

《工业硫酸》

国家标准编制说明

（征求意见稿）

双狮（张家港）精细化工有限公司

江苏省产品质量检验研究院

2024年04月

（一）工作简况

1 任务来源

根据国家标准化管理委员会国标委发【2023】10号《关于下达2023年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》的安排，由双狮（张家港）精细化工有限公司牵头修订国家标准《工业硫酸》，计划编号为20230321-T-606，完成年限为2024年7月。由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC63）归口、全国化学标准化技术委员会硫和硫酸分会（SAC/TC 63/SC 7）执行。

2 起草单位

本标准起草单位：XXX、XXX、XXX等。

本标准主要起草人：XXX、XXX、XXX等。

起草人主要工作是收集资料、市场调研、试验方法验证、分析整理检测数据、起草标准草案各阶段稿及其编制说明等。

3 修订标准的意义

GB/T 534-2014《工业硫酸》发布于2014年7月8日，已使用近十年，由于硫酸市场的不断发展、新的硫酸品种的不断出现以及新的检验技术的不断改进，尤其是该产品属于危化品生产许可证目录产品，单一的检测方法给生产企业及第三方检测机构带来了很大的困扰，标准的某些技术内容需要做较大修改才能满足行业的发展和市场需求：

（1）硫酸高温裂解工艺在国内已有大量的应用，本次修订拟在范围中增加高温裂解工艺；

（2）化肥行业作为硫酸的主要消费领域，GB 38400-2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》规定砷、汞、铅、镉、铬、铊等有害元素的技术要求，但工业硫酸技术要求中只有砷、汞、铅三种元素；

（3）电感耦合等离子体原子发射光谱法具有前处理简单、操作简便，且可同时测定多种金属离子的特点，在很多第三方实验室和部分企业实验室中应用广泛，建议对铁、铅增加该方法；

（4）汞的测定中，冷原子吸收分光光度法在国内企业中应用很少，通常分析时需原子吸收光谱仪上增加氢化物发生器，连接繁琐。而原子荧光光度法测汞以其操作简便、精确度较高目前得到普遍应用。

综上，该标准的应用已具有局限性，迫切需要修订，补充并更新相关技术要求。本标准的修订，可进一步完善工业硫酸的技术要求，满足硫酸生产企业、使用单位、第三方检测单位的需求。

4 主要工作过程及工作内容

2023年3月，双狮（张家港）精细化工有限公司、江苏省产品质量检验研究院、中石化南京化工研究院等单位成立了《工业硫酸》国家标准修订工作组。工作组于2023年3月~2024年5月查阅了相关的国内外标准及文献资料，同时发函至国内40余家工业硫酸生产、科研和使用企业，征求对该标准的修订意见，调查工业硫酸的产品质量状况。截止到2023年6月底，共收到回函4份。2023年7月，工作组通过整理收集到的修订意见和产品数据，初步确定了标准修订工作的主要内容，并拟定了工作方案，随即开展了试验验证工作，并于2024年3月完成了标准征求意见稿和编制说明的起草。

（二）标准编制原则和确定标准主要内容的论据

1 标准编制原则

修订本标准尽可能地做到简化、统一、协调、优化；既要考虑其先进性，也要考虑其实用性、可行性；既要符合国内外发展的需要，也要结合国内目前产业的实际状况。

2 标准修订的依据

本标准的修订以现行产品国家标准为基础，按GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和GB/T 20001.10—2014《标准编写规则 第10部分：产品标准》的规定和要求编写。

2.1 国内外相关标准

ISO910-1975《工业用硫酸和发烟硫酸总酸度的测定》
ISO913-1977《工业用硫酸和发烟硫酸灰分的测定》
ISO2717-1973《工业用硫酸和发烟硫酸铅含量的测定》
ISO3423-1975《工业用硫酸和发烟硫酸二氧化硫的测定》
GB/T625-2007《化学试剂 硫酸》
GB/T 40124-2021《再生硫酸技术要求及试验方法》
HG/T 5771-2020《肥料生产用硫酸》
HG/T 2692-2015《蓄电池用硫酸》
HG/T 4559-2013《超净高纯硫酸》
GB/T41881-2022《电子级硫酸》

2.2 国内工业硫酸产品的质量情况

硫酸是一种重要的基础化工原料，它的产量常被用作衡量一个国家工业发展水平的标志。目前，我国有一千余家硫酸生产企业，年产量1亿多吨，产量100万t以上企业产量合计占比45.4%。硫酸产量主要分布在磷复肥产地和工业发达地区，产磷四省（云、贵、川、鄂）占总产量的44.1%，工业发达的华东地区占总产量的25.5%。

硫酸工业发展历史悠久，技术比较成熟，国内硫酸生产主要是以硫磺、硫铁矿为原料，同时也有部分以重有色冶金工业的冶炼烟气或石膏、磷石膏为原料生产硫酸。硫酸产量中硫磺制酸占44%，冶炼酸占37.5%，硫铁矿制酸占16.9%，国内硫酸的价格与硫磺高度相关。

硫酸行业产业链上游主要原材料众多，包括硫磺、废硫酸、二氧化硫、硫化氢、硫铁矿、冶炼烟气等；行业下游产品主要有磷酸一铵、磷酸二铵、氢氟酸、己内酸胺、钛白粉、硫酸铵等，广泛应用于肥料、染料、蓄电池、石油化工、洗涤剂、纺织物等领域。从行业地位来看，硫酸工业总产值虽在GDP中所占比重不大，但由于其应用广泛，很难有哪个行业可以脱离硫酸，影响面十分大。可见，硫酸行业的稳定健康发展对于农业、工业和整个国民经济发展有重要意义。

工业硫酸的质量指标包括主含量、灰分、砷、铅等，这些指标的合格与否直接影响着硫酸的使用效果。当前国内工业硫酸产品质量总体较好，但部分企业生产工艺、设备和环保等技术水平相对比较落后，原材料消耗高，加上产品同质化严重，很难有较好的利润空间，易造成产品质量把关不严。

2.3 生产企业和使用单位对修订标准的意见和建议

在调研中，绝大部分单位认为现行标准的项目设置合理、指标适宜，同时也有单位提出以下修改意见：

- (1) 适用范围中增加石膏制酸；
- (2) 汞的测定方法中双硫脲分光光度法、冷原子吸收分光光度法使用较少，增加原子荧光光谱法；
- (3) 增加电感耦合等离子体发射光谱法同时测定砷（As）、铅（Pb）、汞（Hg）、铁（Fe）。

