

中华人民共和国国家标准

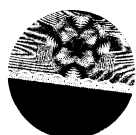
GB/T 24992—2010

纸、纸板和纸浆 砷含量的测定

Paper, board and pulps—Determination of arsenic

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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
纸、纸板和纸浆 砷含量的测定
GB/T 24992—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: 155066·1-40280 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

包装地带

前 言

本标准的附录 A、附录 B 均为资料性附录。

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深圳市计量质量检测研究院、国家纸张质量监督检验中心。

本标准主要起草人:顾浩飞、徐嵘、陈旭辉、杨左军、章雅玲、黄开胜。

纸、纸板和纸浆 砷含量的测定

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。

1 范围

本标准规定了纸浆、纸和纸板中砷含量的测定方法。

本标准适用于各种可用硝酸湿法消解的纸浆、纸和纸板。

本标准提供了两种测定砷含量的方法,即氢化物原子荧光光度法与银盐比色法。检出限要根据所使用的检测仪器而定,本标准使用双道原子荧光光谱仪测定,检出限约为 0.01 mg/kg,银盐比色法的检出限为 0.5 mg/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—2008,ISO 186:2002,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,MOD)

3 方法一:氢化物原子荧光光度法

3.1 原理

试样经湿法消化后,除去硝酸等氧化性酸,在酸性条件下,加入硫脲+抗坏血酸溶液使消解液中五价砷还原成三价砷,然后与由硼氢化钾溶液和酸反应产生的新生态氢反应生成气态氢化物,由载气带入石英原子化器中受热分解成原子态砷,在砷空心阴极灯发出的发射光束激发下,产生原子荧光,其荧光强度与砷含量成正比,与标准系列比较进行定量。

3.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为优级纯的试剂。

3.2.1 水,GB/T 6682,二级。

3.2.2 硝酸(HNO_3), $\rho=1.40\text{ g/mL}$,质量分数是 65%~68%。

3.2.3 盐酸(HCl), $\rho=1.18\text{ g/mL}$,质量分数是 36%~38%。

3.2.4 硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84\text{ g/mL}$,质量分数约 95%~98%。

3.2.5 盐酸(HCl),5+95,将 50 mL 的盐酸(3.2.3)加入到体积为 950 mL 的水中。

3.2.6 氢氧化钾溶液(KOH),20%,称取 20 g 氢氧化钾溶于水,定容于 100 mL 容量瓶中。

3.2.7 硼氢化钾溶液(KBH_4),2%,称取 0.5 g 氢氧化钾于烧杯中,用 100 mL 水溶解,加入 2.0 g 的硼氢化钾继续溶解,若有沉淀,需过滤后使用,此溶液现用现配。

3.2.8 硫脲+抗坏血酸溶液,5%+5%,称取 5.0 g 硫脲和 5.0 g 抗坏血酸溶解于 100 mL 水中,此溶液现用现配。

GB/T 24992—2010

3.2.9 砷标准储备溶液,100 mg/L,将三氧化二砷(As_2O_3)在 $(105\pm 2)^\circ C$ 干燥 2 h 后,在干燥器中冷却,准确称取 0.132 0 g 干燥后的三氧化二砷(As_2O_3)于烧杯中,加入 25 mL 的 20% 氢氧化钾溶液(3.2.6)溶解,转移到 1 000 mL 棕色容量瓶中,用(5+95)盐酸(3.2.5)定容至刻度。

3.2.10 砷标准使用溶液,0.2 mg/L,用移液管移取 1.00 mL 砷标准储备溶液(3.2.9)于 100 mL 容量瓶中,用(5+95)盐酸稀释至刻度,用移液管移取 10.00 mL 稀释后的溶液于 50 mL 容量瓶中,用(5+95)盐酸定容至刻度,此溶液当天配制。

