



中华人民共和国国家标准

GB 20814—2014
代替 GB 20814—2006

染料产品中重金属元素的限量及测定

Limit and determination of the quantity of heavy-metal elements in dye products



2014-07-24 发布

2015-05-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB 20814—2006《染料产品中 10 种重金属元素的限量及测定》，与 GB 20814—2006 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 标准名称修改为《染料产品中重金属元素的限量及测定》(见标准名称, 2006 年版的标准名称)；
- 增加了砷、汞元素的限量(见第 3 章)；
- 修改了试剂和材料内容(见 4.3, 2006 年版的 4.2)；
- 修改了仪器和设备内容(见 4.4, 2006 年版的 4.3)；
- 修改和增加了标准工作溶液制备的内容(见 4.5.1, 2006 年版的 4.4.1)；
- 增加了样品溶液的制备内容(见 4.5.2)；
- 试样前处理并入样品溶液的制备并修改了表述和内容(见 4.5.2.1.2, 2006 年版的 4.4.2)；
- 增加了检出限内容(见 4.5.3 的表 4)；
- 修改了结果的确定内容(见 4.6, 2006 年版的 4.5)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国染料标准化技术委员会(SAC/TC 134)归口。

本标准起草单位：沈阳化工研究院有限公司、江苏亚邦染料股份有限公司、北京服装学院、泰州市产品质量监督检验所、金华双宏化工有限公司、国家染料质量监督检验中心。

本标准主要起草人：王勇、郑君良、周永凯、黄银波、章国栋、姬兰琴、刘丽、沈日炯。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 20814—2006。

染料产品中重金属元素的限量及测定

1 范围

本标准规定了染料产品中 12 种重金属元素的允许含量(限量)及其测定方法。
本标准适用于各类剂型的商品染料。

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

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

JJG 694 原子吸收分光光度计

3 要求

染料产品中所含的重金属元素的限量应符合表 1 的规定。对于液状染料、涂料色浆等产品的重金属元素的限量应按其固含量进行折算。

表 1 重金属元素的限量

序号	元素名称	元素符号	限量/(mg/kg)
1	砷(arsenic)	As	50
2	镉(cadmium)	Cd	20
3	钴(cobalt)	Co	500
4	铬(chromium)	Cr	100
5	铜(copper)	Cu	250
6	铁(iron, ferrum)	Fe	2 500
7	汞(mercury)	Hg	4
8	锰(manganese)	Mn	1 000
9	镍(nickel)	Ni	200
10	铅(lead, plumbum)	Pb	100
11	锑(antimony)	Sb	50
12	锌(zincum)	Zn	1 500

注:对于某些染料产品分子结构中含有的重金属元素,可不考核该元素的量。

4 试验方法

4.1 一般规定

本方法所用试剂均为分析纯或优于分析纯的试剂。

所用水均应符合 GB/T 6682—2008 中二级水的要求。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中 4.3 修约值比较法进行。

4.2 原理

染料样品经混酸消解后制备成水溶液,用原子吸收光谱仪测定该溶液中各金属元素的含量。

4.3 试剂和材料

4.3.1 硝酸。

4.3.2 高氯酸。

4.3.3 混酸:高氯酸与硝酸的体积比=1:3。

4.3.4 盐酸。

4.3.5 盐酸溶液:盐酸与水的体积比=1:5。

4.3.6 双氧水。

4.3.7 硫酸。

4.3.8 重铬酸钾。

4.3.9 硫酸-重铬酸钾溶液:60 mL 硫酸+1 g 重铬酸钾/L。

4.3.10 碘化钾。

4.3.11 硫脲。

4.3.12 碘化钾-硫脲混合液:10 g 碘化钾和 5 g 硫脲用 100 mL 水溶解。

4.3.13 硼氢化钠或硼氢化钾。

4.3.14 氢氧化钠。

4.3.15 高纯乙炔气。

4.3.16 高纯氩气。

4.3.17 容量瓶:25 mL、50 mL、100 mL、200 mL、500 mL、1 000 mL。

4.3.18 移液管:0.5 mL、1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、20 mL、25 mL。

