

中华人民共和国国家标准

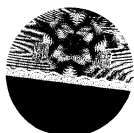
GB/T 24990—2010

纸、纸板和纸浆 铬含量的测定

Paper, board and pulps—Determination of chromium

2010-08-09 发布

2010-12-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

包装地带

前 言

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国造纸工业标准化技术委员会(SAC/TC 141)归口。

本标准起草单位:深圳出入境检验检疫局工业品检测技术中心、中国制浆造纸研究院、深圳市检验检疫科学研究院、国家纸张质量监督检验中心。

本标准主要起草人:徐嵘、陈旭辉、顾浩飞、杨左军、魏东。

纸、纸板和纸浆 铬含量的测定

1 范围

本标准规定了纸、纸板和纸浆中微量的铬含量的测定方法。

本标准适用于各种可用干法消解或硝酸湿法消解以检测样品中铬含量的纸、纸板及纸浆。

方法的检出限取决于所采用的仪器,用火焰法原子吸收测定,一般约为 10 mg/kg,用石墨炉法原子吸收测定,一般约为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 450 纸和纸板 试样的采取及试样纵横向、正反面的测定(GB/T 450—2002,ISO 186:1994,MOD)

GB/T 462 纸、纸板和纸浆 分析试样水分的测定(GB/T 462—2008;ISO 287:1985,MOD;ISO 638:1978,MOD)

GB/T 740 纸浆 试样的采取(GB/T 740—2003,ISO 7213:1981,IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,NEQ)

3 原理

3.1 干法消解

将试样高温灼烧灰化后,溶于硝酸,采用标准曲线法火焰原子吸收测定铬的含量。

注:因高温灼烧后不溶于硝酸的高岭土或瓷土等无机物,会对样品中的铬产生吸附,故本方法仅适用于采用火焰法进行铬含量测定的纸浆或未涂布高岭土及无机填料较少的纸和纸板。可在测试过程中同时进行加标回收试验以判断方法的适用性。

3.2 密闭湿法消解

在密闭容器中,用硝酸在高温高压条件下消解试样,稀释后得到待测样品,根据检验的限量要求,选择标准曲线法火焰原子吸收或标准加入法石墨炉原子吸收测定铬的含量。

3.3 常压湿法消解

用浓硫酸将试样炭化,加入硝酸加热消解,得到澄清的待测样品,根据检验的限量要求,选择标准曲线法火焰原子吸收或标准加入法石墨炉原子吸收测定铬的含量。

注:因不溶于加热的混合酸的高岭土或瓷土等无机物,会对样品中的铬产生吸附,故本方法仅适用于纸浆,可在测试过程中同时进行加标回收试验以判断方法的适用性。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为优级纯的试剂。

4.1 水,符合 GB/T 6682 的二级水。

4.2 浓硝酸(HNO_3),1.40 g/mL,质量分数是 65%~68%。

4.3 硫酸(H_2SO_4),1.83 g/mL,质量分数约 95%~98%。

4.4 过氧化氢(H_2O_2),1.11 g/mL,质量分数大于等于 30%。

GB/T 24990—2010

4.5 基体改进剂:选用何种基体改进剂可通过空白试验来确定,推荐以下几种基体改进剂。

4.5.1 硝酸钯储备溶液,0.4%,取2.0 g的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于10 mL的浓硝酸(4.2)中,再用水在容量瓶中将其稀释至500 mL。有效期半年。

4.5.2 硝酸钯工作溶液,200 mg/L,取5 mL硝酸钯储备溶液(4.5.1),用水稀释至100 mL。溶液即配即用。

4.5.3 磷酸二氢铵+硝酸镁溶液,1%+0.06%,取1.0 g的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和0.06 g的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水,稀释至100 mL。溶液即配即用。

4.6 铬标准储备溶液,100 mg/L,称取0.3734 g于105 °C干燥至恒重的铬酸钾(K_2CrO_4)于烧杯中,用少量水溶解,再加入20 mL浓硝酸(4.2),用水稀释至1 L。溶液保存在密闭聚乙烯容器中。有效期半年。

