

GB 31893-2015
《水泥中水溶性铬(VI)的限量及测定方法》
国家标准修改单编制说明
(报批稿)

中国建筑材料科学研究总院
中国建材检验认证集团股份有限公司
2017年12月27日

第 1 号修改单编制说明

一、工作简况

1、任务来源

水泥中水溶性六价铬是重金属中毒性较大的元素之一，含有较高水溶性六价铬的水泥产品在生产、流通、使用及废弃环节都会对民众健康产生严重的影响，同时造成严重的环境污染。欧盟在 2003 年 6 月通过了一项指令(Directive 2003/53/EC)，对含有较高水溶性六价铬的水泥及水泥制品的出售和使用作了严格规定。该指令于 2005 年 1 月 17 日由欧盟危害健康物质管制法正式发布生效，规定水泥中水溶性铬（VI）的含量不得高于 2mg/kg。

我国的国家标准 GB 31893-2015《水泥中水溶性铬（VI）的限量及测定方法》于 2015 年 9 月 11 日发布，2016 年 10 月 1 日起实施，该标准规定水泥中水溶性铬（VI）的含量不大于 10.00mg/kg。

GB31893-2015 中的检测方法主要参考了 EN 196-10：2006《水泥中水溶性铬(VI)含量的测定》。GB 31893-2015 发布实施一年多来，在我国建材质检机构和水泥企业得到广泛应用，对消除我国水泥行业六价铬的污染发挥了重要作用。为提高标准的科学性和适用性，2017 年 2 月 21 日中国标准化研究院召开了 GB 31893-2015 《水泥中水溶性铬（VI）的限量及测定方法》标准分析的专家论证会。会上提出了两个主要问题：一是因为我国水泥中水溶性铬（VI）的含量比较高，测定高含量的试样需要稀释滤液后再测定，稀释、显色的次序问题；二是对于水泥中水溶性铬（VI）的含量较高时，测定结果容易超出标准规定的重复性限和再现性，标准规定的重复性限和再现性限数值偏小。

为保持 GB 31893-2015《水泥中水溶性铬（VI）的限量及测定方法》的适应性和准确性，经与全国水泥标准化委员会协商，采用修改单形式对 GB 31893-2015 进行修订。

2、主要工作过程、主要参加单位和工作组成员及其所做的工作

（1）主要工作过程：

国家水泥质量监督检验中心 2015 年~2016 年随机取样了 272 组风险监测样品，从表 1 和表 2 可以看出，水泥中水溶性铬（VI）平均值分别在 7.69mg/kg 和 7.45mg/kg，六价铬（VI）含量的范围大致分布在（0.04~105.83）mg/kg 之间。通过风险监测表明我国水泥中水溶性铬（VI）的含量比欧洲普遍偏高。

表 1 2015 年水泥水溶性六价铬风险监测数据表（按品种统计）

种类	样本数量	Cr(VI)平均值, mg/kg	合格批次次数	合格率, %
硅酸盐水泥熟料	1	18.96	0	0
II 型硅酸盐水泥	4	9.79	2	50
普通硅酸盐水泥	62	9.23	48	77
矿渣硅酸盐水泥(A 型)	4	5.29	3	75
火山灰质硅酸盐水泥	1	0.91	1	100
复合硅酸盐水泥	27	4.28	25	93
中热硅酸盐水泥	1	1.46	1	100
共计	100	7.69		

表 2 2016 年水泥水溶性六价铬风险监测数据表（按品种统计）

水泥品种	样本数量	Cr(VI)平均值, mg/kg	合格批次次数	合格率, %
硅酸盐水泥熟料	20	9.71	16	80.00
硅酸盐水泥	16	15.55	12	75.00
普通硅酸盐水泥	81	7.38	65	80.25
矿渣硅酸盐水泥	10	4.83	9	90.00
复合硅酸盐水泥	27	5.08	26	96.30
特种水泥	18	3.07	17	94.44
共计	172	7.45		

2017年3月中国建材检验认证集团股份有限公司 国家水泥质量监督检验中心成立了标准修改单工作小组，对 GB31893-2015 第1号修改单的制定工作进行了详细安排，进行了试验研究方案的设计，并进行了试验研究和验证试验工作。2017年5月，完成修改单征求意见稿，并由全国水泥标准化技术委员会秘书处通过电子邮件方式向委员征求意见，并通过会议和水泥检验培训发出修改单征求意见，回函的单位数10个，其中回函并有建议或意见的单位数7个。

