



中华人民共和国国家标准

GB/T 39804—2021

墙体材料中可浸出有害物质的测定方法

Method for determination of leachable harmful substances in wall materials

2021-03-09 发布

2021-10-01 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	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 仪器	1
4 测定	1
5 结果计算	2
附录 A (规范性附录) 浸出液的制备方法	4
附录 B (规范性附录) 浸出液中重金属元素含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)	5
附录 C (规范性附录) 浸出液中重金属元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) ...	10
附录 D (规范性附录) 浸出液中重金属元素含量的测定 石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)	14
附录 E (规范性附录) 浸出液中重金属元素含量的测定 火焰原子吸收光谱法(FAAS)	17
附录 F (规范性附录) 浸出液中重金属元素含量的测定 原子荧光法(AFS)	19
附录 G (规范性附录) 浸出液中六价铬含量的测定 分光光度法	21
附录 H (规范性附录) 浸出液中六价铬含量的测定 离子色谱法	23
附录 I (规范性附录) 浸出液中阴离子含量的测定 离子色谱法	25
附录 J (规范性附录) 浸出液 pH 值的测定	28
附录 K (规范性附录) 浸出液中可溶性总固体的测定	29
附录 L (规范性附录) 浸出液中化学需氧量(COD)的测定	31
附录 M (规范性附录) 浸出液中甲醛含量的测定 分光光度法	33
附录 N (资料性附录) 重金属元素检测方法的适用范围	36

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国墙体屋面及道路用建筑材料标准化技术委员会(SAC/TC 285)归口。

本标准起草单位:中国建材检验认证集团西安有限公司、广州市建筑材料工业研究所有限公司、西安墙体材料研究设计院有限公司、贵州省建材产品质量检验检测院、大连计量检验检测研究院有限公司、广西建宏建筑工程质量检测有限公司、中国建材检验认证集团贵州有限公司、徐州市宏达土木工程试验室有限责任公司、浙江方源建材有限公司、江苏省建工建材质量检测中心有限公司、安捷伦科技(中国)有限公司、浙江中悦环保新材料股份有限公司、中国建材检验认证集团徐州有限公司、云南合信工程检测咨询有限公司、金华市顺通环境建设有限公司、唐山市宏林硅胶有限公司、海盐达贝尔新型建材有限公司、淮安市建筑工程质量检测中心有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司。

本标准主要起草人:李雯、蒋德勇、李贵强、权宗刚、林玲、王海波、苏艳娟、曹玉书、刘建勇、崔金华、唐宝权、张桂红、吴欣、刘甜姣、吕蒙、彭建军、刘晓雯、吴宗刚、崔守臣、张文广、王涛、梅国政、汪美春、刘勇敢、李江峰、董林、崔进、魏右军、陆首萍、丁百湛、屈华阳。

墙体材料中可浸出有害物质的测定方法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了墙体材料中重金属元素、六价铬、阴离子、pH 值、可溶性总固体、化学需氧量和甲醛的浸出液制备和测定方法。

本标准适用于墙体材料中可浸出重金属元素、六价铬、阴离子、pH 值、可溶性总固体、化学需氧量和甲醛的测定。屋面材料及道路用建筑材料可参照本标准执行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 601—2016 化学试剂 标准滴定溶液的制备
GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB/T 12805—2011 实验室玻璃仪器 滴定管
GB/T 12806—2011 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶
GB/T 12808—2015 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 仪器

3.1 电子天平

感量为 0.1 mg 和 0.01 g。

3.2 滴定管

符合 GB/T 12805—2011 中 A 级的规定。

3.3 单标线容量瓶

符合 GB/T 12806—2011 中 A 级的规定。

3.4 单标线吸量管

符合 GB/T 12808—2015 中 A 级的规定。

4 测定

4.1 浸出液的制备

按附录 A 的规定进行。

4.2 浸出液中重金属元素含量的测定

- 4.2.1 电感耦合等离子体发射光谱法按附录 B 的规定进行。
- 4.2.2 电感耦合等离子体质谱法按附录 C 的规定进行。
- 4.2.3 石墨炉原子吸收光谱法按附录 D 的规定进行。
- 4.2.4 火焰原子吸收光谱法按附录 E 的规定进行。
- 4.2.5 原子荧光法按附录 F 的规定进行。

4.3 浸出液中六价铬含量的测定

- 4.3.1 分光光度法按附录 G 的规定进行。
- 4.3.2 离子色谱法按附录 H 的规定进行。

4.4 浸出液中阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})含量的测定

按附录 I 的规定进行。

4.5 浸出液 pH 值的测定

按附录 J 的规定进行。

4.6 浸出液中可溶性总固体含量的测定

按附录 K 的规定进行。

4.7 浸出液中化学需氧量(COD)的测定

按附录 L 的规定进行。

4.8 浸出液中甲醛含量的测定

按附录 M 的规定进行。

4.9 重金属元素检测方法的适用范围

参见附录 N。

5 结果计算

5.1 附录 B、附录 E、附录 G、附录 I、附录 K、附录 L 和附录 M 测定的试样中可浸出有害物质的含量按公式(1)计算:

$$w_i = \frac{X_i \times 200}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- w_i ——试样中可浸出有害物质 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- X_i ——浸出液中有害物质 i 的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- 200 ——浸出液总体积,单位为毫升(mL);
- m ——试样质量,单位为克(g)。

5.2 附录 C、附录 D、附录 F、附录 H 测定的试样中可浸出有害物质的含量按公式(2)计算:

$$w_i = \frac{X_i \times 200}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

w_i ——试样中可浸出有害物质 i 的含量，单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$)；

X_i ——浸出液中有害物质 i 的含量，单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$)；

200 ——浸出液总体积，单位为毫升(mL)；

m ——试样质量，单位为克(g)。

5.3 所得结果应按 GB/T 8170 修约，保留 1 位小数，如果委托方或有关标准另有要求时，按要求的位数修约。

附 录 A
(规范性附录)
浸出液的制备方法

A.1 方法提要

在 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 室温下,用水浸泡样品(已研磨至粉末),在磁力搅拌器上搅拌 8 h 后继续静置 64 h,浸出液经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜。

A.2 水

符合 GB/T 6682—2008 中规定的二级水要求。

A.3 设备

A.3.1 磁力搅拌器。

A.3.2 过滤装置,加压过滤装置或真空过滤装置,不易过滤的浸出液可采用离心机分离。

A.3.3 滤膜, $0.45\ \mu\text{m}$ 。

A.3.4 干燥器,内装变色硅胶。

A.4 试样制备

取不少于 4 kg 的试件,破碎至 5 mm 以下,按四分法缩分得到 500 g 的试样,再研磨至全部试样通过 $80\ \mu\text{m}$ 的方孔筛,充分混匀,装入干净、干燥的试样瓶中,存放在干燥器(A.3.4)中,备用。

A.5 实验步骤

称取 100 g 试样,精确至 0.1 mg,置于 500 mL 的玻璃烧杯中,加入 200.0 mL 水(A.2),放入一颗搅拌磁子,用封口膜将烧杯口密封。将烧杯放在磁力搅拌器上搅拌,在 $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 室温下搅拌 8 h 后继续静置 64 h,经过滤装置(A.3.2)过滤,得到浸出液。浸出液应在 24 h 内完成实验。

同时做空白实验。

附录 B
(规范性附录)

浸出液中重金属元素含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)

B.1 方法提要

浸出液中的重金属元素通过电感耦合等离子体发射光谱仪进行分析,不同重金属元素的原子在激发或电离时可发射出该重金属元素的特征光谱,且特征光谱的强度与重金属元素离子浓度成正比,从标准工作曲线上查得重金属元素的浓度,即可定量测定浸出液中各重金属元素的含量。

B.2 波长及检出限

本方法对各种重金属元素的测定波长和检出限见表 B.1。

表 B.1 推荐的波长及检出限

金属元素	波长 nm	检出限 mg/L	金属元素	波长 nm	检出限 mg/L
铁(Fe)	259.94	0.03	铅(Pb)	220.35	0.06
砷(As)	193.69	0.1	铋(Sb)	206.83	0.08
钡(Ba)	233.53	0.004	硒(Se)	196.09	0.06
镉(Cd)	214.44	0.003	锡(Sn)	189.99	0.06
钴(Co)	238.89	0.005	锶(Sr)	407.77	0.001
铬(Cr)	205.55	0.01	铊(Tl)	190.86	0.04
铜(Cu)	324.75	0.01	钒(V)	311.07	0.01
锰(Mn)	257.61	0.001	锌(Zn)	213.86	0.008
钼(Mo)	202.03	0.003	银(Ag)	328.07	0.01
镍(Ni)	231.60	0.01	汞(Hg)	194.23	0.05
在使用推荐的分析波长时,仔细检查谱线的干扰情况,也可以根据仪器条件选择最优的测试波长。					