根据意见和建议，本次标准修订拟对标准适用范围和检测方法作出改进。具体内容为：

- (1) 范围增加高温裂解工艺，将磷石膏为原料生产的工业硫酸纳入本标准的适用范围；

(2) 汞的测定采用原子荧光光度法代替使用很少的冷原子吸收分光光度法，因双硫脲分光光度法为经典的分析方法，该方法中使用的紫外分光光度计为硫酸生产企业常见检测设备，本次修订继续保留双硫脲分光光度法且将该方法定为仲裁法；

(3) 砷 (As) 和汞 (Hg) 在 ICP-AES 中响应强度低，线性较差，不适宜采用 ICP-AES 检测，本次修订只增加 ICP-AES 同时测定铁 (Fe)、铅 (Pb)；

(4) 因工业硫酸是生产过磷酸钙、硫酸铵等肥料的主要原材料，而肥料中对镉 (Cd)、铬 (Cr)、铊 (Tl) 等指标均有限制，因而本次修订增加了镉、铬、铊的技术指标及检验方法。

(三) 标准内容的修订情况 (含试验验证报告)

1 标准范围

发送标准征求意见时，有企业提出适用范围增加工业副产石膏裂解制硫酸，考虑高温裂解工艺已在国内得到大量的推广，本次修订增加高温裂解工艺。修订后本标准适用于由硫铁矿、硫磺、冶炼烟气制取或其它含硫原料、废硫酸经高温裂解制取的工业硫酸。

2 产品分类和要求

工业硫酸产品分类、规格和等级划分能够满足生产企业和用户对产品质量的要求，分类仍分为浓硫酸和发烟硫酸两类；等级仍分为合格品、一等品和优等品。项目除了硫酸、灰分、铁、砷、铅、汞、透明度、色度以外，增加了镉 (Cd)、铬 (Cr)、铊 (Tl)。

我国是硫酸生产大国和消费大国，化肥行业硫酸消耗量占硫酸总消耗量的一半以上，主要是磷复肥的生产。化肥中过量的有毒有害元素会随着农作物的施肥进入环境，尤其是进入土壤后很难消除，不仅严重影响生态系统中农作物的生长，而且还可经食物链危及人类和动物的健康。

国家对有毒有害元素指标规定非常重视，GB 38400-2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》对砷、铅、汞、镉、铬、铊等元素进行了危害浓度限定，上述元素均可能存在于生产肥料的原料硫酸中。原标准仅在优等品和一等品中对铅、汞有害元素做出限量规定，本次修订在所有等级中均对铅、汞做出限量规定，同时新增了镉、铬、铊三种有害元素的限量要求。通过近几年国抽、省抽及外委对磷肥中上述元素检测数据的统计，其检测结果远远低于GB 38400-2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》和GB/T 20413—2017《过磷酸钙》中指标要求。而理论上，硫酸产品中有害元素的残留可高于过磷肥中的指标要求，因此参照GB 38400-2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》中的技术要求规定了镉、铬、铊在一等品、优等品、合格中的限量要求，同时，对GB/T534-2014中高于GB 38400-2019的优等品、一等品砷指标维持不变，对低于GB 38400-2019的合格品砷指标由0.01%提高到0.005%；汞指标由0.001%提高到0.0005%。本标准有害元素指标与GB38400对比见表1。

表1 有害元素技术要求对比

项目	指标			
	优等品	一等品	合格品	GB38400
砷 (As), w/% ≤	0.0001	0.001	0.005	0.005
铅 (Pb), w/% ≤	0.005	0.02	0.02	0.02
汞 (Hg), w/% ≤	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
镉 (Cd), w/% ≤	0.001	0.001	0.001	0.001
铬 (Cr), w/% ≤	0.05	0.05	0.05	0.05
铊 (Tl), w/% ≤	0.00025	0.00025	0.00025	0.00025

随着企业生产工艺的改进和国家生态环境部对有害元素控制的日益严格,原标准仅在一等品和优等品中对铁、铅、汞元素做出限量要求,本次修订在浓硫酸合格品中增加了铁、铅、汞的技术要求,在发烟硫酸中增加了汞、铬、镉、铊的技术要求,合格品中增加了砷、铅的技术要求,一等品中增加了铅的技术要求,大部分企业产品质量能够满足调整后项目的技术要求。修订后工业硫酸的技术要求见表2和表3。

表2 浓硫酸的技术要求

项目	指标		
	优等品	一等品	合格品
硫酸 (H ₂ SO ₄), w/%	≥ 92.5或98.0	92.5或98.0	92.5或98.0
灰分, w/%	≤ 0.02	0.03	0.10
铁 (Fe), w/%	≤ 0.005	0.010	0.050
砷 (As), w/%	≤ 0.0001	0.001	0.005
铅 (Pb), w/%	≤ 0.005	0.02	0.02
汞 (Hg), w/%	≤ 0.0005	0.0005	0.0005
镉 (Cd), w/%	≤ 0.001	0.001	0.001
铬 (Cr), w/%	≤ 0.05	0.05	0.05
铊 (Tl), w/%	≤ 0.00025	0.00025	0.00025
透明度, mm	≥ 80	50	-
色度	不深于标准色度	不深于标准色度	-

指标中的“-”表示该类别产品的技术要求中没有此项目。

表3 发烟硫酸的技术要求

项目	指标		
	优等品	一等品	合格品
游离三氧化硫 (SO ₃), w/%	≥ 20.0或25.0	20.0或25.0	20.0或25.0或65.0
灰分, w/%	≤ 0.02	0.03	0.10
铁 (Fe), w/%	≤ 0.005	0.010	0.030
砷 (As), w/%	≤ 0.0001	0.0001	0.001
铅 (Pb), w/%	≤ 0.005	0.02	0.02
汞 (Hg), w/%	≤ 0.0005	0.0005	0.0005
镉 (Cd), w/%	≤ 0.001	0.001	0.001
铬 (Cr), w/%	≤ 0.05	0.05	0.05
铊 (Tl), w/%	≤ 0.00025	0.00025	0.00025

注: 指标中的“-”表示该类别产品的技术要求中没有此项目。

3 含量的测定

3.1 硫酸 (H₂SO₄) 的测定

目前 GB/T 534—2014《工业硫酸》中硫酸含量的测定是酸碱滴定法,其原理是以甲基红-亚甲基蓝为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液中和滴定,测得硫酸的质量分数。具体试验步骤为用已称量的带磨口盖的小称量瓶称取约0.7g,精确至0.0001g,将称量瓶和试料一起小心移入盛有50mL水的250 mL锥形瓶中,冷却至室温。向试液中加入2滴~3滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂,用0.5 mol/L氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈灰绿色为终点。

3.2 游离三氧化硫 (SO₃) 的测定

该项目的测定和硫酸含量的测定一样，都是酸碱滴定法，其原理是以甲基红-亚甲基蓝为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液中和滴定，测得硫酸的质量分数，换算为三氧化二硫的质量分数。

