

ICS 71.060.50
X 35



中华人民共和国国家标准

GB/T 13025.9—2012

代替 GB/T 13025.9—1991, GB/T 18962—2003

制盐工业通用试验方法 铅的测定

General test method in salt industry—Determination of lead

MACY 美析仪器
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

2012-06-29 发布

2012-12-01 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



前 言

本部分为制盐工业通用试验方法系列标准之一,该系列标准目前分为以下 13 部分,必要时,其他试验方法标准将在后续工作中补充制定。

- GB/T 13025.1 制盐工业通用试验方法 粒度的测定;
- GB/T 13025.2 制盐工业通用试验方法 白度的测定;
- GB/T 13025.3 制盐工业通用试验方法 水分的测定;
- GB/T 13025.4 制盐工业通用试验方法 水不溶物的测定;
- GB/T 13025.5 制盐工业通用试验方法 氯离子的测定;
- GB/T 13025.6 制盐工业通用试验方法 钙和镁的测定;
- GB/T 13025.7 制盐工业通用试验方法 碘的测定;
- GB/T 13025.8 制盐工业通用试验方法 硫酸根的测定;
- GB/T 13025.9 制盐工业通用试验方法 铅的测定;
- GB/T 13025.10 制盐工业通用试验方法 亚铁氰根的测定;
- GB/T 13025.11 制盐工业通用试验方法 氟的测定;
- GB/T 13025.12 制盐工业通用试验方法 钡的测定;
- GB/T 13025.13 制盐工业通用试验方法 砷的测定。

本部分为 GB/T 13025 的第 9 部分。

本部分依据 GB/T 1.1—2009 的规则编制。

本部分代替 GB/T 13025.9—1991《制盐工业通用试验方法 铅离子的测定(光度法)》和 GB/T 18962—2003《制盐工业通用试验方法 铅离子的测定(原子吸收分光光度法)》。本部分与 GB/T 13025.9—1991 相比除编辑性修改外主要变化如下:

- 整合了火焰原子吸收分光光度法;
- 增加了氢化物原子荧光光度法;
- 增加了氢化物原子吸收分光光度法。

本部分由中国轻工业联合会提出,全国盐业标准化技术委员会归口。

本部分起草单位:全国海湖盐标准化中心、青海省盐业股份有限公司。

本部分主要起草人:赵毅、于秀玲、温怀柯。

本部分历次版本发布情况为:

- GB/T 13025.9—1991;
- GB/T 18962—2003。

制盐工业通用试验方法 铅的测定

1 范围

GB/T 13025 的本部分规定了盐产品中铅的测定方法。
本部分适用于盐产品中铅的测定。

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 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 氢化物原子荧光光度法

3.1 原理

酸性条件下,试样中的铅与硼氢化钠反应生成铅的挥发性氢化物(PbH_3),由载气带入石英原子化器受热分解为原子态铅,在特制铅空心阴极灯的照射下,基态铅原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度在固定条件下与铅含量成正比,与标准系列比较定量。

3.2 试剂

3.2.1 试剂规格

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的二级水。

3.2.2 硼氢化钠溶液(15 g/L)

称取 3.00 g 硼氢化钠和 1.00 g 氢氧化钠,溶于 200 mL 水中,用时新配。

3.2.3 盐酸溶液(1+1)

量取 250 mL 浓盐酸,溶于 250 mL 水中。

3.2.4 铁氰化钾溶液(100 g/L)

称取 10.0 g 铁氰化钾,加水溶解并稀释至 100 mL。

3.2.5 草酸溶液(20 g/L)

称取 2.0 g 草酸,加水溶解并稀释至 100 mL。

3.2.6 盐酸溶液(2+98)

量取 10.0 mL 浓盐酸溶于 490 mL 水中。此溶液为载液。

3.2.7 铅标准储备液

准确称取 0.159 8 g 硝酸铅,加 10 mL 硝酸(1+9),全部溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。每毫升该溶液相当于 0.100 mg 铅。

3.2.8 铅标准使用液

吸取 1.00 mL 铅标准储备液(3.2.7),置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。每毫升该溶液相当于 1.00 μg 铅。

