硫脲—抗坏血酸混合溶液(5+5+100)

分别称取硫脲、抗坏血酸各 5 g,溶于 100 mL 水中。此溶液现用现配。

B.2.13 砷标准储备液(1.000 mg/mL)

称取 1.320 3 g 经硅胶干燥器干燥 24 h 的三氧化二砷(As₂O₃,高纯试剂),溶于 10 mL 氢氧化钠(B.2.6)中,移入 1 000 mL 容量瓶,用盐酸(B.2.8)定容至 1 000 mL。

B.2.14 铅标准储备液(1.000 mg/mL)

称取 1.598 5 g 硝酸铅[Pb(NO₃)₂],溶于约 200 mL 水中,加 1.5 mL 硝酸(B.2.2),移入 1 000 mL 容量瓶,用水定容至 1 000 mL。

B.2.15 镉标准储备液(1.000 mg/mL)

称取 1.000 g 纯镉粉[镉含量不小于 99.9%(质量分数)],溶于 5 mL 硝酸溶液(B.2.9)中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水定容至 1 000 mL。

B.2.16 铬标准储备液(1.000 mg/mL)

称取 1.414 4 g 经 105 ℃~110 ℃干燥 2 h 的重铬酸钾(K₂Cr₂O₇,优级纯),溶于水中,移入 500 mL 容量瓶,用水定容至 500 mL。

B.2.17 铜标准储备液(1.000 mg/mL)

称取 1.000 g 纯铜粉(铜含量不小于 99.9%),溶于 15 mL 硝酸溶液(B.2.9)中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水定容至 1 000 mL。

B.2.18 镍标准储备液(1.000 mg/mL)

称取 1.000 g 金属镍(高纯或光谱纯),溶于 10 mL 硝酸溶液(B.2.9)中,加热驱除氮氧化物,冷却至室温后移入 1 000 mL 容量瓶,用水定容至 1 000 mL。

B.2.19 锌标准储备液(1.000 mg/mL)

称取 1.244 9 g 氧化锌(ZnO,分析纯)或 1.000 g 纯锌粉[锌含量不小于 99.9%(质量分数)],溶于 20 mL 硝酸溶液(B.2.9)中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水定容至 1 000 mL。

B.2.20 锰标准储备液(1.000 mg/mL)

称取 1.291 2 g 氧化锰(MnO,优级纯)或 1.000 g 金属锰[纯度不小于 99.8%(质量分数)],溶于 20 mL 硝酸溶液(B.2.9)中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水定容至 1 000 mL。

注: B.2.13~B.2.20 中各标准储备液也能采用国家有证标准物质配制。

B.2.21 砷标准使用液(100 μg/L)

临用前将砷标准储备液(B.2.13)用盐酸溶液(B.2.8)逐级稀释配制。

B.2.22 铅标准使用液 (500 µg/L)

临用前将铅标准储备液(B.2.14)用硝酸溶液(B.2.10)逐级稀释配制。

B.2.23 镉标准使用液(25 µg/L)

临用前将镉标准储备液(B.2.15)用硝酸溶液(B.2.10)逐级稀释配制。

B.2.24 铬标准使用液(500 µg/L)

临用前将铬标准储备液(B.2.16)用硝酸溶液(B.2.10)逐级稀释配制。

B.2.25 铜标准使用液(500 µg/L)

临用前将铜标准储备液(B.2.17)用硝酸溶液(B.2.10)逐级稀释配制。

B.2.26 镍标准使用液(400 µg/L)

临用前将镍标准储备液(B.2.18)用硝酸溶液(B.2.10)逐级稀释配制。

B.2.27 锌标准使用液(5.0 mg/L)

临用前将锌标准储备液(B.2.19)用硝酸溶液(B.2.10)逐级稀释配制。

B.2.28 锰标准使用液(10.0 mg/L)

