

## 工作简报

## 塑料制品中铅、汞、镉、铬( )测定

金献忠<sup>1,2</sup>, 朱丽辉<sup>2</sup>, 陈建国<sup>2</sup>, 黄本立<sup>1</sup>

(1. 厦门大学 化学化工学院化学系, 教育部现代分析科学重点实验室, 厦门 361005; 2. 宁波出入境检验检疫局, 宁波 315012)

**摘要:** 塑料样品用硝酸、盐酸、高氯酸及过氧化氢(含硅样品尚须加入氢氟酸)加压消解, 可按程序用微波加热或置于不锈钢压力罐中, 密闭后在控温于 190 的烘箱中加热。所得试样溶液供电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铅、汞及镉, 要求及限量的盐酸抵消氯离子的影响, 测定了标准物质中铅、汞、镉的含量, 测得结果与证书值一致, 铅、汞、镉测定值的相对标准偏差 ( $n=9$ ) 在 0.3%~8.0% 之间。另取样品用二苯基羰酰二肼(DPC)光度法测定其铬( )含量, 样品中铬( )用氢氧化钠-碳酸钠混合溶液和磷酸二氢钾-磷酸氢二钾缓冲溶液超声提取 60 min, 分取部分过滤提取液, 按 DPC 光度法测定铬( )量。测得铬( )的平均回收率为 95%, 平均相对标准偏差 ( $n=9$ ) 为 0.35%。铅、汞、镉及铬( )的检出限(3)依次为 0.011, 0.007, 0.003, 0.001  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

**关键词:** 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 光度法; 铅; 汞; 镉; 铬( ); 塑料; 样品的微波加热湿法酸消解法; 样品的加压湿法酸消解法

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2009)02-0169-04

## Determination of Lead Mercury Cadmium and Chromate in Plastics

JIN Xian-zhong<sup>1,2</sup>, ZHU Li-hui<sup>2</sup>, CHENG Jian-guo<sup>2</sup>, HUANG Ben-li<sup>1</sup>

(1. Key Lab. of Analytical Science Sponsored by the Ministry of Education, Dept. of Chemistry, College of Chem. and Chem. Eng., Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China)

**Abstract:** Plastics sample was digested with  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (also with  $\text{HF}$  for silica-containing sample). The heating process was performed either in a microwave oven or in a drying oven at 190 . The sample solution obtained was used for the ICP-AES determination of lead, mercury and cadmium. Same and limited amounts of  $\text{HCl}$  were added, to compensate for the interference of chloride ion to the determination of mercury. CRM s were analyzed by the proposed method, giving values of contents of Pb, Hg and Cd in consistency with the certified values, and values of RSD s ( $n=9$ ) in the range of 0.3% - 8.0%. Hexavalent chromium ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) was determined on a separate sample by the diphenyl carbazide (DPC)-photometric method. Hexavalent chromium was extracted from the sample by solution mixtures of  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ . An aliquot of filtrate from the extract was taken and its Cr( ) content determined by the DPC-photometry. Recovery of Cr( ) was tested by addition of standard solution of Cr( ) to PVC samples, values of av. recovery and av. RSD s ( $n=9$ ) found were 95% and 0.35% respectively. Detection limits (3) found for Pb, Hg, Cd and Cr( ) were 0.011, 0.007, 0.003 and 0.001  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  respectively.

**Key words:** ICP-AES; Photometry; Lead; Mercury; Cadmium; Chromium ( ); Plastics; Microwave-assisted wet acid sample digestion; Pressurized wet acid sample digestion

收稿日期: 2007-12-25

基金项目: 宁波市科技攻关项目(2005B100055)

作者简介: 金献忠(1968-), 男, 浙江人, 高级工程师, 博士研究生, 主要研究方向为原子光谱/质谱分析。

塑料制品广泛应用于农业、包装、建筑、汽车、医药、家电、电子电器、信息技术、航空航天等领域, 然而废弃塑料所造成的环境污染和破坏生态平衡的问题已为世人瞩目, 塑料制品中有毒有害物质的检测

