ICS 47.020.20
U 47

中华人民共和国国家标准

GB/T 35176.2—2017/ISO 18611-2:2014

船舶与海上技术　船舶氮氧化物还原剂 AUS40　第 2 部分:测试方法

Ships and marine technology—Marine NO*x* reduction agent AUS 40—Part 2: Test methods

(ISO 18611-2:2014,IDT)

2017-12-29 发布　　2018-07-01 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

目　　次

前言 …… Ⅲ
1　范围 …… 1
2　规范性引用文件 …… 1
3　总则 …… 1
4　取样 …… 1
5　精度和分歧处理 …… 1
5.1　通则 …… 1
5.2　可重复性,r …… 2
5.3　再现性,R …… 2
附录 A（规范性附录）　取样 …… 3
附录 B（规范性附录）　通过总氮法测定尿素含量 …… 5
附录 C（规范性附录）　折光系数和通过折光系数测定尿素含量 …… 8
附录 D（规范性附录）　碱度测定 …… 11
附录 E（规范性附录）　缩二脲含量的测定 …… 14
附录 F（规范性附录）　醛类的测定 …… 18
附录 G（规范性附录）　不溶物含量测量(重量法) …… 21
附录 H（规范性附录）　光度法测量磷酸盐含量 …… 24
附录 I（规范性附录）　电感耦合等离子发射光谱法测定金属含量(钙、铁、钾、镁、钠) …… 29
附录 J（资料性附录）　傅立叶变红外光谱仪检测 AUS 40 的一致性 …… 34
附录 K（资料性附录）　测试方法精度 …… 36
参考文献 …… 37

前　　言

GB/T 35176《船舶与海上技术　船舶氮氧化物还原剂 AUS40》分为三个部分：

——第 1 部分：质量要求；

——第 2 部分：测试方法；

——第 3 部分：处理、运输和储存。

本部分为 GB/T 35176 的第 2 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用国际标准 ISO 18611-2:2014《船舶与海上技术　船舶氮氧化物还原剂 AUS40　第 2 部分：测试方法》。

与本部分中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 1884—2000　原油和液体石油产品密度试验测定法(密度计法)(eqv ISO 3675:1998)

——GB/T 6682—2008　分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

——GB/T 6683—1997　石油产品试验方法精密度数据确定法(ISO 4259:1992,NEQ)

——GB/T 12999—1991　水质采样　样品的保存和管理技术规定(ISO 5667-3:1985,NEQ)

——SH/T 0604—2000　原油和石油产品密度测定法(U 型振动管法)(eqv ISO 12185:1996)

本部分由中国船舶工业集团公司提出。

本部分由全国船用机械标准化技术委员会(SAC/TC 137)归口。

本部分起草单位：中国船舶工业综合技术经济研究院、上海熔圣船舶海洋工程技术有限公司、哈尔滨工程大学、潍柴重机股份有限公司、沪东重机有限公司。

本部分主要起草人：孙猛、宋恩哲、肖友洪、李培新、赵伟、胡朝霞、周长江。

船舶与海上技术　船舶氮氧化物还原剂 AUS40　第2部分:测试方法

1　范围

本部分规定了GB/T 35176.1中规定的船舶氮氧化物还原剂——浓度为40%尿素水溶液(以下简称AUS 40)的质量特性测试方法。

本部分适用于船舶发动机和锅炉废气处理使用的选择性催化还原系统(SCR)。

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。

ISO 3675　原油和液体石油产品密度试验测定法(密度计法)(Crude petroleum and liquid petroleum products—Laboratory determination of density—Hydrometer method)

ISO 3696　分析实验室用水规格和试验方法(Water for analytical laboratory use—Specification and test methods)

ISO 4259　石油产品试验方法　精度数据确定法(Petroleum products—Determination and application of precision data in relation to methods of test)

ISO 5661　石油产品　碳氢液体　折光率测定(Petroleum products—Hydrocarbon liquids— Determination of refractive index)

ISO 5667-3　水质采样　样品的保存和管理技术规定(Water quality—Sampling—Part 3:preservation and handling of water samples)

ISO 12185　原油和石油产品密度测定法(U型振动管法)(Crude petroleum and liquid petroleum products—Determination of density—Oscillating U-tube method)

3　总则

应按照本部分附录B至附录J规定的测试方法测试AUS 40的质量特性,以验证其是否符合ISO 18611-1表1规定的限值要求。密度的测定应按照ISO 3675或ISO 12185规定的方法。

注:本部分中"%(m/m)"和"%(V/V)"分别代表材料的质量分数和体积分数。

4　取样

按照附录A要求进行取样。

5　精度和分歧处理

5.1　通则

按照ISO 4259要求,本部分涉及到的所有测试方法都应包含一份精度说明。发生分歧时,可按照

ISO 4259 规定的程序解决，并对基于这种测量方法精度结果进行解释。本部分规定的测试方法参照引用了 ISO 22241-2 规定的方法，为了适应 ISO 18611-1 中表 1 的规定，对 ISO 22241 给出的测试方法做出了一些局部改动。

测试方法精度按照 ISO 22241-2 要求，在 ISO 22241-2 中，除了密度的测定是按照 ISO 3675 或 ISO 12185 规定外，其他数据测量精度则是按照 ISO 4259 规定根据统计学的方法来对精度进行测定。每一附录中规定了测试方法的精度。此外，为方便本部分使用，在附录 K 中汇总了所有测试方法的相关信息。

本部分精度的统计学意义在 5.2 和 5.3 中都给出了定义，分别表示为“可重复性”和“再现性”。

5.2 可重复性，*r*

可重复性是指对同一材料在同样操作条件用同样的装置由同一人员操作得到的两个测试结果的差别，在保证常规和正确测试的基础上，20 次测量中超过偏差的情况不超过一次。

5.3 再现性，*R*

再现性是指对同一材料在不同操作条件由不同人员操作得到的两个不同测试结果的差别，在保证常规和正确测试的基础上，20 次测量中超过偏差的情况不超过一次。

附　录　A
（规范性附录）
取　　样

A.1　范围

本附录规定了 AUS 40 的取样方法，适用于 AUS 40 从生产直到进入船舶的 AUS 40 容器的整个供应链。

A.2　方法概要

在 ISO 18611-1 中已经详细规定了 AUS 40 质量特征限值，要保证样品在分析前没有受到任何污染，才能获得具有代表性的分析结果。

因此，应使用适当的容器采样，既不污染样品（特别是痕量元素方面），又能最大程度避免藻类和细菌的生长。

注：本附录中给出的取样方法主要基于 ISO 5667-2 和 ISO 5667-3 中给出的方法。

A.3　可能的污染

取样过程中，样品可能受到外部污染。在实际操作中，污染可能主要来自以下几个方面：

——采样瓶生产过程的添加剂残留；

——采样瓶空置保存期间沉积在瓶内的杂质；

——采样过程中，周围空气中的灰尘或其他杂质；

——用于清洗采样仪器和瓶子的洗涤剂残留；

——燃油。

A.4　仪器与设备

A.4.1　取样瓶

使用 1 000 mL 的广口瓶。瓶子的材料可以是高密度聚乙烯（HDPE）、高密度聚丙烯（HDPP）、聚氟乙烯（PVF）和可溶性聚四氟乙烯（PFA）。若发生分歧，应使用可溶性聚四氟乙烯（PFA）材料的瓶子。

第一次用于 AUS 40 采样前，瓶子应清洗干净，然后用去离子水和 AUS 40 冲洗。

A.4.2　标签

每个采样瓶上应贴有大小约 10 cm×5 cm 的标签。标签和标签上的字应耐水和 AUS 40。

A.5　取样

打开广口瓶的瓶盖，将瓶盖开口向下放置在清洁表面上。冲洗采样管后，从容器中取 AUS 40 样品装满采样瓶。第一次采的样品倒掉不用，立即再次取样，并盖严瓶盖。在采样瓶上贴上标签。采样过程

中，应尽可能避免灰尘或液体污染物进入采样瓶。

尽量在最短的时间内把采样瓶中的样品送到实验室分析。在运输和储存过程中，应尽可能使样品处于低温环境，宜在 1 ℃～20 ℃之间，并避光防止藻类生长。样品长时间储存时，温度应保持在 1 ℃～15 ℃之间，并避光。

宜在三周内进行分析，以避免样品中氨含量的变化。

A.6 取样量

最小采样量取决于所要进行分析的项目。尽可能保证足够的采样量(建议取 1 L)。如果是进行 AUS 40 的全项指标检测至少需要 2 L 的采样量。若存在争议，按照 ISO 4259 标准要求采足够的量。