具体试验步骤为取一干燥安瓿球称量，精确至0.0001g。在微火上小心将球部烤热，迅速将该球之毛细管插入试样中，吸取0.4g~0.7g试样，立即用火焰熔封毛细管的尖端，并用小火将毛细管外壁沾附的酸液烤干，冷却后称量，精确到0.0001g。将安瓿球置于盛有100mL水的具磨口塞的500mL锥形瓶中，塞紧瓶塞，强烈振荡使安瓿球破碎，继续振摇至雾状三氧化硫气体消失，打开瓶塞，用水冲洗瓶塞，再用玻璃棒轻轻压碎安瓿球的毛细管，用水冲洗瓶颈及玻璃棒，将溶液摇匀。向试液中加入2~3滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂，用0.5 mol/L氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈灰绿色为终点。

硫酸含量和游离三氧化硫含量的测定均是经典的酸碱滴定法，是经过大量验证试验和长时间实验积累的科学的分析方法，因此该项目本次修订不做修改。

4 灰分的测定

该项目的测定原理是试料蒸发至干，灼烧，冷却后称量。

具体试验步骤是称取25g~50g试样置于已于800℃±50℃灼烧至恒量的石英皿中，精确到0.01g，在沙浴或可调温电炉上小心加热蒸发至干，移入高温电炉内，在800℃±50℃下灼烧15min。取出石英皿，稍冷后置于干燥器中，冷却至室温后称量，精确到0.0001g。

灰分测定采用的是灼烧法，准确度高，操作方法简便，本次修订不做修改。

5 铁 (Fe) 的测定

5.1 方法选择

GB/T 534-2014中对铁的测定规定了两个方法，一是邻菲罗啉分光光度法，二是原子吸收分光光度法，随着科技的进步，也出现了可以同时测定多种元素含量的电感耦合等离子体发射光谱法，它是一种由原子发射光谱法衍生出来的新型分析技术。

(1) 邻菲罗啉分光光度法，其原理是将硫酸试料蒸干后，残渣溶解于盐酸中，用盐酸羟胺还原溶液中的铁，在pH值为2~9的条件下，二价铁离子与邻菲罗啉反应生成橙色络合物，对此络合物作吸光度测定。分光光度法测定铁含量是化工行业检测铁的经典方法，也是本项目的仲裁法。

(2) 原子吸收分光光度法，其原理是将蒸干后的试料残渣溶解于稀硝酸中，用原子吸收分光光度计在波长248.3nm处，以空气-乙炔火焰测定溶液的吸光度，用标准曲线法计算测定结果。

(3) 电感耦合等离子体发射光谱法，其原理是将蒸干后的试料残渣溶解于稀硝酸中，试样溶液由载气引入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出所含元素的特征谱线。于待测元素波长特征波长处测定试料的溶液中目标元素的特征谱线强度。与标准系列特征谱线强度相比对，确定样品中待测元素的含量。本方法具有多元素快速分析、高精度和低限检测等优点。

本次修订继续保留邻菲罗啉分光光度法和火焰原子吸收光谱法，增加电感耦合等离子体发射光谱法。

5.2 方法验证 (电感耦合等离子体发射光谱法)

5.2.1 标准曲线

检验设备：电感耦合等离子体发射光谱仪 (PerkinElmer Avio200)

根据待测元素性质和仪器性能，进行氩气流量、观测高度、射频发生器功率、积分时间等测量条件优化，测定铁标准溶液在238.204nm处的发射强度。测定数据见图1。

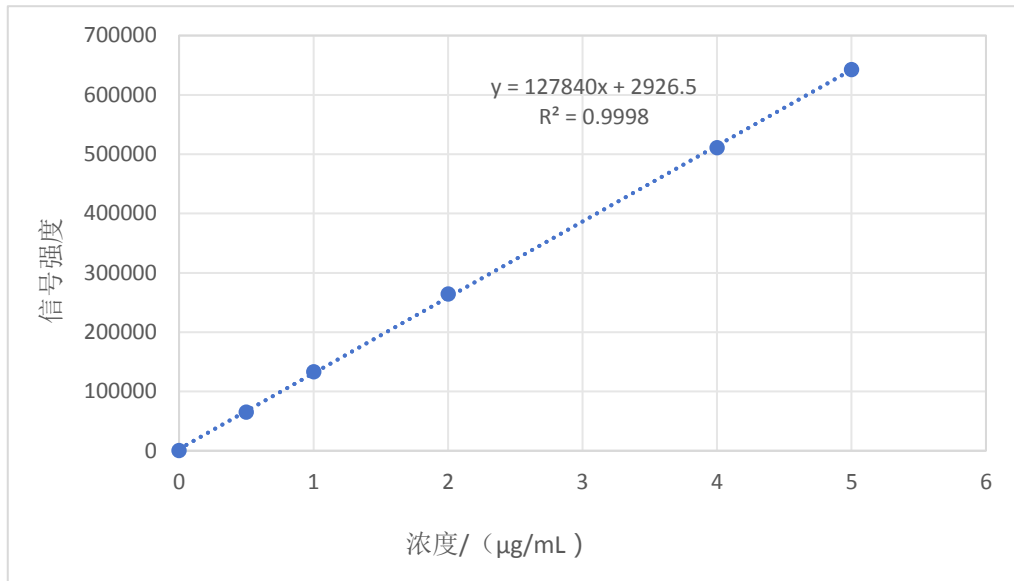


图1 铁标准曲线

标准曲线表明，在0 μg/mL~5 μg/mL的范围内，铁浓度与信号强度有良好的线性关系，拟合曲线相关系数可达0.9998。

5.2.2 精密度试验

选取5个硫酸样品，按照选定的条件对样品分别进行10次精密度试验，试验结果见表4

表4 铁精密度试验

试样编号	平行测定结果 (Fe) /%	平均值/%	相对标准偏差/%	极值相对偏差/%
1	0.0018 0.0019 0.0017 0.0021 0.0018 0.0015 0.0016 0.0018 0.0015 0.0016	0.0017	11.1	16.7
2	0.00072 0.00065 0.00071 0.00062 0.00074 0.00069 0.00060 0.00061 0.00069 0.00076	0.00068	8.2	11.8
3	0.00089 0.00086 0.00081 0.00082 0.00084 0.00089 0.00090 0.00074 0.00079 0.00089	0.00084	6.0	9.2
4	0.0056 0.00561 0.0053 0.0056 0.0051 0.0055 0.0054 0.0056 0.0059 0.0054	0.0055	3.9	7.3

