

塑料原料中有害重金属铅、镉、汞的测定

王 岩

韦 璐 靳春林 邵建强 任义广 高建民

(山东出入境检验检疫局, 青岛 266002)

(烟台出入境检验检疫局, 烟台 264000)

摘要 采用微波消解为前处理手段,以磷酸二氢铵为基体改进剂,用石墨炉原子吸收法测定塑料原料样品中的铅、镉;用流动注射-氢化物发生-原子吸收法测定汞。测定铅的检出限为 4.5×10^{-11} g,镉的检出限为 3.7×10^{-12} g,汞的检出限为 0.64 $\mu\text{g/kg}$;测定结果相对标准偏差一般小于 10%;铅、镉、汞的回收率在 93% ~103% 之间。

关键词 微波消解 石墨炉原子吸收法 流动注射-氢化物发生-原子吸收法 基体改进剂 铅 镉 汞

由于塑料具有原料来源广泛、品种繁多、易于加工、性能优异等特点,目前它已成为各行业不可缺少的一类重要材料。塑料制品在食品包装、饮水管材、儿童玩具、医疗器材等方面已广泛使用,由于与人体有接触,因而要求这些制品是无毒或低毒的。

但是塑料中的各种添加剂如增塑剂、稳定剂、填充剂、着色剂、抗氧剂等都具有不同程度的毒性,而它们可能被水质或油质的食物所带出,然后进入人体^[1]。目前我国仅有以聚乙烯(PE)为原料的食具、包装容器及食品工业用具的成型品卫生标准 GB/T 5009.60-1995,该方法仅规定了将 PE 成型品以 4% 乙酸浸泡 2 h,其溶出铅量不得大于 1 mg/L,尚无有关塑料原料的卫生标准要求。因原料是一切成品的基础,因此有必要对塑料原料中涉及到的有害物质指标进行研究。

笔者对与日常生活及安全卫生密切相关的塑料原料如 PE、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)等中铅、镉和汞的测定方法进行了初步的研究。采用微波消解为前处理手段,以磷酸二氢铵为基体改进剂,用石墨炉原子吸收法测定铅、镉;用流动注射-氢化物发生-原子吸收法测定汞,方法简便,测定结果准确。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

原子吸收分光光度计: PE3110 型,附带 AS-60 型自动进样器、HGA-600 型石墨炉,美国 PE 公司;

铅、镉空心阴极灯,汞高强度无极放电灯: 美国 PE 公司;

PE 平台石墨管: 北京理宝科学器材有限公司;

微波溶样系统: MLS-1200 型,意大利 Mileston 公司;

流动注射-氢化物发生器: WHG-102A2 型,

北京翰时科学仪器制作所;

硼氢化钾(KBH_4) 溶液: 15 g/L。称取 KBH_4 (纯度约为 96%) 1.5 g,氢氧化钠 0.3 g,一同倒入 PE 塑料瓶中,加 100 mL 蒸馏水溶解,有效期为一周,不可用玻璃容器;

铅、镉、汞标准溶液: 1 mg/mL,国家标准物质研究中心。使用时稀释到适宜浓度;

硝酸、过氧化氢、硫酸: 均为优级纯;

磷酸二氢铵溶液: 50 mg/mL。将 5.0 g 磷酸二氢铵溶于水中并定溶至 100 mL;

实验用水为二次去离子水。

1.2 仪器工作条件

仪器工作条件列于表 1、表 2。

表 1 石墨炉原子吸收法测定铅、镉仪器工作条件

项 目	铅	镉
波长 /nm	283.3	228.8
狭缝宽度 /nm	0.7	0.7
干燥温度 /℃ (斜坡 10 s, 保持 50 s)	120	120
灰化温度 /℃ (斜坡 1 s, 保持 30 s)	800	850
原子化温度 ¹⁾ /℃ (斜坡 0 s, 保持 5 s)	1900	1700
净化温度 /℃ (斜坡 1 s, 保持 5 s)	2600	2600
氩气流量 /mL · min ⁻¹	300	300
进样体积 / μL	20	20

