

ICS ..
CCS

C I E S C

团 体 标 准

T/CIESC XXXX—XXXX

塑料管道系统—塑料管道、管件及接头中 金属迁移量的测定

Plastics piping system--Determination of metal migration values of
plastic pipes, fittings and their joints

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国化工学会 发 布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国化工学会提出并归口。

本文件起草单位：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院

本文件主要起草人：

塑料管道系统-塑料管道、管件及接头中金属迁移量的测定

警示：本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了采用电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）测定生活饮用水输水用塑料管道、管件及其接头内表面的铅（Pb）、锡（Sn）、锑（Sb）、镉（Cd）、铬（Cr）、铜（Cu）、钡（Ba）、镁（Mg）、铝（Al）、镍（Ni）、锌（Zn）和砷（As）等金属迁移量的方法。

本文件适用于所有生活饮用水输水用塑料管道、管件及接头。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 5749 生活饮用水卫生标准
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法
- GB/T 8170 数值修约规则
- GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶
- GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管
- GB/T 17219 生活饮用水输配水设备及防护材料安全性评价标准

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

塑料管道、管件及其接头试样在测试前应用自来水静置和冲洗，并在特定温度和时间下开展浸泡试验制备迁移液。迁移液由载气（氩气）引入雾化系统进行雾化，之后以气溶胶形式进入等离子体中心区。在高温下，浸泡液经过蒸发、气化解离、雾化和电离等过程，最终转化为带正电荷的离子。离子随后通过离子采集系统进入质谱仪。质谱仪根据离子的质荷比对离子进行分离。在一定的浓度范围内，待测元素的质谱峰强度与其浓度成正比，从而能够进行定性或定量分析。

5 试剂与材料

本文件使用的所有试剂均为分析纯或更高纯度。如果使用其他级别的试剂，应检查试剂是否有足够的纯度以保证结果的准确性不受影响。除非另有说明，在分析中仅使用符合GB/T 6682的一级水。

- 5.1 浸泡液
- 5.1.1 水：符合 GB/T 6682 的一级水。
- 5.1.2 氯化水：向纯水中加入适当体积的次氯酸钠溶液（5.1.6.3），使水中活性氯浓度为（1.0±0.2）mg/L。
- 5.1.3 酸性水：向纯水中加入磷酸二氢钾（KH₂PO₄）缓冲溶液，调节 pH 至（4.5±0.1），配制方法见附录 A.1.1。
- 5.1.4 氯化酸性水：向酸性水（5.1.3）中加入适当体积次氯酸钠溶液（5.1.6.3）将活性氯浓度调节至（1.0±0.2）mg/L。
- 5.1.5 碱性水：用硼酸盐缓冲溶液将 pH 值调节至（9.0±0.1），配制方法见附录 A.1.2。
- 5.1.6 氯化碱性水：pH 值为（8.0±0.1），活性氯浓度为（2.0±0.2）mg/L，将 25 mL 氯化钙溶液（5.1.6.1）、25 mL 碳酸氢钠缓冲溶液（5.1.6.2）和适当体积的次氯酸钠溶液（5.1.6.3）溶解于 1000 mL 水中制备。
- 5.1.6.1 氯化钙溶液：0.04 mol/L，将 4.44 g 无水氯化钙（CaCl₂）溶解在 1000 mL 水中，充分混匀，有效期一周。
- 5.1.6.2 碳酸氢钠缓冲溶液：0.04 mol/L，将 3.36 g 无水碳酸氢钠（NaHCO₃）溶解在 1000mL 水中，充分混匀，有效期一周。
- 5.1.6.3 次氯酸钠溶液：氯质量分数为 0.1%，用水稀释次氯酸钠溶液制备，有效期一天。
- 5.2 自来水：符合 GB 5749-2022 的生活饮用水。
- 5.3 硝酸：质量分数为 65%~68%（m/m），电子级。
- 警告——硝酸具有腐蚀性。应在通风橱中处理，并应佩戴手套和护目镜，以避免吸入或皮肤接触。如果皮肤接触，立即用大量水冲洗，如果情况严重，请就医。
- 5.4 2%硝酸溶液：用移液管将 2 mL 硝酸转移到 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混合均匀后备用。
- 5.5 金属元素标准溶液：由单个元素配制而成的单元标准溶液或含有铅（Pb）、锡（Sn）、锑（Sb）、镉（Cd）、铬（Cr）、铜（Cu）、钡（Ba）、镁（Mg）、铝（Al）、镍（Ni）、锌（Zn）和砷（As）多元素的混合标准溶液（100 mg/L，其他适宜浓度均可）。
- 5.6 内标溶液：样品和标准溶液中不含有的元素的无机金属标准物质，内标元素不应受同量异位素重叠或多原子离子干扰或被测元素的同位素产生干扰。推荐的内标元素见表 1。可直接购买有证标准物质，用 2%的硝酸溶液稀释至 1000 µg/L~ 1200 µg/L。