试样编号	平行测定结果 (Fe) /%	平均值/%	相对标准偏差/%	极值相对偏差/%
5	0.0079 0.0073 0.0071 0.0071 0.0069 0.0076 0.0082 0.0079 0.0079 0.0074	0.0075	5.8	8.6

表4中, 极值相对偏差为7.3%--16.7%, 考虑到不同仪器性能的差异, 标准中平行测定结果的相对偏差规定为不大于25%。

5.2.3 回收率试验

称取5个硫酸样品, 向样品中加入不同含量的的铁 (Fe) 标准溶液, 对原样和加标样按照选定的实验条件进行测定, 测定结果见表5。

表5 铁加标回收率试验

试样编号	原样测定值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定值/ (mg/kg)	回收率/%
1	17.12	17	32.26	94.5
	17.12	25	38.87	92.3
	17.12	34	49.25	96.3
2	6.76	7	13.58	98.7
	6.76	10	17.12	102.1
	6.76	13	20.12	101.8
3	8.36	8	15.39	94.1
	8.36	12	18.8	92.3
	8.36	16	22.63	92.9
4	55.12	55	103.34	93.8
	55.12	82	126.85	92.5
	55.12	110	158.56	96.0
5	73.69	74	138.12	93.5
	73.69	111	171.03	92.6
	73.69	148	203.19	91.7

加标回收率在91.7%~102.1%, 符合回收率±20%的要求。

5.2.4 不同方法对比

GB/T 534-2014中规定的两个方法分别是邻菲罗啉分光光度法和原子吸收分光光度法, 与新增ICP法进行比较。试验结果见表6。

表6 不同方法测定结果比较

试样编号	邻菲罗啉分光光度法/ %	原子吸收分光光度法/ %	电感耦合等离子体发射光谱/ %
1	0.0018	0.0022	0.0017
2	0.00071	0.00063	0.00068
3	0.00078	0.00084	0.00084
4	0.0054	0.0059	0.0055
5	0.0067	0.0071	0.0075

上述三种方法的检测结果满足相对偏差不大于25%的要求。

6 砷 (As) 的测定

GB/T 534-2014中对砷的测定规定了两个方法，一是原子荧光光度法，二是砷斑法。

(1) 原子荧光光度法，其原理在硫脲-抗坏血酸存在下，试液中的五价砷预还原为三价砷。在酸性介质中，硼氢化钾将砷还原生成砷化氢，由氩气作载气将其导入原子化器中分解为原子态砷。以空心阴极灯作激发光源，基态砷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，其荧光强度在一定范围内与被测溶液中的砷浓度成正比，与标准系列比较可测出样品中含砷量。原子荧光光度法测定砷具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、干扰少等优点，已成为实验室检测的常用方法，本次修订不做修改。

(2) 砷斑法，其原理是在硫酸介质中，金属锌将砷还原为砷化氢，砷化氢与溴化汞反应生成棕色砷斑，与标准色斑比较。砷斑法通过色阶判断含量，比较简便，是一种半定量分析方法，准确度与操作人员关系较大，优点是实验室无需专门购置仪器检测砷含量，本次修订继续保留本方法。

7 铅 (Pb) 的测定

7.1 方法选择

GB/T 534-2014中铅的测定采用原子吸收分光光度法，随着科技的进步，出现了可以同时测定多种元素含量的电感耦合等离子体发射光谱法，它是一种由原子发射光谱法衍生出来的新型分析技术。

(1) 原子吸收分光光度法，其原理是试料蒸干后，残渣溶解于稀硝酸中，在原子吸收分光光度计上，于波长283.3nm处，用空气-乙炔火焰测定含铅溶液的吸光度，用标准曲线法计算测定结果。该方法灵敏度高，选择性好，抗干扰性强。

(2) 电感耦合等离子体发射光谱法，其原理是将蒸干后的试料残渣溶解于稀硝酸中，试样溶液由载气引入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出所含元素的特征谱线。于待测元素波长特征波长处测定试料的溶液中目标元素的特征谱线强度。与标准系列特征谱线强度相对比，确定样品中待测元素的含量。本方法具有多元素快速分析、高精度和低限检测等优点。

本次修订保留原子吸收分光光度法，并作为铅测定的仲裁法，同时增加电感耦合等离子体发射光谱法。

7.2 方法验证（电感耦合等离子体发射光谱法）

7.2.1 标准曲线

检验设备：电感耦合等离子体发射光谱仪（PerkinElmer Avio200）

根据待测元素性质和仪器性能，进行氩气流量、观测高度、射频发生器功率、积分时间等测量条件优化，测定铅标准溶液在220.353nm处的发射强度。测定数据见图2。

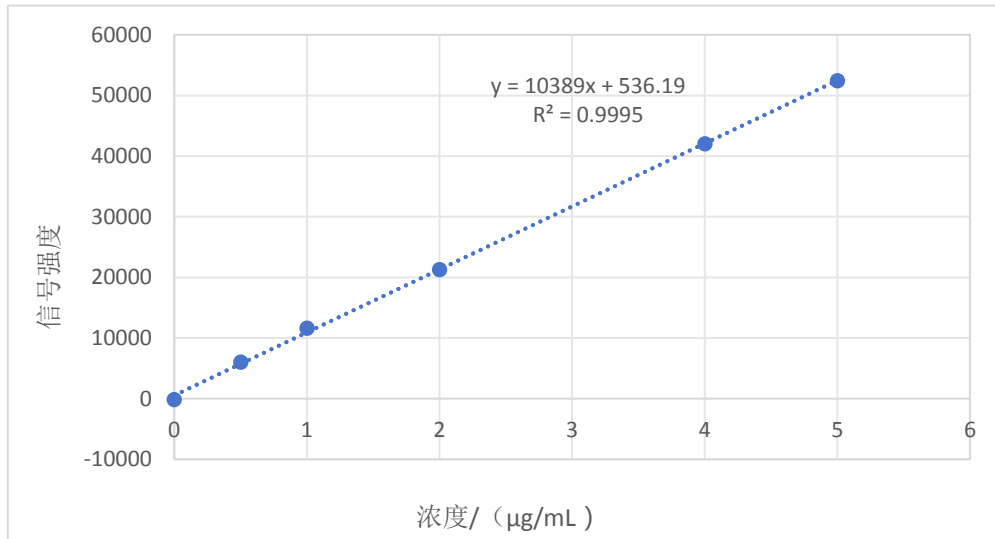


图2 铅标准曲线

标准曲线表明，在0 μg/mL~5 μg/mL的范围内，铅浓度与信号强度有良好的线性关系，拟合曲线相关系数可达0.9995。

7.2.2 精密度试验

选取5个硫酸样品，按照选定的实验条件对样品分别进行10次精密度试验，试验结果见表7。

表7 铅精密度试验

试样编号	平行测定结果 (Pb) /%	平均值/%	相对标准偏差/%	极值相对偏差/%
1	0.00028 0.00039 0.00031 0.00029 0.00035 0.00041 0.00027 0.00033 0.00036 0.00040	0.00033	9.1	14.3
2	0.0021 0.0026 0.0024 0.0024 0.0026 0.0022 0.0024 0.0023 0.0024 0.0025	0.0024	6.7	10.6
3	0.00041 0.00039 0.00042 0.00048 0.00044 0.00042 0.00047 0.00038 0.00041 0.00049	0.00043	8.8	12.6
4	0.0014 0.0015 0.0014 0.0016 0.0013 0.0012 0.0012 0.0016 0.0016 0.0015	0.0014	11.2	14.3
5	0.0048 0.0047	0.0047	4.7	8.5

