

中华人民共和国国家标准

GB/T 24997—2010

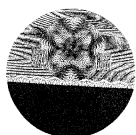
纸、纸板和纸浆 镉含量的测定 原子吸收光谱法

Paper, board and pulps—Determination of cadmium content—
Atomic absorption spectrometric method

(ISO 10775:1995, MOD)

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 镉含量的测定
原子吸收光谱法
GB/T 24997—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 16 千字

2010年9月第一版 2010年9月第一次印刷

*

书号: 155066·1-40319 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

本标准修改采用 ISO 10775:1995《纸、纸板和纸浆 镉含量的测定 原子吸收光谱法》(英文版)。

本标准与 ISO 10775:1995 的主要差异如下:

- 增加了火焰法原子吸收的测定原理(见第 3 章);
- 调整了镉标准溶液的浓度(见第 4 章);
- 根据国内的仪器情况,调整高压消解装置及微波消解罐的技术参数(见第 5 章);
- 根据国内的仪器情况,调整了高压消解过程及微波消解过程的技术参数,包括试样量、加热的温度、时间等(见第 7 章);
- 增加了火焰法原子吸收测镉,并增加了计算公式(见第 8 章);
- 增加了质量保证和控制一章(见第 9 章);
- 增加了多种型号的微波消解仪的设定参数(见附录 A)。

本标准与 ISO 10775:1995 的技术性差异在附录 C 中列出。

本标准与 ISO 10775:1995 的结构对比在附录 B 中列出。

本标准的附录 A、附录 B 及附录 C 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:深圳市检验检疫科学研究院、中国制浆造纸研究院、深圳出入境检验检疫局工业品检测技术中心、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、杨左军、顾浩飞、陶冠霖。

纸、纸板和纸浆 镉含量的测定

原子吸收光谱法

1 范围

本标准规定了纸、纸板和纸浆中的镉含量的测定方法。

本标准适用于各种可用硝酸进行湿法消解的、包括含有再生纤维在内的纸、纸板和纸浆。

本方法的检出限:用火焰原子吸收法测定约为 1 mg/kg,如采用方法三前处理约为 0.2 mg/kg;用石墨炉原子吸收法测定约为 10 μg/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 原理

在密闭容器中,在高温高压条件下用硝酸处理试样,稀释后得到待测样品,根据检验的限量要求,选择火焰法原子吸收或石墨炉法原子吸收测定镉的含量。

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,GB/T 6682,二级。

4.2 浓硝酸(HNO₃),ρ=1.40 g/mL,质量分数是 65%~68%。

4.3 硝酸(HNO₃),5+95,取 50 mL 的浓硝酸(4.2)加水稀释至 1 L。

4.4 过氧化氢(H₂O₂),ρ=1.11 g/mL,质量分数≥30%。

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 Pd(NO₃)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 磷酸二氢铵溶液,2%,取 2.0 g 的 NH₄H₂PO₄ 溶于水,稀释至 100 mL。溶液即配即用。

4.5.4 硝酸镁溶液,0.5%,取 0.5 g 的 Mg(NO₃)₂·6H₂O 溶于水,稀释至 100 mL。溶液即配即用。

4.6 镉标准溶液 I,1 000 mg/L,称取 2.744 g 四水硝酸镉[Cd(NO₃)₂·4H₂O],溶解并定容于 1 L 的 5+95 的硝酸(4.3)中。储存于聚乙烯瓶中,存储期为一年。

GB/T 24997—2010

4.7 镉标准溶液Ⅱ, 10 mg/L, 用移液管移取 1 mL 的镉标准储备溶液Ⅰ(4.6)于 100 mL 的容量瓶中, 用硝酸(4.3)稀释至刻度。储存于聚乙烯瓶中, 存储期为三个月。

5 仪器

- 5.1 高温烘箱, 控温范围: 常温~200 °C, 控温精度: ±2 °C。
- 5.2 压力溶弹, 配 100 mL 聚四氟乙烯的内罐。
- 5.3 微波消解仪, 配 100 mL 聚四氟乙烯内罐的全密闭消解容器。
- 5.4 电热板, 温度可控。
- 5.5 火焰法原子吸收光谱仪, 配镉空心阴极灯。
- 5.6 石墨炉法原子吸收光谱仪, 配镉空心阴极灯。

注: 根据待测溶液的浓度选择相应的仪器。

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 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, 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 试验步骤

7.1 通则

可直接选用方法一或方法二进行消解, 当镉含量太低, 达不到测定仪器的检出限时, 可选择方法三, 对消解后的试样进行富集, 使待测溶液中的镉含量在仪器的可测定范围内。

7.2 方法一: 高压消解法

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, 精确到 0.001 g, 放入压力溶弹(5.2)的聚四氟乙烯内罐中, 加入 4 mL 浓硝酸(4.2)、1 mL 过氧化氢(4.4)和 1 mL 水, 将压力溶弹放入烘箱(5.1), 升温至(95±2)°C, 保持 1 h, 后再继续升温至(185±2)°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后定容。

7.3 方法二: 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(5.3)聚四氟乙烯的内罐中, 加入 4 mL 硝酸(4.2)、2 mL 过氧化氢(4.4)和 2 mL 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后定容。

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

7.4 方法三:浓缩法

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。每份试样的前处理过程如下:

按方法一或方法二消解 5 份试样,将 5 个消解内罐中的溶液用水适当稀释,过滤合并于 1 个 100 mL 的小烧杯,用水洗涤消解内罐及滤纸数次,洗涤液一并移入小烧杯,用电热板(5.4)加热,使烧杯中的溶液蒸发至 2 mL~3 mL,冷却,移入 10 mL 的容量瓶内,用水洗涤小烧杯数次,洗涤液一并移入容量瓶后定容。