3.3 仪器

3.3.1 原子荧光光度计。

3.3.2 特制铅空心阴极灯。

3.4 分析步骤

3.4.1 系列标准溶液配制

分别吸取 0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.30 mL、0.40 mL 铅标准使用液(3.2.8)于 5 支 25 mL 比色管中,加 1.0 mL 盐酸溶液(3.2.3),2.5 mL 铁氰化钾溶液(3.2.4),2.5 mL 草酸溶液(3.2.5),加水至刻度,混匀待测。此系列标准溶液铅的质量浓度分别为:0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.004 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.008 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.012 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.016 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

3.4.2 试样测定液配制

准确称取 5.00 g 试样,加水溶解后并转移至 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。取 10.0 mL 溶液于 25 mL 比色管中,加 1.0 mL 盐酸溶液(3.2.3),2.5 mL 铁氰化钾溶液(3.2.4),2.5 mL 草酸溶液(3.2.5),加水至刻度,混匀待测。

3.4.3 仪器参考条件

负高压:280 V;灯电流:总电流 50 mV,主辅阴极各 25 mV(高性能双阴极元素灯);原子化器高度:8 mm;载气流量:400 mL/min;屏蔽气流量:1 000 mL/min;载流溶液:盐酸溶液(3.2.6)。

3.4.4 试样测定

开机,设定仪器最佳条件,点燃原子化器炉丝,稳定 30 min 后,以盐酸溶液(3.2.6)为载液,将硼氢化钠溶液(3.2.2)、标准系列溶液及试样测定液吸入原子荧光光度计中,开始测定标准系列溶液及试样测定液的荧光强度。将测得的系列标准溶液荧光强度与对应铅的质量浓度作图或计算出线性回归方程式,根据试样测定液的荧光强度求出其铅的质量浓度。

3.5 结果计算

试样中铅含量以质量分数 ω 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$\omega = \frac{\rho \times V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

ρ ——试样测定液中铅的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——试样测定液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样测定液中试样质量,单位为克(g)。

3.6 精密度

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绝对差值不大于算术平均值的10%。

4 氢化物原子吸收分光光度法

4.1 原理

在酸性介质中,铅与硼氢化钠反应生成铅的挥发性氢化物(PbH_4),由氩气载入电热石英吸收管原子化后,吸收283.3 nm共振线,其吸收值在固定条件下与铅含量成正比,与标准系列比较定量。

4.2 试剂

4.2.1 试剂规格

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682—2008中规定的二级水。

4.2.2 铁氰化钾溶液(100 g/L)

按3.2.4的规定。

4.2.3 草酸溶液(10 g/L)

称取1.0 g草酸,加水溶解并稀释至100 mL。

4.2.4 盐酸溶液(2.4 mol/L)

量取20 mL盐酸,溶于70 mL水中,加水稀释至100 mL。

4.2.5 硼氢化钠溶液(15 g/L)

称取1.5 g硼氢化钠和0.3 g氢氧化钠溶于100 mL水中。

4.2.6 盐酸溶液(3+500)

量取3.0 mL浓盐酸溶于500 mL水中。此溶液为载液。

4.2.7 铅标准储备液

按3.2.7的规定。

4.2.8 铅标准使用液

按3.2.8的规定。

4.3 仪器

4.3.1 原子吸收光谱仪。

4.3.2 流动注射氢化物发生器。

4.3.3 铅空心阴极灯。

4.4 分析步骤

4.4.1 系列标准溶液配制

分别吸取 0 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.60 mL、1.20 mL 铅标准使用液(4.2.8)于 5 支 25 mL 比色管中,加 0.5 mL 盐酸溶液(4.2.4),0.5 mL 草酸溶液(4.2.3),1.0 mL 铁氰化钾(4.2.2),加水至刻度,摇匀。此系列标准溶液铅的质量浓度分别为:0 $\mu\text{g/mL}$ 、0.004 $\mu\text{g/mL}$ 、0.012 $\mu\text{g/mL}$ 、0.024 $\mu\text{g/mL}$ 、0.048 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.4.2 试样测定液配制