也越来越受到重视。塑料制品中常见的有毒有害物质主要集中在增塑剂、卤素阻燃剂和重金属热稳定剂上,已有文献报道用火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定塑料制品中镉、铅等元素的报道<sup>[1-7]</sup>,但未见测定塑料制品中汞的报道。铬( )的测定方法有色谱法、分光光度法、原子吸收光谱法、质谱法及分子发光法等<sup>[8]</sup>,相关的标准有 EPA METHOD 3060A 和 7196A,但按标准进行前处理,结果往往会偏低,铬( )测定的难处在样品的前处理。本工作研究了样品消解方法,认为氯离子的存在会严重影响汞的检测结果,因而消解溶剂中必须加入盐酸,以硝酸、盐酸、高氯酸及过氧化氢(含硅样品,需加氢氟酸)为消解溶剂,建立了 ICP-AES 同时测定塑料中铅、汞、镉的方法;采用氢氧化钠和碳酸钠为提取液,放入超声波清洁剂内(35 ±5) °C 水浴,超声提取 60 min,用二苯基羧二肼(DPC)光度法测定塑料制品中铬( )的含量。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

Prodigy 电感耦合等离子体发射光谱仪,中阶梯光栅分光系统,L-PAD 检测器,波长范围 170 ~ 1 099 nm,垂直炬管,同心雾化器,旋流雾室,四通道蠕动泵。Varian Cary 50 型紫外可见分光光度计。

铅、镉、汞、铬标准储备溶液的质量浓度均为 1.0 g · L<sup>-1</sup>。

铬( )标准溶液:称取在 105 °C 烘干的重铬酸钾 2.829 0 g 于 1 L 容量瓶中,加入适量水溶解后定容,混匀,质量浓度为 1.000 0 g · L<sup>-1</sup>。

磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液:称取磷酸氢二钾 87.09 g 和磷酸二氢钾 68.04 g,溶于 1 L 水中,混匀。

氢氧化钠-碳酸钠混合液:称取氢氧化钠(20.0 ±0.05) g 和碳酸钠(30.0 ±0.05) g 于 1 L 水中,混匀,溶液的 pH 为 11.5。

二苯基羧二肼(DPC)溶液:称取 DPC 0.25 g 于 250 mL 烧杯中,加入丙酮 50 mL,混匀,现配现用,质量浓度为 1 g · L<sup>-1</sup>。

所用试剂均为分析纯,水为二次去离子水。

### 1.2 仪器工作条件

#### 1.2.1 微波消解条件

MARS 5 型高压微波消解系统,最大功率为 1 200 W,2 450 MHz,室温至 250 °C 自动控制,温度

和压力安全保护。微波消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序

Tab. 1 Program of microwave-assisted digestion

程序阶段	升温时间 / min	压力 / MPa	温度 / °C	保持时间 / min
1	12	4.1	120	20
2	6	5.5	160	30
3	6	5.5	180	30
4	6	5.5	190	5

#### 1.2.2 ICP-AES 工作条件

频率 40.68 MHz,入射功率 1.1 kW,工作气体为氩气(纯度为 99.996%),冷却气流量 16 L · min<sup>-1</sup>,辅助气流量 0.1 L · min<sup>-1</sup>,载气压力 207 kPa,样品提升量 1.0 mL · min<sup>-1</sup>,观察高度 14 mm,积分时间 45 s,测定 1 次。

铅测定波长为 220.353 nm,汞测定波长为 184.950 nm,镉测定波长为 226.502 nm,铬测定波长为 540 nm。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品制备

先将塑料制品样品处理成小块,经液氮冷却后用超离心机碾磨仪粉碎,过孔径 0.5 mm 筛。粉末样品可直接过孔径 0.5 mm 筛。

#### 1.3.2 铅、汞、镉的测定

样品消解方法:称取塑料粉末试样 0.200 0 g 于 100 mL 高压微波消解罐内,加入 5.0 mol · L<sup>-1</sup> 硝酸溶液 9 mL,盐酸 1 mL,高氯酸 1 mL,过氧化氢 0.5 mL(含硅样品,需加氢氟酸 1 mL),敞口放置至初始反应结束,装好消解罐,按微波消解程序进行消解。消解结束后将样品溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容。