8 镉含量的测定

8.1 通则

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镉含量的测定。

8.2 石墨炉原子吸收法

8.2.1 最终的镉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 5 μg/L。准确移取 1 mL 镉标准溶液 II (4.7)于 100 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度得到浓度为 100 μg/L 稀释液;再准确移取 5 mL 镉稀释液,用水稀释至 100 mL,溶液即用即配。每毫升该标准工作溶液含有 5 ng 的镉。

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 A。

8.2.3 将空白溶液、待测溶液、镉标准工作溶液(8.2.1)、稀释液(水)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,加入不同镉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	2	10	8	5
溶液 2	4	10	6	5
溶液 3	8	10	2	5
样品	0	10	10	5

8.2.4 在 228.8 nm 处测定各溶液的吸光度。以镉浓度为 X 轴,溶液的吸光度为 Y 轴,绘制直线,此直线的相反方向与 X 轴相交,交叉点的值即为待测溶液的镉含量。

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 镉含量以镉的质量分数 X_{Cd} 计,按式(1)计算:

$$X_{Cd} = \frac{(X_1 - X_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

GB/T 24997—2010

式中:

- X_{Cd} ——试样中镉的含量,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);
 X_1 ——待测溶液中镉的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);
 X_0 ——空白试液中镉的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);
 V ——待测溶液的总体积,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 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、1 mL、2 mL、3 mL、4 mL 镉标准溶液 II (4.7) 于 50 mL 的容量瓶中,用硝酸(4.3)定容,每毫升上述标准溶液分别含镉 0 μg 、0.2 μg 、0.4 μg 、0.6 μg 、0.8 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 228.8 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)计算试样的镉含量。

8.3.4 镉含量以镉的质量分数 X_{Cd} 计,按式(2)计算:

$$X_{Cd} = \frac{(X_1 - X_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X_{Cd} ——试样中镉的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 X_1 ——待测溶液中镉的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 X_0 ——空白试液中镉的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 V ——待测溶液的总体积,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 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清的溶液,残余物为白色。

9.3 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。

9.4 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,但应注意控制工作曲线的酸度应与待测溶液一致。

9.5 如待测溶液的酸度过高,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。降低待测溶液的酸度,可延长石墨管的使用寿命。

9.6 试验用的玻璃器皿应在使用前用 20% 的稀硝酸浸泡过夜,然后冲洗干净。

9.7 方法三是为提高火焰法的检出限而设计,因试剂量是方法一和方法二的试剂量的五倍,试剂空白的的影响尤为明显,需注意对试剂纯度的控制。

10 精密度

由于痕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 $\pm 10\%$ 以内,可认为重复性满意。

在金属元素的痕量分析中,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) 试样的描述;
- d) 所用的消解过程(方法一、方法二或方法三);
- 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	150	5
2	1	170	5
冷却	1	100	10~20 ¹⁾

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)

本标准与 ISO 10775:1995 章条编号对照

表 B.1 给出了本标准与 ISO 10775:1995 章条编号对照一览表。

表 B.1 本标准与 ISO 10775:1995 章条编号对照

本标准章条编号	对应国标标准章条编号
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7.2、7.3	7、8
7.4	—
8.2.1	9
8.2.2~8.2.4	10
8.2.5	11
8.3	—
9	—
10	12
11	13
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	—

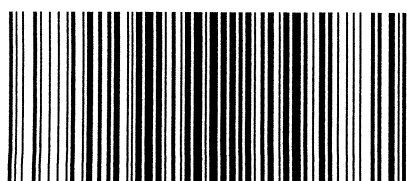
附录 C
(资料性附录)

本标准与 ISO 10775:1995 的技术性差异及其原因

表 C.1 给出了本标准与 ISO 10775:1995 的技术性差异及其原因的一览表。

表 C.1 本标准与 ISO 10775:1995 技术性差异及原因

本标准的章条编号	技术性差异	原因
3	增加了火焰法原子吸收的测定方法。	在纸、纸板和纸浆镉含量测定的需求中,限量要求有 mg/kg 数量级的,此时用火焰法测定即可满足要求。
4	镉标准溶液的浓度发生了变化。	国际标准中,镉标准溶液由原来的 1 g/L 直接稀释至 1 mg/L,稀释倍数太大。
5	1. 用内罐容积为 100 mL 的压力溶弹代替内罐容积为 100 mL 的高压釜。	1. 用内罐容积为 100 mL 的压力溶弹是国内较常用的消解装置。
	2. 增加了火焰法原子吸收光谱仪。	2. 对限量为 mg/kg 数量级的检测需求,用火焰法测定即可满足。
7 附录 A	1. 高压消解法的试样量、加热的温度、时间均进行了调整。	1. 根据国内高压消解装置的试验条件进行调整。
	2. 微波消解法的试样量、消解条件均进行了调整。	2. 根据微波消解仪的试验条件进行调整。给出多种仪器的测试参数,提高方法的可操作
	3. 增加了方法三。	3. 为提高火焰法的检出限而设计。
8.1	增加的计算公式。	标准使用时更直观。
8.2	增加了火焰法原子吸收的测定过程。	对限量为 mg/kg 数量级的检测需求,用火焰法测定即可满足。
9	介绍影响测定的控制关键点。	提高标准的可操作性。



GB/T 24997-2010

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-40319

定价: 16.00 元