B.3 试剂和材料

除非另有规定,仅使用优级纯试剂,水为 GB/T 6682—2008 规定的二级水。

- B.3.1 硝酸(HNO₃),1.39 g/cm³~1.41 g/cm³,质量分数为 65%~68%。
- B.3.2 盐酸(HCl),1.18 g/cm³~1.19 g/cm³,质量分数为 36%~38%。
- B.3.3 氢氧化钠(NaOH)。
- B.3.4 硝酸溶液(1+1)。
- B.3.5 硝酸溶液(1+19)。
- B.3.6 硝酸溶液(1+99)。

B.3.7 盐酸溶液(1+1)。

B.3.8 盐酸溶液(1+19)。

B.3.9 氢氧化钠溶液(100 g/L),称取 10 g 氢氧化钠(B.3.3)溶解在 100 mL 水中。

B.4 标准溶液

B.4.1 标准储备液

注意:许多金属盐类如吸入或吞下,毒性极大。配制过程注意通风和防护,取用之后要认真洗手。

采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准储备液,或用高纯化学试剂(纯度不小于 99.99%)配制,采用高纯化学试剂配制标准储备液配制方法见表 B.2。标准储备溶液建议保存在 FEP 瓶中,经过逐级稀释制备的重金属元素标准工作溶液需要定期验证,若未通过验证,需更换标准储备溶液。

表 B.2 单金属元素标准储备液配制方法

金属元素	质量浓度 mg/L	配制方法
铁(Fe)	1 000	称取 1.428 6 g 已在 110 ℃ 烘干 2 h,并冷却至室温的 Fe_2O_3 。溶解于 50 mL 的盐酸溶液(B.3.7)中,加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度
砷(As)	1 000	称取 1.320 3 g 于硫酸干燥器中干燥至恒重的三氧化二砷(As_2O_3)于烧杯中,用 20 mL 氢氧化钠溶液(B.3.9)溶解(稍加热),移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度
钡(Ba)	1 000	称取 1.436 9 g 已在 105℃~110℃ 烘干 2 h,并冷却至室温的碳酸钡(BaCO_3)于烧杯中,溶于少量盐酸(B.3.2)中,加热赶尽二氧化碳后,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释到刻度
镉(Cd)	1 000	称取 1.000 0 g 高纯镉于烧杯中,加入 10 mL 盐酸(B.3.2)溶解,在低温电炉上加热溶解,冷却后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀
钴(Co)	1 000	称取 1.407 2 g 已在 110 ℃ 烘干,并冷却至室温的三氧化二钴(Co_2O_3)溶解于 50 mL 的盐酸溶液(B.3.7)中,加热使其完全溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度
铬(Cr)	1 000	称取 2.829 0 g 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度
铜(Cu)	1 000	称取 1.251 8 g 已在 110℃ 烘干 2 h,并冷却至室温的氧化铜(CuO),溶解于 25 mL 硝酸溶液(B.3.4)中,加热溶解后,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度
锰(Mn)	1 000	称取 1.582 5 g 已在 110℃ 烘干 2 h,并冷却至室温的二氧化锰(MnO_2),溶解于 20 mL 反王水[硝酸(B.3.1)与盐酸(B.3.2)的体积比为 3 : 1],加热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度
钼(Mo)	1 000	称取 1.840 2 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 于烧杯中,用水溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度
镍(Ni)	1 000	称取 1.272 9 g 已在 110 ℃ 烘干,并冷却至室温的 NiO ,溶解于 20 mL 硝酸溶液(B.3.4)中,加热溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度
铅(Pb)	1 000	称取 1.598 5 g 硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,用 10 mL 硝酸溶液(B.3.5)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度
锑(Sb)	1 000	称取 1.000 0 g 金属锑于烧杯中,水溶解,用盐酸溶液(10%)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,并用盐酸溶液(10%)稀释至刻度,摇匀

表 B.2 (续)

金属元素	质量浓度 mg/L	配制方法
硒(Se)	1 000	称取 1.405 3 g 二氧化硒(SeO_2)于烧杯中,盐酸溶解,用盐酸溶液(B.3.8)移入 1 000 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀
锡(Sn)	1 000	称取 1.000 0 g 重金属锡于烧杯中,加 100 mL 盐酸溶液(B.3.2)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀
锶(Sr)	1 000	称取 1.684 8 g 碳酸锶(SrCO_3)于烧杯中,加 60 mL 盐酸溶液(B.3.7)加热溶解,冷却后用水定容至 1 000 mL 量瓶中
铊(Tl)	1 000	称取 1.303 4 g 硝酸铊(TlNO_3)于烧杯中,水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,并用硝酸溶液(B.3.5)稀释至刻度,摇匀
钒(V)	1 000	称取 2.296 3 g 偏钒酸铵(NH_4VO_3),溶于水(必要时温热溶解),移入 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度
锌(Zn)	1 000	称取 1.244 8 g 氧化锌(ZnO),溶解于 100 mL 水及 1 mL 硫酸中,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度
银(Ag)	1 000	称取 1.574 8 g 硝酸银(AgNO_3)于烧杯中,水溶解。移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,暗处保存
汞(Hg)	1 000	称取 1.618 2 g 硝酸汞($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$),用 10 mL 硝酸溶液(B.3.5)溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度

B.4.2 标准工作溶液

B.4.2.1 含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 100 mg/L 的标准工作溶液,准确移取 B.4.1 中钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶和锌各标准储备溶液 100 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(B.3.6)稀释并定容。此溶液含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 100 mg/L。

B.4.2.2 含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 50 mg/L 的标准工作溶液,准确移取 B.4.1 中钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶和锌各标准储备溶液 50 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(B.3.6)稀释并定容。此溶液含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 50 mg/L。

B.4.2.3 含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 25 mg/L 的标准工作溶液,准确移取 B.4.1 中钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶和锌各标准储备溶液 25 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(B.3.6)稀释并定容。此溶液含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 25 mg/L。

B.4.2.4 含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 10 mg/L 的标准工作溶液,准确移取 B.4.2.1 的标准工作溶液 100 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(B.3.6)稀释并定容。此溶液含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 10 mg/L。

B.4.2.5 含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 1 mg/L 的标准工作溶液,准确移取 B.4.2.4 的标准工作溶液 100 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(B.3.6)稀释并定容。此溶液含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 1 mg/L。

B.4.2.6 含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 0.1 mg/L 的标准工作溶液,准确移取 B.4.2.5 的标准工作溶液 100 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(B.3.6)稀释并定容。此溶液含钡、镉、钴、铬、铜、锰、镍、锶、锌 0.1 mg/L。

B.4.2.7 其他重金属元素按照逐级稀释的原则,分别得到质量浓度为 0 mg/L、0.1 mg/L、1 mg/L、

10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L 的标准工作溶液,介质为硝酸溶液(B.3.6)。

B.4.2.8 若标准工作溶液出现浑浊、沉淀或颜色有变化等现象时,应重新配制。

B.5 仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)及其相应的辅助设备。

B.6 分析步骤

B.6.1 浸出液酸度调整

用硝酸溶液(B.3.4)调节浸出液酸度与标准工作溶液酸度一致。

B.6.2 标准工作曲线的绘制

根据试验要求和仪器情况设置仪器的分析条件,点燃等离子体,待等离子体炬稳定后,在相应波长下,按浓度由低至高的顺序测定 B.4.2 中标准工作溶液中各金属元素的光谱强度。以重金属元素含量为横坐标,以光谱强度为纵坐标,绘制标准工作曲线。

B.6.3 浸出液中重金属元素的测定

根据试验要求和仪器情况设置仪器的分析条件,点燃等离子体,待等离子体炬稳定后。选择与标准工作溶液测定相同的仪器条件,分别测定浸出液和空白浸出液中各重金属元素的光谱强度,在标准工作曲线中查出浸出液相应的重金属元素含量(c_i)和空白浸出液相应的重金属元素含量(c_{i0})。若浸出液中重金属元素含量超出校准曲线范围,需要对浸出液进行适当稀释,使酸度与稀释前保持一致再进行测定,稀释倍数为 F 。

B.7 结果计算

B.7.1 浸出液中重金属元素 i 的含量,按公式(B.1)计算:

$$X_i = (c_i - c_{i0}) \times F \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

- X_i ——浸出液中重金属元素 i 的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- c_i ——标准工作曲线上查得的重金属元素 i 的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- c_{i0} ——标准工作曲线上查得的空白浸出液中重金属元素 i 的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- F ——稀释倍数,稀释后体积与分取体积的比值。

B.7.2 取两次测试结果的算术平均值作为试验结果。所得结果应按 GB/T 8170 修约,当结果 ≥ 1 mg/L 时,保留 1 位小数;结果 < 1 mg/L 时,保留 2 位小数,如果委托方或有关标准另有要求时,按要求的位数修约。

B.8 精密度

B.8.1 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差小于 5%。

B.8.2 再现性

在不同实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按相同的测试方法,对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差小于 10%。

附 录 C
(规范性附录)

浸出液中重金属元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

C.1 方法提要

浸出液由载气带入雾化系统进行雾化后,以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道,在等离子体中被充分蒸发、解离、原子化和电离,转化成的带电荷的正离子经离子采集系统进入质谱仪,质谱仪根据离子的质荷比(即重金属元素的质量数)进行分离并定性、定量的分析。在一定的浓度范围内,重金属元素质量数所处对应的信号响应值与其浓度成正比。从标准工作曲线上查得重金属元素的浓度,即可定量测定浸出液中各重金属元素的含量。