样品消解方法:称取塑料粉末试样 0.200 0 g 于 100 mL 聚四氟乙烯消解罐内,加入 5.0 mol · L<sup>-1</sup> 硝酸溶液 9 mL,盐酸 1 mL,高氯酸 1 mL,过氧化氢 0.5 mL(含硅样品,需加氢氟酸 1 mL),敞口放置至初始反应结束,装好不锈钢衬,放入鼓风干燥箱内,在 190 °C 的条件下恒温 4 ~ 5 h,关闭电源,让样品溶液自然冷却。将样品溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用水定容。

校准曲线:在 100 mL 容量瓶中,加入 5.0 mol · L<sup>-1</sup> 硝酸溶液 10 mL,盐酸 1 mL,加适量水,再分别加入铅、汞、镉标准溶液,配制成铅的质量浓度为 0,1.0,2.0,4.0 mg · L<sup>-1</sup>;汞和镉的质量浓

度为 0, 0.5, 1.0, 2.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的混合标准溶液。在选定的工作条件下绘制校准曲线。

### 1.3.3 铬( )的测定

样品处理:称取塑料粉末试样 0.500 0 g 于 250 mL 烧杯中,加入氢氧化钠-碳酸钠混合液 50 mL 和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液 0.5 mL,再加入氯化镁 400 mg;将样品放入超声波清洗器,在 (35 ± 5) °C 水浴,工作频率 59 kHz 下超声提取 60 min,取出冷却至室温后,过滤至另一烧杯中。在搅动的情况下,缓慢滴加硝酸(1+9)溶液调节 pH 至 7.5 ± 0.5,移入 100 mL 容量瓶中,定容混匀。移取样品溶液 5 mL 至 100 mL 容量瓶中,加水至 90 ~ 95 mL 后,加入 1  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  DPC 溶液 2 mL,再用硫酸(1+9)溶液调节酸度至 pH 为 2 ± 0.5,用水定容,混匀,放置 5 ~ 10 min。

校准曲线:在 100 mL 容量瓶中,加入铬( )标准溶液,配成铬( )的质量浓度为 0, 0.1, 0.2, 0.4  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,加水至 95 mL,再加 1  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  DPC 溶液 2 mL,用硫酸(1+9)溶液调节酸度至 pH 为 2 ± 0.5,用水定容,混匀;放置 5 ~ 10 min 后,用 1 cm 比色皿,在 540 nm 波长处测定吸光度,绘制校准曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品消解方法和消解溶剂的选择

参照文献[3]方法,样品用硫酸、过氧化氢或再加硝酸湿法消解。这种方法需要加热至硫酸冒烟,样品中铅有可能会沉淀<sup>[9]</sup>,不适合高含量铅样品的测定。

选择以聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)等树脂样品,进行汞和镉的加标回收试验,试验结果表明:湿法消解不适用于 PVC 中汞和镉的测定,汞和镉的回收率明显偏低,只有 14%, 68%,但适用于其他树脂样品中汞和镉的测定。由于消解温度达 300 °C 左右,汞的加标回收率偏低(90% ~ 94%)。

采用干灰化法或炭化酸溶法,样品中的汞会挥发损失或损失殆尽,镉也会挥发损失,尤其是高温灰化时镉的挥发损失更加严重。

微波消解系统(低、中、高压)和钢衬聚四氟乙烯消解罐消解样品具有消解能力强,组分不易挥发损失的优点,能满足铅、汞、镉的同时测定。试验采用

加 5.0  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸溶液 9 mL,盐酸 1 mL,高氯酸 1 mL 和过氧化氢 0.5 mL 溶解样品,如含硅量较高的样品,再加氢氟酸 1 mL。由于氢氟酸对仪器有腐蚀,因此加入量越少越好。