4.3.19 锥形瓶:150 mL。

4.3.20 重金属元素(表 1)的标准溶液:向法定(SI)计量单位购买各重金属元素(表 1)的标准溶液,浓度为 1.000 mg/mL。需密封冷藏。

4.4 仪器和设备

4.4.1 原子吸收光谱仪:应符合 JJG 694 要求。

4.4.2 微波消解仪。

4.4.3 加热器。

4.5 试验步骤

4.5.1 标准工作溶液制备

4.5.1.1 标准储备液的配制

4.5.1.1.1 As 标准储备液的配制:用移液管吸取 As 标准溶液 1.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用 0.2 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 1.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.1.2 Cd 标准储备液的配制:用移液管吸取 Cd 标准溶液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 0.2 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 10.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.1.3 Co 标准储备液的配制:用移液管吸取 Co 标准溶液 5.00 mL 或 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 0.2 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 50.00 mg/L 或 100.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.1.4 Cr 标准储备液的配制:用移液管吸取 Cr 标准溶液 5.00 mL 或 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 0.2 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 50.00 mg/L 或 100.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.1.5 Cu 标准储备液的配制:用移液管吸取 Cu 标准溶液 2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 0.2 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 20.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.1.6 Fe 标准储备液的配制:用移液管吸取 Fe 标准溶液 5.00 mL 或 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 0.2 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 50.00 mg/L 或 100.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.1.7 Hg 标准储备液的配制:用移液管吸取 Hg 标准溶液 1.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用 0.2 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 1.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.1.8 Mn 标准储备液的配制:用移液管吸取 Mn 标准溶液 2.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 0.2 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 20.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.1.9 Ni 标准储备液的配制:用移液管吸取 Ni 标准溶液 5.00 mL 或 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 0.2 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 50.00 mg/L 或 100.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.1.10 Pb 标准储备液的配制:用移液管吸取 Pb 标准溶液 5.00 mL 或 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 0.1 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 50.00 mg/L 或 100.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.1.11 Sb 标准储备液的配制:用移液管吸取 Sb 标准溶液 1.00 mL 于 1000 mL 容量瓶中,用 0.2 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 1.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.1.12 Zn 标准储备液的配制:用移液管吸取 Zn 标准溶液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 0.2 mol/L 的硝酸溶液定容。配成 10.00 mg/L 的标准储备液。

4.5.1.2 标准工作溶液的配制

4.5.1.2.1 标准工作溶液浓度范围

适合于各重金属元素标准工作曲线测定的各标准工作溶液浓度范围如表 2 所示。

表 2 各标准工作溶液浓度

序号	元素名称	元素符号	浓度范围/(mg/L)
1	砷(arsenic)	As	0~0.05
2	镉(cadmium)	Cd	0~1.0
3	钴(cobalt)	Co	0~5.0
4	铬(chromium)	Cr	0~5.0
5	铜(copper)	Cu	0~2.0

表 2 (续)

序号	元素名称	元素符号	浓度范围/(mg/L)
6	铁(iron, ferrum)	Fe	0~5.0
7	汞(mercury)	Hg	0~0.1
8	锰(manganese)	Mn	0~1.0
9	镍(nickel)	Ni	0~5.0
10	铅(lead, plumbum)	Pb	0~5.0
11	锑(antimony)	Sb	0~0.05
12	锌(zincum)	Zn	0~1.0

4.5.1.2.2 火焰法测定标准工作溶液的配制

按表 2 给出的各元素的浓度范围,每个元素分别配制 3 个~5 个不同浓度的标准工作溶液。用移液管吸取一定体积的标准储备液于 50 mL 或 100 mL 容量瓶中,用水稀释到刻度。

4.5.1.2.3 氢化物法测定标准工作溶液的配制

4.5.1.2.3.1 砷(As)标准工作溶液的配制

按表 2 给出的浓度范围,配制包括空白的 4 个~6 个不同浓度的标准工作溶液。

分别吸取一定量的 1 mg/L 的砷标准储备液(如 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL…)于 100 mL 容量瓶中,各加入盐酸溶液(4.3.5)50 mL,再加入碘化钾-硫脲混合液(4.3.12)10 mL,用水定容至 100 mL。室温放置 2 h 以上或放置过夜。

注:也可用仪器制造商推荐的配制方法配制。

4.5.1.2.3.2 汞(Hg)标准工作溶液的配制

按表 2 给出的浓度范围,配制包括空白的 4 个~6 个不同浓度的标准工作溶液。

分别吸取一定量的 1 mg/L 的汞标准储备液(如 0、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL…)于 100 mL 容量瓶中,各加入硫酸-重铬酸钾溶液(4.3.9)50 mL,然后用水定容至 100 mL。

注:也可用仪器制造商推荐的配制方法配制。

4.5.1.2.3.3 锑(Sb)标准工作溶液的配制

按表 2 给出的浓度范围,配制包括空白的 4 个~6 个不同浓度的标准工作溶液。

分别吸取一定量的 1 mg/L 的砷标准储备液(如 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL…)于 100 mL 容量瓶中,各加入盐酸溶液(4.3.5)50 mL,再加入碘化钾-硫脲混合液(4.3.12)10 mL,用水定容至 100 mL。

注:也可用仪器制造商推荐的配制方法配制。

4.5.2 样品溶液的制备

4.5.2.1 试样的前处理

4.5.2.1.1 微波消解

称取染料样品约 0.1 g~0.5 g(精确至 0.000 1 g),置于消解内管中,加入 8 mL 浓硝酸、2 mL 过氧化氢。室温下静置过夜或将消解内管盖上内管盖在配套的加热板在 80 °C~100 °C 预加热 20 min,让样品和浓酸及双氧水初步反应完全(至不再明显地冒烟或冒泡),冷却至室温。然后将容器封闭,并按照微

波消解仪的操作规程,置于微波消解仪内,设定适当的消解程序(按表 3 规定),在微波消解仪中进行消解。消解完成,待容器冷却至室温后,打开容器。待配制样品测定溶液。

同时按相同方法制备一空白溶液,测定时作为空白参比溶液。

表 3 消解程序

阶段	温度/℃	压力/MPa	保持时间/min
1	100	2.0	2.0
2	130	3.0	2.0
3	160	3.5	3.0
4	190	4.0	3.0
5	220	4.5	5.0