C.2 分析物质量数与内标物及检出限

各重金属元素分析物质量数、内标物及检出限见表 C.1。

表 C.1 推荐的分析物质量数与内标物及检出限

重金属元素	质量数	内标物	检出限 μg/L	重金属元素	质量数	内标物	检出限 μg/L
铁(Fe)	57	Sc	3.2	铅(Pb)	208	Re	1.7
砷(As)	75	Ge	0.6	锑(Sb)	121	In	0.06
钡(Ba)	135/138(138 为常用质量数)	In	1.0	硒(Se)	78/80/82	Ge	0.6
镉(Cd)	111/114	Rh/ In	0.01	锡(Sn)	118/120	In	0.5
钴(Co)	59	Sc	0.03	锶(Sr)	88	Y	0.5
铬(Cr)	52/53	Sc	2.3	铊(Tl)	205	Re	0.1
铜(Cu)	63/65	Ge	1.8	钒(V)	51	Sc	0.3
锰(Mn)	55	Sc	0.4	锌(Zn)	66	Ge	3.9
钼(Mo)	95/98	Rh	0.07	银(Ag)	107	Rh	0.03
镍(Ni)	60	Sc	0.4	汞(Hg)	202	Re	0.2
没有碰撞反应池的仪器 Cr 选 52, Se 选 82。不同的碰撞反应池仪器 Se 选的不同,有的仪器选 80,有的选 78。可以根据仪器或实验室条件选择合适的分析质量数和内标物。							

本方法中常见的分子离子干扰见表 C.2。

表 C.2 ICP-MS 常见的分子离子干扰

分子离子	质量数	受干扰金属	分子离子	质量数	受干扰金属
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$	45	Se	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	53	Cr
$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+, ^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	52	Cr	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	54	Cr
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	54	Cr, Fe	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	75	As
$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$	55	Mn	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$	77	Se
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	56	Fe	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$	50	V, Cr
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	57	Fe	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	51	V
$^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$	76	Se	$^{3,2}\text{S}^{16}\text{O}_2^+, ^{32}\text{S}_2^+$	64	Zn
$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	78	Se	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$	63	Cu
$^{40}\text{Ar}_2^+$	80	Se	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^{++}$	80	Se
$^{81}\text{BrH}^+$	82	Se	$^{130}\text{Ba}_2^+$	65	Cu
$^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	95	Mo	$^{132}\text{Ba}_2^+$	66	Cu
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$	97	Mo	$^{134}\text{Ba}_2^+$	67	Cu
$^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	98	Mo	TiO	62-66	Ni, Cu, Zn
$^{40}\text{Ar}^{81}\text{Br}^+$	121	Sb	ZrO	106-112	Ag, Cd
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	51	V	MoO	108-116	Cd
$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	52	Cr	$^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}$	109	Ag

C.3 试剂和材料

除非另有规定,仅使用优级纯试剂,水为 GB/T 6682—2008 规定的一级水。

C.4 标准溶液

C.4.1 标准工作溶液

按照 B.4.1 配制标准储备液,并将标准储备液逐级稀释为质量浓度为 0 $\mu\text{g/L}$ 、0.1 $\mu\text{g/L}$ 、1 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、25 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液,用硝酸溶液(B.3.6)稀释并定容。可根据测量需要调整校准曲线的浓度范围。若出现浑浊、沉淀或颜色有变化等现象时,应重新配制。

C.4.2 内标储备液(100 $\mu\text{g/L}$)

采用 ^{45}Sc 、 ^{74}Ge 、 ^{89}Y 、 ^{103}Rh 、 ^{115}In 、 ^{185}Re 为内标元素,可直接购买有证标准溶液,用硝酸溶液(B.3.6)稀释至 100 $\mu\text{g/L}$ 。内标元素不应受同量异位素重叠或多原子离子干扰或对被测重金属元素的同位素产生干扰。

C.4.3 内标溶液的配制

将内标溶液加入标准工作溶液和浸出液中。或者采用蠕动泵在线加入内标使用液。由于不同仪器采用不同内径蠕动泵管在线加入内标,致使内标进入分析溶液中的浓度不同,故配制内标使用液浓度时

应考虑使内标元素在分析溶液中的质量浓度约为 $5\ \mu\text{g/L}\sim 50\ \mu\text{g/L}$ 。

C.4.4 调谐溶液

本溶液用于分析前的仪器调谐和质量校正。溶液需含有足以覆盖全质谱范围的重金属元素离子，宜选用含有(Li)Be、Mn、Co、Y、In(Tl)和Pb的金属元素为调谐溶液，可直接购买有证标准溶液，用硝酸溶液(B.3.6)稀释而成。(各仪器调谐所需调谐液中各金属元素的质量数和浓度或有不同，具体请按照各自实验室条件进行调谐，确保仪器状态正常)

C.5 仪器

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)及其相应的辅助设备。

仪器工作条件：不同型号的仪器其最佳工作条件不同，标准模式、碰撞模式、反应池模式等应按照仪器使用说明书进行操作。

C.6 分析步骤

C.6.1 浸出液酸度调整

用硝酸溶液(B.3.4)调节浸出液酸度与标准工作溶液酸度一致。

C.6.2 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器需预热稳定 30 min。首先用质谱仪调谐溶液对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在上述指标满足要求的条件下，调谐溶液中所含金属元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。然后在涵盖重金属元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验，如质量校正结果与真实值差别超过 $\pm 0.1\ \text{amu}$ 或调谐金属元素信号的分辨率在 10%峰高所对应得峰宽超过 $0.6\ \text{amu}\sim 0.8\ \text{amu}$ 的范围，应依照仪器使用说明书的要求对质谱进行校正。

C.6.3 标准工作曲线的绘制

根据试验要求和仪器情况设置仪器的分析条件，待仪器稳定后，按浓度由低至高的顺序测定 C.4.1 中标准工作溶液。内标溶液可直接加入标准工作溶液中，也可在分析溶液雾化之前通过蠕动泵自动加入。以重金属溶液浓度为横坐标，以重金属元素信号与内标信号的比值为纵坐标，建立校准工作曲线。标准工作曲线的线性通过计算相关系数进行检查，相关系数应大于 0.999。

C.6.4 浸出液中重金属元素的测定

试样测定时应加入与绘制标准工作曲线时相同量的内标元素标准溶液。

每个试样测定前，先用硝酸溶液(B.3.6)冲洗系统直到信号降至最低，待分析信号稳定后才可开始测定。选择与标准工作溶液测定相同的仪器条件，分别测定浸出液和空白浸出液中各重金属元素的信号比，在标准工作曲线中查出浸出液相应的重金属元素含量(c_i)和空白浸出液相应的重金属元素含量(c_{i0})。若浸出液中重金属元素含量超出校准曲线范围，需要硝酸溶液(B.3.6)稀释后重新测定。稀释倍数为 F 。

C.7 结果计算

C.7.1 浸出液中重金属元素 i 的含量，按公式(C.1)计算：

$$X_i = (c_i - c_{i0}) \times F \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

X_i ——浸出液中重金属元素 i 的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

c_i ——标准工作曲线上查得的重金属元素 i 的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

c_{i0} ——标准工作曲线上查得的空白浸出液中重金属元素 i 的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

F ——稀释倍数,稀释后体积与分取体积的比值。

C.7.2 取两次测试结果的算术平均值作为试验结果。所得结果应按 GB/T 8170 修约,当结果 $\geq 1 \mu\text{g/L}$ 时,保留 1 位小数;结果 $< 1 \mu\text{g/L}$ 时,保留 2 位小数,如果委托方或有关标准另有要求时,按要求的位数修约。

C.8 精密度

C.8.1 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差小于 10%。

C.8.2 再现性

在不同实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按相同的测试方法,对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差小于 20%。

附 录 D
(规范性附录)

浸出液中重金属元素含量的测定 石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)

D.1 方法提要

试样溶液在石墨炉中经过蒸发干燥、灰化并原子化,成为基态原子蒸汽,对元素空心阴极灯或无极放电灯发射的特征辐射进行选择吸收。在一定浓度范围内,其吸收强度与浸出液中重金属元素的含量成正比,从标准工作曲线上查得重金属元素的含量,即可定量测定浸出液中各重金属元素的含量。

D.2 波长及检出限

本方法对各种重金属元素的检出限和测定波长见表 D.1。

表 D.1 推荐的波长及检出限(分析溶液)

金属元素	波长 nm	检出限 $\mu\text{g/L}$	金属元素	波长 nm	检出限 $\mu\text{g/L}$
铁(Fe)	248.3	0.2	锰(Mn)	279.5	0.1
镉(Cd)	228.8	0.05	钼(Mo)	313.3	0.6
钴(Co)	240.7	0.5	镍(Ni)	232.0	1.0
铬(Cr)	357.9	0.5	铅(Pb)	283.3	0.5
铜(Cu)	324.7	0.4	锌(Zn)	213.9	0.1