A.7 标记和供应信息链

对样品都要进行标记，并以供应信息链的形式，对样品溶液运送到实验室进行分析的过程进行追踪。

A.7.1 标签

样品标签应包含以下信息：

——样品识别号；

——样品名称；

——取样地点/船舶名称[1)]；

——取样容器/位置[1)]；

——取样的日期和时间[1)]。

A.7.2 供应链信息

供应链应包含下列信息：

——样品识别号；

——样品名称；

——取样地点/船舶名称[1)]；

——取样容器/位置[1)]；

——取样的日期和时间[1)]；

——取样人的名字和签字；

——样品离开站点的日期。

1) 存在分歧时亦需执行。

附　录　B
（规范性附录）
通过总氮法测定尿素含量

B.1　范围

本附录规定了通过总氮法测定 AUS 40 中尿素含量的流程。

本方法适用于检测尿素含量在 38%～42%(质量分数)之间的尿素水溶液。

B.2　原理

样品在氧气流中高温燃烧,样品中的氮全部转化为氮氧化物。所生成的干扰成分被适当的吸收剂去除,氮氧化物被定量还原成分子氮后被热导检测器检测。尿素含量通过从总氮中扣除缩二脲中的氮计算得出。

B.3　仪器设备

B.3.1　自动定氮仪

自动定氮仪基于燃烧法。

B.3.2　分析天平

分析天平测量精度应不低于 0.1%。

B.3.3　辅助工具

采样时的辅助工具包括:

——顶端不锋利的镊子;

——平头微量刮勺;

——移液管。

推荐使用移液管称重,使用时不需要进行刻度标定,移液管可使用混合容量移液管或容量调节范围为 10 μL～1 000 μL 的移液管等,亦可使用单一量程的巴斯德移液管。

注:通常用抗化学玻璃材质。

B.4　化学试剂

B.4.1　去离子水

根据 ISO 3696 标准中的 2 级要求,去离子水的传导性应低于 0.1 mS/m。

B.4.2　助燃剂及其他耗材

根据所使用的定氮仪选用助燃剂及其他耗材,下列示例仅供参考,可根据系统需要使用其他容器或物质:

——锡囊或类似的样品容器；
——不含氮的助燃剂，例如蔗糖、纤维素；
——不含氮的液体吸收剂，例如氧化镁。

B.4.3 氮标准物质

优先选用认证的标准物质，如乙二胺四乙酸(EDTA)和烟酸酰胺，可使用纯度较高的低缩二脲含量的尿素(如纯净的尿素晶体或分析纯尿素)，也可使用仪器生产商建议或提供的其他类似标准物质。

注：液体标准物质不适宜用于刻度标定。

B.4.4 氧气

纯度不低于 99.995%。

B.4.5 其他超纯气体

定氮仪的操作需要氦气，纯度不低于 99.996%。

B.4.6 其他试剂和辅助设备

根据所使用定氮仪的要求选用。

B.5 分析步骤

B.5.1 一般要求

样品应完全溶解，不应有尿素晶体，如有必要，可将样品加热，最高加热到 40 ℃。

注：市场上包含不同类型的仪器，虽然本标准的重点不是操作模式的多样性，但应保证按照各种仪器的操作手册进行相关操作。

B.5.2 标准曲线绘制

根据分析仪类型和操作手册(例如，更换燃烧管、试剂或其他等)在进行 B.5.4 中规定的测量过程中建立标准曲线。针对仪器设备类型，使用适宜的仪器多次测量标准物质，获得一条标准曲线。

B.5.3 检验仪器的工作状态和标准曲线

用适当的标准物质检验仪器工作状态及标准曲线，推荐使用经过认证的尿素标准溶液。检验频次视所用定氮仪的要求而定。

B.5.4 测定

称取一定质量的样品放在符合定氮仪要求的适当容器(例如锡囊)中。样品的取样量应保证含氮量在标准曲线的中间范围。

用大约三倍量的助燃剂(例如不含氮的纤维素)和液体吸收剂(例如氧化镁)。

当使用液体送样系统时，样品体积不得小于 100 μL。样品质量根据 ISO 12185 得到的密度计算得到。

向定氮仪(或电脑)中输入所需数据(例如质量、样品种类)。将已称量的样品放入分析仪中，开始燃烧。

每个样品至少做三次测定。

B.6 结果

B.6.1 计算

应首先计算标准曲线的漂移，通过测量空白的读数来矫正分析的结果，使用此值校正分析结果。

使用仪器自带的程序对标准曲线进行校正。

计算样品的平均值。如果某一试验结果偏差过大(相对标准偏差 RSD>1.0%)，则要重新对样品进行检测。然后，用所有测试结果计算样品的平均值。

至少用三次氮含量试验结果计算平均值，样品的尿素含量按式(B.1)计算：

$$w_U = 2.143\ 8 \cdot (w_N - F_1 \cdot w_{Bi} - F_2 \cdot w_{NH_3}) \qquad \cdots\cdots (B.1)$$

式中：

w_U ——尿素含量(质量分数)，%；

w_N ——氮含量平均值(质量分数)，保留两位小数，%；

w_{Bi} ——缩二脲含量平均值，%，根据附录 E 测定；

w_{NH_3} ——氨含量平均值，%，根据附录 D 测定；

F_1 ——缩二脲转化为氮的因子，取 0.407 6；

F_2 ——氨转化为氮的因子，取 0.822 5。

B.6.2 结果表示

以三次独立测定结果的算术平均值作为测定结果，计算结果保留到 0.1%。

B.7 精度

见 5.2、5.3 和表 B.1。

表 B.1 精度

尿素含量 w_U/%(m/m)	可重复性 r/%(m/m)	再现性 R/%(m/m)
38～42	0.4	1.0

B.8 试验报告

试验报告至少应包括如下内容：

a) 被试样品的种类和特性参数；

b) 对本部分的引用；

c) 抽样方法；

d) 试验结果(见 B.6)；

e) 采用特定操作产生的偏差(适用时)；

f) 试验日期。

附　录　C
（规范性附录）
折光系数和通过折光系数测定尿素含量

C.1　概述

本附录规定了通过测量 AUS 40 折光率测量尿素含量的方法，本测试方法适用于折光率范围1.33～1.41、温度范围 20 ℃～30 ℃的尿素水溶液。

本方法适合检测尿素含量在 38%～42%(质量分数)的尿素水溶液。

C.2　方法概要

本方法主要是基于某一固定浓度的尿素溶液在某一固定温度下的折光率固定的原理，尿素含量可通过标准曲线确定。

注：本附录规定的折光率测试方法基于 ISO 5661。

C.3　仪器与设备

C.3.1　折光计

测量范围为 1.330 00～1.410 00，精度为 0.000 01。

C.3.2　分析天平

精度不低于 0.1 mg。

C.3.3　恒温器

温度控制精度为 0.02 ℃。

C.3.4　干燥器

C.3.5　150 mL 高型烧杯

C.3.6　试验专用玻璃

C.4　试剂和材料

C.4.1　去离子水

去离子水应达到 ISO 3696 标准中的 3 级要求，传导性要低于 0.5 mS/m。

C.4.2　尿素晶体

尿素含量低于 0.1%(质量分数)。

绘制标准曲线时，在尿素称重前应先在 105 ℃的温度下干燥 2 h。

C.4.3 尿素测试溶液,40%(质量分数)

测试溶液的尿素和水应经过精确测重。设定值以及允许偏差应通过10次测量获得。

该溶液应与空气隔绝并存放在冰箱中,最多可使用12周。

C.5 分析步骤

C.5.1 一般要求

样品应完全溶解,不应有尿素晶体。如有必要,可将样品加热,但不应超过40 ℃。

市场上包含不同类型的仪器,虽然本标准的重点不是操作模式的多样性,但应保证按照各种仪器的操作手册进行相关操作。

C.5.2 绘制准曲线并测定评估系数

称取一定重量的尿素放入烧杯中,然后加入对应量的去离子水,配备如下5种质量分数的尿素溶液浓度:38.0%(m/m)、39.0%(m/m)、40.0%(m/m)、41.0%(m/m)、43.0%(m/m)。

溶液的折光率应20 ℃±0.02 ℃的温度下测定。

标准曲线上折光率与溶液浓度应是近似线性关系。通过计算溶液浓度与折光率之间的斜率可得评估系数。

按式(C.1)计算:

$$F=\frac{\sum_{i=1}^{5} w_{\mathrm{U},i}}{\sum_{i=1}^{5}(n_{\mathrm{U},i}-n_{\mathrm{W}})} \qquad \cdots\cdots(\mathrm{C.1})$$