国家水泥质量监督检验中心标准工作小组针对会议提出的问题进行了试验研究方案的设计和研讨，根据我国水泥中水溶性六价铬含量的范围、检测方法和检测仪器的特点和水泥中水溶性六价铬的限量要求，对于滤液的稀释方法和方法的重复性限、再现性限进行了试验研究和验证试验，并进行了大量的统计分析和研究工作。

2017年5月提出了 GB 31893-2015 的第1号修改单的征求意见稿。2017年7月20日标准工作组在北京召开了 GB 31893-2015 修改单的讨论会，充分征求意见。

发送《征求意见稿》的单位数300个；收到《征求意见稿》后，回函的单位数10个；收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数7个；没有回函的单位数290个。

工作组对收到的意见进行汇总处理。2017年10月份完成修改单送审稿，2017年11月15日将送审资料提交全国水泥标准化技术委员会。全国水泥标准化技术委员会再次向全部委员征求意见，收到建议和意见的单位数1个。

2017年12月20日~21日全国水泥标准化技术委员会在北京主持召开了 GB 31893-2015《水泥中水溶性铬（VI）的限量及测定方法》标准修订审查会。参加会议的有标委会委员、科研、设计单位、大专院校、检验机构及生产和使用单位的90位专家和代表，对标准进行了认真的审定工作。其中标委会委员71人，具有投票权的69人（本届标委会委员共89人）。

会议要求标准修订小组尽快按上述意见对标准送审稿作进一步的修改、完善，并进行适当的编辑性修改后，形成标准报批稿。审定会经认真修改后，一致通过了本标准修改后的送审稿，建议为强制性标准正式报批，以便尽早颁布实施。

（2）主要参加单位和工作组成员及其工作

中国建材检验认证集团股份有限公司 国家水泥质量监督检验中心负责标准修订单的编写等工作。国家水泥质量监督检验中心、云南省建筑材料产品质量检验研究院、中国建材检验认证集团浙江有限公司、四川省建材产品质量监督检验中心、北京金隅水泥节能科技有限公司、浙江方圆检测集团股份有限公司共六家实验室参加了标准修改单的试验验证工作。

二、标准编制原则和主要修订内容

1、编制原则、依据

本修改单按照 GB/T1.1-2009《标准化工作导则第一部分：标准的结构和编写规则》的要求，结合我国水泥中水溶性六价铬含量的范围、检测方法和检测仪器的特点和水泥中水溶性六价铬的限量要求，对于滤液的稀释方法和方法的重复性限、再现性限进行了试验研究和验证试验，使标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性一致，进一步提高标准的普适性，使标准适用于不同含量范围的水泥中水溶性六价铬含量的测定。

2、主要修订内容说明

(1) 测定结果的表示和处理

根据所用仪器和玻璃器皿的精度的有效数字，如称取 450g 水泥、分取 5.00mL 滤液、吸光度的有效数值等，测定结果保留小数点后一位更为科学合理，所以标准的 A.2.5 条“测试结果以 mg/kg 计，保留小数点后两位”修改为“测定结果以 mg/kg 计，保留小数点后一位，水泥中水溶性铬(VI)含量的检出限规定为 0.3 mg/kg”。

第 3 章指标要求中水泥中水溶性铬(VI)含量“不大于 10.00mg/kg”修改为“不大于 10.0mg/kg”。

分光光度法中，以扣除空白值后的吸光度为 0.01 相对应的浓度值为检出限，对于水泥中水溶性铬(VI)含量而言，可以检出的吸光度分辨率为 0.01，对应的水溶性铬(VI)浓度 0.02mg/L,如果分取 50mL 滤液，水泥中水溶性铬(VI)含量为 0.10 mg/kg，按 $k=3$ ，检出限 0.30mg/kg。

实际测定的水溶性铬(VI)含量的空白试验结果见下表：

测定次数	1	2	3	4	5	6	平均值
水溶性铬(VI)含量(mg/kg)	0.03	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05

按 $k=3$ ，检出限按 3 倍的空白试验结果计算，结果为 0.2mg/kg。

在重复性条件下，对 GSB 08-2988-2013 和 GSB 08-2988-2017 国家标准样品进行 6 次测定，计算标准偏差分别为 0.10 和 0.11，按 $k=3$ ，检出限分别为 0.30mg/kg 和 0.33mg/kg。