注: 1) 保持 5 s 后停气原子化。

表 2 流动注射-氢化物发生-原子吸收法测定汞仪器工作条件

元素	波长 /nm	狭缝宽度 /nm	灯电流 /mA	载气流量 /mL · min ⁻¹	电热管工作电压 /V
汞	253.7	0.7	5	100	0

1.3 实验方法

(1) 方法 1

准确称取 0.5 g 塑料样品(精确至 0.001 g),置于微波消解用聚四氟乙烯压力罐中,加入 8.0 mL 浓

硝酸、1.0 mL 过氧化氢,将压力罐加盖好保护套,然后放入微波消解装置中进行微波消解,待消解程序(见表3)结束并冷却后,将罐内消解液转移至50 mL 容量瓶中,用二次去离子水定容。用石墨炉原子吸收法测定铅、镉,用流动注射-氢化物发生-原子吸收法测定汞。同时做空白试验。

表3 方法1优化的功率-时间消解程序

项目	步骤1	步骤2	步骤3
时间/min	4	7	20
功率/W	30	30	30
温度/℃	220	220	220

(2) 方法2

准确称取0.5 g 塑料样品(精确至0.001 g),置于微波消解用的聚四氟乙烯压力罐中,加入3.0 mL 浓硫酸,将压力罐加盖好保护套,在功率300 W 的条件下消解5 min,冷却后打开消解装置,加入3.0 mL 浓硝酸、1.0 mL 过氧化氢,待消解程序(见表4)结束并冷却后,将罐内消解液转移至50 mL 容量瓶中,用二次去离子水定容。用石墨炉原子吸收法测定铅、镉,用流动注射-氢化物发生-原子吸收法测定汞。同时做空白试验。

表4 方法2优化的功率-时间消解程序

项目	步骤1	步骤2	步骤3	步骤4	步骤5
时间/min	1	1	5	5	5
功率/W	250	0	250	400	600
温度/℃	220	220	220	220	220

1.4 标准工作曲线的绘制

1.4.1 铅、镉标准工作曲线的绘制

分别配制50 μg/L 和20 μg/L 的铅、镉标准溶液,各取20 μL,以4 μL 50 mg/mL 磷酸二氢铵溶液作基体改进剂,采用自动进样器自动稀释,在选定的仪器工作条件下测定其吸收峰面积,绘制标准工作曲线。

1.4.2 汞标准工作曲线的绘制

配制100 μg/L 的汞标准溶液,分别移取0、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、50.00 mL 于100 mL 容量瓶中,用0.5% 硫酸定容,用流动注射-氢化物发生-原子吸收法测定其吸收峰面积,绘制标准工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 溶样条件的选择

2.1.1 功率-时间消解程序的设置

以样品完全溶解,消解液无色、澄清(或略带黄

色)为消解完全,考察消解功率、时间对消解效果的影响。分别采用不同的加热功率-时间消解程序进行多次试验,发现在低功率下样品难以消解完全,消解液为浊黄色液体;而高功率下长时间加热则会引起酸气泄露。结果表明,对于PE、PP、PS、PVC 等塑料样品,采用如表3 所示的消解程序,可得到良好的消解效果。而对于ABS 等较难消解的塑料样品,应先加入浓硫酸进行初步消解,然后采用如表4 所示的程序进一步消解。

2.1.2 浓硝酸用量对消解效果的影响

采用微波消解装置消解PE、PP、PS、PVC 等塑料样品,分别加入5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 mL 浓硝酸及1.0 mL 过氧化氢对样品进行消解,对PE 样品部分消解效果见表5。由表5 可知,加入7.0 mL 浓硝酸可得到良好的消解效果;浓硝酸用量小于7.0mL,样品消解不完全;浓硝酸用量过多,则会增加空白值。本实验选用8.0 mL 浓硝酸作为消解PE、PP、PS、PVC 等塑料样品的试剂。对于ABS 等较难消解的塑料样品,先加入3.0 mL 浓硫酸进行初步消解,然后加入3.0 mL 浓硝酸和1.0 mL 过氧化氢进行消解,可得到良好的消解效果。

表5 浓硝酸用量对PE 消解效果的影响

浓硝酸用量/mL	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
铅吸光度	溶液混浊		0.020	0.021	0.020	0.022

2.1.3 过氧化氢用量对消解效果的影响

为了完全破坏塑料复杂的有机基体,必须加入强氧化剂,选择过氧化氢并对其用量进行考查,过氧化氢用量对PE 消解效果的影响见表6。由表6 可知,加入1.0 mL 过氧化氢可把PE 样品消解完全。试验中消解其它几种样品时过氧化氢用量也选为1.0 mL。