D.3 试剂和材料

除非另有规定,仅使用优级纯试剂,水为 GB/T 6682—2008 规定的一级水。

D.3.1 磷酸氢二铵溶液(100 g/L),称取 10 g $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 溶解于水中,定容至 100 mL 容量瓶。

D.3.2 磷酸氢二铵溶液(10 g/L),称取 1 g 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 溶解于水中,定容至 100 mL 容量瓶。

D.3.3 硝酸钯溶液(10 g/L),称取 1 g 硝酸钯 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$,加入少量硝酸溶液(1+9)溶解后,用硝酸溶液(5+95)定容至 100 mL,摇匀。

D.3.4 硝酸钯溶液(1g/L),称取 0.1 g 硝酸钯 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$,加入少量硝酸溶液(1+9)溶解后,用硝酸溶液(5+95)定容至 100 mL,摇匀。

D.4 标准溶液

D.4.1 各重金属元素在石墨炉原子吸收测定时吸光度差异较大,表 D.2 给出建议的标准工作溶液质量浓度。

表 D.2 标准工作溶液质量浓度

单位为微克每升

金属元素	标准工作溶液质量浓度					
	1	2	3	4	5	6
铁(Fe)	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
镉(Cd)	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
钴(Co)	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
铬(Cr)	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
铜(Cu)	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
锰(Mn)	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
钼(Mo)	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
镍(Ni)	0.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
铅(Pb)	0.0	4.0	8.0	10.0	15.0	20.0
锌(Zn)	0.0	0.4	0.6	0.8	1.0	2.0

上述标准工作溶液由储备液(B.4.1)逐级稀释得到,用硝酸溶液(B.3.6)稀释至刻度;标准工作溶液质量浓度为建议值,可根据仪器的灵敏度及浸出液中重金属元素的实际含量确定标准工作溶液的质量浓度;标准工作溶液出现浑浊、沉淀或颜色有变化等现象时,应重新配制。

D.4.2 在石墨炉原子吸收测定重金属元素时,有些重金属元素的标准工作溶液和试样中需加入特定的基体改进剂以消除各种干扰,具体要求见表 D.3。

表 D.3 各重金属元素的基体改进剂及进样量

金属元素	基体改进剂	
	手动进样模式	自动进样模式
	基体改进剂直接配制在空白溶液、标准溶液和试样溶液中,进样量 20 μL	标准工作溶液/空白溶液/试验溶液,进样量 15 μL ;基体改进剂 5 μL
铁(Fe)	每 100 mL 溶液中含有 3 mL 的硝酸钡溶液(D.3.3)	硝酸钡溶液(D.3.4)
镉(Cd)	每 100 mL 溶液中含有 3 mL 的磷酸氢二铵溶液(D.3.1)	磷酸二氢铵溶液(D.3.2)
钴(Co)	每 100 mL 溶液中含有 3 mL 的硝酸钡溶液(D.3.3)	硝酸钡溶液(D.3.4)
铬(Cr)	高温金属元素,基本不需加基改剂;如需,每 100 mL 溶液中含有 3 mL 的硝酸钡溶液(D.3.3)	高温金属元素,基本不需加基改剂;如需,硝酸钡溶液(D.3.4)
铜(Cu)	每 100 mL 溶液中含有 3 mL 的硝酸钡溶液(D.3.3)	硝酸钡溶液(D.3.4)
锰(Mn)	每 100 mL 溶液中含有 3 mL 的硝酸钡溶液(D.3.3)	硝酸钡溶液(D.3.4)
钼(Mo)	高温金属元素,基本不需加基改剂;如需,每 100 mL 溶液中含有 3 mL 的硝酸钡溶液(D.3.3)	高温金属元素,基本不需加基改剂;如需,硝酸钡溶液(D.3.4)
镍(Ni)	每 100 mL 溶液中含有 3 mL 的硝酸钡溶液(D.3.3)	硝酸钡溶液(D.3.4)
铅(Pb)	每 100 mL 溶液中含有 3 mL 的硝酸钡溶液(D.3.3)	硝酸钡溶液(D.3.4)
锌(Zn)	每 100 mL 溶液中含有 3 mL 的硝酸钡溶液(D.3.3)或每 100 mL 溶液中含有 3 mL 的磷酸氢二铵溶液(D.3.1)	硝酸钡溶液(D.3.4)和磷酸二氢铵溶液(D.3.2)

采用自动进样器的石墨炉,基体改进剂可直接在线添加,无需手动在每个标准工作溶液中都添加基改剂。

D.5 仪器

石墨炉原子吸收光谱仪。单道或双道,单光束或双光束仪器具有光栅单色器,光电倍增检测器,可调狭缝,满足 190 nm~800 nm 的波长范围,有背景校正装置和数据处理。配置单元素空心阴极灯。

D.6 分析步骤

D.6.1 浸出液酸度调整

用硝酸溶液(B.3.4)调节浸出液酸度与标准工作溶液酸度一致。

D.6.2 标准工作曲线的绘制

按浓度由低到高的顺序分别将 15 μL 标准工作溶液(D.4)和 5 μL 的硝酸钡溶液(D.3.4)同时注入石墨炉(手动进样,配制有基体改进剂的标准工作溶液直接进样 20 μL),原子化后测定吸光度值,以重金属元素含量为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制标准工作曲线。

D.6.3 浸出液的测定

选择与标准工作溶液测定相同的仪器条件,将 15 μL 空白溶液或浸出液与 5 μL 的硝酸钡溶液(D.3.4)(可根据所使用的仪器确定最佳进样量)同时注入石墨炉(手动进样,配制有基体改进剂的浸出液或空白溶液直接进样 20 μL),原子化后分别测定浸出液和空白浸出液中各重金属元素的吸光度值,在标准工作曲线中查出浸出液相应的重金属元素含量(c_i)和空白浸出液相应的重金属元素含量(c_{i0})。若浸出液中重金属元素含量超出校准曲线范围,需要对浸出液进行适当稀释,使酸度与稀释前保持一致再进行测定,稀释倍数为 F 。

D.7 结果计算

按 C.7 的规定进行。

D.8 精密度

按 C.8 的规定进行。

附 录 E
(规范性附录)

浸出液中重金属元素含量的测定 火焰原子吸收光谱法(FAAS)

E.1 方法提要

浸出液雾化后在火焰原子化器中被原子化,成为基态原子蒸汽,对金属元素空心阴极灯发射的特征辐射进行选择吸收,在一定浓度范围内,其吸收强度与浸出液重金属元素的浓度成正比。从标准工作曲线上查得重金属元素的含量,即可定量测定浸出液中各重金属元素的含量。

E.2 波长及检出限

本方法对各种重金属元素的检出限和测定波长见表 E.1。

表 E.1 推荐的波长及检出限

金属元素	波长 nm	检出限 mg/L	金属元素	波长 nm	检出限 mg/L
铁(Fe)	248.3	0.03	锰(Mn)	279.5	0.01
镉(Cd)	228.8	0.05	钼(Mo)	313.3	0.4
钴(Co)	240.7	0.1	镍(Ni)	232.0	0.1
铬(Cr)	357.9	0.1	铅(Pb)	283.3	0.1
铜(Cu)	324.7	0.02	锌(Zn)	213.9	0.05

E.3 试剂和材料

除非另有规定,仅使用优级纯试剂,水为 GB/T 6682—2008 规定的二级水。

E.4 标准溶液

E.4.1 各重金属元素在测定时吸光度差异较大,表 E.2 给出建议的标准工作溶液质量浓度。

表 E.2 标准工作溶液质量浓度 单位为毫克每升

金属元素	标准工作溶液质量浓度					
	1	2	3	4	5	6
铁(Fe)	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
镉(Cd)	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80
钴(Co)	0.0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

表 E.2 (续) 单位为毫克每升

金属元素	标准工作溶液质量浓度					
	1	2	3	4	5	6
铬(Cr)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
铜(Cu)	0.00	0.25	0.50	1.50	2.50	3.00
锰(Mn)	0.00	0.05	0.1	0.200	0.400	0.800
钼(Mo)	0.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00
镍(Ni)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
铅(Pb)	0.00	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00
锌(Zn)	0.00	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00
上述标准工作溶液由储备液(B.4.1)逐级稀释得到,用硝酸溶液(B.3.6)稀释至刻度。标准工作溶液质量浓度为建议值,可根据仪器的灵敏度及浸出液中金属元素的实际含量确定标准工作溶液中质量浓度。标准工作溶液出现浑浊、沉淀或颜色有变化等现象时,应重新配制。						

E.5 仪器

火焰原子吸收光谱仪。单道或双道,单光束或双光束仪器具有光栅单色器、光电倍增检测器,可调狭缝,190 nm~800 nm 的波长范围,有背景校正装置和数据处理。配置单金属元素空心阴极灯。

