

前 言

纺织品经某些染化料等处理后残余的重金属离子,超过一定的浓度后,会对人体产生不良的影响。许多国家对此都有严格的限制。

本标准综合了不同国家不同环保标准对金属含量的浓度限制,特别是参考奥地利纺织研究院生态纺织品标准(Oko-Tex Standard 100)对纺织品上重金属离子的最高允许极限值的要求,用原子吸收分光光度法测定纺织品上残余重金属离子——镉、钴、铬、铜、镍、铅、锌的游离量和总量,为控制纺织品上残余重金属离子的含量提供了可靠的依据。本方法科学合理,简便易行。

本标准与同时制定的GB/T 17592.1—1998《纺织品 禁用偶氮染料检测方法 气相色谱/质谱法》、GB/T 17592.2—1998《纺织品 禁用偶氮染料检测方法 高效液相色谱法》、GB/T 17593.3—1998《纺织品 禁用偶氮染料检测方法 薄层色谱法》共同组成纺织品试验方法系列标准。

本标准由国家纺织工业局提出。

本标准由全国纺织品标准化技术委员会基础标准分会归口。

本标准起草单位:上海市纺织科学研究院。

本标准主要起草人:洪晨跃、朱维芳、王佩珍、陈芸。

本标准首次发布。

中华人民共和国国家标准

纺织品 重金属离子检测方法 原子吸收分光光度法

GB/T 17593—1998

Textiles—Test method of heavy metal ions
—Atomic absorption spectrophotometry

1 范围

本标准规定了测定纺织品中重金属离子游离量和总量的两种方法。游离量测定方法规定了用石墨炉原子吸收分光光度计对纺织品中镉、钴、铬、铜、镍、铅重金属离子游离含量和用火焰原子吸收分光光度计对纺织品中锌金属离子的游离含量测定的方法；总量测定方法规定了用火焰原子吸收分光光度计对纺织品中镉、钴、铬、铜、镍、铅、锌重金属离子总量测定的方法。

本标准适用于各种纺织品中镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌游离量和总量的同时测定，也适用于其中一个元素的单独测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 3922—1995 纺织品耐汗渍色牢度试验方法

3 纺织品上重金属离子游离量的测定方法

3.1 原理

试样分别根据标准用模拟酸性、碱性汗液和唾液萃取后，将试样溶液用石墨炉原子吸收分光光度计或用火焰原子吸收分光光度计，分别用镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌空心阴极灯做光源，并在对应的原子吸收光谱仪波长 228.8 nm、240.7 nm、357.9 nm、324.7 nm、232.0 nm、283.3 nm 和 213.9 nm 处，测量其吸光度，对照标准曲线确定各重金属离子的含量，计算出纺织品中镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌的游离量。试样中共存的杂质元素均不干扰测定。

3.2 试剂

以下试剂均为分析纯。

3.2.1 硝酸 (1+1)。

3.2.2 盐酸 (1+1)。

3.2.3 酸性汗液

根据 GB/T 3922—1995 第 6 章配制。

1000 mL 蒸馏水中加入 0.5 g L-组氨酸盐酸盐一水合物 ($C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$)，5 g 氯化钠 (NaCl)，2.2 g 磷酸二氢钠二水合物 ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) 配成酸性汗液。用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液 (3.2.7) 调整试液 pH 值至 5.5，试液需现配现用。

3.2.4 碱性汗液

根据 GB/T 3922—1995 第 6 章配制。

国家质量技术监督局 1998-11-26 批准

1999-05-01 实施

1000 mL 蒸馏水中加入 0.5 g L-组氨酸盐酸盐一水合物($C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$), 5 g 氯化钠($NaCl$), 5 g 磷酸氢二钠十二水合物($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)或 2.5 g 磷酸氢二钠二水合物($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$)配成碱性汗液。用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液(3.2.7)调整试液 pH 值至 8.0, 试液需现配现用。

3.2.5 唾液

盐酸: 0.07 mol/L。

3.2.6 盐酸: 2 mol/L。

3.2.7 氢氧化钠: 0.1 mol/L。

3.2.8 镉、钴、铜、镍、铅和锌标准贮存溶液: 称取纯镉、钴、铜、镍、铅和锌各 1.000 g (精确至 0.000 1 g), 分别置于一组 100 mL 烧杯中, 各加入 20 mL 硝酸(3.2.1), 微热至溶解完全, 冷却, 准确移入 1 000 mL 容量瓶中, 用二级水稀释至刻度, 摇匀。上述溶液 1 mL 分别含 1 000 μ g 镉、钴、铜、镍、铅、锌。

3.2.9 铬标准贮存溶液: 称取纯铬 1.000 g (精确至 0.000 1 g), 置于一组 100 mL 烧杯中, 加入 20 mL 盐酸(3.2.2), 微热至溶解完全, 冷却, 准确移入 1 000 mL 容量瓶中, 用二级水稀释至刻度, 摇匀。上述溶液 1 mL 含 1 000 μ g 铬。