临用前将锰标准储备液(B.2.20)用硝酸溶液(B.2.10)逐级稀释配制。

B.2.29 高纯氩气

满足 GB/T 4842 规定的要求。

B.2.30 乙炔

纯度不小于 99.9%。

B.3 仪器和设备**B.3.1 微波消解仪**

微波消解仪应具备：

- a) 微波功率能保证快速加热,通常为 600 W~1 500 W;
- b) 能显示压力、温度数据;感应温度达到±2.5 °C;
- c) 具备耐腐蚀、通风良好的炉腔;
- d) 配备微波能够透过、耐试剂的惰性塑胶材料制成的罐(如特氟隆消解罐)。

B.3.2 赶酸仪

具有温度控制的功能,控温精度达±1 °C,孔间温度差宜小于 1.5 °C,最高温度可设定至 200 °C。

B.3.3 分析天平

分度值不大于 0.000 1 g。

B.3.4 方孔筛

满足 GB/T 1345 规定的 80 μm 方孔筛。

B.3.5 原子吸收分光光度计

带有火焰、石墨炉原子化器,并配有铅、镉、铬、铜、镍、锌、锰空心阴极灯。

B.3.6 原子荧光光谱仪

配有砷空心阴极灯。

B.3.7 电感耦合等离子发射光谱仪

能够检测不同元素的原子激发或电离时发射出的特征光谱。

B.4 试样制备

将水泥熟料样品破碎、磨细,全部通过 80 μm 方孔筛。制备和保存过程避免试样的污染。

B.5 试样消解溶液的制备(测定全部元素)

B.5.1 用洗涤剂清洗实验所用的玻璃器皿,再用硝酸溶液(B.2.9)浸泡 24 h,使用前再用水(B.2.1)洗净,烘干。

B.5.2 称取约 0.25 g 水泥熟料试样,精确至 0.000 1 g,置于微波消解仪(B.3.1)的消解罐中。

B.5.3 加入 2 mL~10 mL 水润湿,依次加入 6 mL 盐酸(B.2.4)、2 mL 硝酸(B.2.2)和 2 mL 氢氟酸(B.2.3),摇动。

B.5.4 将消解罐稳定放置于微波消解仪(B.3.1),加热至 180 $^{\circ}\text{C}$,保温 30 min。

B.5.5 停止加热后在消解罐中加入 12 mL 硼酸饱和溶液(B.2.5),放入已预热至 90 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 的赶酸仪(B.3.2)中 10 min 以上,直至样品全部消解(不要蒸干)。

B.5.6 将消解罐移出赶酸仪(B.3.2)并冷却至室温,然后将消解溶液转移至容量瓶,用水(B.2.1)定容至 100 mL,制得试样消解溶液。

B.5.7 不加试样,按照步骤(B.5.1~B.5.6)制备空白溶液。

B.6 原子荧光光度法测定砷

B.6.1 方法提要

砷的测定采用氢化物—原子荧光光谱法。试样消解溶液在酸性介质中,以硼氢化钾作还原剂,将样品中的砷转化为挥发性氢化物,以高纯氩气作为载气将挥发性氢化物从母液中分离导入石英炉原子化器中原子化。以特种空心阴极灯作激发光源,激发砷原子发出荧光,荧光强度值在一定范围内与砷的浓度成正比。

B.6.2 仪器参数

不同型号的仪器最佳测试条件不同,可根据仪器使用说明书自行选择。

B.6.3 工作曲线

B.6.3.1 标准溶液系列配制

分别移取砷标准使用液(B.2.21)0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 至 6 个 50 mL 容

量瓶中,各加入硫脲—抗坏血酸混合溶液(B.2.12)10 mL,用盐酸溶液(B.2.8)定容。标准溶液系列砷浓度分别为:0.0 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、8.0 μg/L、10.0 μg/L。

注:标准溶液的浓度范围可由实际测定需要进行调整。

B.6.3.2 工作曲线测定

按照仪器性能调节仪器至最佳工作条件,以盐酸溶液(B.2.8)为载流液、硼氢化钾(B.2.11)为还原剂,由低到高浓度顺次测定砷标准溶液的荧光强度。以标准溶液的浓度(以 μg/L 计)为横坐标,以相应的荧光强度值减去空白试验溶液的荧光强度值为纵坐标,绘制工作曲线。