E.6 分析步骤

E.6.1 浸出液酸度调整

用硝酸溶液(B.3.4)调节浸出液酸度与标准工作溶液酸度一致。

E.6.2 标准工作曲线的绘制

选择合适的空心阴极灯,按浓度由低到高的顺序在火焰原子吸收光度计上分别测定标准工作溶液和浸出液的吸光度值,以重金属元素含量为横坐标,以吸光度值为纵坐标,绘制标准工作曲线。

E.6.3 浸出液中重金属元素的测定

选择与标准工作溶液测定相同的仪器条件,分别测定浸出液和空白浸出液中各重金属元素的吸光度值,在标准工作曲线中查出浸出液相应的含量(c_i)和空白浸出液相应的含量(c_{i0})。若浸出液中重金属元素含量超出校准曲线范围,需要对浸出液进行适当稀释,使酸度与稀释前保持一致再进行测定,稀释倍数为 F 。

E.7 结果计算

按 B.7 的规定进行。

E.8 精密度

按 B.8 的规定进行。

附 录 F
(规范性附录)

浸出液中重金属元素含量的测定 原子荧光法(AFS)

F.1 方法提要

在浸出液中加入相应的氧化剂或还原剂,把 As 还原成三价,Hg 氧化成二价。
在酸性介质中,以硼氢化钾作还原剂,将分析溶液中的三价的砷转化为相应的挥发性氢化物,二价汞转化成原子态汞,由高纯氩气作为载气将其带入原子化器,以特种空心阴极灯作为激发源,激发砷和汞发射出特征波长的荧光。其荧光强度与各金属元素的浓度成正比,从标准工作曲线上查得重金属元素的含量,即可定量测定浸出液中各重金属元素的含量。

F.2 检出限

本法各重金属元素检出限分别为:砷 0.1 $\mu\text{g/L}$ 、汞 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

F.3 试剂和材料

除非另有规定,仅使用优级纯试剂,水为 GB/T 6682—2008 规定的一级水。
F.3.1 硼氢化钾溶液(15 g/L),称取 15 g 硼氢化钾置于预先加有 5 g 氢氧化钾的 200 mL 去离子水中,用玻璃棒搅拌至溶解后,稀释至 1 000 mL,此溶液现用现配。也可根据仪器实际情况选择不同的浓度,但应保持工作曲线的制作和样品溶液中硼氢化钾浓度的一致性。
F.3.2 硫脲-抗坏血酸混合液(100 g/L),称取 10.0 g 硫脲加约 80 mL 纯水,加热溶解,待冷却后加 10.0 g 抗坏血酸,稀释至 100 mL。
F.3.3 高锰酸钾溶液(100 g/L),称取 10.0 g 高锰酸钾溶解于 100 mL 水中,避光保存。
F.3.4 铁氰化钾溶液(100 g/L),称取 10.0 g 铁氰化钾,溶解于 100 mL 水中,混匀。

F.4 标准工作溶液

各重金属元素在测定时吸光度差异较大,表 F.1 给出建议的标准工作溶液质量浓度。

表 F.1 标准工作溶液质量浓度

序号	砷(As)金属元素质量浓度 $\mu\text{g/L}$	汞(Hg)金属元素质量浓度 $\mu\text{g/L}$
1	0	0
2	1.0	0.1
3	2.0	0.2
4	4.0	0.4
5	8.0	0.8
6	10.0	1.0
上述标准工作溶液系列由储备液(B.4.1)逐级稀释得到,稀释时补加一定量硝酸溶液(B.3.6),使溶液酸度保持在 1 mol/L 以上。		

F.5 仪器

原子荧光光谱仪,配置砷、汞空心阴极灯。

F.6 分析步骤

F.6.1 浸出液与标准工作溶液的前处理

用硝酸溶液(B.3.4)调节浸出液酸度与标准工作溶液酸度一致。

F.6.1.1 测定浸出液中砷

准确移取浸出液、空白浸出液及标准工作溶液(F.4)10 mL 分别置于不同的比色管中,再各加入1.0 mL 硫脲-抗坏血酸混合液(F.3.2),摇匀,待测。

F.6.1.2 测定浸出液中汞

准确移取浸出液、空白浸出液及标准工作溶液(F.4)10 mL 分别置于不同的比色管中,各加入1.0 mL 高锰酸钾溶液(F.3.3),摇匀后静置 1 h,待测。经过氧化或还原处理后的浸出液应在当日内检测。

F.7 结果计算

按 C.7 的规定进行。

F.8 精密度

按 C.8 的规定进行。

附录 G

(规范性附录)

浸出液中六价铬含量的测定 分光光度法

G.1 方法提要

浸出液中的六价铬在酸性溶液中与二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物,在波长 540 nm 处用分光光度法测定试验溶液的吸光度,且吸光度与六价铬浓度成正比,从标准工作曲线上查得六价铬的含量,即可定量测定浸出液中六价铬的含量。

G.2 检出限

本方法对六价铬的检出限为 0.025 mg/L。

G.3 试剂和材料

除非另有规定,仅使用优级纯试剂,水为 GB/T 6682—2008 规定的二级水。

G.3.1 硫酸, $\rho=1.84$ g/mL。

G.3.2 硫酸溶液(1+9),用硫酸(G.3.1)配制。

G.3.3 二苯碳酰二肼($C_{13}H_{14}N_4O$)。

G.3.4 丙酮。

G.3.5 重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$ 。

G.3.6 二苯碳酰二肼显色剂,称取 0.5 g 二苯碳酰二肼(G.3.3)溶于 100 mL 丙酮(G.3.4)中,保存于棕色瓶中,溶液有效期为 7 天,溶液变粉色时应重新配制。

G.4 标准溶液

G.4.1 重铬酸钾标准溶液[$K_2Cr_2O_7$, 1 000 mg/L Cr(VI)]

称取 2.830 0 g 于 105 °C 干燥过的 $K_2Cr_2O_7$ (G.3.5)溶于试剂水中,于 1 000 mL 容量瓶中定容。储存在(20~25)°C 的密封容器中。也可使用有证 Cr(VI)标准溶液。

G.4.2 六价铬标准储备液[100 mg/L Cr(VI)]

移取 10 mL 重铬酸钾标准溶液(G.4.1)加入 100 mL 容量瓶中,用水定容,混匀。

G.4.3 六价铬标准溶液[5 mg/L Cr(VI)]

移取 5 mL 六价铬标准储备液(G.4.2)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液应现用现配。

G.5 仪器

紫外可见分光光度计。

G.6 分析步骤

G.6.1 标准工作曲线的绘制

G.6.1.1 分别吸取 0.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 六价铬标准溶液(G.4.3)至 50 mL 容量瓶中,加水 50 mL,滴加硫酸溶液(G.3.2),使其 pH 值为 2.1~2.5,加 2 mL 显色剂(G.3.6),用水稀释至刻度。摇匀,静置 5 min~10 min 后尽快测定。此标准溶液系列含六价铬的质量浓度分别为 0.0 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.3 mg/L、0.4 mg/L、0.5 mg/L。

G.6.1.2 分别将适量的系列标准溶液放入 1 cm 比色皿中,在分光光度计上于 540 nm 波长处测定其吸光度,以六价铬质量浓度为横坐标,以吸光度值为纵坐标,绘制标准工作曲线。标准工作曲线的线性通过计算相关系数进行检查,相关系数应大于 0.999。

G.6.2 浸出液中六价铬的测定

G.6.2.1 取定量的浸出液至 100 mL 容量瓶中,在浸出液中滴加硫酸溶液(G.3.2),使其 pH 值为 2.1~2.5,然后加入 2 mL 显色剂(G.3.6),混匀,用水稀释至刻度。摇匀,静置 5 min~10 min 后,应尽快测定。

G.6.2.2 选择与标准溶液测定相同的仪器条件,分别测定浸出液和空白浸出液的吸光度,在标准工作曲线中查出浸出液相应的六价铬含量(c_i)和空白浸出液相应的六价铬含量(c_{i0})。若浸出液中六价铬含量超出校准曲线范围,需要浸出液进行适当稀释,使酸度与稀释前保持一致再进行测定,稀释倍数为 F 。

G.7 结果计算

G.7.1 浸出液中六价铬的含量,按公式(G.1)计算:

$$X_i = (c_i - c_{i0}) \times F \quad \dots\dots\dots (G.1)$$

式中:

- X_i ——浸出液中六价铬的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- c_i ——标准工作曲线上查得的六价铬的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- c_{i0} ——标准工作曲线上查得的空白浸出液中六价铬的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- F ——稀释倍数,稀释后体积与分取体积的比值。

G.7.2 数据的处理和修约按 B.7.2 的规定进行。

G.8 精密度

按 C.8 的规定进行。

附 录 H (规范性附录)

浸出液中六价铬含量的测定 离子色谱法

H.1 方法提要

浸出液中的六价铬 Cr(VI)经阴离子色谱柱(由保护柱和分离柱组成)后与二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物,用紫外可见检测器于 530 nm 处测定该络合物的吸光度,以相对保留时间定性,以峰面积或峰高定量。六价铬的峰面积或峰高与六价铬含量成正比,从标准工作曲线上查得六价铬的含量,即可定量测定浸出液中六价铬的含量。