式中:

F ——评估系数,%;

$w_{\mathrm{U},i}$——第 i 个参考溶液的尿素含量,%;

$n_{\mathrm{U},i}$ ——第 i 个参考溶液的折光率;

n_{W} ——水的折光率,值为1.332 96(使用五位精度折光计测量)。

C.5.3 检查仪器的工作状态和标准曲线

每周都需要用水或其他标准溶液来检查折光计的工作状态。如果测量结果与设定值偏差超过0.000 02,应按照制造商提供的产品说明书对折光计进行校验。经校验后若仍不能满足要求,则折光计不能继续使用,此时需要联系制造商对折光计进行维修。

调节室温到要求的温度,读取折光计温度计外侧显示的温度值。保证持续水流,保持温度设定值,偏差范围不超过±0.02 ℃。

除此之外,每周还要使用浓度为32.5%(质量分数)的尿素溶液对标准曲线进行验证。验证过程中,测定折光系数,结合C.6中的系数计算溶液浓度。如果溶液浓度与设定值的偏差大于0.1%(质量分数),则需要更换新的测试溶液。如果更换溶液后仍然存在偏差,则需重新绘制标准曲线。

C.5.4 样品前处理和测量

原始样品溶液应在20 ℃±0.02 ℃温度进行测量,可不经前处理。

通过不同部位测量尿素含量两次,测量值偏差若超过0.000 05,则需要重新进行测量。

C.6 结果

C.6.1 结果计算

按式(C.2)对尿素含量进行计算：

$$w_U = (n_P - n_W) \times F - w_{Bi} - w_{NH_3} \quad \cdots\cdots (C.2)$$

式中：

w_U ——尿素含量(质量分数)，%；

n_P ——样品溶液折光系数(保留 5 位小数)；

n_W ——水的折光系数(保留 5 位小数)；

F ——评估因子，%；

w_{Bi} ——溶液中缩二脲含量(质量分数)，%；
(按照附录 E 测定，缩二脲与尿素具有相同的折光率)

w_{NH_3} ——样品溶液中的氨含量，按附录 D 测定。如果溶液中的氨含量低于 0.5%，则可设定溶液的折光率和水的折光率相同。

C.6.2 结果表示

以两次独立测定结果的算术平均值作为测定结果。折光系数的测量结果保留 4 位小数，尿素含量的结果保留到小数点后一位，以%表示。

C.7 精度

见 5.2、5.3 和表 C.1。

表 C.1 精度

质量参数	可重复性/r	再现性/R
折光系数 n_P 1.33～1.41	0.000 1	0.001 0
尿素含量 w_U 38%～42%(m/m)	0.1%(m/m)	1.0%(m/m)

C.8 试验报告

试验报告应至少应包括以下内容：

a) 被试样品的种类和特性参数；

b) 对本部分的引用；

c) 抽样方法；

d) 试验结果(见 C.6)；

e) 采用特定操作产生的偏差(适用时)；

f) 试验日期。

附 录 D
（规范性附录）
碱 度 测 定

D.1 概述

本附录规定了 AUS40 碱度（以 NH_3 计）的测量方法，测量范围为 0.1%～0.5%。

D.2 原理

通过向样品中滴入标准盐酸溶液至终点（pH 为 4.5），进而计算样品中的碱度（以 NH_3 计）。

D.3 仪器与设备

D.3.1 分析天平

精度不低于 0.1 mg。

D.3.2 自动滴管

D.3.3 pH 计

测定灵敏度为 0.01 pH，配有玻璃 pH 电极。

D.3.4 电磁搅拌器

D.3.5 150 mL 高型烧杯

D.3.6 100 mL 量筒

D.4 化学用品

D.4.1 概述

分析过程中，应使用经过认证的分析试剂和蒸馏水或去离子水，水的电传导性应低于 0.5 mS/m，符合 ISO 3696 中三级水的要求。

D.4.2 盐酸

盐酸标准溶液浓度为 0.01 mol/L。

D.4.3 缓冲溶液

碱度测定时可使用下列标准缓冲溶液：

——标准缓冲溶液，pH＝4.008；

——标准缓冲溶液，pH＝9.184；

——标准缓冲溶液，pH＝8.00。

注：以上 pH 值标准缓冲溶液市场上可购买得到。

D.5 分析步骤

D.5.1 干扰

为避免氨的生成，AUS 40 样品溶液在储存和运输的过程中温度应不高于 25 ℃。

为避免氨的蒸发，储存容器应保持密封，并尽快进行相应的分析实验。

D.5.2 pH 计标定

用 pH 为 4.008 和 pH 为 9.180 的标准缓冲溶液检查电位计的功能，确保正常。pH 为 8.00 的标准缓冲溶液用于电位计的日常检验。

D.5.3 初步测量

取 1 g 样品，精确至 0.05 g，把样品放入到 150 mL 烧杯中，并加入 100 mL 蒸馏水或去离子水。用 0.01 mol/L 的盐酸标准溶液滴定该溶液至 pH 为 4.5。

计算氨的含量，根据样品中氨的含量，按照下列取值范围确定样品的取样数量：

——初次测试的氨含量(质量分数)/%：0.02　0.05　0.1　0.2～0.5

——取样量/g：　10　5　2　1

——见 D.6.1 示例。

D.5.4 测定

依据初次测量的结果称取 m_S 质量的均质样品，偏差范围不超过±0.05 g，放入盛有 100 mL 水的 150 mL 烧杯中。用 0.01 mol/L 的盐酸标准滴定溶液边搅拌边以正常速度滴定至 pH 为 7.5，再缓慢地滴定至 pH 为 4.5。

测量两次。

D.6 结果

D.6.1 计算

碱度(以 NH_3 计)的质量分数，按式(D.1)计算：

$$w_{NH_3} = (V \times 0.017)/m_S \qquad \text{(D.1)}$$

式中：

w_{NH_3} ——碱度(以 NH_3 计)(质量分数)，%；

V ——滴定中消耗的盐酸标准溶液体积，单位为毫升(mL)；

m_S ——样品质量，单位为克(g)。

D.6.2 结果表示

以两次试验结果的算术平均值作为试验最终结果，数据精确到 0.01%(质量分数)。

D.7 精度

见 5.2，5.3 和表 D.1。

表 D.1 精度

碱含量 w_{NH_3} /%(m/m)	可重复性 r /%(m/m)	再现性 R /%(m/m)
0.1～0.5	0.01	0.2×x
注：x 是平均值。		

D.8 试验报告

试验报告应至少应包括以下内容：

a) 被试样品的种类和特性参数；

b) 对本部分的引用；

c) 抽样方法；

d) 试验结果(见 D.6)；

e) 采用特定操作产生的偏差(适用时)；

f) 试验日期。

附　录　E
（规范性附录）
缩二脲含量的测定

E.1　范围

本附录规定了用分光光度法测定 AUS 40 中缩二脲的含量，适用范围是缩二脲的含量为 0.1%～0.8%（质量分数）。缩二脲含量为 1.5%（质量分数）也可使用此方法，但不能确定测量的精度。

E.2　原理

在酒石酸钾钠的碱性溶液中，缩二脲与二价铜反应生成一种紫红色化合物，该化合物在波长 550 nm 处有最大吸收峰。用分光光度计在波长 550 nm 处测定该紫红色化合物的吸光度。用缩二脲标准溶液绘制标准曲线，再由样品的吸光度在标准曲线上计算缩二脲的浓度。

E.3　仪器与设备

E.3.1　分析天平

精度为 0.001 g。

E.3.2　真空抽滤装置

滤膜孔径 0.45 μm。

E.3.3　分光光度计

可用于波长 550 nm 的测定，50 mm 的吸收池。

E.3.4　容量瓶

经检定的 1 000 mL、250 mL、100 mL、50 mL 容量瓶。

E.3.5　移液管

E.3.6　旋转蒸发器

E.3.7　恒温水浴

可恒温在 30 ℃±1 ℃。

E.4　化学用品

E.4.1　化学用品分析等级

应用于所有测试。水应是去离子水，使用前煮沸以除去二氧化碳。

E.4.2 饱和的碳酸钾溶液

E.4.3 硫酸铜溶液

将 15 g 的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶解到无二氧化碳的水中，转移至 1 000 mL 容量瓶中并用水定容。

E.4.4 碱性酒石酸钾钠溶液

将 40 g NaOH 溶解到 500 mL 水中。冷却后，加入 50 g 酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)，搅拌溶解，转移到 1 000 mL 容量瓶中，加水至刻度。静置一天后使用。