B.6.4 分析步骤

按照工作曲线测定中仪器的条件分别测定试样消解溶液中砷的荧光强度,在工作曲线中查出试样消解溶液相应的浓度。

按照工作曲线测定中仪器的条件测定空白溶液中砷的荧光强度,并在工作曲线中查出其相应浓度。

B.6.5 结果的计算和表示

试样中砷含量按照公式(B.1)计算,计算结果保留至小数点后一位:

$$S_a = \frac{(C_a - C_a') \times V}{m} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

S_a ——水泥熟料中砷含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

C_a ——试样消解溶液中砷的浓度,单位为微克每升(ug/L);

C_a' ——空白溶液中砷的浓度,单位为微克每升(ug/L);

V ——试样消解溶液的定容体积,单位为升(L);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

B.7 原子吸收分光光度法测定铅、镉、铬、铜、镍、锌、锰

B.7.1 方法提要

铅、镉、铬、铜、镍的测定采用石墨炉原子吸收分光光度法。试样消解溶液通过自动进样器注入石墨炉中,经过预先设定的干燥、灰化、原子化等升温程序使共存机体蒸发除去,同时在原子化阶段的高温下铅、镉、铬、铜、镍化合物离解为基态原子蒸汽,并对空心阴极灯发射的特征谱线产生选择性吸收,在选择的最佳测定条件下,通过背景扣除测定试液中铅、镉、铬、铜和镍的吸光度。加入磷酸氢二铵可消除干扰。

锌、锰的测定采用火焰原子吸收分光光度法。试验经处理后被吸入空气—乙炔火焰,在火焰中形成的元素基态原子蒸汽对空心阴极灯发射的特征谱线产生选择性吸收,在选择的最佳测定条件下,测定试液中锌、锰的吸光度。

B.7.2 仪器参数

不同型号的仪器最佳测试条件不同,可根据仪器使用说明书自行选择。

B.7.3 工作曲线

B.7.3.1 标准溶液系列配制

B.7.3.1.1 铅标准溶液系列

分别移取铅的标准使用液(B.2.22)0 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 至 5 个 50 mL 容量瓶

中,各加入 3.0 mL 磷酸氢二铵水溶液(B.2.7),用硝酸溶液(B.2.10)定容。铅标准溶液系列铅浓度分别为:0.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

B.7.3.1.2 镉标准溶液系列

分别移取镉的标准使用液(B.2.23)0 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 至 5 个 50 mL 容量瓶中,各加入 3.0 mL 磷酸氢二铵水溶液(B.2.7),用硝酸溶液(B.2.10)定容。镉标准溶液系列镉浓度分别为:0.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.5 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 。

B.7.3.1.3 铬标准溶液系列

分别移取铬的标准使用液(B.2.24)0 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 至 5 个 50 mL 容量瓶中,各加入 3.0 mL 磷酸氢二铵水溶液(B.2.7),用硝酸溶液(B.2.10)定容。铬标准溶液系列铬浓度分别为:0.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

B.7.3.1.4 铜标准溶液系列

分别移取铜的标准使用液(B.2.25)0 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 至 5 个 50 mL 容量瓶中,各加入 3.0 mL 磷酸氢二铵水溶液(B.2.7),用硝酸溶液(B.2.10)定容。铜标准溶液系列铜浓度分别为:0.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

B.7.3.1.5 镍标准溶液系列

分别移取镍的标准使用液(B.2.26)0 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 至 5 个 50 mL 容量瓶中,各加入 3.0 mL 磷酸氢二铵水溶液(B.2.7),用硝酸溶液(B.2.10)定容。镍标准溶液系列镍浓度分别为:0.0 $\mu\text{g/L}$ 、8.0 $\mu\text{g/L}$ 、16.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 、80.0 $\mu\text{g/L}$ 。

B.7.3.1.6 锌标准溶液系列

分别移取锌的标准使用液(B.2.27)0 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、20.0 mL 至 5 个 50 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(B.2.10)定容。锌标准溶液系列锌浓度分别为:0.0 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、2.0 mg/L。

B.7.3.1.7 锰标准溶液系列

分别移取锰的标准使用液(B.2.28)0 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 至 5 个 50 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(B.2.10)定容。锰标准溶液系列锰浓度分别为:0.0 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L。