4.5.2.1.2 湿法消解

称取染料试样 1 g(精确至 0.000 1 g),置于 150 mL 锥形瓶中(4.3.19),加入 10 mL 盐酸(4.3.4)和 10 mL 硝酸(4.3.1),将锥形瓶放在加热器(4.4.3)上缓慢加热,直至黄烟基本消失;稍冷后加入 10 mL 混酸(4.3.3),在加热器上大火加热,至试样完全消解而得到无色或微黄透明的溶液(为此,有时需酌情补加混酸);稍冷后加入 10 mL 水,加热至沸并进而冒白烟,再保持数分钟以驱除残余的混酸,然后冷却到室温,待配制样品测定溶液。

同时按相同方法制备一空白溶液,测定时作为空白参比溶液。

4.5.2.2 样品测定溶液配制



4.5.2.2.1 火焰法测定溶液

镉、钴、铬、铜、铁、锰、镍、铅、锌等火焰法测定的样品溶液,可直接把 4.5.2.1 制得的消解溶液用水进行稀释。把消解溶液全部转移至 50 mL 的容量瓶中(若溶液出现浑浊、沉淀或机械性杂质,则务必过滤),用水洗涤容器并稀释到刻度。如测定溶液的吸光度值超出标准曲线范围,则应用水进行适当稀释(空白溶液也按相同方法配制和稀释)。此染料试样溶液应尽快进行原子吸收光谱测定,如要保存,需密封冷藏。

4.5.2.2.2 砷测定溶液

把按 4.5.2.1 制得的消解溶液赶酸后全部转移到 50 mL 容量瓶中(若溶液出现浑浊、沉淀或机械性杂质,则务必过滤),加入碘化钾-硫脲混合液(4.3.12)5 mL,然后用 25 mL 1+5 的盐酸溶液(4.3.5)洗涤容器,并用水定容到 50 mL,室温放置 2 h 以上或放置过夜。

注:也可用仪器制造商推荐的配制方法配制。

4.5.2.2.3 汞测定溶液

把按 4.5.2.1 制得的消解溶液全部转移到 50 mL 容量瓶中(若溶液出现浑浊、沉淀或机械性杂质,则务必过滤),然后用硫酸-重铬酸钾溶液(4.3.9)洗涤容器并定容到 50 mL。

注:也可用仪器制造商推荐的配制方法配制。

4.5.2.2.4 铈测定溶液

把按 4.5.2.1 制得的消解溶液赶酸后全部转移到 50 mL 容量瓶中(若溶液出现浑浊、沉淀或机械性杂质,则务必过滤),加入碘化钾-硫脲混合液(4.3.12)5 mL,然后用 25 mL 1+5 的盐酸溶液(4.3.5)洗涤容器,并用水定容到 50 mL。

注：也可用仪器制造商推荐的配制方法配制。

4.5.3 测定

按原子吸收光谱仪的操作规程,按表 4 的条件调整仪器到各元素测定的最佳工作状态,按照仪器制造商提供的测定方法,执行由该仪器的操控电脑所发出的指令,依次测定待测金属元素的各标准工作溶液,并绘制标准工作曲线,然后测定空白参比溶液(4.5.2)的吸光度,测定染料样品测定溶液(4.5.2)的吸光度。将相关数据输入电脑,获取由电脑自动给出的列有染料试样中重金属含量及其他数据的测定报告。

表 4 各重金属元素测定的一般条件

序号	元素名称和符号	测定方法	吸收波长/nm	检出限/(mg/L)
1	砷-As	氢化物法	193.7	0.000 4
2	镉-Cd	火焰法	228.8	0.005
3	钴-Co	火焰法	240.7	0.02
4	铬-Cr	火焰法	357.9	0.03
5	铜-Cu	火焰法	324.7	0.004
6	铁-Fe	火焰法	248.3	0.02
7	汞-Hg	氢化物法	253.7	0.000 5
8	锰-Mn	火焰法	279.5	0.004
9	镍-Ni	火焰法	232.0	0.02
10	铅-Pb	火焰法	283.3	0.04
11	铋-Sb	氢化物法	217.6	0.000 4
12	锌-Zn	火焰法	213.9	0.005

注：仪器和测定条件的变化,会引起检出限的改变。

4.6 结果的确定

两次平行测定结果之差不超过两次测定结果算术平均值的 10%,或不大于 2 mg/kg 时,取其算术平均值作为测定结果。如某种元素仪器给出的结果为 0 或负值,则测定结果以不大于检出限和样品稀释倍数乘积的值表示。

5 试验报告

试验报告需给出试验过程的下述要点：

- a) 样品的名称和来源；
- b) 本标准编号和年代号；
- c) 检验日期；
- d) 测定方法的说明(当客户有此要求时)；
- e) 使用仪器的名称和型号；
- f) 各重金属元素的名称和检出量；
- g) 其他需要说明的事项。