E.4.5 缩二脲标准溶液，0.8 mg/mL

缩二脲使用前应在 105 ℃的烘箱中干燥 3 h。将 800 mg 缩二脲溶解于无二氧化碳的水中，并定容至 1 000 mL。

缩二脲可通过以下方式提纯：

——将 50 g 缩二脲加入到浓度为 25%的 500 mL 氨溶液中，搅拌 15 min；

——过滤，用无氨的水冲洗后烘干；

——溶于乙醇(10 g/L)中，过滤，低温加热至初始体积的 1/4 使其浓缩；

——冷却到 5 ℃后过滤；

——在 80 ℃的真空干燥器中烘干；

——按照 E.5.5 用光度计检查其纯度。

在乙醇中重结晶应重复进行，直到不能再提纯为止。

E.5 分析步骤

E.5.1 可能的干扰因素

分光光度法要求待测溶液应透明，因此先将试样通过 0.45 μm 的过滤装置以获得透明溶液。

氨与二价铜形成吸收 550 nm 的光能的有颜色化合物。该方法只在氨含量不超过 500 mg/kg 的条件下使用。

为去除超过 500 mg/kg 的氨，将 50 g 试样置于旋转蒸发器上的 1 L 烧瓶中，加入 15 mL 饱和碳酸钾溶液，在转速为 60 r/min，温度为 40 ℃，2 kPa～3 kPa 的真空压力下蒸发 1 h 至最终体积约为 20 mL。再将其转移至 250 mL 容量瓶中定容。

E.5.2 标准曲线绘制

分别移取 2 mL、5 mL、10 mL、15 mL、20 mL 和 25 mL 缩二脲标准溶液至 6 个 50 mL 容量瓶中，分别加水至混合物总体积约 25 mL。在每次加水后，边搅拌边加入 10 mL 碱性酒石酸钾钠溶液和 10 mL 硫酸铜溶液，将容量瓶放入 30 ℃±1 ℃恒温水浴中，放置 15 min。

按照同样的步骤和试剂量平行进行空白试验(见 E.5.5)。

取出容量瓶冷却至室温后，加水稀释至刻度，摇匀。用厚度为 50 mm 的吸收池，以水为参比溶液，在波长 550 nm 下进行吸光度测定。

用空白溶液的吸光度进行校正。以标准溶液的缩二脲含量为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线在浓度范围内应有完全线性关系。

E.5.3 校准因子的计算

按式(E.1)计算校正因子：

$$F=\frac{\sum_{i=1}^{6} m_{\mathrm{Bi},i}}{\sum_{i=1}^{6}(E_{1,i}-E_2)}=\frac{61.6}{\sum_{i=1}^{6}(E_{1,i}-E_2)} \quad \cdots\cdots(\mathrm{E.1})$$

式中：

F ——校正因子，单位为毫克(mg)；

$m_{\mathrm{Bi},i}$ ——第 i 个试样缩二脲质量，单位为毫克(mg)；

$E_{1,i}$ ——第 i 个试样的吸光度；

E_2 ——空白试验吸光度。

标准曲线和校正因子应每年重复测定一次，并存档。

E.5.4 光系数的计算

光系数应每星期测定一次。

取 10 mL 缩二脲标准溶液(含 8 mg 缩二脲)，按 E.5.5 规定的分析步骤进行检测，然后按式(E.2)计算光系数。

$$F_D=\frac{8}{(E_1-E_2)} \quad \cdots\cdots(\mathrm{E.2})$$

式中：

F_D ——光系数，单位为毫克(mg)；

E_1 ——标准溶液吸光度(两次试验的平均值)；

E_2 ——空白试验吸光度。

光系数偏差应在校正因子的±5%以内。在测定样品的时候，将用到光系数。

E.5.5 测量

称取 100 g 样品，准确至 0.01 g，在 250 mL 容量瓶中加水稀释至刻度线，并混合均匀。

取 10 mL 样品加到 50 mL 的容量瓶中，加水至大约 25 mL。加入 10 mL 酒石酸钾钠溶液和10 mL 硫酸铜溶液，每次加入后都搅拌。将容量瓶浸入 30 ℃±1 ℃的恒温水浴中，放置约 15 min。

按照同样的步骤和试剂量平行进行空白试验。

冷却至室温后，用水定容至刻度，并混合均匀。用厚度为 50 mm 的吸收池，以水为参比溶液，在波长 550 nm 下进行吸光度测定。

为确定无特殊吸光，将 10 mL 样品溶液放入 50 mL 的容量瓶中，用水定容至刻度，用同样的程序测定吸光度。

需重复进行测定实验。

E.6 结果

E.6.1 计算

缩二脲含量，以质量分数计，按式(E.3)计算：

$$w_{\mathrm{A}}=\frac{(E_{\mathrm{S}}-E_{\mathrm{B}})\times F_D\times 250}{m_{\mathrm{S}}\times 10\times 1\,000} \quad \cdots\cdots(\mathrm{E.3})$$

式中：

w_{A} ——缩二脲含量(质量分数)，%；

E_{S} ——样品吸光度；

E_B ——空白试验吸光度(试剂空白+样品空白);

m_S ——试验溶液样品质量,单位为克(g);

F_D ——校正因子,单位为微克(μg)。

E.6.2 结果表示

数据保留到0.01%(质量分数)。

E.7 精度

见5.2、5.3和表E.1。

表 E.1 精度

双缩脲含量 w_{Bi}/%(m/m)	可重复性 r/%(m/m)	再现性 R/%(m/m)
0.1~0.8	0.01	0.04

E.8 试验报告

试验报告应至少应包括以下内容:

a) 被试样品的种类和特性参数;

b) 对本部分的引用;

c) 抽样方法;

d) 试验结果(见E.6);

e) 采用特定操作产生的偏差(适用时);

f) 试验日期。

附　录　F
（规范性附录）
醛类的测定

F.1　范围

本附录规定了测量 AUS 40 中游离醛和结合醛(以 HCOH 计)含量的方法,测量范围为 5 mg/kg～100 mg/kg。

F.2　原理

甲醛在浓硫酸溶液中与变色酸生成紫色化合物,该化合物在 565 nm 处有最大吸收峰,用分光光度计检测样品在 565 nm 处的吸光度,然后根据标准曲线计算样品中醛的含量。

注:附录中给出的方法基于 ISO 22241-2 的规定。

F.3　仪器与设备

F.3.1　分析天平

精度为 0.000 1 g。

F.3.2　分光光度计

测量 565 nm 吸收峰时和 10 mm 吸收池一并使用。

F.3.3　容量瓶

F.3.4　移液管

F.4　化学用品

F.4.1　化学品分析等级

所有测试中都将用到。

F.4.2　硫酸

质量分数 96%。

F.4.3　变色酸(4,5-二羟基萘-2,7 二磺酸钠盐或 4,5-二羟基萘-2,7 二磺酸钠盐二水合物)溶液,浓度为 3%(质量分数)

为配制该溶液,将 41 mL 硫酸缓慢加入到 410 mL 水中,并不断搅拌。冷却到室温后,加入 15 g 变色酸后摇匀。

注:该溶液盛放在棕色玻璃瓶中,至少能使用三个月。

F.4.4　甲醛标准溶液

向 500 mL 容量瓶中加入 6.5 g～7 g 浓度为 37%的甲醛溶液,加水稀释至刻度线,混合均匀;

可使用 ISO 9020 的方法测定溶液中甲醛的含量；

稀释溶液比例 1∶1 000。在容量瓶上标注甲醛含量的精确值(即上一步测定的甲醛含量除以 1 000 所得的值)。

F.5 分析步骤

F.5.1 基准线的准备

分别移取 0.2 mL、0.5 mL、1 mL、2 mL、5 mL 和 10 mL 甲醛标准溶液至 6 个 50 mL 容量瓶中，加水至混合溶液总体积约 10 mL，一边摇动，一边加入 1 mL 变色酸溶液，缓慢加入 20 mL 硫酸，整个过程约 5 min。在加入硫酸的过程中，温度会超过 100 ℃，有利于反应完全。在室温下放置 15 min，不要采取任何降温措施。

按照同样的步骤和试剂量同时进行空白试验(见 F.5.4)。

溶液冷却至室温后，加水稀释至刻度，摇匀。用厚度为 10 mm 的吸收池，以水为参比溶液，在波长 565 nm 下进行吸光度测定。

用空白试验的吸光度进行校正，建立标准曲线。标准曲线在浓度范围内应有完全线性关系。

F.5.2 校正因子的计算

按式(F.1)计算校正因子：

$$F=\frac{\sum_{i=1}^{6} m_{\mathrm{HCHO},i}}{\sum_{i=1}^{6}(E_{1,i}-E_2)} \qquad \cdots\cdots(\mathrm{F.1})$$