注: B.7.3.1.1~B.7.3.1.7 中各标准溶液的浓度范围由实际测定需要进行调整。

B.7.3.2 工作曲线测定

按照仪器性能调节仪器至最佳工作条件,由低到高浓度顺次测定标准溶液的吸光度。

以标准溶液的浓度(铅、镉、铬、铜、镍以 $\mu\text{g/L}$ 计,锌、锰以 mg/L 计)为横坐标,以相应的吸光度值减去空白溶液的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线。

B.7.4 分析步骤

按照工作曲线测定中仪器的条件分别测定试样消解溶液中各元素的吸光度,在工作曲线中查出其相应的浓度。

按照工作曲线测定中仪器的条件测定空白溶液中各元素的吸光度,并在工作曲线中查出其相应的浓度。

注：不同样品的最佳测试条件不同，能根据仪器使用说明书及样品实际再自行调整。

B.7.5 结果的计算与表示

试样中铅、镉、铬、铜、镍含量按照公式(B.2)计算，锌、锰含量按照公式(B.3)计算，计算结果保留至小数点后一位：

$$S_i = \frac{(C_i - C_i') \times V}{m} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

S_i ——水泥熟料中第 i 类重金属含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

C_i ——试样消解溶液中第 i 类重金属的浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

C_i' ——空白溶液中第 i 类重金属的浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

V ——试液的定容体积，单位为升(L)；

m ——试样的质量，单位为克(g)。

$$S_j = \frac{(C_j - C_j') \times V}{m} \times 1\,000 \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

S_j ——水泥熟料中第 j 类重金属含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

C_j ——试样消解溶液中第 j 类重金属的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

C_j' ——空白溶液中第 j 类重金属的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V ——试液的定容体积，单位为升(L)；

m ——试样的质量，单位为克(g)。

B.8 电感耦合等离子体发射光谱法测定铅、镉、铬、铜、镍、锌、锰、砷

B.8.1 方法提要

试液经进样器中的雾化器雾化并由载气带入等离子体火炬中被原子化、电离、激发，不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱，特征光谱的强弱与样品中原子浓度有关，与标准溶液进行比较，即可定量测定样品中各元素的含量。

B.8.2 仪器参数

不同型号的仪器最佳测试条件不同，可根据仪器使用说明书自行选择。

B.8.3 工作曲线

B.8.3.1 标准溶液系列配制

B.8.3.1.1 混合标准溶液 I (100 $\mu\text{g/L}$)

分别移取铅的标准储备液(B.2.14)、镉的标准储备液(B.2.15)、铬的标准储备液(B.2.16)、铜的标准储备液(B.2.17)、镍的标准储备液(B.2.18)、锌的标准储备液(B.2.19)、锰的标准储备液(B.2.20)各 100 mL 至 1 000 mL 容量瓶中，用硝酸(B.2.10)定容。混合标准溶液中铅、镉、铬、铜、镍、锌、锰的浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

B.8.3.1.2 混合标准溶液 II (50 $\mu\text{g/L}$)

分别移取铅的标准储备液(B.2.14)、镉的标准储备液(B.2.15)、铬的标准储备液(B.2.16)、铜的标准储备液(B.2.17)、镍的标准储备液(B.2.18)、锌的标准储备液(B.2.19)、锰的标准储备液(B.2.20)各

50 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸(B.2.8)定容。混合标准溶液中铅、镉、铬、铜、镍、锌、锰的浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

B.8.3.1.3 混合标准溶液Ⅲ(25 $\mu\text{g}/\text{L}$)

分别移取铅的标准储备液(B.2.14)、镉的标准储备液(B.2.15)、铬的标准储备液(B.2.16)、铜的标准储备液(B.2.17)、镍的标准储备液(B.2.18)、锌的标准储备液(B.2.19)、锰的标准储备液(B.2.20)各 25 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸(B.2.8)定容。混合标准溶液中铅、镉、铬、铜、镍、锌、锰的浓度为 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

B.8.3.1.4 混合标准溶液Ⅳ(10 $\mu\text{g}/\text{L}$)