表1 推荐的内标及质量数

元素	质荷比
Sc	45
Ge	72
Rh	103
In	115
Bi	209

- 5.7 质谱仪器调谐液：不同仪器对调谐液中所含元素种类和浓度要求不同，根据仪器要求配置电感耦合等离子体质谱仪调谐溶液。建议选择含有 Li、Y、Be、Co、In、Pb 或 Bi 的质谱仪调谐溶液。它可以直接作为认证参考物质购买，并用 2%的硝酸溶液稀释至 1 µg/L 至 10 µg/L 的浓度。
- 5.8 氯化钙（CaCl₂），纯度不低于 99.9%。

- 5.9 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)，纯度不低于 99.8%。
- 5.10 次氯酸钠 (NaClO)，活性氯浓度不低于 60.0%。
- 5.11 氢氧化钠 (NaOH)，纯度不低于 99.9%。
- 5.12 氩气：纯度不低于 99.995% (体积分数)。
- 5.13 碰撞气体：氦气，纯度不低于 99.999% (体积分数)。

6 仪器

- 6.1 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)：该仪器能够扫描 6 amu 至 208 amu 的质量范围，在 5% 的峰高下，最小分辨率为 1 amu 的峰宽。应配备碰撞/反应池。
- 6.2 天平：最小分度值为 0.01 mg。
- 6.3 雾化器：建议使用同心雾化器。
- 6.4 恒温控制系统：可将相关试验温度保持在 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ 或 $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。
- 6.5 储存瓶/管：用于储存标准溶液、迁移液。建议使用具有适当体积和盖子的塑料材料，最好由 PE、PP 或 PTFE 材料制成，在规定试验条件下应为惰性。
- 6.6 迁移液容器：适当体积，带盖，建议使用 PE、PP 或 PTFE 材质。
- 6.7 容量瓶：建议使用 50 mL 和 100 mL，建议使用 PE、PP 或 PTFE 材质。
- 6.8 移液管：适当体积，建议使用 PE、PP 或 PTFE 材质。
- 6.9 塞子：尺寸合适，由在规定试验条件下呈惰性的材料制成。
- 6.10 容器：用于进行空白试验，尺寸合适，使用在规定试验条件下呈惰性的材料，最好为 PTFE 材料。

7 试验步骤

警示：试验方法规定的一些过程可能会导致危险情况。操作者应采取适当的安全和防护措施。

7.1 样品的制备

- 7.1.1 面积体积比要求： $S/V \geq 5 \text{ dm}^{-1}$ 。其中 S 是表面积，用平方分米表示， dm^2 ；V 是浸泡液体积，用升表示，L。
- 7.1.2 试样长度：选好试样长度足以达到测试体积要求，试样不宜过长，建议 0.5 m 左右。

7.2 测试温度

- 7.2.1 冷水：使试验温度控制为 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。
- 7.2.2 温水：使试验温度控制为 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。
- 7.2.3 热水：使试验温度控制为 $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

7.3 迁移步骤

7.3.1 原则

- 7.3.1.1 试样测试和空白同时测试。静置、清洗、迁移必须按照流程无间隔进行。
- 7.3.1.2 空白试验必须条件相同。

7.3.2 静置

7.3.2.1 冷水测试的管道

用自来水充满试样，用塞子（6.9）将其密封，在 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下静置 (24 ± 0.5) h。在此时间段之后，倒掉管子中的水，按照7.3.3的规定对样品进行清洗。