3.2.10 镉、铅标准混合溶液: 分别移取 10 mL 镉标准贮存溶液(3.2.8), 20 mL 铅标准贮存溶液(3.2.8), 置于 100 mL 容量瓶中, 用二级水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 1 mL 含 100 μ g 镉, 200 μ g 铅。

3.2.11 镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌混合标准溶液: 分别移取 2 mL 镉、铅标准混合溶液(3.2.10), 2 mL 钴、镍标准贮存溶液(3.2.8), 10 mL 铜标准贮存溶液(3.2.8), 2 mL 铬标准贮存溶液(3.2.9)和 20 mL 锌标准贮存溶液(3.2.8), 置于 1 000 mL 容量瓶中, 用二级水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液 1 mL 分别含 0.2 μ g 镉, 2 μ g 钴、铬、镍, 10 μ g 铜, 0.4 μ g 铅和 20 μ g 锌。

3.3 仪器

石墨炉原子吸收分光光度计和火焰原子吸收分光光度计, 附有镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌空心阴极灯。

3.4 分析步骤

3.4.1 试样

从样品上随机剪取质量约 4 g 的试样六份, 剪碎到 0.5 mm $\times$ 0.5 mm 以下, 精确称至 0.000 1 g, 分别进行酸性、碱性汗液和唾液试验各二份, 供平行试验。

3.4.2 空白试验

随同试样做空白试验。

3.4.3 测定

3.4.3.1 试样在酸性汗液中的萃取

将试样(3.4.1)置于 150 mL 具塞三角烧瓶中, 加入 80 mL 酸性汗液(3.2.3)将纤维充分浸湿, 在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下不断地摇动, 持续 1 h, 然后将样品在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下放置 1 h 后, 用漏斗式滤器将试样过滤至 100 mL 的容量瓶中, 且用 18 mL 二级水分三次洗涤滤器中的试样至 100 mL 的容量瓶中, 最后用二级水稀释至刻度, 摇匀。

3.4.3.2 试样在碱性汗液中的萃取

将试样(3.4.1)置于 150 mL 具塞三角烧瓶中, 加入 80 mL 碱性汗液(3.2.4)将纤维充分浸湿, 在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下不断地摇动, 持续 1 h, 然后将样品在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下放置 1 h 后, 用漏斗式滤器将试样过滤至 100 mL 的容量瓶中, 且用 18 mL 二级水分三次洗涤滤器中的试样至 100 mL 的容量瓶中, 最后用二级水稀释至刻度, 摇匀。

3.4.3.3 试样在唾液中的萃取

将试样(3.4.1)置于 150 mL 具塞三角烧瓶中, 加入 80 mL 盐酸(3.2.5)将纤维充分浸湿, 在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下不断地摇动, 持续 1 h, 然后将样品在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下放置 1 h, 其中用 2 mol/L 盐酸溶液(3.2.6)调节 pH 值, 使试样萃取液 pH 值保持至 1.5 以下。然后用漏斗式滤器将试样过滤至 100 mL 的容量瓶中, 且用 18 mL 二级水分三次洗涤滤器中的试样至 100 mL 的容量瓶中, 最后用二级水稀释至

刻度,摇匀。

3.4.3.4 在石墨炉原子吸收分光光度计上于波长为 228.8 nm、240.7 nm、357.9 nm、324.7 nm、232.0 nm、283.3 nm 处,先以二级水调零。然后按需分别测量试样在酸性、碱性汗液及唾液中镉、钴、铬、铜、镍、铅的吸光读数,在工作曲线上查出相应的镉、钴、铬、铜、镍和铅的量。在火焰原子吸收分光光度计上于波长为 213.9 nm 处,以二级水调零后,分别测量试样在酸性、碱性汗液及唾液中锌的吸光读数,在工作曲线上查出相应锌的量。

注

1 应将仪器调节至最佳工作状态后测定。由于仪器的最佳工作条件随仪器型号不同或其他因素而异,故不作具体规定。

2 如试样中镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌含量较高时,可将需测定的试样的溶液再稀释至适宜的浓度后测定。

3.4.4 工作曲线的绘制

镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌工作曲线的绘制:分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌的混合标准溶液(3.2.11)于一组 100 mL 容量瓶中,用二级水稀释至刻度,摇匀。以二级水调零,分别测量镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌的吸光读数,减去试剂空白,分别以镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌的浓度为横坐标,吸光读数为纵坐标,绘制工作曲线。

4 纺织品上重金属离子总量的测定方法

4.1 原理

试样用硫酸、硝酸湿法灰化后,用硝酸溶解残渣,将试样溶液喷入空气-乙炔火焰中,分别用镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌空心阴极灯做光源,并在对应的原子吸收光谱仪波长 228.8 nm、240.7 nm、357.9 nm、324.7 nm、232.0 nm、283.3 nm 和 213.9 nm 处,测量其吸光度,对照标准曲线确定各重金属离子的含量。试样中共存的杂质元素均不干扰测定。