5 仪器

常规实验室仪器及以下各项。

5.1 马弗炉,温度能达到550 °C,允许偏差±25 °C。

5.2 陶瓷坩埚,100 mL,内表面洁白、平滑。

5.3 高温烘箱,控温范围:常温~200 °C,控温精度:±2 °C。

5.4 压力溶弹,配100 mL聚四氟乙烯的内罐。

5.5 微波消解仪,配100 mL聚四氟乙烯内罐的全密闭消解容器。

5.6 可调温电热套,配套圆底烧瓶及冷凝装置;或消化炉,配套消化管及冷凝装置。

5.7 火焰法原子吸收光谱仪,配铬空心阴极灯。

5.8 石墨炉法原子吸收光谱仪,配铬空心阴极灯。

注:根据所采用的消解方法及分析方法选择相应的仪器。

6 取样与试样的制备

6.1 取样

试样的采取按照GB/T 450或GB/T 740的有关规定进行。

6.2 试样的制备

将样品剪成约5 mm×5 mm的小块。彻底混匀,防止污染。试样称量前在天平附近至少平衡20 min。

6.3 水分含量的测定

按照GB/T 462测定试样的水分,用以计算试样的绝干物含量。

警告: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。

7 分析步骤

7.1 方法一:干法消解

7.1.1 空白试验

与试样的测定平行进行,取相同量的所有试剂,采用相同的分析步骤,但不加试样。

7.1.2 试验

做两份试样的平行测定。

称取约1 g风干试样,精确至0.001 g,放入坩埚(5.2),如样品的铬含量超出了测试范围,则根据检测值对试样量进行调整。同时称取两份试样按照GB/T 462测定样品的水分,用以计算样品的绝干物含量。

将坩埚放入马弗炉(5.1)中,升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持1 h;继续升温至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持4 h。盖上坩埚盖,取出坩埚,自然降温至室温。

仔细地沿壁向坩埚中滴入少量的水以浸润灼烧后的残余物,加入2.5 mL浓硝酸(4.2),稀释、过滤,移入50 mL的容量瓶中,用水洗涤坩埚、滤纸数次,洗涤液一并移入容量瓶,然后用水定容至刻度。

7.2 方法二:高压湿式消解法

7.2.1 空白试验

与试样的测定平行进行,取相同量的所有试剂,采用相同的分析步骤,但不加试样。

7.2.2 试验

做两份试样的平行测定。

称取约0.4 g的风干试样,精确至0.001 g,放入压力溶弹(5.4)的聚四氟乙烯内罐中,加入4 mL的浓硝酸(4.2),1 mL的过氧化氢(4.4),1 mL的水,将压力溶弹放入烘箱(5.3),升温至 $95\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持1 h,之后再继续升温至 $185\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持4 h。关闭电源,在烘箱中自然冷却至室温,取出压力溶弹,并小心地在通风柜中打开,让二氧化氮烟雾从消解罐中排出。将消解内罐中的溶液用水适当稀释,过滤于50 mL的容量瓶内,用水洗涤消解内罐及滤纸数次,洗涤液一并移入容量瓶,然后用水定容至刻度。

7.3 方法三:微波消解法

7.3.1 空白试验

与试样的测定平行进行,取相同量的所有试剂,采用相同的分析步骤,但不加试样。

7.3.2 试验

做两份试样的平行测定。

称取约0.4 g的风干试样,精确到0.001 g,放入微波消解仪(5.5)聚四氟乙烯的内罐中,加入4 mL的浓硝酸(4.2),2 mL的过氧化氢(4.4),2 mL的水,放入微波消解仪。根据微波消解仪的使用说明书,选择适当的控制方式(控制方案可参见附录A),消解反应,冷却,取出消解罐,并在通风柜中打开。让二氧化氮烟雾从消解罐中排出,将消解内罐中残留的溶液用水适当稀释,过滤至50 mL的容量瓶内,用水洗涤消解内罐及滤纸数次,洗涤液一并移入容量瓶,然后用水定容至刻度。

注:由于微波消解仪以及消解罐容积的不同,根据微波消解仪的使用说明书的要求调整试样量。

7.4 方法四:常压湿式消解法

7.4.1 空白试验

与试样的测定平行进行,取相同量的所有试剂,采用相同的分析步骤,但不加试样。

7.4.2 试验

做两份试样的平行测定。

称取约1 g的风干试样,精确至0.001 g,放入250 mL圆底烧瓶或消化管中,加入2 mL~3 mL的硫酸(4.3),在圆底烧瓶或消化管上接冷凝装置,在电热板或消化炉(5.6)上加热碳化,冷却;再加入2 mL~4 mL的硝酸(4.2),加热直至澄清的无色或微黄色溶液为止;当加热过程中产生白烟或溶液变黑时,需冷却,适当增加少量的硝酸,再次加热直至澄清的无色或微黄色溶液为止。冷却,用适量水洗涤冷凝装置、圆底烧瓶或消化管,溶液经过滤移入50 mL容量瓶中,然后用水定容至刻度。