7.3.2.2 温水或热水测试的管道

用自来水充满试样，用塞子（6.9）将其密封，静置 (7.5 ± 0.5) h（温水或热水）。倒掉管子中的水，再次充满自来水，继续静置 (16 ± 0.5) h（温水或热水）。倒掉管子中的水，按照 7.3.3 的规定对样品进行清洗。

7.3.3 清洗

7.3.3.1 用连接器连接样品，应在冲洗时使自来水覆盖试样的全部表面。

7.3.3.2 使用自来水冲洗管道的速度在 2m/min 到 4m/min。

7.3.3.3 自来水流冲洗时间为 30min。

7.3.3.4 如果连接器不方便，比如尺寸或形状原因，将试样放在容器中，令自来水流从下往上流动，速度在 2m/min 到 4m/min，水流冲洗时间为 30min。

7.3.3.5 待冲洗结束后，用水（5.1.1）润洗试样 3 次。

7.3.4 迁移液制备

7.3.4.1 根据试验条件选择不同浸泡液，充满管道，密封两端。在设定温度保持 (72 ± 1) h（冷水）或 (24 ± 1) h（温水或热水）。

7.3.4.2 如果 7.3.3.1 由于尺寸或形状原因不适用于测试件，将测试件浸没在浸泡液中，在制定温度保持 (72 ± 1) h（冷水）或 (24 ± 1) h（温水或热水）。

7.3.4.3 用容器收集迁移液体，冷却到室温，摇匀待测。

7.3.4.4 对于后续的重复试验，均须执行 7.3.4.1 至 7.3.4.3 中描述的步骤。

7.4 空白迁移液的制备

在符合6.10要求的足够容积的容器中，使用相同的试验条件，按7.3进行一次空白试验。

7.5 标准溶液的制备

取混合标准溶液，用测试溶液稀释，使标准溶液基质与迁移液相匹配，制备浓度分别为0 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 和50.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液。

7.6 内标溶液制备

将内标溶液直接加入标准工作溶液、空白迁移液和迁移液中，用试验液稀释至浓度为5 $\mu\text{g/L}$ 至50 $\mu\text{g/L}$ 。也可用在线三通阀将内标溶液添加到上述溶液中。内标元素的选择见表1。可选择全部或部分元素作为内标元素。

7.7 测试

7.7.1 仪器准备

启动 ICP-MS，达到仪器要求的真空度后，点燃等离子体，预热15 min到30 min。待仪器稳定后，根据仪器制造商的建议，使用调谐液对仪器参数进行调谐，以满足分析要求。

7.7.2 操作参数

建立涵盖所有待测元素的仪器操作条件。推荐的仪器参数见表 2，元素分析模式见表 3。

表2 推荐的仪器参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
功率，kW	1.50 ± 0.10	雾化器	同心雾化器
等离子气流量， L/min	15.0 ± 0.5	进样速率，mL/min	0.3 ± 0.1
雾化器流量， L/min	0.7 ~ 1.2	采样深度，mm	8 ~ 10
辅助气流量， L/min	1.0 ± 0.1	重复测量次数	≥3
氦气流量， L/min	4 ~ 10	每个峰的测量点	1 或 3
注：用户可根据仪器制造商的建议选择其他合适的参数进行测定。			

表3 待测元素推荐使用的反应模式和内标物

序号	元素	分析模式
1	Pb	标准模式/碰撞模式
2	Sn	碰撞模式
3	Sb	碰撞模式
4	Cd	标准模式/碰撞模式
5	Cr	碰撞模式
6	Cu	碰撞模式
7	Ba	标准模式/碰撞模式
8	Mg	碰撞模式
9	Al	标准模式/碰撞模式
10	Ni	标准模式/碰撞模式
11	Zn	碰撞模式
12	As	碰撞模式
注：用户可根据仪器制造商的建议选择其他合适的参数进行测定。		

7.7.3 校准曲线的绘制

建立浓度为0 µg/L、1.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L和50.0 µg/L的标准溶液工作曲线。内标溶液可直接添加到标准溶液中，也可使用三通阀在线添加。建立每种待测元素的线性范围，其线性相关系数（ r^2 ）应大于0.995。否则，需要重建校准曲线。