4.2 试剂

以下试剂均为分析纯。

4.2.1 高氯酸(70%)。

4.2.2 硫酸(98%)。

4.2.3 硝酸(68%)。

4.2.4 硝酸(1+1)。

4.2.5 盐酸(1+1)。

4.2.6 镉、钴、铜、镍、铅和锌标准贮存溶液:称取纯镉、钴、铜、镍、铅和锌各 1.000 g(精确至 0.000 1 g),分别置于一组 100 mL 烧杯中,各加入 20 mL 硝酸(4.2.4),微热至溶解完全,冷却,准确移入 1000 mL 容量瓶中,用二级水稀释至刻度,摇匀。上述溶液 1 mL 分别含 1 000 μ g 镉、钴、铜、镍、铅、锌。

4.2.7 铬标准贮存溶液:称取纯铬 1.000 g(精确至 0.000 1 g),置于一组 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(4.2.5),微热至溶解完全,冷却,准确移入 1 000 mL 容量瓶中,用二级水稀释至刻度,摇匀。上述溶液 1 mL 含 1 000 μ g 铬。

4.2.8 镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌混合标准溶液:分别移取 20 mL 镉、钴、铜、镍、铅、锌标准贮存溶液(4.2.6)和 20 mL 铬标准贮存液(4.2.7),置于 1 000 mL 容量瓶中,用二级水稀释至刻度,摇匀,此溶液 1 mL 分别含 20 μ g 镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌。

4.3 仪器

火焰原子吸收分光光度计,附有镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌空心阴极灯。

4.4 分析步骤

4.4.1 试样

从样品上随机剪取质量约 5 g 的试样两份,剪碎到 0.5 mm $\times$ 0.5 mm 以下,精确称至 0.000 1 g,供平行试验。

4.4.2 空白试验

随同试样做空白试验。

4.4.3 测定

4.4.3.1 将试样(4.4.1)置于150 mL烧杯中,加入20 mL硫酸(4.2.2)和几滴硝酸(4.2.3)一起加热。在加热时,加进一滴高氯酸(4.2.1),煮沸混合物,直至不再产生黄绿色的烟雾(氯气)为止。不断重复滴加高氯酸(4.2.1),直至溶液变成澄清,然后蒸发除去过量的硫酸,蒸至湿盐状。取下冷却,加入5 mL硝酸(4.2.4),微热溶解残渣,溶液移入25 mL容量瓶中,用二级水稀释至刻度,摇匀。

4.4.3.2 在火焰原子吸收分光光度计上于波长为228.8 nm、240.7 nm、357.9 nm、324.7 nm、232.0 nm、283.3 nm和213.9 nm处,先在空气-乙炔火焰中,以二级水调零。然后按零分别测量试样中镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌的吸光读数,在工作曲线上查出相应的镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌的量。

注

1 应将仪器调节至最佳工作状态后测定。由于仪器的最佳工作条件随仪器型号不同或其他因素而异,故不作具体规定。

2 如试样中镉、钴、铬、铜、镍、铅和锌含量较高时,可将需测定的试样的溶液再稀释至适宜的浓度后测定。

4.4.4 工作曲线的绘制

4.4.4.1 镉、钴、镍和锌工作曲线的绘制:分别移取0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL镉、钴、镍和锌的混合标准溶液(4.2.8)于一组100 mL容量瓶中,分别加入20 mL硝酸(4.2.4),用二级水稀释至刻度,摇匀。以二级水调零,分别测量镉、钴、镍和锌的吸光读数,减去试剂空白,分别以镉、钴、镍和锌的浓度为横坐标,吸光读数为纵坐标,绘制工作曲线。

4.4.4.2 铬、铜和铅工作曲线的绘制:分别移取0.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL铬、铜和铅混合标准溶液(4.2.8)于一组100 mL容量瓶中,分别加入20 mL硝酸(4.2.4),用二级水稀释至刻度,摇匀。以二级水调零,分别测量铬、铜和铅的吸光读数,减去试剂空白,分别以铬、铜和铅的浓度为横坐标,吸光读数为纵坐标,绘制工作曲线。

5 结果的计算

按式(1)分别计算试样在酸性、碱性汗液及唾液中镉、钴、铬、铜、镍、铅、锌的游离量($\mu\text{g/g}$)和试样中镉、钴、铬、铜、镍、铅、锌的总量($\mu\text{g/g}$)。

$$C'(Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) = \frac{(C - C_0) \times V}{m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: C ——自工作曲线上查得的试样溶液中镉、钴、铬、铜、镍、铅、锌的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

C_0 ——自工作曲线上查得的随同试样空白中镉、钴、铬、铜、镍、铅、锌的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——试样溶液的总体积, mL ;

m ——试样的质量, g 。

所得结果应表示至二位小数。

6 精密度

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果,同一实验平行测定结果之相对标准偏差不大于10%。