试样编号	平行测定结果 (Pb) /%	平均值/%	相对标准偏差/%	极值相对偏差/%
	0.0043 0.0048 0.0046 0.0046 0.0047 0.0051 0.0045 0.0049			

表7中，极值相对偏差为8.5%--14.3%，考虑到不同仪器性能的差异，标准中平行测定结果的相对偏差规定为不大于25%。

7.2.3 回收率试验

称取5个硫酸样品，向样品中加入不同含量的的铅（Fe）标准溶液，对原样和加标样按照选定的实验条件进行测定，测定结果见表8。

表8 铅加标回收率试验

试样编号	原样测定值/ (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定值 (mg/kg)	回收率/%
1	3.26	3	5.87	93.8
	3.26	5	8.39	101.6
	3.26	7	9.98	97.3
2	23.19	23	45.12	97.7
	23.19	34	57.52	100.6
	23.19	46	63.21	91.4
3	4.31	4	7.77	93.5
	4.31	6	9.54	92.5
	4.31	8	11.24	91.3
4	14.39	14	26.79	94.4
	14.39	21	33.92	95.8
	14.39	28	38.64	91.2
5	46.89	46	88.57	95.3
	46.89	69	106.91	92.3
	46.89	92	132.10	95.1

加标回收率在91.2%~101.6%，符合回收率±20%的要求。

7.2.4 不同方法对比

GB/T 534-2014中规定的原子吸收分光光度法，与新增ICP法进行比较。试验结果见表9。

表9 不同方法测定结果比较

试样编号	原子吸收分光光度法/%	电感耦合等离子体发射光谱/%
1	0.00039	0.00033
2	0.0021	0.0024
3	0.00040	0.00043
4	0.0013	0.0014
5	0.0053	0.0047

二种方法的检测结果满足标准中的误差要求

8 汞 (Hg) 的测定

8.1 方法选择

GB/T 534-2014中对汞的测定规定了两个方法，一是双硫脲分光光度法，二是冷原子吸收分光光度法。随着原子荧光光度计的广泛使用，越来越多的实验室采用原子荧光光度法测定汞，在2003年8月11日发布的GB/T 5009.17-2003《食品中总汞及有机汞的测定》中，就已将氢化物原子荧光光谱法作为总汞测定的第一法。

双硫脲分光光度法，其原理是试料中的汞，用高锰酸钾氧化成二价汞离子。用盐酸羟胺还原过量的氧化剂，加入盐酸羟胺和乙二胺四乙酸二钠消除铜和铁的干扰。在pH值为0~2范围内，双硫脲与汞离子反应生成橙色螯合物，用三氯甲烷溶液萃取后，在490nm处测定萃取溶液的吸光度。该分析方法作为经典分析已有几十年的历史，目前仍被广泛应用，其优点在于不需要昂贵的仪器，准确度好、灵敏度高，很适合已购置紫外分光光度计的中小型检验室。

冷原子吸收分光光度法，其原理是试料中的汞，用高锰酸钾氧化成二价汞离子。过量的氧化剂用盐酸羟胺还原，二价汞离子由氯化亚锡还原成汞，用空气或氮气作载气携带汞蒸气通过测量池，用原子吸收分光光度计或紫外吸收式测汞仪，在253.7nm波长处测定其吸光度。该分析方法准确度和灵敏度高，但需要在原子吸收光谱仪上增加氢化物发生器，连接繁琐，在国内企业中应用很少。

原子荧光光度法，其原理是在酸性介质中，硼氢化钾将汞还原成原子态汞，后由氩气载入石英原子化器中，在汞空心阴极灯照射下，基态汞原子被激发至高能态，在由高能态回到基态时，发射出特征波长的荧光，其荧光强度在一定范围内与被测溶液中的汞浓度成正比，与标准系列比较可测出样品中含汞量。本方法灵敏度高，检出限低，在食品、环境检测等领域已广泛应用。