H.2 检出限

本方法对六价铬的检出限为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。

H.3 试剂和材料

除非另有规定,仅使用优级纯试剂,水为 GB/T 6682—2008 规定的二级水。

H.3.1 硫酸, $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

H.3.2 甲醇,0.79 g/mL,色谱纯。

H.3.3 氨水, $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})=0.91\text{ g/mL}$ 。

H.3.4 二苯碳酰二肼($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$)。

H.3.5 硫酸铵。

H.3.6 淋洗液(250 mmol/L 硫酸铵+100 mmol/L 氢氧化铵),称取 66 g 硫酸铵(H.3.5)溶解于水中,加入 14 mL 氨水(H.3.3)摇匀,稀释定容至 2 000 mL。立即转移到淋洗液瓶中,可加氮气保护,以减缓碱性淋洗液吸收空气中的二氧化碳。

H.3.7 衍生试剂,称取 0.50 g 二苯碳酰二肼(H.3.4),溶解于甲醇(H.3.2)中,并用甲醇稀释至 100 mL。将 28 mL 硫酸(H.3.1)缓慢滴加入 300 mL 水中,并稀释至 500 mL。将二苯碳酰二肼甲醛溶液转移至硫酸水溶液中,加水稀释至 1 000 mL,并转移到衍生剂试剂瓶中,可加氮气,压力 0.04 MPa~0.06 MPa,防止气泡产生,需避光保存,保存时间不应超过 3 d。

H.4 六价铬标准溶液[5 mg/L Cr(VI)]

移取 5 mL 六价铬标准储备液(G.4.3)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。此溶液应现用现配。

H.5 仪器

H.5.1 酸度计。

H.5.2 离子色谱仪。

H.5.2.1 柱后衍生装置及紫外可见检测器。

H.5.2.2 淋洗液泵,泵接触水的部件应为非金属材料。

H.5.2.3 色谱柱,阴离子分离柱(聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯基质、具有烷醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱)和阴离子保护柱。

H.5.3 0.22 μm 的针头滤膜。

H.6 标准工作曲线绘制

逐级稀释六价铬标准溶液(H.4)制备质量浓度为 0 μg/L、0.1 μg/L、1 μg/L、10 μg/L、25 μg/L、50 μg/L 的标准溶液,用水定容,标准溶液应现用现配,可根据测量需要调整校准曲线的质量浓度范围,使标准溶液的浓度范围包括浸出液中的六价铬 Cr(VI)质量浓度。

待离子色谱仪基线平稳后,选择合适的工作条件,将标准溶液按其浓度由低到高的顺序注入离子色谱仪,测定仪器响应值及保留时间。以六价铬含量为横坐标,对应的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。

H.7 结果计算

H.7.1 浸出液中六价铬的含量,按公式(H.1)计算:

$$X_i = (c_i - c_{i0}) \times F \quad \dots\dots\dots (H.1)$$

式中:

- X_i ——浸出液中六价铬的含量,单位为微克每升(μg/L);
- c_i ——标准工作曲线上查得的六价铬的含量,单位为微克每升(μg/L);
- c_{i0} ——标准工作曲线上查得的空白浸出液中六价铬的含量,单位为微克每升(μg/L);
- F ——稀释倍数,稀释后体积与分取体积的比值。

H.7.2 数据的处理和修约按 C.7.2 的规定进行。

H.8 精密度

按 B.8 的规定进行。

附录 I (规范性附录)

浸出液中阴离子含量的测定 离子色谱法

I.1 方法提要

离子色谱法是液相色谱分析方法的一种,浸出液随着淋洗液经阴离子色谱柱分离,溶液中的阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})被分离,同时被电导池检测。以相对保留时间定性,以峰面积或峰高定量。峰面积或峰高与阴离子浓度成正比,从标准工作曲线上查得六价铬的质量浓度,即可定量测定浸出液中阴离子的含量。

I.2 检出限

本方法检出限决定于不同的进样量和检测灵敏度,一般情况下,进样 $50\ \mu\text{L}$,各离子检出限为: $0.1\ \text{mg/L}$ (以 F^-)计; $0.15\ \text{mg/L}$ (以 Cl^- 和 NO_3^-)计; $0.75\ \text{mg/L}$ (以 SO_4^{2-})计。

I.3 试剂和材料

除非另有规定,仅使用优级纯试剂,水为 GB/T 6682—2008 规定的二级水。

I.4 标准溶液

I.4.1 阴离子标准储备液

I.4.1.1 氟离子标准储备液($1\ 000\ \text{mg/L}$),准确称取 $2.210\ 5\ \text{g}$ 经 $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ 烘干 $2\ \text{h}$,并在干燥器中冷却至室温的氟化钠(纯度不小于 99.99%),用水溶解,移入 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中,用水稀释至刻度。

I.4.1.2 氯离子标准储备液($1\ 000\ \text{mg/L}$),准确称取 $1.648\ 5\ \text{g}$ 经 $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ 烘干 $2\ \text{h}$,并在干燥器中冷却至室温的氯化钠(纯度不小于 99.99%),用水溶解,移入 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中,用水稀释至刻度。

I.4.1.3 硝酸根离子标准储备液($1\ 000\ \text{mg/L}$),准确称取 $1.630\ 6\ \text{g}$ 经 $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ 烘干 $2\ \text{h}$,并在干燥器中冷却至室温的硝酸钾(纯度不小于 99.99%),用水溶解,移入 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中,用水稀释至刻度。

I.4.1.4 硫酸根离子标准储备液($1\ 000\ \text{mg/L}$),准确称取 $1.814\ 1\ \text{g}$ 经 $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ 烘干 $2\ \text{h}$,并在干燥器中冷却至室温的硫酸钾(纯度不小于 99.99%),用水溶解,移入 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中,用水稀释至刻度。

I.4.1.5 可从有资质的商业机构购买有证 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 标准储备液。

I.4.2 混合阴离子标准溶液($1\ 00\ \text{mg/L}$)

准确移取上述标准溶液(I.4.1.1~I.4.1.4) $100\ \text{mL}$ 至 $1\ 000\ \text{mL}$ 容量瓶中,用水稀释至刻度。

I.4.3 混合阴离子标准工作溶液系列

准确移取 $0\ \text{mL}$ 、 $1\ \text{mL}$ 、 $5\ \text{mL}$ 、 $10\ \text{mL}$ 、 $15\ \text{mL}$ 、 $25\ \text{mL}$ 、 $50\ \text{mL}$ 混合阴离子标准溶液(I.4.2)至 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中,稀释至刻度。此标准工作溶液质量浓度分别为: $0\ \text{mg/L}$ 、 $1\ \text{mg/L}$ 、 $5\ \text{mg/L}$ 、 $10\ \text{mg/L}$ 、 $15\ \text{mg/L}$ 、 $25\ \text{mg/L}$ 、 $50\ \text{mg/L}$ 。

1.5 仪器

1.5.1 离子色谱仪

1.5.1.1 电导检测器。

1.5.1.2 淋洗液泵,泵接触水的部件应为非金属材料。

1.5.1.3 阴离子色谱柱,碳酸盐淋洗液体系:阴离子柱填料为聚苯乙烯、有机硅、聚乙烯醇或聚丙烯酸酯阴离子交换树脂;氢氧化钾淋洗液体系:阴离子色谱柱 IonPacAs18 型分离柱(250 mm×4 mm)和 IonPacAG18型保护柱(50 mm×4 mm);或性能相当的离子色谱柱。

1.5.1.4 抑制器,连续自动再生膜阴离子抑制器或微填充床抑制器。

1.5.2 0.22 μm 的针头滤膜。

1.5.3 On Guard RP 柱。

1.5.4 On Guard H 柱。

1.6 分析步骤

1.6.1 去除浸出液中的颗粒状杂质

浸出液中的颗粒物可以用 0.22 μm 针头式过滤器去除。

1.6.2 去除浸出液中的金属离子

浸出液中的金属离子可以用 On Guard H 柱去除。

1.6.3 标准工作曲线绘制

按照仪器使用说明书调试准备仪器,平衡系统至基线平稳。在重复性条件下进行空白试验。将阴离子混合标准工作溶液(I.4.3)系列按其浓度由低到高的顺序注入离子色谱仪,混合标准工作溶液在离子色谱中分离,得到色谱图,测定所得色谱峰的峰面积或峰高。以阴离子含量为横坐标,峰面积或峰高为纵坐标绘制标准工作曲线。

1.6.4 浸出液中阴离子含量的测定

选择与标准工作溶液测定相同的仪器条件,分别测定浸出液和空白浸出液中各阴离子的峰面积,在标准工作曲线中查出浸出液相应的含量(c_i)和空白浸出液相应的含量(c_{i0})。若浸出液中阴离子元素含量超出校准曲线范围,需对浸出液进行适当稀释,使酸度与稀释前保持一致再进行测定,稀释倍数为 F 。

1.7 结果计算

1.7.1 浸出液中阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})的含量,按公式(I.1)计算:

$$X_i = (c_i - c_{i0}) \times F \quad \dots\dots\dots(I.1)$$

式中:

X_i ——浸出液中阴离子 i 的含量,单位为毫克每升(mg/L);

c_i ——标准工作曲线上查得的浸出液中阴离子 i 的含量,单位为毫克每升(mg/L);

c_{i0} ——标准工作曲线上查得的空白浸出液中阴离子 i 的含量,单位为毫克每升(mg/L);

F ——稀释倍数,稀释后体积与分取体积的比值。

I.7.2 数据的处理和修约按 B.7.2 的规定进行。

I.8 精密度

按 B.8 的规定进行。

附 录 J
(规范性附录)
浸出液 pH 值的测定

J.1 方法提要

以玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,插入溶液中组成原电池。当氢离子浓度发生变化时,玻璃电极和甘汞电极之间的电动势也随着变化,通过测量原电池的电动势即可得出溶液的 pH 值。

J.2 仪器

J.2.1 酸度计,准确度 0.01。仪器应有温度补偿系统,若无温度补偿系统,应在 20℃ 以下使用,并能防止外界感应电流的影响。

J.2.2 甘汞电极。

J.2.3 玻璃电极。

J.2.4 复合电极。

J.3 分析步骤

J.3.1 校正

按酸度计的出厂说明书校正仪器。

J.3.2 浸出液 pH 的测定

当仪器校正好后,先用水,再用浸出液冲洗电极。然后再将电极浸入浸出液中轻轻摇动试杯,使溶液均匀。待到酸度计的读数稳定,记录读数。测试结束后,用水冲洗电极,以待下次测量。

J.4 结果表示

酸度计测出的结果即为浸出液 pH 值。

J.5 精密度

J.5.1 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的重复性限为 0.20。

J.5.2 再现性

在不同实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按相同的测试方法,对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的再现性限为 0.50。

附 录 K

(规范性附录)

浸出液中可溶性总固体的测定

K.1 方法提要

可溶性总固体包括水溶性盐类、某些有机物及某些不溶解的可过滤固体细粒和微生物。浸出液经过滤后,在一定温度 $(105\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 下烘干,所得的固体残渣为可溶性总固体。

K.2 检出限

本方法的最低检出限为 4 mg/L。

K.3 试剂和材料

K.3.1 碳酸钠溶液(10 g/L),称取 10 g 无水碳酸钠(分析纯)溶于纯水中,稀释至 1 000 mL。

K.3.2 蒸发皿。

K.3.3 干燥器,内装变色硅胶。

K.4 仪器

电热鼓风干燥箱。

K.5 分析步骤

K.5.1 将蒸发皿洗净,放在 $(105\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘干 30 min,取出放在干燥器中冷却 30 min,称量。重复上述操作至前后两次质量差不超过 0.000 4 g,即为恒重。

K.5.2 取 100.0 mL 已经过 0.22 μm 滤膜过滤后的浸出液置于预先恒重的蒸发皿中,电热板上蒸干(溶液不能沸腾),然后将蒸发皿置于 $(105\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h,取出放在干燥器中冷却 30 min,称量。重复上述操作至前后两次质量差不超过 0.000 4 g,即为恒重。

K.6 结果计算

K.6.1 浸出液中可溶性总固体含量按公式(K.1)计算:

$$X_i = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^6}{V} \dots\dots\dots (K.1)$$

式中:

X_i ——浸出液中可溶性总固体的含量,单位为毫克每升(mg/L);

m_1 ——蒸发皿和蒸发残渣质量,单位为克(g);

m_0 ——蒸发皿质量,单位为克(g);

V ——浸出液体积,单位为毫升(mL)。

K.6.2 当浸出液中的溶解性固体中含有大量氯化钙、硝酸钙、氯化镁、硝酸镁时,由于这些化合物具有强烈的吸湿性使称量不能恒定质量。此时可以在溶液中加入 25 mL 碳酸钠溶液(K.3.1)于蒸发皿中,混匀。同时做一个只加 25 mL 碳酸钠溶液(K.3.1)的空白,结果计算时减去碳酸钠空白的质量。

K.6.3 取两次测试结果的算术平均值作为试验结果。所得结果应按 GB/T 8170 修约,结果保留 1 位小数,如果委托方或有关标准另有要求时,按要求的位数修约。

K.7 精密度

按 C.8 的规定进行。

附 录 L (规范性附录)

浸出液中化学需氧量(COD)的测定

L.1 方法提要

浸出液经酸化处理后,准确加入已知量的高锰酸钾标准溶液,加热使之充分氧化后,加入过量的草酸钠标准溶液还原剩余的高锰酸钾,再用高锰酸钾标准滴定溶液回滴过量的草酸钠,直至氧化还原反应的终点,由消耗的高锰酸钾的量,换算成消耗氧的质量浓度。

本方法适用于氯化物含量低于 300 mg/L(以 Cl^- 计)的浸出液中化学需氧量(COD)的测定。

L.2 检出限

本方法最低检测化学需氧量(COD)(取 100 mL 浸出液时)为 0.05 mg/L,最高可测定化学需氧量(COD)为 5.0 mg/L(以 O_2 计)。

L.3 试剂和材料

除非另有规定,仅使用优级纯试剂,水为 GB/T 6682—2008 规定的三级水。

L.3.1 硫酸溶液(1+3),将 1 体积硫酸(密度 1.84 g/mL)在水浴冷却下缓缓滴加到 3 体积纯水中,煮沸,滴加高锰酸钾溶液至溶液保持微红色。

L.4 标准溶液

L.4.1 草酸钠标准储备溶液 $[c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.1\text{ mol/L}]$

按 GB/T 601—2016 中 4.11.2 进行。

L.4.2 高锰酸钾溶液 $[c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1\text{ mol/L}]$

按 GB/T 601—2016 中 4.12 进行。

L.4.3 草酸钠标准溶液 $[c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.01\text{ mol/L}]$

将草酸钠标准储备溶液(L.4.1)准确稀释 10 倍。

L.4.4 高锰酸钾标准溶液 $[c(1/5\text{KMnO}_4)=0.01\text{ mol/L}]$

将高锰酸钾溶液(L.4.2)准确稀释 10 倍。

L.5 仪器

电热恒温水浴锅(可调至 100 °C)。

L.6 分析步骤

L.6.1 锥形瓶的预处理

在 250 mL 锥形瓶内加入 1 mL 硫酸溶液(L.3.1)及少量高锰酸钾标准溶液(L.4.4)。煮沸数分钟,取下锥形瓶,用草酸钠标准溶液(L.4.3)滴定至微红色,将溶液弃去。

L.6.2 浸出液中化学需氧量(COD)的滴定

L.6.2.1 准确移取 100 mL 充分混匀的浸出液(若浸出液中有有机物含量较高,可取适量浸出液以纯水稀释至 100 mL),置于上述处理过的锥形瓶中。加入 5 mL 硫酸溶液(L.3.1)。用滴定管加入 10 mL 高锰酸钾标准溶液(L.4.4)。将锥形瓶放入沸腾的水浴中,准确放置 30 min。如加热过程中红色明显减退,需将浸出液稀释重做。

L.6.2.2 取下锥形瓶,趁热加入 10 mL 草酸钠标准溶液(L.4.3),充分振摇,使红色褪尽。于白色背景上,自滴定管滴入高锰酸钾标准溶液(L.4.4)至溶液呈微红色即为终点,记录高锰酸钾标准溶液的消耗体积 V_1 。测定时如浸出液消耗的高锰酸钾标准溶液超过了加入量的一半,由于高锰酸钾标准溶液的浓度过低,影响了氧化能力,使测定结果偏低。遇此情况,应取少量浸出液稀释后重做。

L.6.3 空白浸出液中化学需氧量(COD)的测定

准确移取 100 mL 纯水置于按照 L.6.1 步骤处理过的锥形瓶中,同上述步骤滴定,记录高锰酸钾标准溶液消耗量 V_0 。

L.7 结果计算

L.7.1 浸出液中化学需氧量(COD) X_i (以 O_2 计),按公式(L.1)计算:

$$X_i = \frac{(V_1 - V_0) \times c(1/5KMnO_4) \times M \times 1\,000}{V \times 4} \dots\dots\dots (L.1)$$

式中:

- X_i ——化学需氧量(COD)的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- $c(1/5KMnO_4)$ ——高锰酸钾($1/5KMnO_4$)标准溶液(L.4.4)的含量,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——高锰酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——空白溶液消耗的高锰酸钾标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V ——浸出液的体积,单位为毫升(mL);
- M ——氧气(O_2)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

L.7.2 数据的处理和修约按 B.7.2 的规定进行。

L.8 精密度

按 C.8 的规定进行。

附录 M

(规范性附录)

浸出液中甲醛含量的测定 分光光度法

M.1 方法提要

浸出液中的甲醛与酚试剂反应生成嗪,嗪在酸性溶液中被高铁离子氧化形成蓝绿色化合物,在波长 630 nm 处用分光光度法测定试验溶液的吸光度,且吸光度与甲醛含量成正比,从标准工作曲线上查得甲醛的含量,即可定量测定浸出液中甲醛的含量。