欧洲标准 EN 196-10:2006 水泥中水溶性铬(VI)含量低于 1mg/kg 没有给出重复性标准偏差和再现性标准偏差，只给出了 1mg/kg~5mg/kg 含量之间的重复性标准偏差和再现性标准偏差。

综合以上有关的检出限分析，水泥中水溶性铬(VI) 检出限规定为 0.3 mg/kg。

(2) 增加“试验前水泥样品应通过 0.9mm 方孔筛并充分混匀”。

修改理由：测定前样品应通过 0.9mm 方孔筛并混匀。因为样品在放置的过程中，样品因压实而有结块的倾向，造成水泥与水接触时水化速率不同程度的变慢，测定结果偏低，所以测定前将样品通过 0.9mm 方孔筛并混匀，以防至试样结块，影响水化速率。

同时这与 GB/T12573 《水泥取样方法》一致，GB/T12573 中 8.1 条规定“每一编号所取水泥单样通过 0.9mm 方孔筛后充分混匀”，GB/T12573 作为水泥取样方法标准，被 GB/T175 《通用硅酸盐水泥》和一些水泥检测标准所引用。

(3) 增加“试验前将水泥样品、试验用水和中国 ISO 标准砂恒温至 (20 至将) °C，胶砂搅拌和抽滤时的实验室温度应保持在 (20 砂搅) °C”。

因为水泥样品、试验用水和中国 ISO 标准砂本身的温度，影响水溶性铬(VI) 的溶出量。

(4) “抽气约 10min 后得到至少 10mL~15mL 滤液，如果此时不足 10mL，继续抽滤直至得到足够量的测试滤液。”修改为：“在抽气 10min 内得到 10mL~20mL 滤液，立即停止过滤，不应超过 20mL 滤液。如果抽气超过 10min 才得到 10mL 滤液，在报告中应给出记录”。

因为抽气时间也是水泥与水的接触时间，不同时间过滤出的溶液，测定六价铬的含量略有不同。

(5) 稀释、显色过程

A.5.3 试样溶液吸光度的测定全部内容和表 A.1 修改为：“将过滤后的滤液搅匀，根据水泥中水溶性铬(VI) 的含量范围，按表 A.1 吸取一定量体积 (V_2)

的滤液（A.5.2）或稀释定容后的溶液放入100mL烧杯中，必要时需要预测水泥中水溶性铬（VI）的含量范围。加水稀释至20mL，加入5.0mL二苯碳酰二肼溶液（A.3.6）摇动后，立即在pH计（A.4.5）指示下用1.0mol/L盐酸（A.3.4）调节溶液的pH值在2.1~2.5之间，移入50mL容量瓶（ V_3 ）中，用水稀释至刻度，摇匀。放置15min后，使用分光光度计，在540nm处测量溶液的吸光度，并扣除空白试验（A.2.6）的吸光度。在工作曲线（A.3.8.3）上查出铬（VI）的浓度（ c ），单位为mg/L”。

加入5.0mL二苯碳酰二肼溶液（A.3.6）摇动后，要求立即在pH计指示下用1.0mol/L盐酸调节溶液的pH值在2.1~2.5之间。因为从检测结果来看，时间超过5分钟后调整酸度后再放置显色，吸光度值开始明显偏低。原因是显色剂与六价铬在碱性条件生成一种橙红色络合物在调成酸性后又生成红紫色络合物（稳定），若未及时调整酸度，部分碱性条件形成的络合物不能转化成酸性条件形成的络合物，因此导致吸光度偏低。

实验表明加完显色剂后若能在1min~2min内完成酸度调整可完全满足试验要求。加入5.00ml显色液和20ml水，要立即调整酸度至2.1-2.5之间。

表A.1 吸取待测滤液或稀释定容后溶液的体积

水溶性铬（VI）含量范围 /（mg/kg）	吸取滤液的体积 （ V_2 ）/mL	移取稀释液的体积 /mL	滤液的稀释体积比 （ n ）
$w \leq 5.0$	吸取滤液5.00	/	1
$5.0 < w \leq 15.0$	吸取滤液2.00	/	
$15.0 < w \leq 30.0$	吸取10.00mL滤液定容 至100mL容量瓶	10.00	10
$30.0 < w \leq 60.0$		5.00	20
$w > 60.0$	适当增大滤液的稀释倍数。		