准确称取 1.00 g 盐样于 25 mL 比色管中,加水约 10 mL 溶解,加 0.5 mL 盐酸溶液(4.2.4),0.5 mL 草酸溶液(4.2.3),1.0 mL 铁氰化钾溶液(4.2.2);加水至刻度,摇匀,放置 10 min 后测定。

4.4.3 试样测定

开机,设定仪器最佳条件,稳定 30 min 后,以盐酸溶液(4.2.6)为载液,将硼氢化钠溶液(4.2.5)、系列标准溶液及试样测定液吸入流动注射氢化物发生器,开始测定系列标准溶液及试样测定液的吸光度。将测得的系列标准吸光度与对应铅的质量浓度作图或计算出线性回归方程式,根据试样测定液的吸光度求出其铅的质量浓度。

4.5 结果计算

试样中铅含量以质量分数 ω 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(2)计算:

$$\omega = \frac{\rho \times V}{m} \quad \text{.....(2)}$$

式中:

ρ —— 试样测定液中铅的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V —— 试样测定液的体积,单位为毫升(mL);

m —— 试样测定液中试样质量,单位为克(g)。

4.6 精密度

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绝对差值不大于算术平均值的 10%。

5 火焰原子吸收分光光度法

5.1 原理

试样经消化后,调节 $\text{pH} \approx 4$,以吡咯烷二硫代氨基甲酸铵络合铅离子,用甲基异丁基甲酮萃取,火焰原子吸收分光光度法测定。

5.2 试剂

5.2.1 试剂规格:除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的二级水。

5.2.2 氨水。

5.2.3 硝酸(高纯)。

5.2.4 甲基异丁基甲酮($C_5H_{12}O$,简称 MIBK)。

5.2.5 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵($C_5H_{12}N_2S_2$,简称 APDC)溶液(10 g/L)。

称取 0.50 g APDC 于 100 mL 烧杯中,加水 50 mL,搅拌溶解,过滤后使用。用时新配。

5.2.6 盐酸溶液(0.5 mol/L):量取 20 mL 盐酸,溶于 480 mL 水中。

5.2.7 抗坏血酸溶液(200 g/L):称取 4.0 g 抗坏血酸,溶于 20 mL 水中。

5.2.8 乙酸-乙酸钠缓冲溶液($pH \approx 4$):称取 54.4 g 乙酸钠($CH_3COONa \cdot 3H_2O$),溶于水,加 92 mL 冰乙酸,稀释至 1 000 mL。

5.2.9 铅标准储备液:按 3.2.7 的规定。

5.2.10 铅标准使用液:吸取 10.00 mL 铅标准储备液(5.2.9),置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。每毫升该溶液相当于 10 μg 铅。

5.2.11 甲基橙指示剂(1.0 g/L):称取 0.10 g 甲基橙,溶于 70 $^{\circ}C$ 的水中,冷却,稀释至 100 mL。

5.3 仪器

5.3.1 原子吸收光谱仪。

5.3.2 铅空心阴极灯。

5.4 分析步骤

5.4.1 限量法

5.4.1.1 试样测定

准确称取 10.00 g 试样于 100 mL 烧杯中,加入 40 mL 水溶解,加入 1.0 mL 硝酸(5.2.3),加热煮沸至有盐析出,冷却后用少量水冲洗烧杯壁,然后加几滴甲基橙指示剂(5.2.11),滴加氨水(5.2.2)至溶液呈黄色,再用盐酸溶液(5.2.6)调节至溶液颜色恰呈红色($pH \approx 4$),将溶液转移至 50 mL 比色管中(A管),另取一支 50 mL 比色管(B管),加入相当于产品标准中规定指标的铅标准使用液(5.2.10),然后分别向 A 管、B 管中加入 1.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(5.2.8),摇匀,再加 4.0 mL 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵($C_5H_{12}N_2S_2$,简称 APDC)溶液(5.2.5),充分混匀后,加 5.0 mL 甲基异丁基甲酮($C_5H_{12}O$,简称 MIBK)(5.2.4),剧烈振荡萃取 2 min,加水使有机相升高至比色管口,于原子吸收分光光度计上,以水作空白,将有机相喷入火焰,分别测定 A 管、B 管的吸光度。