M.2 检出限

本方法最低检出质量为 0.05 μg ,若取 5 mL 浸出液测定,则检出限为 0.01 mg/L。

M.3 试剂和材料

除非另有规定,仅使用优级纯试剂,水为 GB/T 6682—2008 规定的三级水。

M.3.1 硫酸, $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

M.3.2 盐酸, $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。

M.3.3 硫酸溶液 $[c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5\text{ mol/L}]$,量取硫酸(M.3.1)28 mL 缓慢加入 900 mL 水中,冷却后稀释至 1 000 mL。

M.3.4 氢氧化钠溶液(40 g/L),称取 40 g 氢氧化钠溶解于 600 mL 新煮沸而后冷却的水中,待全部溶解后加水至 1 000 mL,储于小口塑料瓶中。

M.3.5 吸收原液(1.0 g/L),称取 0.10 g 酚试剂 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{SN}(\text{CH}_3)\text{C}:\text{NNH}_2\cdot\text{HCl}]$,简称 MBTH],加水至 100 mL。放冰箱中保存,可稳定 3 d。

M.3.6 吸收液 1(0.5 g/L),量取吸收原液 50 mL,加 50 mL 水,使用前配制。

M.3.7 吸收液 2 (0.05 g/L),量取吸收原液 5 mL,加 95 mL 水,使用前配制。

M.3.8 硫酸铁铵溶液(10 g/L),称取 1.0 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,用 0.1 mol/L 盐酸溶液溶解,并稀释至 100 mL。

M.3.9 碘溶液 $[c(1/2\text{I}_2)=0.1\text{ mol/L}]$,称取 13 g 碘和 40 g 碘化钾在烧杯中,加入少量水,搅拌溶解,加水至 1 000 mL。用玻璃砂芯漏斗过滤,储存于棕色瓶中。

M.3.10 淀粉指示剂(5 g/L),将 0.5 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状后,再加入 100 mL 沸水,并煮沸 2 min~3 min 至溶液透明。冷却后,加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌保存。

M.3.11 具塞比色管,10 mL。

M.4 标准溶液

M.4.1 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}]$

按 GB/T 601—2016 中 4.6 进行。

M.4.2 甲醛标准储备液(甲醛含量约为 1 mg/mL)

M.4.2.1 配制:取 2.8 mL 含量为 36 % ~38 % 甲醛溶液,置于 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。

M.4.2.2 标定:移取稀释的溶液(M.4.2.1)20.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中。加入 20.00 mL 碘溶液(M.3.9)和 15 mL 氢氧化钠溶液(M.3.4),暗处静置 15 min。加入 20 mL 硫酸溶液(M.3.3),暗处静置 15 min,用硫代硫酸钠标准溶液(M.4.1)滴定,至溶液呈现淡黄色时,加入 1 mL 淀粉指示剂(M.3.10),继续滴定至刚使蓝色消失为终点,记录所用硫代硫酸钠溶液体积 V_2 。同时用 100 mL 水作空白试验。

M.4.2.3 甲醛标准储备液的含量按公式(M.1)计算:

$$c_{\text{甲醛}} = \frac{(V_1 - V_2) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 15}{20} \dots\dots\dots (\text{M.1})$$

式中:

- $c_{\text{甲醛}}$ —— 甲醛标准储备溶液中甲醛含量,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_1 —— 滴定空白时所用硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_2 —— 滴定甲醛溶液时所用硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ —— 硫代硫酸钠标准溶液的摩尔含量,单位为摩尔每升(mol/L);
- 15 —— 甲醛($1/2\text{CH}_2\text{O}$)摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 20 —— 所取甲醛标准储备液的体积,单位为毫升(mL)。

M.4.2.4 可从有资质的商业机构购买有证甲醛标准储备液。

M.4.3 甲醛标准使用溶液

取甲醛标准储备液(M.4.2)稀释成 10 $\mu\text{g/mL}$ 的甲醛过渡溶液,取 10 mL 该甲醛过渡溶液放入 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 吸收原液(M.3.5),加水稀释至 100 mL,放置 30 min 后,此溶液可稳定 24 h,此溶液每毫升含有 1 μg 甲醛。

M.5 仪器

紫外可见分光光度计。

M.6 分析步骤

M.6.1 标准工作曲线绘制

取 9 支 10 mL 具塞比色管,按表 M.1 的要求依次加入甲醛标准使用溶液(M.4.3),并加入相应体积的吸收液 2(M.3.7)。各管加入 0.4 mL 硫酸铁铵溶液(M.3.8),摇匀,放置 15 min。在 630 nm 波长下,用 1 cm 比色皿,以水作参比,测定各管溶液的吸光度。以甲醛含量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

表 M.1 甲醛标准溶液列表

管号	0	1	2	3	4	5	6	7	8
标准溶液 mL	0.00	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
吸收液 mL	5.00	4.9	4.8	4.6	4.4	4.2	4.0	3.5	3.0
甲醛含量 μg	0.00	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0

M.6.2 浸出液中甲醛的测定

吸取 4.5 mL 浸出液于 10 mL 具塞比色管中用盐酸调节 pH 值为 7, 再加入 0.5 mL 吸收液 1 (M.3.6) 按照与绘制标准工作曲线相同的步骤 (M.6.1) 测定吸光度。在标准工作曲线中查出浸出液中甲醛质量 (m_1) 和空白浸出液甲醛质量 (m_2)。若浸出液中甲醛浓度超出校准曲线范围, 需要对浸出液进行适当稀释, 使酸度与稀释前保持一致再进行测定, 稀释倍数为 F 。

M.7 结果计算

M.7.1 浸出液中甲醛的含量, 按公式 (M.2) 计算:

$$X_i = \frac{(m_1 - m_2)}{V_3} \times F \quad \dots\dots\dots (M.2)$$

式中:

X_i —— 浸出液中甲醛含量, 单位为毫克每升 (mg/L);

m_1 —— 标准工作曲线查得的浸出液中甲醛质量, 单位为微克 (μg);

m_2 —— 标准工作曲线查得的空白浸出液中甲醛质量, 单位为微克 (μg);

V_3 —— 浸出液体积, 单位为毫升 (mL);

F —— 稀释倍数, 稀释后体积与分取体积的比值。

M.7.2 数据的处理和修约按 B.7.2 的规定进行。

M.8 精密度

按 C.8 的规定进行。

附 录 N
(资料性附录)

重金属元素检测方法的适用范围

表 N.1 给出不同检测方法最优的检测范围,超过此范围建议进行稀释或浓缩,但应考虑稀释或浓缩引入的误差,表 N.1 仅供参考。

表 N.1 重金属元素检测方法与含量的对应关系

金属元素	检测方法				
	电感耦合等离子发射光谱法 ICP-OES mg/L	火焰原子吸收光谱法 FAAS mg/L	石墨炉原子吸收光谱法 GFAAS μg/L	电感耦合等离子质谱法 ICP-MS μg/L	原子荧光法 AFS μg/L
铁(Fe)	0.03~10 ²	0.03~10	0.2~10 ²	3.2~10 ²	—
砷(As)	0.1~10 ²	—	—	0.6~10 ²	0.1~100
钡(Ba)	0.004~10 ²	—	—	1.0~10 ²	—
镉(Cd)	0.003~10 ²	0.05~10	0.05~10 ²	0.01~10 ²	—
钴(Co)	0.005~10 ²	0.1~10	0.5~10 ²	0.03~10 ²	—
铬(Cr)	0.01~10 ²	0.1~10	0.5~10 ²	2.3~10 ²	—
铜(Cu)	0.01~10 ²	0.02~10	0.4~10 ²	1.8~10 ²	—
锰(Mn)	0.001~10 ²	0.01~10	0.1~10 ²	0.4~10 ²	—
钼(Mo)	0.003~10 ²	0.4~50	0.6~10 ²	0.07~10 ²	—
镍(Ni)	0.01~10 ²	0.1~10	1.0~10 ²	0.4~10 ²	—
铅(Pb)	0.06~10 ²	0.1~10	0.5~10 ²	1.7~10 ²	—
锑(Sb)	0.08~10 ²	—	—	0.06~10 ²	—
硒(Se)	0.06~10 ²	—	—	0.6~10 ²	—
锡(Sn)	0.06~10 ²	—	—	0.5~10 ²	—
锶(Sr)	0.001~10 ²	—	—	0.5~10 ²	—
铊(Tl)	0.04~10 ²	—	—	0.1~10 ²	—
钒(V)	0.01~10 ²	—	—	0.3~10 ²	—
锌(Zn)	0.01~10 ²	0.05~10	0.1~10 ²	3.9~10 ²	—
银(Ag)	0.008~10 ²	—	—	0.03~10 ²	—
汞(Hg)	0.05~10 ²	—	—	0.2~10 ²	0.2~100

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
墙体材料中可浸出有害物质的测定方法
GB/T 39804—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2021年3月第一版

*

书号: 155066 · 1-66393

版权专有 侵权必究



GB/T 39804-2021