表6 过氧化氢用量对PE 消解效果的影响

过氧化氢用量/mL	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
铅吸光度	溶液混浊		0.020	0.022	0.019	0.022

2.2 铅、镉测定条件的选择

2.2.1 基体改进剂的选择

分别选择磷酸二氢铵、硝酸铵、硝酸镁作基体改进剂,进行试验比较。发现磷酸二氢铵的效果最好。当进样20 μL 时加入4 μL 50 mg/mL 的磷酸二氢铵溶液可达到最佳效果,能将铅的灰化温度由500℃ 提高至800℃,将镉的灰化温度由300℃ 提高到

850℃。

2.2.2.2 灰化温度和原子化温度的选择

以 50 mg/mL 磷酸二氢铵溶液为基体改进剂, 铅在灰化温度为 800℃时, 有最高的吸收值; 镉在灰化温度为 850℃时, 有最高的吸收值。铅、镉最佳原子化温度分别为 1900℃和 1700℃。

2.3 汞测定条件的选择

2.3.1 载气流量的确定

被测元素汞与 KBH₄ 反应后生成的气态化合物是由载气携带至原子化器的, 因此载气流量对样品的检出信号具有重要作用。较小的载气流量有利于信号强度的增强, 流量过大, 会稀释汞原子的浓度, 降低灵敏度; 但载气流量过小, 信号不稳定。测汞时载气流量选定为 100 mL/min。

2.3.2 KBH₄ 浓度的影响

汞的原子吸收强度在低浓度 KBH₄ (0.5 ~3.0 g/L) 时比较高, 且信号强度变化不大, 而 KBH₄ 浓度进一步提高将导致检出信号下降, 这是由于汞并不生成氢化物, 它仅需要被还原成气态的汞, 并由载气带到原子化器进行原子化, 故不需要过多的 KBH₄, 过多的 KBH₄ 将产生大量氢气, 反而会稀释汞的浓

度。测汞时 KBH₄ 浓度宜选择为 0.5 g/L。

2.3.3 溶液的酸度

生成气态化合物的反应需要有适宜的酸度, 当盐酸浓度在 4% ~20% 范围内对被测溶液的检出信号影响不大, 当盐酸浓度低于 4% 时, 则结果显著偏低。测汞时盐酸浓度选择为 10%。

2.4 标准工作曲线、检出限

在优化的工作条件下, 铅、镉、汞浓度分别在 0 ~50、0 ~10、0 ~50 μg/L 范围内与吸光度呈良好线性关系, 其线性回归方程、相关系数分别为:

铅: $y = 0.0086x, r = 0.9969$

镉: $y = 0.0893x, r = 0.9997$

汞: $y = 0.0044x, r = 0.9998$

测定铅的检出限为 4.5×10^{-11} g, 镉的检出限为 3.7×10^{-12} g, 汞的检出限为 0.64 μg/kg。

2.5 精密度和回收试验

取 PE、PP、PS、PVC、ABS 等塑料样品, 分别进行 6 次测定, 取置信度 95% 进行数据分析及取舍、计算方法的精密度, 结果如表 7 所示。对各塑料样品加入定量铅、镉、汞标准溶液进行回收试验, 回收率在 93% ~103% 之间。

表 7 精密度试验结果

样品	元素	测得值 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	标准偏差 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	相对标准偏差 / %
PE	铅	0.14 0.12 0.13 0.15 0.16 0.15	0.015	10.4
	镉	0.028 0.030 0.025 0.025 0.027 0.030	0.0023	8.2
	汞	0.051 0.048 0.047 0.048 0.046 0.048	0.0017	3.5
PP	铅	0.17 0.19 0.18 0.19 0.20 0.18	0.010	5.7
	镉	0.025 0.028 0.025 0.026 0.024 0.026	0.0014	5.3
	汞	0.049 0.052 0.051 0.047 0.048 0.047	0.0022	4.5
PS	铅	0.34 0.33 0.30 0.32 0.33 0.36	0.20	6.1
	镉	0.031 0.033 0.031 0.029 0.031 0.030	0.0013	3.4
	汞	0.047 0.049 0.051 0.050 0.052 0.048	0.0019	3.8
PVC	铅	23.65 22.73 21.98 22.87 23.15 22.58	0.56	2.5
	镉	13.49 15.67 14.81 14.96 15.14 14.65	0.73	4.9
	汞	0.11 0.12 0.097 0.11 0.089 0.10	0.011	10.6
ABS	铅	0.86 0.83 0.85 0.84 0.85 0.89	0.021	2.4
	镉	2.75 2.64 2.69 2.71 2.65 2.70	0.040	1.5
	汞	0.052 0.049 0.051 0.047 0.049 0.051	0.0018	3.6