（6）A.6条公式（A.1）“ $w = c \times \frac{V_3}{V_2} \times \frac{V_1}{450}$ ”修改为：“ $w = c \times \frac{V_3}{V_2} \times \frac{V_1}{450} \times n$ ，式中 n

是滤液的稀释体积比”。

（7）A.7条表A.2修改为新表：

表A.2 水溶性铬（VI）的重复性限和再现性限

单位为mg/kg

水溶性铬（VI）含量范围	重复性限	再现性限
$w \leq 5.0$	0.5	1.0
$5.0 < w \leq 15.0$	1.0	1.5
$15.0 < w \leq 30.0$	1.5	2.0
$30.0 < w \leq 60.0$	2.0	3.5
$w > 60.0$	3.5	5.0

三、主要试验验证情况分析

共六家实验室参加了标准修改单的试验验证工作，通过试验结果统计水溶性铬（VI）的重复性限和再现性限，同时验证了修改单设计的合理性和测定结果的准确性。测定结果和统计分析见《试验研究和验证试验报告》。

四、知识产权说明

在标准的修订过程中做了大量工作，针对标准中检测项目分别进行了专利查新，本标准不涉及专利等知识产权问题。

五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益等情况

我国是水泥生产和消费大国，水泥的产量近年来一直稳居世界的第一位。水泥中水溶性六价铬是水泥重金属中毒性较大的一种元素，它可能通过皮肤接触、呼吸道吸入、食物摄入及环境接触等途径对人体及环境造成危害。由国家水泥质量监督检验中心主持制定，国家标准化管理委员会正式发布的国家强制性标准 GB 31893-2015《水泥中水溶性铬（VI）的限量及测定方法》已于 2016 年 10 月 1 日起正式实施。在 GB 31893-2015 实施以前，标准工作组经过普查得知我国近 30% 的水泥产品中水溶性铬（VI）的含量大于 10.00mg/kg（限量），GB 31893-2015 发布实施一年多来，我国约 10% 的水泥产品中水溶性铬（VI）的含量大于 10.00mg/kg（限量），其合格率有了很大的提高，GB 31893-2015 在我国建材质检机构和水泥企业得到广泛应用，对消除我国水泥行业六价铬的污染发挥了重要作用。

六、与国际、国外同类标准水平的对比情况

GB31893-2015 中的检测方法主要参考了 EN 196-10: 2006 《水泥中水溶性铬(VI)含量的测定》。与 EN 196-10: 2006 相比主要不同点:

1、由于我国水泥中水溶性铬(VI)的含量普遍偏高,测定高含量的试样需要稀释滤液后再测定,本修改单采用先稀释、后显色的方式,根据水泥中水溶性铬(VI)含量范围,分段给出了直接分取滤液还是稀释定容后分取一定量体积的溶液。含量范围 0mg/kg~100mg/kg,分为 ≤ 5.0 mg/kg、 5.0 mg/kg $<w \leq 15.0$ mg/kg、 15.0 mg/kg $<w \leq 30.0$ mg/kg、 30.0 mg/kg $<w \leq 60.0$ mg/kg、 $w > 60.0$ mg/kg 五个区间。而 EN 196-10: 2006 只给出了 0mg/kg~5mg/kg 的检测范围,没有因含量高采用先稀释、后显色的方式,所以本修改单增强了方法的实用性。

2、根据水泥中水溶性铬(VI)含量范围,分段给出了测定结果的重复性限和再现性限数值,含量范围 0 mg/kg~ $w > 60.0$ mg/kg,而 EN 196-10: 2006 只给出了 1 mg/kg~5mg/kg; 同样本修改单增强了方法的实用性。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性

在标准的修订过程中进行了调研工作,本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性一致,并具有一定的先进性、科学性和适用性。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准性质的建议说明

本文件作为 GB31893-2015 《水泥中水溶性铬(VI)的限量及测定方法》国家标准的第 1 号修改单批准发布。

十、贯彻标准的要求和措施建议

希望在实施过程中,各有关部门加强宣贯工作,使本标准修改单在企业生产和产品检验中充分发挥作用。

十一、废止现行相关标准的建议

无。