移取混合标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{L}$)100 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸(B.2.8)定容。混合标准溶液中铅、镉、铬、铜、镍、锌、锰的浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

B.8.3.1.5 混合标准溶液Ⅴ(1 $\mu\text{g}/\text{L}$)

移取混合标准溶液(10 $\mu\text{g}/\text{L}$)100 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸(B.2.8)定容。混合标准溶液中铅、镉、铬、铜、镍、锌、锰的浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

B.8.3.1.6 混合标准溶液Ⅵ(0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$)

移取混合标准溶液(1 $\mu\text{g}/\text{L}$)100 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸(B.2.8)定容。混合标准溶液中铅、镉、铬、铜、镍、锌、锰的浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

B.8.3.1.7 砷标准溶液系列

分别移取砷标准使用液(B.2.21)1.0 mL、10.0 mL、25 mL、50.0 mL、100.0 mL 至 5 个 100 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(B.2.8)定容。砷标准溶液系列砷浓度分别为:1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

注: B.8.3.1.1~B.8.3.1.7 中各标准溶液的浓度范围由实际测定需要进行调整。

B.8.3.2 工作曲线测定

按照仪器性能调节仪器至最佳工作条件,由低到高浓度顺次测定标准溶液的强度。

以标准溶液的浓度(以 $\mu\text{g}/\text{L}$ 计)为横坐标,以相应的强度值为纵坐标,绘制工作曲线。工作曲线的测定也可使用单元素标准储备液经逐级稀释配制的不同浓度的单元素标准溶液。

B.8.4 分析步骤

按照工作曲线测定中仪器的条件测定试样消解溶液中各元素的强度,在工作曲线中查出其相应的浓度。

按照工作曲线测定中仪器的条件测定空白溶液中各元素的吸光度,并在工作曲线中查出其相应的浓度。

注: 不同样品的最佳测试条件不同,能根据仪器使用说明书及样品实际再自行调整。

B.8.5 结果的计算和表示

试样中铅、镉、铬、铜、镍、锌、铜、砷含量按照公式(B.4)计算,计算结果保留至小数点后一位:

$$S_k = \frac{(C_k - C_k') \times V}{m} \dots\dots\dots(B.4)$$

式中：

S_k ——水泥熟料中第 k 类重金属含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

C_k ——试样消解溶液中第 k 类重金属的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

C_k' ——空白溶液中第 k 类重金属的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

V ——试液定容体积,单位为升(L)；

m ——试样的质量,单位为克(g)。

B.9 检出限

各种方法对不同元素的方法检出限见表 B.1。

表 B.1 目标元素方法检出限

重金属元素	原子荧光光度法 / (mg/kg)	石墨炉原子吸收分光 光度法/ (mg/kg)	火焰原子吸收分光 光度法/ (mg/kg)	电感耦合等离子体发射 光谱法/ (mg/kg)
砷(As)	0.005	—	—	0.1
铅(Pb)	—	0.005	—	0.05
镉(Cd)	—	0.001	—	0.003
铬(Cr)	—	0.01	—	0.01
铜(Cu)	—	0.005	—	0.01
镍(Ni)	—	0.01	—	0.01
锌(Zn)	—	—	0.2	0.006
锰(Mn)	—	—	0.1	0.001

附录 C

(规范性)

水泥熟料中重金属含量的快速测定方法单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法

C.1 方法原理

X 射线管产生的初级 X 射线经双曲面弯晶单色化聚焦照射试样表面,被测元素外层电子被激发发生能级跃迁而释放出元素特征 X 射线荧光,能量色散探测器将不同元素的特征 X 射线荧光分辨并探测其强度,此强度经基本参数法或经验系数法校正后与试样中元素质量分数成正比,通过标准物质或定值样品建立校准曲线,得到试样中目标元素的质量分数。



C.2 试剂和材料

C.2.1 标准物质

一级标准物质或二级标准物质。

C.2.2 定值样品

按照质量分数标准添加混合均匀后制成的样品,或经过标准分析方法定值得到的样品。

C.2.3 硼酸(H_3BO_3)