本次修订继续将双硫脲分光光度法作为本项目的仲裁法，删除应用较少的冷原子吸收分光光度法，同时将国内实验室广泛采用的原子荧光光度法替代冷原子吸收分光光度法。

8.2 方法验证（原子荧光光度法）

8.2.1 标准曲线

检验设备：原子荧光光度

将原子荧光光度计调至最佳工作条件，用硝酸溶液作载流液，硼氢化钾溶液作还原剂，测定汞标准溶液溶液的荧光强度。测定数据见图3。

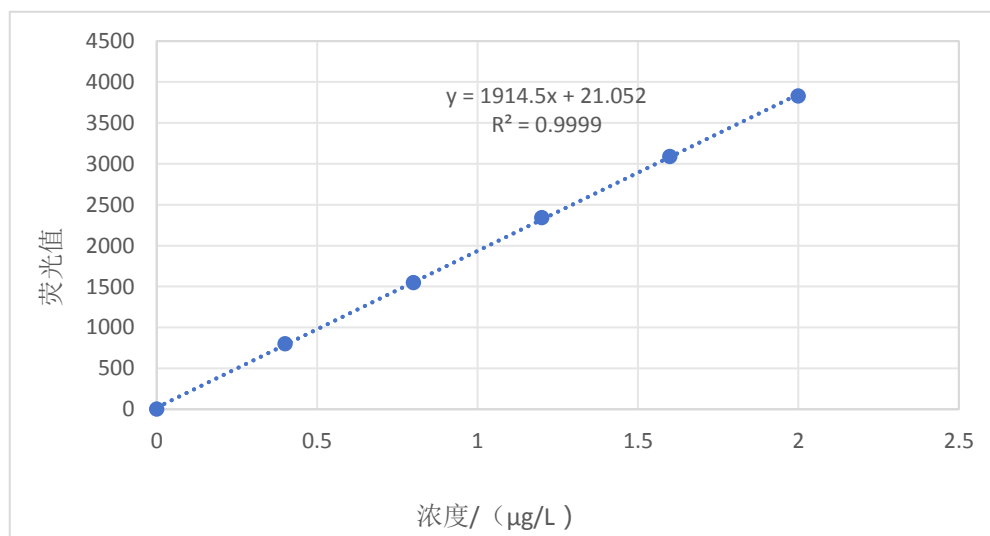


图3 汞标准曲线

标准曲线表明，在0 μg/L~2 μg/L的范围内，汞浓度与荧光值有良好的线性关系，拟合曲线相关系数可达0.9999。

8.2.2 精密度试验

选取5个硫酸样品，按照选定的实验条件对样品分别进行10次精密度试验，试验结果见表10。

表10 汞精密度试验

试样编号	平行测定结果 (Hg) /%	平均值/%	相对标准偏差/%	极值相对偏差/%
1	0.00012 0.00011	0.00012	6.7	8.3
	0.00013 0.00013			
	0.00012 0.00013			
	0.00012 0.00013			
	0.00011 0.00013			
2	0.000031 0.000029	0.000033	6.1	10.8
	0.000032 0.000032			
	0.000036 0.000033			
	0.000034 0.000035			
	0.000032 0.000032			
3	0.00034 0.00032	0.00034	7.3	11.4
	0.00032 0.00033			
	0.00031 0.00034			
	0.00036 0.00035			
	0.00039 0.00031			
4	0.000084 0.000076	0.000081	3.7	6.2
	0.000079 0.000078			
	0.000084 0.000086			
	0.000083 0.000078			
	0.000081 0.000077			
5	0.00051 0.00046	0.00049	7.8	14.0
	0.0004 0.00049			
	0.00052 0.00051			
	0.00048 0.00047			
	0.00053 0.00051			

表10中，极值相对偏差为6.2%—14.0%，考虑到不同仪器性能的差异，标准中平行测定结果的相对偏差规定为不大于20%。

8.2.3 回收率试验

称取5个硫酸样品，向样品中加入不同含量的汞 (Hg) 标准溶液，对原样和加标样按照选定的实验条件进行测定，测定结果见表11。

表11 汞加标回收率试验

试样编号	原样测定值/ (mg/kg)	加标量/ (mg/kg)	加标后测定值(mg/kg)	回收率/%
1	1.16	1.2	2.22	94.1
	1.16	1.8	2.92	98.6

	1.16	2.4	3.41	95.8
2	0.35	0.4	0.72	96.0
	0.35	0.6	0.88	92.6
	0.35	0.8	1.14	99.1
3	3.42	3.4	6.66	97.7
	3.42	5.1	8.21	96.4
	3.42	6.8	9.69	94.8
4	0.81	0.8	1.55	96.3
	0.81	1.2	1.94	96.5
	0.81	1.6	2.21	91.7
5	4.89	4.9	9.47	96.7
	4.89	7.1	11.45	95.5
	4.89	9.8	14.08	95.8

加标回收率在91.7%~99.1%，符合回收率±20%的要求。

8.2.4 不同方法对比

原GB/T 534-2014中规定的双硫脲分光光度法，与新增原子荧光光度法进行比较。试验结果见表12。

表12 不同方法测定结果比较

试样编号	双硫脲分光光度法/%	原子荧光光度法/%
1	0.00013	0.00012
2	0.000035	0.000033
3	0.00033	0.00034
4	0.000078	0.000081
5	0.00047	0.00049

二种方法的检测结果满足标准中的误差要求。

9 镉 (Cd)、铬 (Cr)、铊 (Tl) 的测定

9.1 方法选择

离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 是以电感耦合等离子炬为激发光源的一类光谱分析方法，它是一种由原子发射光谱法衍生出来的新型分析技术。它能够方便、快速、准确地测定水样中的多种金属元素和准金属元素，且没有显著的基体效应。本次修订增加了镉、铬、铊多种重金属限量指标，因此采用ICP-AES法快速同时测定多种元素。

9.2 方法验证 (电感耦合等离子体发射光谱法)

9.2.1 标准曲线

检验设备：电感耦合等离子发射光谱仪 (PerkinElmer Avio200)

根据待测元素性质和仪器性能, 进行氩气流量、观测高度、射频发生器功率、积分时间等测量条件优化, 测定镉、铬、铊标准溶液在特征波长处 (镉: 228.802nm, 铬: 267.716nm, 铊: 190.801nm) 的发射强度。测定数据见图4、图5、图6。