3.3 仪器

3.3.1 可调温电热套或消化炉,配套圆底烧瓶或消化管、冷凝管。

3.3.2 高温烘箱,控温范围为常温~200 $^\circ C$,控温精度为 $\pm 2^\circ C$ 。

3.3.3 压力消解罐,配 100 mL 聚四氟乙烯的内罐。

3.3.4 微波消解仪,配 100 mL 聚四氟乙烯内罐的全密闭高压或超压消解容器。

3.3.5 原子荧光光谱仪,配砷空心阴极灯。

3.3.6 其他试验常用仪器和器皿。

3.4 取样与试样的制备

3.4.1 取样

试样的采取按 GB/T 450 或 GB/T 740 规定进行。

3.4.2 试样的制备

将样品剪或撕成约 5 mm \times 5 mm 的小块,混合均匀,防止污染。试样称量前至少在天平附近平衡 20 min。

3.4.3 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质量。

3.5 分析步骤

3.5.1 前处理

3.5.1.1 常压消解法

3.5.1.1.1 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。

3.5.1.1.2 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(3.2.4),在圆底烧瓶或消化管上接冷凝管,在电热板或消化炉(3.3.1)上加热碳化,当出现冒白烟时,继续加热约 10 min,白烟冒尽,将冷凝管移开,加入 2 mL~4 mL 的硝酸(3.2.2),加入 2 粒~3 粒玻璃珠,接上冷凝管后加热控制微沸,并不时摇动圆底烧瓶或消化管,直至无黄褐色烟雾产生,并得到澄清或微黄色溶液(如果消化不完全,可适当增加硝酸的量,重复此步骤,直至溶液澄清或微黄色为止)。用适量水洗涤冷凝管,取下冷凝管,继续加热至产生白烟,此时溶液剩约 2 mL~3 mL,停止加热,稍冷后,用适量水洗涤圆底烧瓶或消化管,溶液经过滤移入 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 硫脲+抗坏血酸溶液(3.2.8),5 mL 的盐酸(3.2.3),用水定容至刻度。

注:常压消解法处理含有较多涂布或填料的样品时,消解液中会残留不溶于硝酸的高岭土或瓷土等无机物,会对样品中的砷产生吸附,故本方法仅适用于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。

3.5.1.2 高压消解法

3.5.1.2.1 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。

3.5.1.2.2 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,放入压力消解罐(3.3.3)的聚四氟乙烯内罐中,加入 6 mL 的硝酸,将压力消解罐放入烘箱(3.3.2),升温至(95±2)℃,保持 1 h,再继续升温至(185±2)℃,保持 4 h。关闭电源,在烘箱中自然冷却至室温,取出压力消解罐,并小心地在通风柜中打开,将消解内罐中的溶液用水适当稀释,过滤于 100 mL 的烧杯中,加入 2 粒~3 粒玻璃珠,将烧杯置于电热板上加热至微沸,加热至产生白烟,此时溶液剩约 2 mL~3 mL,停止加热,稍冷后,在烧杯中加入适量水洗涤杯壁,移入 50 mL 容量瓶中(如有沉淀,则需过滤),用水洗涤烧杯和滤纸数次,加入 10 mL 硫脲+抗坏血酸,加入 2.5 mL 盐酸,用水定容至刻度。

3.5.1.3 微波消解法

3.5.1.3.1 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。

3.5.1.3.2 试验

做两份试样的平行测定。

称取约 0.4 g 的风干试样,精确至 0.001 g,放入微波消解仪(3.3.4)聚四氟乙烯的内罐中,加入 8 mL 的硝酸,加盖浸泡 0.5 h,放入微波消解仪。根据仪器使用说明书,选择适当的控制方式至消解完全,冷却,取出消解罐,并在通风柜中打开。将消解内罐中的溶液用水适当稀释,过滤于 100 mL 的烧杯中,加入 2 粒~3 粒玻璃珠,将烧杯置于电热板上加热至微沸,加热至产生白烟,此时溶液剩约 2 mL~3 mL,停止加热,稍冷后,在烧杯中加入适量水洗涤杯壁,移入 50 mL 容量瓶中(如有沉淀,则需过滤),用水洗涤烧杯和滤纸数次,加入 10 mL 硫脲+抗坏血酸,2.5 mL 盐酸,用水定容至刻度。

3.5.2 砷含量的测定

3.5.2.1 标准系列的配置

用移液管分别移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 的砷标准溶液于 50 mL 的容量瓶中,分别加入 10 mL 硫脲+抗坏血酸、2.5 mL 盐酸,用水定容至刻度,每毫升上述标准溶液分别含砷 0.000 μg、0.002 μg、0.004 μg、0.006 μg、0.008 μg、0.010 μg。

3.5.2.2 仪器测定

根据仪器操作手册设定参数,绘制标准工作曲线;测定空白溶液、待测溶液中砷原子的荧光强度,根据标准工作曲线计算测定溶液的砷含量。

仪器参考条件参见附录 A。

3.5.3 结果计算

砷含量以砷的质量分数 X 计,按式(1)计算:

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

式中:

X ——试样中砷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_1 ——试验溶液中砷的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 ——空白试液中砷的浓度,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)。

计算结果修约至两位有效数字。两次测试结果的绝对差值不得超过其算术平均值的 10%,以平均值作为测试结果。

4 方法二:银盐比色法

4.1 原理

试样经消化后,以碘化钾、氯化亚锡将高价砷还原为三价砷,然后与锌粒和酸反应产生的新生态氢

GB/T 24992—2010

生成砷化氢。砷化氢经银盐溶液吸收后,形成红色胶态物质,与标准系列溶液进行比色定量。

4.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.2.1 水,GB/T 6682,二级。

4.2.2 硝酸(HNO_3), $\rho=1.40\text{ g/mL}$,质量分数是 65%~68%。

4.2.3 盐酸(HCl), $\rho=1.18\text{ g/mL}$,质量分数是 36%~38%。

4.2.4 硫酸(H_2SO_4), $\rho=1.84\text{ g/mL}$,质量分数是 95%~98%。

4.2.5 无砷锌粒。

4.2.6 碘化钾溶液,150 g/L,称取 15 g 碘化钾(KI)溶于水中,稀释至 100 mL。

4.2.7 酸性氯化亚锡溶液,50 g/L,称取 5 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),加入 50 mL 盐酸(4.2.3)溶解并稀释至 100 mL。

4.2.8 乙酸铅溶液,称取 100 g 乙酸铅($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶于水中,稀释至 100 mL。

4.2.9 乙酸铅棉花,用乙酸铅溶液(4.2.8)浸泡脱脂棉 24 h 后,压除多余溶液,使其蓬松,在 100 °C 以下烘干,贮存于玻璃瓶中。

4.2.10 氢氧化钾溶液(KOH),20%,称取 20 g 氢氧化钾溶于水中,定容于 100 mL 容量瓶中。

4.2.11 硫酸溶液,1+1,将 50 mL 硫酸(4.2.4)缓缓倒入 50 mL 水中,同时搅拌,待冷却后使用。

4.2.12 二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-三氯甲烷溶液:称取 0.25 g 二乙基二硫代氨基甲酸银 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Ag}]$ 置于研钵中,加入少量三氯甲烷研磨,移入 100 mL 量筒中,加入 1.8 mL 三乙醇胺,再用三氯甲烷分次洗涤研钵,洗液移入量筒中,用三氯甲烷稀释至 100 mL,放置过夜。滤入棕色瓶中保存。

4.2.13 砷标准储备溶液,100 mg/L,将三氧化二砷(As_2O_3)在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 后,在干燥器中冷却,准确称取 0.132 0 g 干燥后的三氧化二砷(As_2O_3)于烧杯中,加入 25 mL 的氢氧化钾(4.2.10)溶解,转移到 1 000 mL 棕色容量瓶中,加入 50 mL 盐酸,用水定容至刻度。

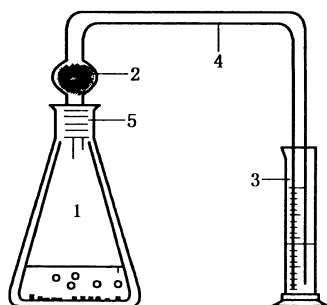
4.2.14 砷标准工作溶液,1 mg/L,用移液管移取 1 mL 砷标准储备溶液于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸,用水稀释至刻度,此溶液当天配制。

4.3 仪器

4.3.1 可调温电热套或消化炉,配套圆底烧瓶或消化管、冷凝管。

4.3.2 紫外可见分光光度仪。

4.3.3 定砷装置,见图 1。



- 1—150 mL 锥形瓶;
2—乙酸铅棉花(4.2.9);
3—10 mL 量筒;
4—玻璃导管;
5—密封塞。

图 1

4.4 取样与试样的制备

同本标准的 3.4。

4.5 分析步骤

4.5.1 常压消解法

4.5.1.1 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。

4.5.1.2 试验

做两份试样的平行测定。

称取约 2 g~3 g 的风干试样,精确到 0.001 g,放入 250 mL 圆底烧瓶或消化管中,加入 6 mL 的硫酸,在圆底烧瓶或消化管上接冷凝管,在可调温电热套或消化炉(4.3.1)上加热碳化,当出现冒白烟时,继续加热约 10 min,白烟冒尽,将冷凝管移开,分次加入 6 mL 的硝酸(4.2.2),加入 2 粒~3 粒玻璃珠,接上冷凝管后加热控制微沸,并不时摇动圆底烧瓶或消化管,直至无黄褐色烟雾产生,并得到澄清或淡黄色溶液(如果消化不完全,可适当增加硝酸的量,重复此步骤,直至溶液澄清或微黄色为止)。用适量水洗涤冷凝管,取下冷凝管,继续加热至产生白色烟雾,将溶液经过滤移入 150 mL 锥形瓶中,用适量水洗涤至所得溶液约为 45 mL,再加入 5 mL 硫酸溶液(4.2.11)。