2.6 样品分析

用上述实验方法对某些牌号的 PE、PP、PS 塑料中铅、镉、汞含量进行测定, 结果见表 8。

3 结论

应用微波消解技术, 使样品在压力罐中于高温

高压的环境下被消解, 所需样品称样量少, 溶样速度快、效果好, 消除了消解过程中挥发性元素的损失。加入基体改进剂, 用石墨炉原子吸收法测定铅、镉, 提高了被测元素的灰化温度, 提高了方法的灵敏度。流动注射-氢化物发生-原子吸收法测定汞, 解决

表 8 样品测定结果

样品	牌号	铅含量 / μg · g ⁻¹	镉含量 / μg · g ⁻¹	汞含量 / μg · g ⁻¹
PE	韩 5320	0.103	0.030	未检出
	韩 5305	0.086	0.024	未检出
	韩 BF410	0.067	未检出	未检出
	日本 F222	0.045	0.009	未检出
	日本 5306	0.452	0.023	未检出
	新加坡 F210	0.062	未检出	未检出
PP	韩 6019	0.054	0.002	未检出
	韩 F510	0.075	0.034	未检出
	韩 HF400	0.114	未检出	未检出
	日本 J715M	0.028	未检出	未检出
	新加坡 500P	0.071	0.027	未检出
PS	韩 G144	0.093	0.039	未检出
	韩 G125	0.055	0.011	未检出
	日本 666H	0.082	未检出	未检出
	南京 201	0.118	0.046	未检出

了石墨炉原子吸收法直接测定汞时基体干扰和灰化损失比较严重的问题。测定铅的检出限为 4.5×10^{-11} g, 镉的检出限为 3.7×10^{-12} g, 汞的检出限为 0.64 μg/kg, 测定结果相对标准偏差一般小于 10%; 铅、镉、汞的回收率在 93% ~103% 之间, 方法灵敏度高、准确性好, 为塑料中铅、镉、汞的测定提供了简便、可靠的方法。

参 考 文 献

1 Tatro M E. Sample preparation: The weak link in atomic spectrometry. Spectroscopy, 1990, 5: 14

2 Abu-Samra A A, Morris J S. Koirtiyohann wet ashing of some biological samples in a microwave oven. Anal Chem, 1975, 47(8) : 1475

3 Kingston H M, Jassic L B. Microwave energy for acid decomposition at elevated temperature and pressures using biological and botanical samples. Anal Chem, 1986, 58(12) : 2534

4 Kingston H M, Jassie L B. Introduction to microwave sample preparation theory and practice. 郭振库等译. 分析化学中的微波制样技术——原理及应用. 北京: 万象出版社, 1992.

DETERMINATION OF HARMFUL HEAVY METALS Pb, Cd AND Hg IN PLASTIC MATERIAL

Wang Yan

(Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China)

Wei Lu, Jin Chunlin, Shao Jianqiang, Ren Yiguang, Gao Jianmin

(Yantai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Yantai 264000, China)

ABSTRACT By adopting microwave digestion as a method of pretreatment, the plastic materials were digested. Under superior operating conditions, using $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as matrix modifier, Pb and Cd in the samples were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry; and Hg was determined by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry. The detection limits for Pb, Cd and Hg were 4.5×10^{-11} g, 3.7×10^{-12} g and 0.64 μg/kg respectively. The relative standard deviations for Pb, Cd adn Hg were almost less than 10%, and the recovery was 93% ~103% .

KEYWORDS microwave disgestion, graphite furnace atomic absorption spectrometry, flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry, matrix modifier, lead, cadmium, mercury

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名_____单位_____

通讯地址_____电话_____邮政编码_____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。