注:方法四仅适用于纸浆或无涂布、无填料的纸,因不溶于硝酸的高岭土或瓷土等无机物,会对样品中的铬产生吸附。

8 铬含量的测定

8.1 总则

根据产品的限量要求选择石墨炉原子吸收法或火焰原子吸收法进行铬含量的测定。

8.2 石墨炉原子吸收法

8.2.1 最终的铬标准工作溶液的浓度取决于所使用的分析仪器,一般情况下,标准工作溶液的浓度为

GB/T 24990—2010

50 μg/L。准确移取 1 mL 铬标准储备溶液(4.6),用水稀释至 100 mL 得到浓度为 1 mg/L 稀释液;再准确移取 5 mL 的铬稀释液,用水稀释至 100 mL,溶液即用即配。

8.2.2 根据石墨炉原子吸收光谱仪的操作手册设定参数,并使仪器操作参数最佳化。

注:设定参数的举例参见附录 B。

8.2.3 将空白溶液、待测溶液、铬标准工作溶液(8.2.1)、水(4.1)及基体改进剂放入仪器的自动进样器中,通过仪器的控制程序,在石墨管中分别在等量的待测溶液中,加入不同铬含量的系列工作溶液,表 1 是典型的溶液及其体积的例子。

表 1 标准加入法的举例

单位为微升

待测定液	标准工作溶液	样品	稀释液	基体改进剂(4.5)
空白	0	0	20	5
溶液 1	4	10	6	5
溶液 2	8	10	2	5
溶液 3	10	10	0	5
样品	0	10	10	5

8.2.4 在 357.9 nm 处测定各溶液的吸光度。以铬浓度为 X 轴,溶液的吸光度为 Y 轴,通过四点划一条直线,此线的相反方向与 X 轴相交,交叉点的值即为待测溶液的铬含量。

注:如四点不在一条直线,则可选择拟合得最好的一条线,若从图形可明显看出测试的精度很差时,重复测试。如坐标上的四点仍然十分离散,则说明有严重的误差或测定结果超出了检出限。

8.2.5 结果计算

铬含量以铬的质量分数 X_{Cr} 计,按式(1)计算:

$$X_{Cr} = \frac{(c_1 - c_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X_{Cr} ——试样中铬的含量,单位为微克每千克(μg/kg);
- c_1 ——试验溶液中铬的浓度,单位为微克每升(μg/L);
- c_0 ——空白试液中铬的浓度,单位为微克每升(μg/L);
- V ——试验溶液的总容积,单位为毫升(mL);
- m ——试样的绝干质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。两测试结果的绝对差值不得大于算术平均值的 20%,以平均值作为测试结果。

8.3 火焰原子吸收法

8.3.1 用移液管分别准确移取 0 mL、0.5 mL、1 mL、1.5 mL、2 mL 的铬标准储备溶液(4.6)于 50 mL 的容量瓶中,加入 2.5 mL 的浓硝酸(4.2),加水定容,每毫升上述标准溶液分别含铬 0 μg、1.0 μg、2.0 μg、3.0 μg、4.0 μg。

8.3.2 根据火焰原子吸收光谱仪操作手册设定参数,并使仪器操作参数最佳化。用空气-乙炔火焰,在 357.9 nm 处测定空白溶液、标准工作溶液、待测溶液的吸光度。

8.3.3 绘制校准曲线,按式(2)计算试样的铬含量。

8.3.4 结果计算

铬含量以铬的质量分数 X_{Cr} 计,按式(2)计算:

$$X_{Cr} = \frac{(c_1 - c_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- X_c ——试样中铬的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 c_1 ——试验溶液中铬的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 c_0 ——空白试液中铬的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 V ——试验溶液的总体积,单位为毫升(mL);
 m ——试样的绝干质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。两测试结果的绝对差值不得大于算术平均值的10%,以平均值作为测试结果。