式中：

F ——校正因子，单位为微克(μg)；

$m_{\mathrm{HCHO},i}$ ——第 i 个样品的甲醛质量，单位为微克(μg)；

$E_{1,i}$ ——第 i 个样品的吸光度；

E_2 ——空白试验吸光度。

标准曲线和校正因子应每年进行绘制和计算，并存档管理。

F.5.3 标准曲线的检查

标准曲线应每 3 个月按以下方法进行检查。

准备 3 个 50 mL 的容量瓶，取 2 mL 甲醛标准溶液注入其中，加水使混合溶液体积约为 10 mL。按 F.5.4 的步骤和 F.6 规定的方法计算醛含量。

比较测量值和标准溶液的浓度，如果偏差不大于 2%，该曲线能继续使用。如果偏差大于 2%，则要再次进行检查，若还大于 2%，则应重新建立曲线。

F.5.4 样品测量

称取 0.5 g～1.0 g 样品，精确到 0.001 g，置于 50 mL 容量瓶中，加水稀释至混合溶液总体积约 10 mL，一边搅拌，一边加入 1 mL 变色酸溶液，缓慢加入 20 mL 硫酸，整个过程约 5 min。在加入硫酸的过程中，温度会超过 100 ℃，有利于反应完全。在室温下放置 15 min，不要采取任何降温措施。

同时进行空白试验的平行测定，试验步骤及所有试剂不变。

溶液冷却至室温后，加水稀释至刻度线，混匀。用厚度为 10 mm 的吸收池，以水为参比溶液，在波

长 565 nm 下进行吸光度测定。

F.6 结果

F.6.1 计算

按式(F.2)计算醛类含量：

$$w_A = \frac{(E_S - E_B) \times F}{m_S} \quad \cdots\cdots (F.2)$$

式中：

w_A ——醛类含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

E_S ——样品的吸光度；

E_B ——空白试验的吸光度(试剂空白和试样空白)；

m_S ——试验溶液样品质量，单位为克(g)；

F ——校正因子，单位为微克(μg)。

F.6.2 结果表示

试验结果精确到 1 mg/kg。

F.7 精度

见 5.2、5.3 和表 F.1。

表 F.1 精度

醛含量 w_A/(mg/kg)	可重复性 r/(mg/kg)	再现性 R/(mg/kg)
5 至 100	0.14	$0.5 \times x$
注：x 是平均值。		

F.8 试验报告

试验报告应至少应包括以下内容：

a) 被试样品的种类和特性参数；

b) 对本部分的引用；

c) 抽样方法；

d) 试验结果(见 F.6)；

e) 采用特定操作产生的偏差(适用时)；

f) 试验日期。

附　录　G
（规范性附录）
不溶物含量测量（重量法）

G.1　范围

本附录规定了使用重量法检测 AUS 40 中不溶物含量的方法，适用于不溶物含量大于 1 mg/kg 的 AUS 40 的测量。

G.2　原理

样品通过滤膜过滤，不溶物的质量通过重量法计算。

G.3　仪器与设备

G.3.1　真空过滤装置

适用 47 mm 或 50 mm 直径的滤膜。

G.3.2　滤膜

孔径 0.8 μm，混合纤维素酯膜。

G.3.3　带盖培养皿

适合放置滤膜（例如 80 mm×15 mm）。

G.3.4　平头镊子

G.3.5　分析天平

精度不低于 0.01 mg。

G.3.6　天平

精度不低于 0.01 g。

G.3.7　玻璃烧杯

公称容积为 400 mL（常为高型容积分离）。

G.3.8　烘箱

能恒温在 105 ℃±2 ℃范围内。

G.3.9　带有干燥剂的干燥器

注：硫酸和氯化钙不适合作为本实验的干燥剂。

G.3.10 实验室常用玻璃仪器

G.4 去离子水

根据 ISO 3693 标准中的 2 级要求，去离子水的传导性要低于 0.1 mS/m。

G.5 分析步骤

样品中不应有尿素晶体存在，若有必要，可在试验前加热，但不超过 40 ℃，以便尿素晶体全部溶解。

滤膜应在试验前用水清洗，用大约 100 mL 水在真空过滤装置中清洗滤膜，使水均匀地流过滤膜，滤膜在烘箱中干燥，直到质量保持恒定，并保存在培养皿中（一个滤膜使用一个培养皿），然后把培养皿放在干燥器中。滤膜应在试验前称量，精确到 0.01 mg。

滤膜应一直在培养皿中称量。

样品在使用前应充分摇动使其保持均匀，然后取 100 mL～150 mL 样品放入到干燥的称量过的容积为 400 mL 的玻璃烧杯中，称量精确到 0.01 g，加入 200 mL 水。样品不应采用移液管进行称重。

过滤装置应适合滤膜的安装，在开启真空前使用少许水（1 mL～2 mL）把滤膜弄湿。将准备好的样品倒入过滤装置中，调整好真空泵的压力，使样品能快速通过滤膜。

玻璃烧杯应用水清洗 5 次，每次用水量在 30 mL～50 mL，清洗下来的水应通过滤膜。另外，真空过滤装置中的样品皿也要清洗。在第一次清洗前，应保证样品完全通过了滤膜（允许滤膜暂时干燥）。

拆除真空过滤装置，滤膜在 105 ℃的烘箱中干燥，拿出后放置在干燥器中冷却到室温，然后称量，精确至 0.01 mg，直至滤膜质量恒定。

应确保尿素中的所有残渣都转移到滤膜上，如果发现滤膜黏着在过滤装置的玻璃板上，这说明滤膜的清洗还不够，这些滤膜应抛弃并重新开始试验。

G.6 结果

G.6.1 计算

按式（G.1）计算 AUS 40 中不溶物的含量：

$$w_{ins} = \frac{(m_{FR} - m_{FL})}{m_S} \times 1\,000 \qquad \cdots\cdots (G.1)$$

式中：

w_{ins}——不溶物含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

m_{FL}——干燥空滤膜质量，单位为毫克（mg）；

m_{FR}——干燥的滤膜与样品不溶物的总质量，单位为毫克（mg）；

m_S——样品质量，单位为克（g）。

G.6.2 结果表示

取试验测量的平均值作为有效的试验结果。如果某次试验测量的值与平均值相差 25%以上，则需要再次进行试验。试验结果应按下面要求表示：

平均值<10 mg/kg，试验结果精确到 0.1 mg/kg；

平均值≥10 mg/kg，试验结果精确到 1 mg/kg。

G.7 精度

见 5.2、5.3 和表 G.1。

表 G.1 精度

不溶物含量 w_{ins}/(mg/kg)	可重复性 r/(mg/kg)	再现性 R/(mg/kg)
>1	$0.23\times x$	$0.38\times x$
注：x 是平均值。		

G.8 试验报告

试验报告应至少应包括以下内容：

a) 被试样品的种类和特性参数；

b) 对本部分的引用；

c) 抽样方法；

d) 试验结果(见 G.6)；

e) 采用特定操作产生的偏差(适用时)；

f) 试验日期。

附　录　H
（规范性附录）
光度法测量磷酸盐含量

H.1　范围

本附录规定了使用分光光度计检测 AUS 40 中磷酸盐浓度的方法，检测范围为 0.05 mg/kg～10 mg/kg，也可通过改变样品量扩大检测范围。

H.2　原理

样品与碳酸钙一起蒸发灼烧，使磷酸盐富集。

处理后，使用盐酸使磷酸盐转化为正磷酸盐。

在酸性环境下，正磷酸盐离子与钼酸盐和锑离子反应形成锑磷钼化和物。

这一化合物与抗坏血酸反应生成亮蓝色的络合物钼蓝，检测这种颜色的强度来计算正磷酸盐离子的浓度。

H.3　仪器与设备

H.3.1　分析天平

精度不低于 0.01 g。

H.3.2　坩埚

石英或白金坩埚。

H.3.3　加热盘板或沙浴

H.3.4　马弗炉

能在 700 ℃控温。

H.3.5　分光光度计

使用 1 cm 比色皿能测量波长 800 nm 处的吸光度。

H.3.6　吸收池

1 cm 光学玻璃吸收池。

H.3.7　各级容量瓶

H.3.8　球状移液管

H.4　化学用品

H.4.1 去离子水

根据 ISO 3696 标准中的 2 级要求，去离子水的传导性应低于 0.1 mS/m。

H.4.2 二氧化钙

分析纯。

H.4.3 盐酸溶液

浓度为 25%。

H.4.4 硫酸

浓度为 96%。

H.4.5 抗坏血酸

分析纯。

H.4.6 四水合七钼酸铵

分析纯。

H.4.7 半水合酒石酸氧锑钾

分析纯。

H.4.8 抗坏血酸溶液

浓度为 100 g/L，使 10 g 分析纯抗坏血酸（见 H.4.5）溶于 100 mL 水中（见 H.4.1）。

注：该溶液在冰箱中冷藏储存可使用两周，若变色则不能使用。

H.4.9 钼酸盐溶液

将 13 g 四水合七钼酸铵溶于 250 mL 水中，加入 150 mL 硫酸，冷却，摇匀。

然后，将 0.35 g 半水合酒石酸氧锑钾溶于 100 mL 水中，与硫酸钼酸盐溶液混合均匀。

注：所有溶液倒入棕色瓶中可使用两个月。

H.4.10 磷酸二氢钾盐[KH_2PO_4]