分析纯。

C.2.4 样品压环

塑料或不锈钢样品压环。

C.2.5 聚丙烯膜

XRF 专用聚丙烯膜,膜厚 $4.0\ \mu\text{m}$ 。

C.3 仪器和设备

C.3.1 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪

单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪应具备:

- 小功率 X 射线管,最大功率 50 W,最高激发电压 50 kV,最大工作电流 $2\ 000\ \mu\text{A}$;
- SDD 硅漂移探测器(分辨率 125 eV, Mn-K α),最大计数率 1 000 kcps,工作于 $-35\ ^\circ\text{C}$ 电制冷条件下;
- 配备快速基本参数法定量分析软件。

C.3.2 研磨机

C.3.3 粉末压片机

最大压力不小于 20 MPa。

C.3.4 分析天平

最大量程不小于 2 000 g,分度值不大于 0.01 g。

C.3.5 非金属筛

满足 GB/T 14014 规定的 150 μm 非金属筛。

C.3.6 带环套样品杯

聚甲醛或聚乙烯材质。

C.4 试样制备

C.4.1 样品处理

将水泥熟料研磨,全部通过 150 μm 非金属筛。

C.4.2 试样制备

C.4.2.1 粉末压片制样

取适量硼酸(C.2.3)垫底、镶边或采用样品压环(C.2.4),取 4.0 g 过筛样品(见 C.4.1)填入模具或压环中,于粉末压片机上以大于 20 MPa 的压力制成厚度不小于 5 mm 的表面平整、无裂痕的样品片。

C.4.2.2 粉末压实制样

将带环套样品杯(C.3.6)底部朝上放置,在样品杯口放置聚丙烯膜(C.2.5)套入环套,套入时需用力均匀,使膜表面平整无褶皱,将带膜样品杯翻转放置于平整干净桌面上,装入 1.0 g~5.0 g 过筛样品(见 C.4.1),轻敲样品杯外壁,使粉末样品均匀平铺其中,推动顶端平整的顶杆或石英棒,压制成厚度不小于 5 mm 的样品片,观察样品杯底部,测试面平整光滑,无裂痕、无坑洼即可使用。

C.5 分析步骤

C.5.1 仪器测量条件

根据不同厂家的仪器情况,选择合适的测量条件。需要优化的主要测量参数有:待测元素的分组;特征谱线及测量时间;滤光片(或单色化晶体);X 射线管电压及电流等。仪器测量参数示例见表 C.1。

表 C.1 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪测定条件示例

重金属元素	X 射线管电压 及电流		晶体类型	介质	探测器	测量时间/s
	kV	A				
砷(As)	50	220	LiF (200)	空气	SDD	300
铅(Pb)	50	220	LiF (200)			
镉(Cd)	60	200	LiF (220)			
铬(Cr)	35	300	Ge (111)			
铜(Cu)	50	220	LiF (200)			
镍(Ni)	50	300	LiF (200)			
锌(Zn)	50	220	LiF (200)			
锰(Mn)	50	300	Ge (111)			

C.5.2 校准曲线

按照 C.4.2 要求制备标准物质(C.2.1)或定值样品(C.2.2)试样。根据 C.5.1 所设定的仪器测量条件,完成试样的仪器测定分析。根据标准样品或定值样品中各元素含量与经过基本参数法或经验系数法校正后的强度建立校准曲线。

各元素校准曲线质量分数应存在浓度梯度,且不少于 5 个,线性系数大于 0.99。

绘制校准曲线的质量分数范围应涵盖水泥熟料各重金属的含量限值。

仪器测试参数变更后应重新绘制校正曲线。

C.5.3 试样测定

根据与校准曲线(C.5.2)建立相同条件测试试样(见 C.4.2),根据试样中目标元素的强度和建立的校准曲线计算得到目标元素的含量。

C.6 结果计算与表示

C.6.1 基本参数法结果计算

试样中铅、镉、铬、铜、镍、锌、铜、砷含量按照公式(C.1)计算,计算结果保留至小数点后一位:

$$w_i = A_0 \times \text{RawFP}_{Ei} + A_1 \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