9 质量保证和控制

- 9.1 试样在称量前在天平附近平衡 20 min,可解决因试样本身的水分变化而导致称量数据的不稳定。
- 9.2 注意坩埚的个体差异所引起的空白值的差异,变黄、内表面粗糙的坩埚不建议使用。试验用坩埚、玻璃器皿使用前应当用稀硝酸浸泡,冲洗干净。
- 9.3 微波消解可有不同的控制方式,有多种温度/压力/功率、时间和加酸量等不同的参数组合,可根据实际情况设定。只要保证消解完全且均有较高回收率的消解方法均可使用。充分消解后通常可得到澄清的溶液,残余物为白色。
- 9.4 分析仪器可根据实验室的实际情况选择,只要仪器的检出限满足检验的限量要求即可。由于分析仪器灵敏度的不同,操作人员应根据仪器的测试范围选择合适的标准工作溶液范围。
- 9.5 当采用石墨炉原子吸收法进行分析时,一般采用标准加入法测定。但在实践中,只要不受基体干扰,可采用标准曲线法进行测定,同时注意控制工作曲线的酸度应与待测溶液一致。
- 9.6 采用密闭湿法消解、石墨炉法测定时,如有条件,可在消解后增加赶酸工序——将消解内罐放入配套的加热板上加热,直至罐内剩余 2 mL 的溶液,再进行稀释、过滤、定容。增加赶酸工序可降低待测溶液的酸度,标准加入法测定时可直接用水作为稀释液,延长石墨管的使用寿命。

10 精密度

由于微量分析的精密度取决于样品的消解特性、基体和材料组分的均匀性,所以方法的精密度难以用一般性的数据来说明。若进行重复性测定,重复测定的结果在平均值的±10%以内,可认为重复性满意。

在金属元素的微量分析中,由于样品固有的不均匀性,重复测试的结果可能会不一致。

实验室间比对说明,若不同实验室间的测试结果相差在 30% 以内,是可接受的。当测试结果接近方法检出限时,很难达到这样的重复性。

11 试验报告

试验报告应包括下列项目：

- a) 参照本国家标准编号；
- b) 测试的日期和地点；
- c) 试样制备的描述；
- d) 所用的消解过程(方法一、方法二、方法三或方法四)；
- e) 测试仪器的描述(火焰法或石墨炉法)；
- f) 测试的平均值；
- g) 标准步骤变更的说明,或所观察到的任何会影响测试结果的异常现象。

附 录 A
(资料性附录)
微波消解的设定参数举例

A.1 ETHOS TC 微波消解仪

控制程序:温度主控。

步骤	爬坡时间/min	温度/°C	保持时间/min
1	5	90	—
2	10	140	—
3	5	180	10~30 ¹⁾

A.2 Mars 微波消解仪(配超高压消解罐)

控制程序:温度主控,压力辅控。

步骤	爬坡时间/min	压力/psi ²⁾	温度/°C	保持时间/min
1	5	400	95	5
2	5	400	185	15~30 ¹⁾

A.3 Mars 微波消解仪(配高处理量消解罐)

控制程序:温度主控。

步骤	爬坡时间/min	温度/°C	保持时间/min
1	5	120	5
2	5	150	10
3	5	175	10
4	5	185	10

A.4 Multiwave 3000 微波消解仪

控制程序:温度主控,安全升压速度 0.3 bar/s³⁾。

步骤	爬坡时间/min	温度/°C	保持时间/min
1	5	150	10
2	10	240	20

A.5 MWS-3+ 微波消解仪

控制程序:温度主控。

步骤	爬坡时间/min	温度/°C	保持时间/min
1	5	165	5
2	1	185	5~20 ¹⁾
冷却	1	100	10

1) 根据样品消解的难易程度调整时间,一般有涂布、填料多的样品选择长一点的消解时间。

2) 1 psi=6.895 kPa。

3) 1 bar/s=100 kPa/s。

附 录 B
(资料性附录)
原子化设定参数举例

B.1 火焰法

波长:357.9 nm;
狭缝:0.2 nm;
灯电流:7 mA;
氙灯扣背景。

B.2 石墨炉法

波长:357.9 nm;
狭缝:0.7 nm;
灯电流:5 mA;
升温过程:

步骤	温度/℃	爬坡时间/s	保持时间/s
1	110	5	30
2	130	15	30
3	1 500	10	20
4	2 300	0	5
5	2 450	1	3

塞曼效应扣背景。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
纸、纸板和纸浆 铬含量的测定
GB/T 24990—2010

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

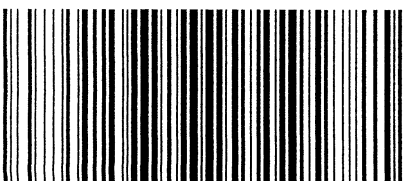
开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2010年9月第一版 2010年9月第一次印刷

*

书号: 155066·1-40315 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 24990-2010