注 1:测定锌强化营养盐试样时,不加乙酸-乙酸钠缓冲溶液,改为加入盐酸溶液(5.2.6)2.0 mL,摇匀后加入 APDC 溶液(5.2.5)4.0 mL,下同 5.4.1.1。

注 2:测定铁强化营养盐试样时,采用标准加入法,不加乙酸-乙酸钠缓冲溶液,改为加入 2.0 mL 盐酸溶液(5.2.6),2.0 mL 抗坏血酸溶液(5.2.7),摇匀后加入 4.0 mL APDC 溶液(5.2.5),下同 5.4.1.1。

5.4.1.2 结果的表示

测定试样溶液(A管)的吸光度低于或等于铅标准溶液(B管)者为合格,超过者为不合格。

5.4.2 定量法

5.4.2.1 标准曲线

取 4 支 50 mL 标准磨口比色管,分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL 铅标准使用液(5.2.10)(相当于铅的质量为 0 μg 、5.0 μg 、10.0 μg 、15.0 μg),各加 1.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(5.2.8),摇匀,再加 4.0 mL APDC 溶液(5.2.5),充分混匀后,加 5.0 mL MIBK(5.2.4),剧烈振荡萃取 2 min,加水使有机相升高至比色管口,于原子吸收分光光度计上,将有机相喷入火焰,测量吸光度。将测得的吸光度与对应铅的质量作图或计算出线性回归方程式。

5.4.2.2 试样测定

同 5.4.1.1 中 A 管的操作步骤。由试液的吸光度值,在标准曲线图上查得试液中铅的质量,或将试液的吸光度值代入标准曲线线性回归方程中,计算得到度液中铅的质量。

5.4.2.3 结果计算

试样中铅含量以质量分数 ω 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(3)计算:

$$\omega = \frac{\rho}{m} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

ρ ——试样测定液中铅的质量,单位为微克(μg);

m ——称取试样质量,单位为克(g)。

5.4.3 精密度

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绝对差值不大于算术平均值的 10%。

6 双硫腙比色法

6.1 原理

试样经消化后,在 pH=8.5~9.0 时,铅离子与双硫腙生成红色络合物,溶于四氯化碳。加入柠檬酸铵、氰化钾和盐酸羟胺,防止铁、铜、锌等离子干扰,与标准系列比较定量。

6.2 试剂

6.2.1 试剂规格

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的二级水。

6.2.2 氨水(1+1)

量取 100 mL 氨水,加入 100 mL 水中。

6.2.3 盐酸(1+1)

量取 100 mL 盐酸,加入 100 mL 水中。

6.2.4 酚红指示剂(1 g/L)

称取 0.10 g 酚红,少量多次加入乙醇溶解后移入 100 mL 容量瓶中并用水定容至刻度。

6.2.5 双硫腙四氯化碳溶液(1.0 g/L)

称取 0.50 g 研细的双硫腙,溶于 50 mL 四氯化碳中,移入 250 mL 分液漏斗中,用氨水(1+99)萃取三次,每次 100 mL,将萃取液过滤至 500 mL 分液漏斗中,用盐酸(6.2.3)调至酸性,将沉淀出的双硫腙分别用 200 mL、200 mL、100 mL 四氯化碳萃取三次,合并四氯化碳萃取液,摇匀,保存于冰箱中。

6.2.6 双硫腙使用液

吸取 1.0 mL 双硫腙四氯化碳溶液(6.2.5),加 10 mL 四氯化碳至,混匀,用 1 cm 比色池,以四氯化

碳调节零点,于 510 nm 波长处测定吸光度(A),按式(4)算出配制 100 mL 双硫脲使用液(70%透光率)所需双硫脲四氯化碳溶液的毫升数(V)。

$$V = \frac{10 \times (2 - \lg 70)}{A} = \frac{1.55}{A} \dots\dots\dots(4)$$

6.2.7 盐酸羟胺溶液(200 g/L)

称取 20 g 盐酸羟胺,加 30 mL 水溶解,加 2 滴酚红指示剂(6.2.4),滴加氨水(6.2.2)至溶液由黄变红,再多加 2 滴,此时溶液 pH 为 8.5~9.0,用双硫脲四氯化碳溶液(6.2.5)萃取数次,每次 10 mL,至四氯化碳层绿色不变为止,弃去四氯化碳层,再用四氯化碳洗 2 次~3 次,每次 5 mL,弃去四氯化碳层,水层加盐酸(1+1)调至酸性,加水至 100 mL。