分析纯，于 105 ℃干燥。

H.4.11 磷酸盐标准溶液

浓度为 200 mg/L，称取 286.6 mg 磷酸二氢钾，放置于 1 L 容量瓶中，用水溶解。加入 2 mL 硫酸，用水定容并摇匀。

注：溶液在密封的玻璃瓶中可使用三个月。

H.4.12 磷酸盐标准溶液

浓度为 2 mg/L，将 H.4.11 中的磷酸盐标准溶液稀释 100 倍。

H.5 分析步骤

H.5.1 标准曲线绘制

分别移取 1 mL、2 mL、5 mL 和 10 mL 磷酸盐标准溶液(见 H.4.12,对应磷酸盐含量为 2 μg、4 μg、10 μg 和 20 μg)于 50 mL 容量瓶中,加水稀释至 40 mL。按 H.5.7 步骤规定,每种浓度需测定 10 次。

H.5.2 计算校正因子

按式(H.1)计算校正因子:

$$C=\frac{\sum_{i=1}^{4} m_{磷酸盐,i}}{\sum_{i=1}^{4}(E_{1,i}-E_2)} \qquad \cdots\cdots(H.1)$$

式中:

C ——校正因子,单位为微克(μg);

$m_{磷酸盐,i}$ ——第 i 个样品的磷酸盐质量,单位为微克(μg);

$E_{1,i}$ ——第 i 个样品吸光度;

E_2 ——空白试验吸光度。

H.5.3 方法检查

H.5.3.1 目的

检查方法能否得到正确的结果。

H.5.3.2 原理

把磷酸盐标准溶液(见 H.4.12)按照一般的样品处理,验证磷酸盐标准溶液的浓度。

H.5.3.3 试验步骤

用移液管吸取 5 mL 磷酸盐标准溶液(见 H.4.12),放入到 50 mL 的容量瓶中,按照 H.5.7 步骤进行分析,按照 H.6 的方法计算磷酸盐浓度,至少重复检测三次。

如果检测值与给定值相差不超过给定值的±2%,则认为该方法是有效的。

H.5.3.4 检查频次

应至少每三个月对方法进行一次检查。

H.5.4 标准曲线的检查

H.5.4.1 目的

在固定的检测范围内,检查标准曲线的斜率是否正确。

H.5.4.2 原理

把磷酸盐标准溶液(见 H.4.12)按照一般的样品处理,用给定浓度与标准曲线的浓度相比较。

H.5.4.3 试验步骤

与 H.5.1 相似,在标准曲线的范围内至少取三个浓度,每个浓度至少检测三次。

如果给定的浓度与标准曲线显示的浓度差不超过给定浓度的±2%,则认为该标准曲线是可用的。若超过这个范围,需要进行再次检查。

若依然超过±2%,则应停止使用该标准曲线,按照 H.5.1 建立新的标准曲线。

H.5.4.4 检查频次

应至少每三年对方法进行一次检查。

H.5.5 样品的准备

样品需完全溶解至不存在尿素晶体。如必要,可将样品加热,加热温度不超过 40 ℃。

H.5.6 样品前处理

称取约 100 g 样品(记录样品质量)放入到坩埚中,并加入 100 mg 碳酸钙。把坩埚放到加热炉上缓慢加热直至样品完全蒸干,然后把坩埚放到马弗炉中在 700 ℃下使样品完全灰化。样品冷却后加入 1 mL 盐酸和 20 mL～30 mL 水,把混合液煮沸使残渣完全溶解并赶尽二氧化碳,最后将混合溶液完全转移到 100 mL 的容量瓶中,用水定容并摇匀。

H.5.7 光度法

用移液管量取适量处理后的溶液(不超过 40 mL),注入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至 40 mL。

摇动均匀后边搅拌边加入 1 mL 抗坏血酸溶液和 2 mL 钼酸盐溶液,加水定容后摇匀。用相同步骤进行空白试验。

10 min～30 min 后用分光光度计在 800 nm 处测量样品和空白的吸光度。

H.6 结果

H.6.1 结果计算

按式(H.2)计算磷酸盐含量:

$$w_P = \frac{(E_S - E_B) \times C \times V_S \times F_1}{V \times F_2 \times m_S} \quad \cdots\cdots (H.2)$$

式中:

w_P ——磷酸盐含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

E_S ——样品吸光度;

E_B ——空白试验吸光度;

C ——校正因子,单位为微克(μg);

V_S ——经分解处理的样品溶液体积,单位为毫升(mL);

F_1 ——1 000,kg 转化为 g 的因子;

V ——用于分光光度检测的体积,单位为毫升(mL);

F_2 ——1 000,g 转化为 μg 的因子;

m_S ——尿素溶液质量,单位为克(g)。

H.6.2 结果表示

结果精确到 0.01 mg/kg。

H.7 精度

见 5.2、5.3 和表 H.1。

表 H.1 精度

磷酸盐含量 w_P/(mg/kg)	可重复性 r/(mg/kg)	再现性 R/(mg/kg)
0.1～1	0.02	0.03

H.8 试验报告

试验报告应至少应包括以下内容：

a) 被试样品的种类和特性参数；

b) 对本部分的引用；

c) 抽样方法；

d) 试验结果(见 H.6)；

e) 采用特定操作产生的偏差(适用时)；

f) 试验日期。

附　录　I
（规范性附录）
电感耦合等离子发射光谱法测定金属含量（钙、铁、钾、镁、钠）

I.1　概述

本附录规定了使用电感耦合等离子发射光谱法测定 AUS 40 中的钙、铬、铁、钾、镁、钠等金属痕量元素含量的方法。

I.2　方法概要

样品经过前处理后，采用电感耦合等离子体发射光谱法测定痕量的金属元素，利用检测前制作好的标准曲线定量分析样品中的金属含量。

样品前处理方法：

a）　灰化法：把样品蒸干后放在热盘上或马弗炉中灰化，这一方法时间长，但准确度高。

b）　直接进样法：样品和水按 1:5 稀释后直接测量。

I.3　仪器与设备

I.3.1　灰化法用的仪器

I.3.1.1　容量瓶　容积约 100 mL，A 级或 B 级。

推荐使用塑料容量瓶或石英玻璃容量瓶，不应使用硼硅酸盐玻璃容量瓶。

I.3.1.2　马弗炉

马弗炉具有程序升温功能和排气装置，如果没有排气装置，还需要一个气体燃烧器。

I.3.1.3　煤气灯　若适用

注：如果灰化温度过高，碱性元素会挥发。

I.3.1.4　加热板

表面温度可达 500 ℃。也可采用带排气装置和石英玻璃板的微波马弗炉。

I.3.1.5　分析天平

精度为 0.1 g 或更高。

I.3.1.6　100 mL 石英坩埚

禁止使用铂金坩埚，会导致结果偏小。

I.3.2　直接进样法用的仪器

I.3.2.1　容量瓶　容积约 100 mL，A 级或 B 级

宜使用塑料容量瓶或石英玻璃容量瓶，不应使用硼硅酸盐玻璃容量瓶。

I.3.2.2 移液管

经过检定的 50 μL、100 μL、200 μL、500 μL、1 000 μL、10 mL 或可变容量移液管。

I.3.3 测试设备(ICP-OES)

雾化系统应能把高含盐量的液体充分转化为气体,如:交叉雾化器或 V 型凹槽雾化器等。宜使用 ICP 气体(氩气)增湿措施。

若采用自动进样器,则导管、进样针及进样管均应使用聚合材料(如 HDPE、PP、PTFE 等)。不应使用硼硅酸盐玻璃。

I.4 化学试剂

I.4.1 总体要求

除非另有规定,化学试剂至少应达到分析纯等级,使用的蒸馏水或去离子水应达到 ISO 3696 标准中的 3 级要求,传导性硬低于 0.5 mS/m。

测试过程中只允许使用一种酸。

I.4.2 灰化法用化学试剂

灰化法测量所用的化学试剂包括:

——最小浓度为 65%(质量分数)的硝酸,或者最大浓度为 37%(质量分数)的盐酸;

——ICP 标准溶液,每种金属元素浓度为 1 000 g/L。

可购买经过认证的 ICP 标准溶液。

I.4.3 直接进样法用化学试剂

直接进样法所用的化学试剂包括:

——AUS 40 尿素溶液,由生物尿素和水混合而成,测量两种成分;

——最小浓度为 65%(质量分数)的硝酸,或者最大浓度为 37%(质量分数)的盐酸;

——ICP 标准溶液,每种金属元素浓度为 1 000 g/L,也可购买经过认证的 ICP 标准溶液;

——多元素标准样品　每种元素含量 10 mg/L,用吸管从各 ICP 标准溶液中移取 1 000 μL 加入到 100 mL 容量瓶中,用水定容并摇匀。样品需当天配制。

I.5 分析步骤

I.5.1 干扰因素

在灰化过程中,或灰化前在煤气喷灯或马弗炉中加热温度过高时,都可能发生样品物质飞溅,导致结果偏小(特别是钾和钠)。而矿物成分转移(例如绝缘材料的转移)则会导致结果偏大。应采取相关措施防止生成此种误差。

灰化法:因为灰化过程中生成的多磷酸盐不能溶解,磷元素不能测定。

在直接进样法测量过程中,一些元素可能因为生成含碳结构而影响测定。雾化系统也可能带来干扰。为避免直接测定程序中可能出现与仪器相关的问题,样品应按 I.2 的 b)处理。

试验过程中与样品接触的所有容器,包括塑料容器、样品瓶或容量瓶,都应事先用酸(HCl、HNO_3)洗净,以避免影响痕量元素的测定结果。

I.5.2 样品的前处理

I.5.2.1 灰化法的样品前处理

称取 100 g±0.1 g 样品，放入石英坩埚中。在加热板上缓慢蒸发浓缩样品，直至样品蒸干至不再飞溅后，将样品加入马弗炉中灼烧，控制温度在 2 h 内从 350 ℃升到 700 ℃，直到样品完全灰化。将温度在 700 ℃保持至少 30 min。

如果没有带排气装置的可控温型马弗炉，样品应先在通风橱的火焰上烧掉大部分后，再在 700 ℃马弗炉中点燃。

如果灰化程序中使用的是微波马弗炉，应遵需下列温度控制顺序：

1) 从室温开始；
2) 30 min 内内升温至 200 ℃；
3) 在 200 ℃保持 10 min；
4) 120 min 内升温至 700 ℃；
5) 在 700 ℃至少保持 30 min。

待样品冷却至室温，边加热边在残渣中加入 5 mL 硝酸(或盐酸)和大约 20 mL 水。将溶液完全转移至 100 mL 容量瓶中。待容量瓶冷却至室温后，用水定容至刻度并摇匀。

I.5.2.2 直接进样法的样品前处理

使用适当的雾化器，且对每种元素来说检测器有足够低的检测限。样品应按下列方法准备：

——称取 20 g±0.01 g 样品放入 100 mL 的容量瓶中；
——加入 50 mL 水，再加入 5 mL 硝酸(或盐酸)；
——用水定容至刻度并摇匀。

I.5.3 建立标准曲线

标准曲线的建立取决于使用的检测器(可参考设备制造商的说明书)。为检验曲线和校正漂移，应每天对曲线的最低浓度和最高浓度的标样进行检测。推荐的标样浓度见表 I.1(灰化法)和表 I.2(直接进样法)。

元素含量大小可通过标准曲线转化得到(通常通过使用 ICP 计算机软件)。

表 I.1 灰化法标样浓度

标样序号	各元素含量/(mg/L)	酸加入量/(mL/L)
0	0	50
1	0.010	
2	0.030	
3	0.100	
4	0.300	
5	1.000	
6	5.000	

表 I.2　直接进样法标样浓度

标样序号	各元素含量/(mg/L)	酸加入量/(mL/L)	40%的尿素溶液/(mL/L)
0	0	50	200
1	0.010		
2	0.020		
3	0.050		
4	0.100		
5	0.200		
6	0.500		
7	0.800		

I.5.4　测量

各种元素选用的检测波长如表 I.3 中所示。

表 I.3　各元素使用的检测波长

元素	波长/nm
Ca	396.85 或 317.93 或 393.37
Fe	259.94 或 239.56
K	766.49
Mg	279.55 或 285.21
Na	588.99 或 589.59

每个样品前处理完成后至少测量三次，每次更换样品都有足够的冲洗时间。试验间的冲洗，建议用3%的硝酸(或盐酸)。

I.6　结果

I.6.1　结果计算

如果检测结果单位是 mg/L，则需要转换为 mg/kg。

I.6.2　结果表示

每个元素的试验结果为所有检测数值的算术平均值，保留两位有效数字。

I.7　精度

见 5.2 和 5.3，表 I.4 对灰化法和直接进样法都适用。

表 I.4 精度

元素	可重复性 r/(mg/kg)	再现性 R/(mg/kg)
Ca	0.02	$0.1\times x$
Fe	0.01	$0.3\times x$
Mg	0.02	$0.3\times x$
Na	0.03	$0.5\times x$
K	0.03	$0.5\times x$
注：x 是平均值。		

I.8 试验报告

试验报告应至少应包括以下内容：

a) 被试样品的种类和特性参数；

b) 对本部分的引用；

c) 抽样方法；

d) 试验结果(见 I.6)；

e) 采用特定操作产生的偏差(适用时)；

f) 试验日期。

附　录　J
（资料性附录）
傅立叶变红外光谱仪检测 AUS 40 的一致性

J.1　概述

本附录规定的方法适用于 AUS 40 样品的定性检查。所有的浓度大于 10%(质量分数)的尿素水溶液都有其对应浓度一致性特征峰的红外光谱。

用这种方法可比较未知 AUS 40 样品与已知样品是否一致。但此方法不能确定上述两种样品的尿素浓度或污染物含量的差别。

J.2　方法概要

当光线透射过尿素溶液薄层时,特定波长的红外线被吸收,通过已有的图谱比较可以确定尿素溶液 AUS 40 的一致性。也可选择适当的衰减全反射法。

J.3　仪器与设备

J.3.1　傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)或其他能够记录波数范围为 600 cm^{-1}～4 000 cm^{-1}的红外光谱仪,分辨率不低于 4 cm^{-1}或更高。