4.5.2 砷含量的测定

4.5.2.1 标准曲线的绘制

用移液管分别移取 0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 的砷标准工作溶液(4.2.14)(相当 0 μg、2.0 μg、4.0 μg、6.0 μg、8.0 μg、10.0 μg)于 150 mL 的锥形瓶中,分别加水至 40 mL,再加 10 mL 硫酸。

4.5.2.2 消解液中砷的测定

在试样消解液、空白溶液及砷标准系列溶液中分别加入 3 mL 碘化钾溶液(4.2.6)、0.5 mL 酸性氯化亚锡溶液(4.2.7),混匀,静置 15 min。分别加入 3 g 无砷锌粒(4.2.5),立即塞上装有乙酸铅棉花(4.2.9)的导气管,并使管尖端插入盛有 4 mL 银盐溶液的带有刻度吸收管中,导气管尖端应处于液面下,在常温下反应 1 h 后,取下吸收管,加入三氯甲烷使溶液达 4 mL,用 1 cm 比色皿,以标准溶液零管调节零点,在波长 520 nm 处测定吸光度值,与标准曲线比较定量。

4.6 结果计算

砷含量以砷的质量分数 X 表示,按式(2)计算:

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X ——试样中砷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m_1 ——试验溶液中砷的质量,单位为微克(μg);

m_0 ——空白试液中砷的质量,单位为微克(μg);

m ——试样的绝干质量,单位为克(g)。

计算结果修约至两位有效数字。两次测试结果的绝对差值不得超过其算术平均值的 10%,以平均值作为测试结果。

5 质量保证和控制

5.1 试样在称量前,应在天平附近平衡 20 min,可避免因试样本身的水分变化而导致称量数据的不稳定。

5.2 微波消解可有不同的控制方式,有多种温度/压力/功率、时间、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

GB/T 24992—2010

清的溶液,残余物为白色絮状。

5.3 试验用的玻璃器皿应在使用前用 1 : 1(体积分数)稀硝酸浸泡 24 h 以上,然后冲洗干净。

5.4 常压消解法不适用于含有涂料和填料较多的纸,因为不溶于酸的颗粒残留会对砷产生吸附。

5.5 为了避免原子荧光光度计在检测过程中信号的漂移,应在每隔一定数量的样品测试时增加质控样。

5.6 因银盐比色法检出限较高,纸和纸板中砷含量一般较低,需要较大的称样量方可达到较好的准确性,所以仅建议常压消解法进行前处理,如采用其他消解方法则可将多个消解溶液浓缩混合后再进行测试,但须控制酸度与标准系列溶液基本一致。

6 试验报告

试验报告应包括下列项目:

- a) 参照本标准编号;
- 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(常压消解法、高压消解法或微波消解法);
- e) 所使用的测试方法(氢化物原子荧光光度法或银盐比色法);
- f) 测试仪器;
- g) 测试的平均值,用 mg/kg 表示,如果测试次数多于两次,说明测定次数;
- h) 标准步骤变更的说明及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。

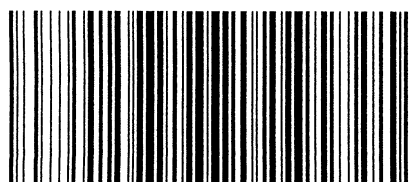
2) 1 psi 相当于 6.895 kPa。

3) 1 bar/s 相当于 100 kPa/s。

附录 B
(资料性附录)

原子荧光光度计的设置参数举例

仪器:双道原子荧光光度计
灯电流:60 mA
光电倍增管负高压:220 V
流动相:盐酸(5+95)
还原剂:硼氢化钾溶液(2%)
载气(Ar)流速:400 mL/min
屏蔽气流速:800 mL/min
原子化器高度:8 mm
读出时间:10 s
延迟时间:2.5 s
进样体积:1.0 mL
读出方式:峰面积
测定方法:标准曲线法



GB/T 24992-2010

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-40280

定价: 16.00 元