6.2.8 柠檬酸铵溶液(200 g/L)

称取 50.0 g 柠檬酸铵,溶于 100 mL 水中,其余按 6.2.7 步骤操作后,水层加水稀释至 250 mL。

6.2.9 氰化钾溶液(100 g/L)

称取 10.0 g 氰化钾用水溶解后稀释至 100 mL。

警告——此溶液剧毒!

6.2.10 氯化钠溶液(200 g/L)

称取 20.0 g 氯化钠,加 80 mL 水溶解,其余按 6.2.7 步骤操作后,水层过滤,加 5 mL 浓硝酸,加水至 100 mL。

6.2.11 铅标准储备液

按 3.2.7 的规定。

6.2.12 铅标准使用液

吸取 10.0 mL 铅标准储备液,置于 500 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。每毫升该溶液相当于 2 μg 铅。

6.3 仪器

6.3.1 分光光度计。

6.3.2 常用玻璃量器。

所用玻璃仪器均用 10% 的硝酸浸泡 2 h 以上,用自来水反复冲洗,最后用蒸馏水冲洗干净。

6.4 分析步骤

6.4.1 试样溶液制备

称取 20.0 g 试样,溶于 80 mL 水中,加 20 mL 硝酸溶液(1+1),煮沸 15 min,注意勿溅失,冷却后移入 100 mL 容量瓶,稀释至刻度,混匀,于滤纸过滤。

6.4.2 试样测定

6.4.2.1 限量法

试样测定液:吸取 25.00 mL 试样溶液,置于 125 mL 分液漏斗中。加 2 mL 柠檬酸铵溶液(6.2.8),

1 mL 盐酸羟胺溶液(6.2.7)和 2 滴酚红指示剂(6.2.4),用氨水(6.2.2)调至微红色(pH 为 8.5~9.0),再加 2 mL 氰化钾溶液(6.2.9),混匀。加 10 mL 双硫脲使用液(6.2.6),剧烈振摇 1 min,静置分层后,四氯化碳层经脱脂棉滤入 1 cm 比色池中,以四氯化碳调节零点,于 510 nm 波长处测吸光度,氰化钾废液的处理参见附录 A。

标准测定液:取相当于产品标准规定铅含量极限值的铅标准使用液于 125 mL 分液漏斗中,加入 25 mL 氯化钠溶液(6.2.10),其余处理同试样测定液,测定其吸光度。

将试样测定液吸光度与标准测定液吸光度进行比较。

6.4.2.2 标准曲线法

试样测定液的制备同 6.4.2.1。

系列标准的制备:吸取 0.0 mL、2.5 mL、5.0 mL、7.5 mL 铅标准使用液(6.2.11)(相当于铅的质量为:0.5 μg、10 μg、15 μg),分别置于 125 mL 分液漏斗中,加入 25 mL 氯化钠溶液(6.2.10),其余处理同 6.4.2.1 试样测定液。

标准曲线各点吸收值减去零点吸收值后,绘制标准曲线或计算一元回归方程,试样与曲线比较定量。

6.5 计算

试样中铅含量以质量分数 ω 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(5)计算:

$$\omega = \frac{\rho}{m} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

ρ ——试样测定液中铅的质量,单位为微克(μg);

m ——试样测定液中试样质量,单位为克(g)。

6.6 精密度

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绝对差值不大于其算术平均值的 10%。

附 录 A
(资料性附录)
氰化钾废液处理

A.1 原理

氰化钾与亚铁离子生成氰化亚铁沉淀,沉淀溶于过量试剂生成亚铁氰化钾。在酸性条件下亚铁氰化钾与硫酸亚铁反应经氧化生成亚铁氰化铁(普鲁士蓝)沉淀。

A.2 操作步骤

将废液收集于容器中,每升废液加入 120 mL 5%硫酸亚铁溶液,并调至酸性,搅拌,放置片刻即可弃之。

 美析仪器
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686