- w_i ——水泥熟料中第 i 类重金属含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_0 ——标准曲线斜率;
- RawFP_{Ei} ——某项无机元素或氧化物 Ei 基本参数法计算值,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A_1 ——标准曲线截距,单位为毫克每千克(mg/kg)。

C.6.2 经验系数法结果计算

试样中铅、镉、铬、铜、镍、锌、铜、砷含量按照公式(C.2)计算,计算结果保留至小数点后一位:

$$w_i = k \times (I_i + \beta_{ik} \times I_k) \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times I_j) + b \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

- k ——校准曲线的斜率;
- I_i ——水泥熟料中第 i 类重金属元素的 X 射线荧光强度,单位为每秒千次计数(kcps);
- β_{ik} ——谱线重叠校正系数;
- I_k ——干扰元素 k 在第 i 类重金属元素分析谱线处重叠的 X 射线荧光强度;
- α_{ij} ——基体元素对待测元素的影响校正系数;
- I_j ——参与基体效应校正的 j 元素 X 射线荧光强度,单位为每秒千次计数(kcps);
- b ——校准曲线的截距。

C.7 检出限和定量限

在本文件推荐的各元素特征谱线和测量条件下,目标元素方法检出限和定量限见表 C.2。

表 C.2 目标元素方法检出限和定量限

重金属元素	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
砷(As)	0.60	2.00
铅(Pb)	1.00	3.00
镉(Cd)	0.15	0.50
铬(Cr)	3.00	9.00
铜(Cu)	2.00	6.00
镍(Ni)	3.50	10.00
锌(Zn)	2.00	6.00
锰(Mn)	2.50	7.00

C.8 精密度

在重复性条件下两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的：

- 样品中元素含量大于 100 mg/kg 时,15%；
- 样品中元素含量大于 10.0 mg/kg 且小于或等于 100 mg/kg 时,20%；
- 样品中元素含量小于 10.0 mg/kg 且大于或等于元素检出限时,25%。

C.9 质量保证和质量控制

每批样品分析时应至少不少于 10%测定标准物质(C.2.1)或定值样品(C.2.2),其测定值的准确度要求见表 C.3。

表 C.3 质量控制的准确度要求

含量范围	准确度
	$\Delta = \lg C_i - \lg C_s $
检出限 3 倍以内	≤ 0.12
检出限 3 倍以上	≤ 0.10
$> 1\%$	≤ 0.07

注：C_i 为每个定值样品的单次测量值；
C_s 为标准物质标准值或定值样品的已知定值。

参 考 文 献

- [1] GB/T 176 水泥化学分析方法
 - [2] GB/T 214 煤中全硫的测定方法
 - [3] GB/T 508 石油产品灰分测定法
 - [4] GB/T 2295 焦化固体类产品灰分测定方法
 - [5] GB/T 15555.1 固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
 - [6] GB/T 15555.11 固体废物 氟化物的测定 离子选择性电极法
 - [7] GB/T 15555.12 固体废物 腐蚀性测定 玻璃电极法
 - [8] GB/T 19001 质量管理体系 要求
 - [9] GB/T 24001 环境管理体系 要求及使用指南
 - [10] GB/T 27978 水泥生产原料中废渣用量的测定方法
 - [11] GB/T 30727 固体生物质燃料发热量测定方法
 - [12] GB/T 34615 水泥窑协同处置的生活垃圾预处理可燃物燃烧特性检测方法
 - [13] GB/T 45001 职业健康安全管理体系 要求及使用指南
 - [14] CJ/T 96 生活垃圾化学特性通用检测方法
 - [15] HJ 761 固体废物 有机质的测定 灼烧减量法
 - [16] 环境保护部公告 2017 年 第 22 号.水泥窑协同处置危险废物经营许可证审查指南(试行)
[Z].环境保护部, 2017-05-27.
 - [17] 生态环境部、国家发展和改革委员会、公安部、交通运输部、国家卫生健康委员会令第 15 号.国家危险废物名录(2021 年版)[Z].生态环境部、国家发展和改革委员会、公安部、交通运输部、国家卫生健康委员会, 2020-11-25.
-