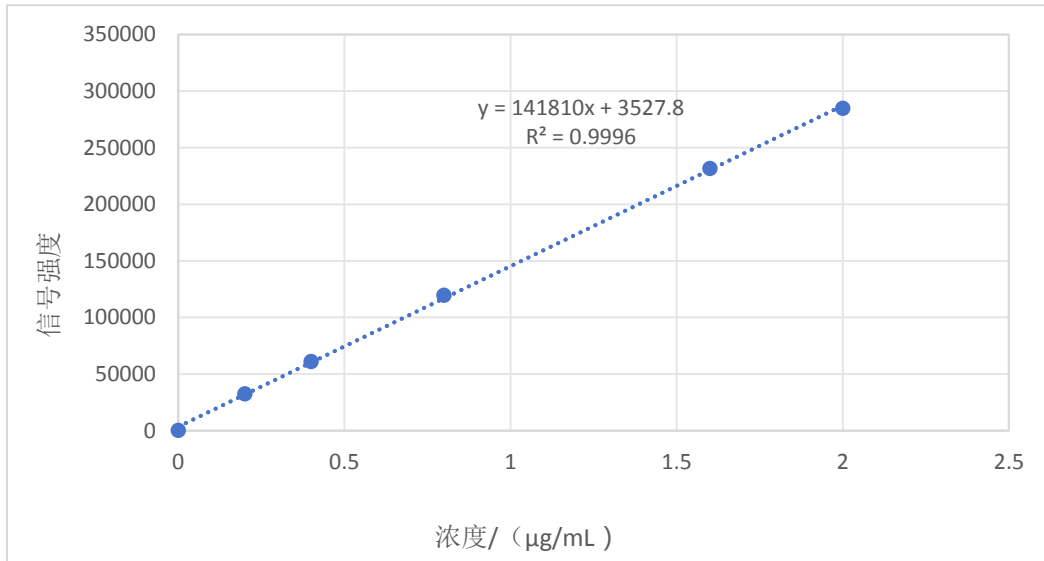


图5 镉标准曲线

镉标准曲线表明,在0 μg/mL~2 μg/mL的范围内,镉浓度与信号强度有良好的线性关系,拟合曲线相关系数可达0.9996。

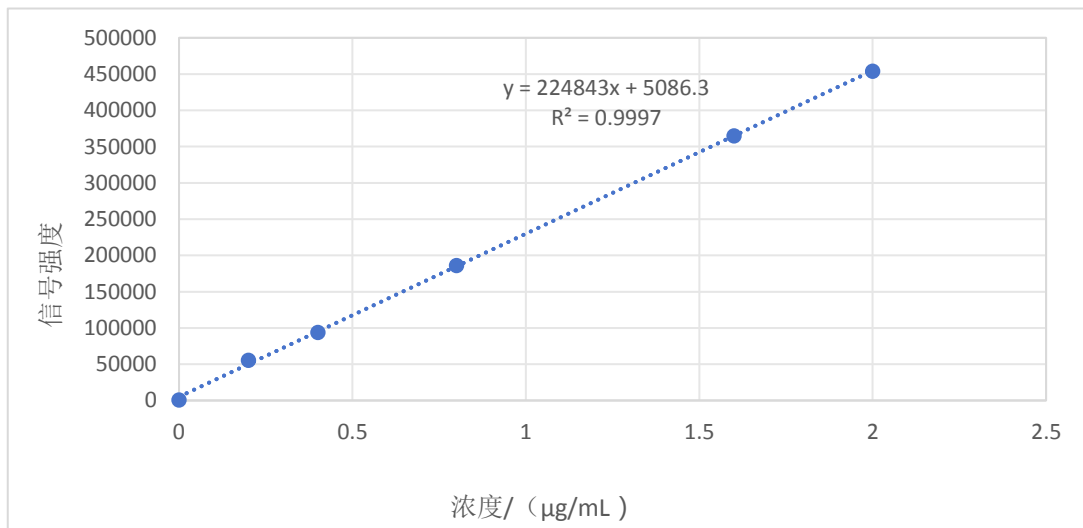


图6 铬标准曲线

铬标准曲线表明,在0 μg/mL~2 μg/mL的范围内,铬浓度与信号强度有良好的线性关系,拟合曲线相关系数可达0.9997。

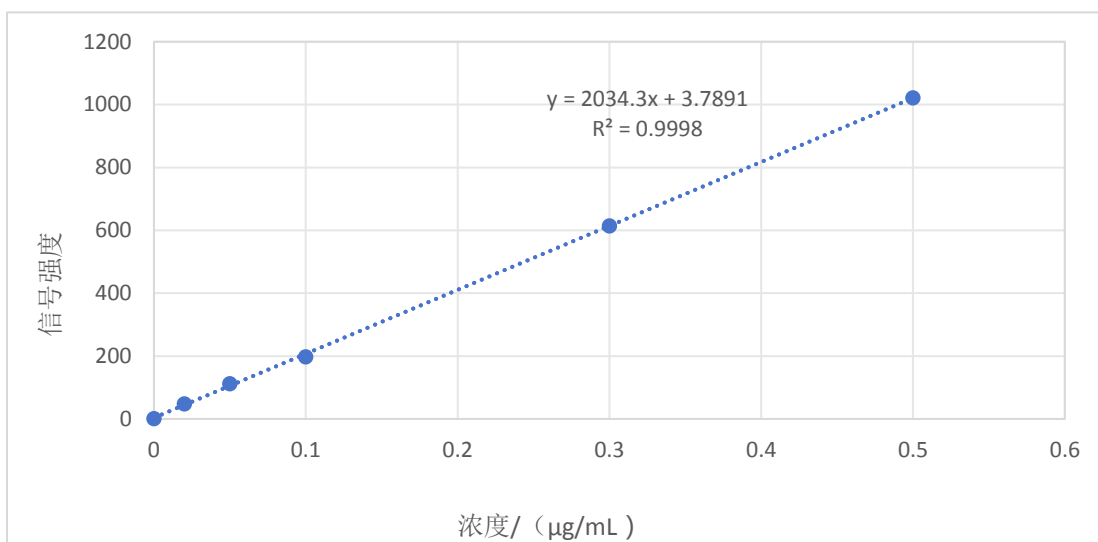


图7 钽标准曲线

钽标准曲线表明，在0 μg/mL~0.5 μg/mL的范围内，钽浓度与信号强度有良好的线性关系，拟合曲线相关系数可达0.9998。

9.2.2 精密度试验

选取5个硫酸样品，按照选定的实验条件对样品分别进行10次精密度试验，镉、铬、钽试验结果见表13、表14、表15。

表13 镉精密度试验

试样编号	平行测定结果/%	平均值/%	相对标准偏差/%	极值相对偏/%
1	0.000062 0.000059 0.000053 0.000061 0.000069 0.000071 0.000054 0.000052 0.000065 0.000054	0.000060	11.7	15.4
2	0.00018 0.00018 0.00015 0.00015 0.00015 0.00018 0.00017 0.00016 0.00016 0.00018	0.00017	7.6	9.1
3	0.000084 0.000079 0.000081 0.000085 0.000096 0.000098 0.000088 0.000095 0.000074 0.000087	0.000087	9.2	14.0
4	0.00011 0.00015 0.00014 0.00015 0.00016 0.00012 0.00015 0.00013 0.00014 0.00016	0.00014	12.1	18.5

表13 (续)

试样编号	平行测定结果/%	平均值/%	相对标准偏差/%	极值相对偏差/%
5	0.00021 0.00025 0.00024 0.00023 0.00021 0.00021 0.00023 0.00021 0.00023 0.00023	0.00023	6.1	8.7

表13中，极值相对偏差为8.7%—18.5%，考虑到不同仪器性能的差异，标准中平行测定结果的相对偏差规定为不大于25%。

表14 铬精密度试验

试样编号	平行测定结果/%	平均值/%	相对标准偏差/%	极值相对偏差/%
1	0.0046 0.0045 0.0041 0.0050 0.0042 0.0049 0.0051 0.0048 0.0049 0.0046	0.0047	7.1	10.9
2	0.021 0.019 0.022 0.025 0.022 0.023 0.024 0.020 0.021 0.025	0.022	9.3	13.6
3	0.0071 0.0072 0.0079 0.0074 0.0075 0.0081 0.0074 0.0069 0.0071 0.0071	0.0074	5.1	8.0
4	0.0017 0.0013 0.0015 0.0016 0.0013 0.0014 0.0015 0.0019 0.0018 0.0016	0.0016	12.6	18.8
5	0.037 0.034 0.039 0.036 0.034 0.033 0.033 0.034 0.031 0.031	0.0342	7.4	11.4