J.3.2　适用于水溶液的吸收池,如 KRS5(TlBr/TlJ),ZnSe 等,厚度约 100 μm。也可选择其他适用于液体的衰减全反射(ATR)单元。

注:KRS5 窗片有剧毒。

J.4　分析步骤

用样品装满透过池,要求没有气泡。将透过池安装在 FTIR 光谱仪的光路上,使红外线吸收光谱能被记录。或者将样品装入 ATR 的石英槽内。

用已知 40%浓度(质量分数)的 AUS 40 图谱与得到的图谱进行比较。

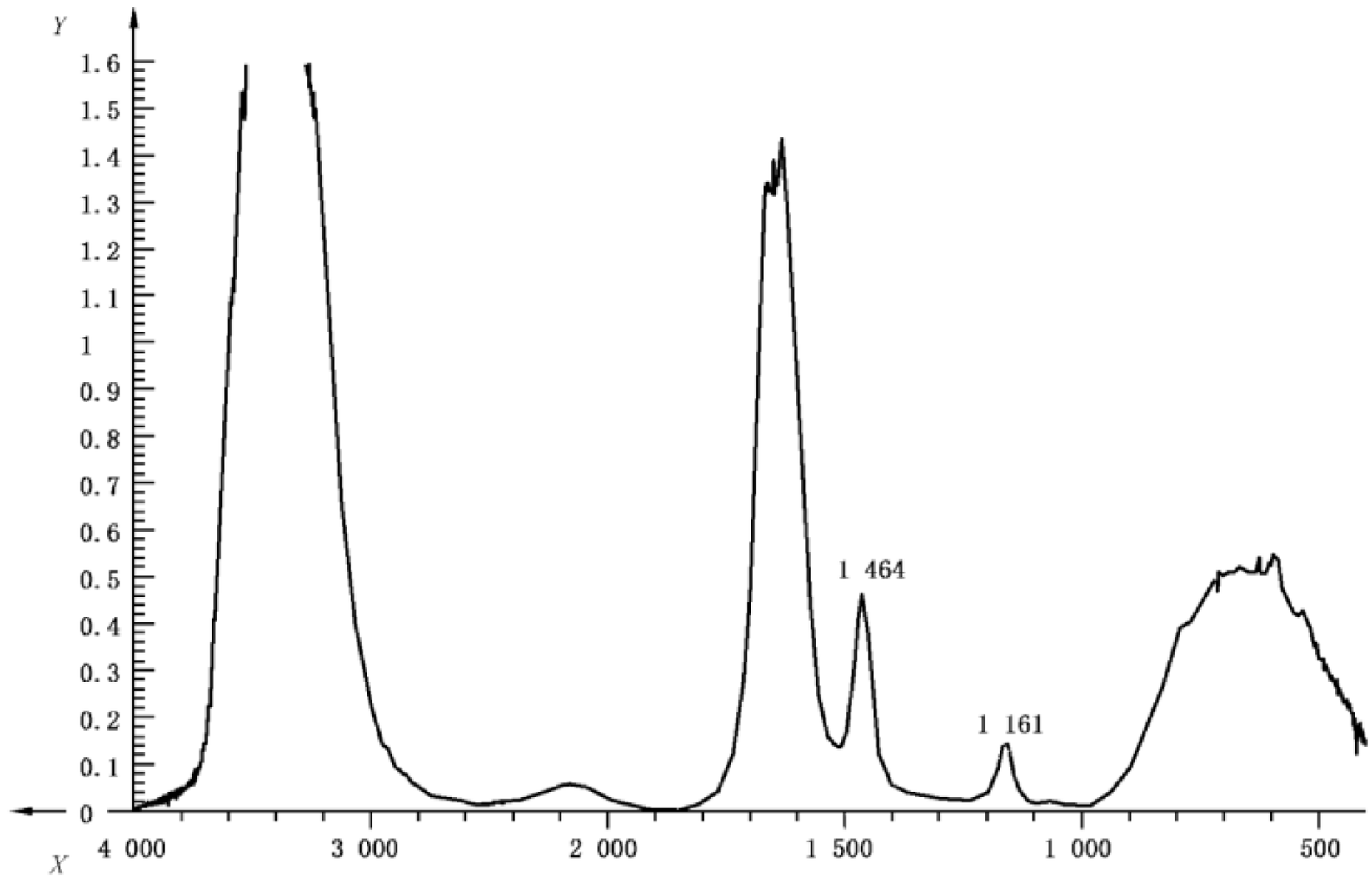
J.5　结果表示

根据波峰数确定最后测量结果,根据测定结果可得以下表述:

——是,表示与参考图谱一致;

——否,表示与参考图谱不一致。

J.6 参考图谱示例

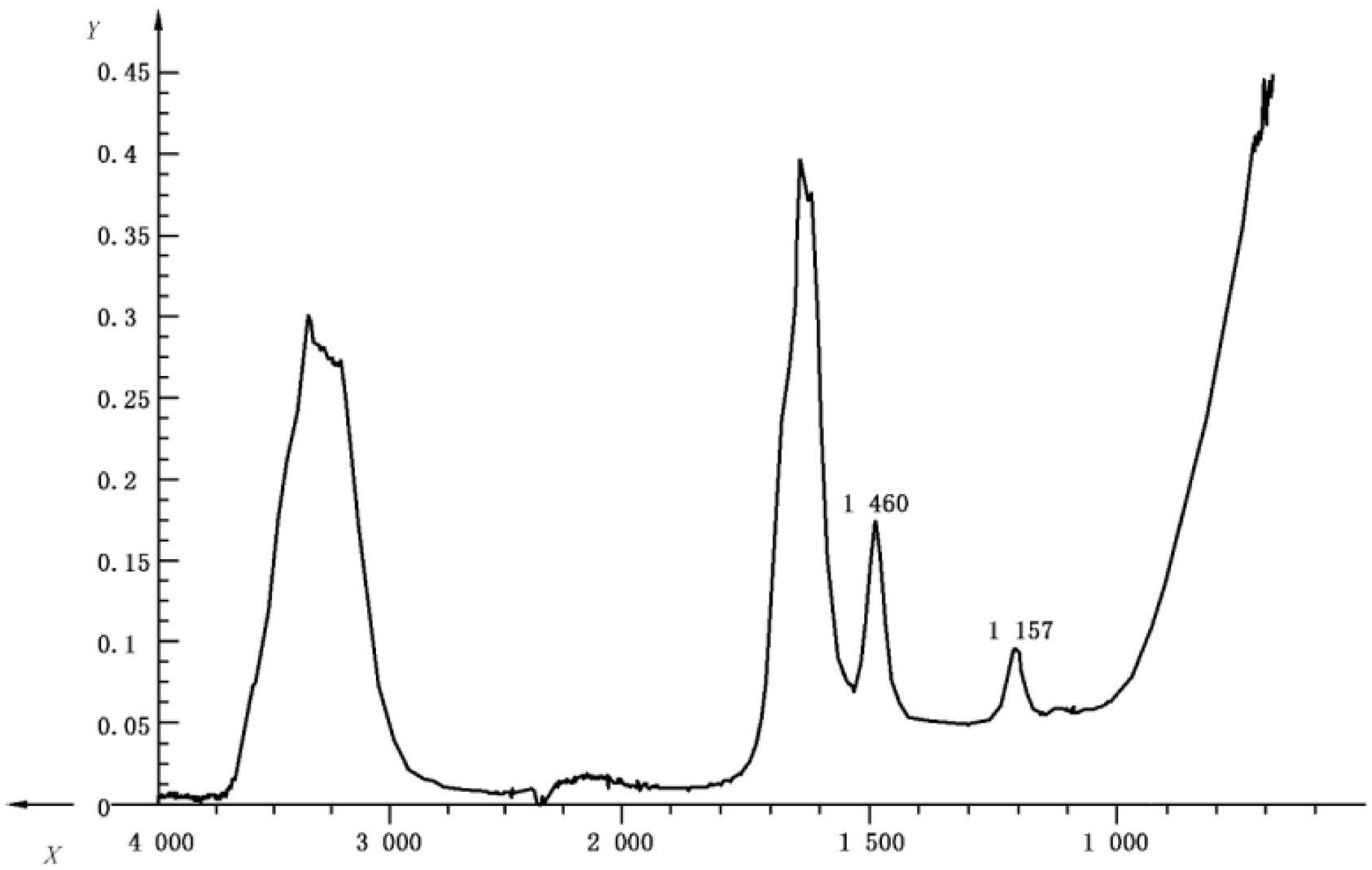


说明：

X ——波数，cm^{-1}；

Y ——吸收值。

图 J.1 透射法参考图谱示例



说明：

X ——波数，cm^{-1}；

Y ——吸收值。

图 J.2 衰减全反射法参考图谱示例

附　录　K
（资料性附录）
测试方法精度

表 K.1　测试方法精度

属性	单位	可重复性/r	再现性/R
尿素含量(总氮法)	%(m/m)	0.4	1.0
尿素含量(折光系数)	%(m/m)	0.1	1.0
折光系数	—	0.000 1	0.001
密度(GB/T 1884 要求)	kg/m^3	0.5	1.2
密度(SH/T 0604 要求)	kg/m^3	0.2	0.5
碱度(按 NH_3 计,自由氨)	%(m/m)	0.01	$0.2\times x$
缩二脲	%(m/m)	0.01	0.04
醛类	mg/kg	0.14	$0.5\times x$
不溶物	mg/kg	$0.23\times x$	$0.38\times x$
磷酸盐(PO_4)	mg/kg	0.02	0.03
钙	mg/kg	0.02	$0.1\times x$
铁	mg/kg	0.01	$0.3\times x$
镁	mg/kg	0.02	$0.3\times x$
钠	mg/kg	0.03	$0.5\times x$
钾	mg/kg	0.03	$0.5\times x$

注 1：x 是平均值。
注 2：密度测定方法的精度要求主要是依据 ISO 3675 和 ISO 12185。
注 3：其他测定方法的精度要求主要是依据 ISO 22241,数据测量结果按 ISO 4259 标准进行评估。

参 考 文 献

[1] Association of Official Analytical Chemists (AOAC), International, Official Methods of Analysis of AOAC International

[2] ISO 18611-1 Ships and marine technology—Marine NOx reduction agent AUS 40—Part 1: Quality requirements

[3] ISO 11402 Phenolic, amino and condensation resins—Determination of free-formaldehyde content