7.7.4 空白迁移液测试

使用与迁移液相同的测量条件测量空白迁移液。

7.7.5 迁移液测试

在测试每个试样之前，用2%的硝酸溶液冲洗系统，信号应达到最低水平且稳定时才可开始测量。内标溶液可以直接添加到迁移液中，也可使用三通阀在线添加。测试迁移液中Pb、Sn、Sb、Cd、Cr、Cu、Ba、Mg、Al、Ni、Zn和As的浓度。如果迁移液中一种或多种元素的浓度高于校准曲线的测试范围，应用测试溶液稀释迁移液，使其处于校准曲线的检测范围内，然后重新测量。测量含有高浓度元素的样品后，建议使用2%硝酸溶液彻底冲洗系统，以避免残存高浓度元素污染。结果应报告为平均值，相对标准偏差（RSD）不超过10%。

7.7.6 校准

每分析10个样品，建议重新测试1个或2个标准溶液，检查每个元素是否在校准范围内。仪器继续有效的充分必要条件为：校准测试获取的元素含量结果与标准溶液实际元素浓度之差的绝对值不大于实际浓度的10%，才能继续分析样品。否则，应调整仪器并重新建立校准曲线。

8 结果表示

8.1 结果表示

迁移值可以表示为浓度或迁移率。

8.2 浓度表示

金属元素在迁移液中的浓度以 C_X 表示，单位为微克/升（µg/L），使用公式（1）进行计算：

$$C_X = (a_X - a_0) \times F \quad (1)$$

式中：

C_X ——是迁移液中金属元素X的浓度，通过校准曲线计算，单位为微克/升（µg/L），其中X是被测元素的符号；

a_X ——迁移液中被测元素X的浓度，由校准曲线计算得出，单位为微克/升（µg/L）；

a_0 ——是空白迁移液中被测元素X的浓度，单位为微克/升（µg/L）；

F ——稀释倍数。

每个元素的结果应以质量分数的形式报告，单位为 µg/L。结果应四舍五入到小数点后一位。如果结果低于 0.1 µg/L，则结果应报告为 < 0.1 µg/L。

8.3 迁移率表示

使用以下公式（2）计算迁移液中选定金属的迁移率，以 M_X 表示，单位为微克/平方分米/天（µg dm⁻² d⁻¹）：

$$M_X = \frac{C_X}{t} \times \frac{V}{S} \quad (2)$$

式中：

M_X ——被测元素 X 的迁移率，单位为微克/平方分米/天 ($\mu\text{g dm}^{-2} \text{d}^{-1}$)；
 C_X ——是从样品中迁移的测量元素 X 的浓度，单位为微克/升 ($\mu\text{g/L}$)；
 S ——是暴露于试验液体的样品表面积，单位为平方分米 (dm^2)；
 V ——是迁移液体的体积，单位为升 (L)；
 t ——是迁移期的持续时间，单位为天；
结果应四舍五入到小数点后两位。

9 试验报告

报告应包括下列内容：

- a) 注明本文件编号；
- b) 样品的必要信息；
- c) 仪器关键技术参数；
- d) 标准曲线线性相关系数；
- e) 分析结果，包含单一测试结果及其平均值；
- f) 任何异常现象；
- g) 试验人员及试验日期。

附 录 A

(资料性)
缓冲溶液配制

A.1 酸性缓冲溶液 (PH=4.5)

由13.61 g磷酸二氢钾 KH_2PO_4 加入到1000 mL水中, 稀释100倍, 再加入1.2 mL的0.1 mol/L盐酸制得。

A.2 碱性缓冲溶液 (PH=9.0)

由420 mL溶液A和1000 mL溶液B混合得到。溶液A为0.1 mol/L的氢氧化钠溶液, 溶液B为6.18 g硼酸溶解于0.1 mol/L氯化钾溶液中, 并用0.1 mol/L氯化钾溶液定容至1000 mL制得。

这种混合溶液用水再稀释100倍即为碱性水 (pH=9.0)。

本标准版权归中国化工学会所有。除了用于国家法律或事先得到
中国化工学会文字上的许可外, 不许以任何形式复制该标准。
中国化工学会地址: 北京市朝阳区安定路 33 号化信大厦 B 座 7 层
邮政编码: 100029 电话: 010-64455951 传真: 010-64411194
网址: www.ciesc.cn