表14中，极值相对偏差为8.0%—18.8%，考虑到不同仪器性能的差异，标准中平行测定结果的相对偏差规定为不大于25%。

表15 铊精密度试验

试样编号	平行测定结果/%	平均值/%	相对标准偏/%	极值相对偏差/%
1	0.000044 0.000051 0.000056 0.000054 0.000040 0.000043 0.000052 0.000048 0.000049 0.000041	0.000048	11.6	16.7
2	0.000014 0.000016 0.000015 0.000015 0.000016 0.000012 0.000014 0.000014 0.000014 0.000013	0.000014	7.0	14.3
3	0.000079 0.000078 0.000095 0.000083 0.000075 0.000077 0.000089 0.000087 0.000093 0.000084	0.000084	8.2	11.8
4	0.000031 0.000031 0.000027 0.000032 0.000031 0.000028 0.000026 0.000029 0.000031 0.000028	0.000029	6.9	10.3
5	0.000017 0.000018 0.000015 0.000017 0.000016 0.000016 0.000015 0.000015 0.000017 0.000017	0.000016	6.2	9.1

表15中, 极值相对偏差为9.1%--16.7%, 考虑到不同仪器性能的差异, 标准中平行测定结果的相对偏差规定为不大于25%。

9.2.3 回收率试验

称取2个硫酸样品, 向样品中加入不同含量的的镉 (Cd) 标准溶液, 对原样和加标样按照选定的实验条件进行测定, 镉、铬、铊测定结果见表16、表17、表18。

表16 镉加标回收率试验

试样编号	原样测定值 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后测定值/ (mg/kg)	回收率/%
1	0.62	0.6	1.09	89.3
	0.62	0.9	1.46	96.1
	0.62	1.2	1.71	94.0
2	1.74	1.7	3.15	91.6
	1.74	2.6	4.28	98.6

	1.74	3.5	4.89	93.3
3	0.87	0.8	1.57	94.0
	0.87	1.2	1.98	95.7
	0.87	1.6	2.3	93.1
4	1.42	1.4	2.66	94.3
	1.42	2.1	3.32	94.3
	1.42	2.8	3.84	91.0
5	2.28	2.3	4.4	96.1
	2.28	3.4	5.44	95.8
	2.28	4.6	6.68	97.1

镉加标回收率在89.3%~98.6%，符合回收率±20%的要求

表17 铬加标回收率试验

试样编号	原样测定值/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	加标后测定值 (mg/kg)	回收率/%
1	48.26	48	91.36	94.9
	48.26	72	115.51	96.1
	48.26	96	142.95	99.1
2	216.92	200	408.14	97.9
	216.92	300	522.86	101.1
	216.92	400	593.02	96.1
3	74.23	70	136.83	94.9
	74.23	110	178.99	97.2
	74.23	150	216.65	96.6
4	15.89	15	29.76	96.3
	15.89	25	38.87	95.1
	15.89	30	41.87	91.2
5	342.26	350	647.55	93.5
	342.26	520	823.77	95.5
	342.26	680	991.65	97.0

铬加标回收率在91.2%~101.1%，符合回收率±20%的要求。

表18 铊加标回收率试验

试样编号	原样测定值/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	加标后测定值 (mg/kg)	回收率/%
1	0.046	0.05	0.087	90.6
	0.046	0.1	0.135	92.5
	0.046	0.15	0.189	96.4
2	0.143	0.1	0.224	92.2
	0.143	0.15	0.291	99.3
	0.143	0.2	0.332	96.8
3	0.084	0.08	0.16	97.6
	0.084	0.12	0.2	98.0
	0.084	0.16	0.24	98.4

4	0.292	0.3	0.56	94.6
	0.292	0.45	0.68	91.6
	0.292	0.6	0.82	91.9
5	0.158	0.15	0.29	94.2
	0.158	0.22	0.37	97.9
	0.158	0.3	0.43	93.9

铊加标回收率在90.6%~99.3%，符合回收率±20%的要求。

10 透明度的测定

目前GB/T 534—2014《工业硫酸》中透明度的测定采用目视法。

具体试验步骤是将盛满试样的透视管置于光源的方格板上，从液体上方观察方格的轮廓，并从排液口小心放出试样，直至能清晰辨别方格并黑白分明，停止排放，记录试样的液面高度值。此高度值为透明度的测定结果。该方法设备简单，操作简便，本次修订不做修改。

11 色度的测定

目前GB/T 534—2014《工业硫酸》中色度的测定是目视比色法。

具体试验步骤是向50mL比色管中依次加入10mL水、3mL明胶溶液、2滴~3滴氨水、3mL硫化钠溶液及2.0mL 0.1mg/mL的铅标准溶液，再用水稀释至20mL，摇匀。向另一支50mL比色管中加入20mL试样，目视比较试样和标准比色管的色度。该方法简单直观，易于实施，本次修订不做修改。

12 工业硫酸样品检测

依据征求意见稿所列方法对3个工业硫酸样品进行型式检验，数据见表19：

表19 工业硫酸样品检测数据

项目	样品1（浓硫酸）	样品2（浓硫酸）	样品3（发烟硫酸）	检验方法
硫酸（H ₂ SO ₄ ），	98.5	98.4	——	滴定法
游离三氧化硫（SO ₃ ），	——	——	23.1	滴定法
灰分，w/%	0.003	0.008	0.007	重量法
铁（Fe），w/%	0.0002	0.0006	0.0017	等离子体发射光谱法
砷（As），w/%	未检出	未检出	0.00001	原子荧光光度法 （检出限0.001mg/kg）
铅（Pb），w/%	未检出	0.00004	未检出	等离子体发射光谱法 （检出限0.03mg/kg）
汞（Hg），w/%	未检出	未检出	未检出	原子荧光光度法 （检出0.001mg/kg）
镉（Cd），w/%	0.00001	未检出	未检出	等离子体发射光谱法 （检出限：0.002mg/kg）
铬（Cr），w/%	未检出	0.00002	未检出	等离子体发射光谱法 （检出限0.003mg/kg）
铊（Tl），w/%	未检出	未检出	未检出	等离子体发射光谱法 （检出限：0.03mg/kg）

透明度, mm	200	200	---	目视法
色度	浅于标准色度	浅于标准色度	---	目视法

(四) 采用国际标准和国外先进标准的程度, 以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

经查询, 该产品相关国际、国外标准年代均较为久远, 本次修订的方法均是在参照国内现有标准的基础上进行的优化, 该标准的实施将处于国内先进水平。

(五) 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本国家标准与现行法律、法规和强制性国家标准是协调一致的, 不存在矛盾。

(六) 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

(七) 国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

根据国标委发[2023]10号《关于下达2023年第一批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》的要求, 本标准为推荐性国家标准。

(八) 贯彻国家标准的要求和措施建议

自发布实施之日起, 建议硫酸生产企业和环境监测部门等行政部门按本国家标准的规定执行, 本标准的使用者应同时遵守本标准的规范性引用文件。

(九) 废止现行有关标准的建议

无。

(十) 其他需要说明的情况

无。