### 2.2 氯离子对汞测定的影响

1.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  汞标准溶液在硝酸(1+9)、硝酸(9+91)-盐酸(1+99)介质中的信号强度分别为 21 809 和 10 862,表明样品中氯离子的存在严重影响汞的测定结果,这与汞和氯离子能生成络合物有关。在 100 mL 容量瓶中,加入硝酸 10 mL 和汞标准 100  $\mu\text{g}$ ,当盐酸加入量小于 0.3 mL 时,其信号强度至少可稳定 1 h;当盐酸加入量大于 1 mL 时,其信号强度已稳定。因测定塑料中汞时,消解溶剂中一定要加入盐酸 1 mL,但不会对其它元素的测定产生影响。

### 2.3 前处理方法对铬( )测定的影响

因为大部分塑料成分复杂,塑料制品要根据不同用途加入各种添加剂(助剂)进行改性。在测定铬( )时,易发生氧化或还原反应,铬( )测定的难点在样品的前处理上。试验中同时用 EPA METHOD 3060A 标准方法和超声波提取同一个样品,并用分光光度法测定,结果表明:按照 EPA METHOD 3060A 标准方法进行前处理,铬( )未检出;用超声波提取样品,铬( )的测定结果为 15.7  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

### 2.4 分析线和背景的选择

试验结果表明:10.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  铈溶液对铅 217.00 nm 造成光谱部分重叠;10.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  镉溶液对铬 206.149 nm 造成背景干扰;10.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  钕溶液使铅 220.353 nm 的光强度增加,光谱完全重叠,干扰系数为 0.005;10.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  镧溶液对汞 184.950 nm 产生背景干扰;10.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的钕、镨、镱溶液对铅 405.781 nm 产生光谱重叠干扰;10.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  铈溶液对铅 405.781 nm 两边背景造成干扰。因而分析线可选铅 220.353 nm (钕存在时要进行干扰校正)、汞 184.950 nm 和镉 226.502 nm,两边扣背景。

### 2.5 共存元素干扰

在检测范围内,铅、汞、镉相互之间不干扰,10.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的铬、钙、硅、钡、锌、铝、钛、镁、锰、铁、磷、锡、铈、镧、铈、镨对 1.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的铅、汞、镉没有干扰。

从文献[10]可知,铁、钼、钒、汞对铬( )测定有

干扰。配制一定浓度的共存元素溶液,经调节酸度和加入 DPC 溶液显色后,在 540 nm 波长处测定吸光度,根据铬( )的校准曲线,计算出相当于铬( )的浓度结果见表 2。

表 2 共存元素对铬( )测定的影响

Tab. 2 Effect of coexisting elements on the det n of

hexavalent chromium					
共存元素	质量浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )	相当于铬( )的质量浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )	共存元素	质量浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )	相当于铬( )的质量浓度 / (mg · L <sup>-1</sup> )
Zn	1 000	0.002	V	2	0.008
Al	1 000	0.005	Hg	2	0.004
Fe	100	0.008	La	2	0.002
Mo	2	0.004	Ce	2	0.003

从表 2 可以看出:铁、钼、钒、汞、锌、铝、镧、铈对铬( )的测定都有一定的影响,偏差在 32 mg · kg<sup>-1</sup>之内,实际样品中上述共存元素几乎不全溶解在碱性提取液中,因而可以不予考虑。

## 2.6 检出限和测定范围

按试验条件对空白溶液进行测定,计算铅、汞、镉、铬( )的检出限(3S/N)分别为 0.011,0.007,0.003,0.001 mg · L<sup>-1</sup>。

检出限的 5 倍作为测定下限,按校准曲线的最高点计算测定上限,铅、汞、镉、铬( )的测定范围分别为 27.5 ~ 2 000,17.5 ~ 1 000,7.5 ~ 1 000,20.0 ~ 1 600 mg · kg<sup>-1</sup>。

## 2.7 回收试验

取 PVC 样品进行铬( )的加标回收试验,回收率和相对标准偏差(RSD)(n=9)结果见表 3。

表 3 铬( )的回收率

Tab. 3 Recovery of hexavalent chromium

样号	样品含量 / (mg · L <sup>-1</sup> )	标准加入量 / (mg · L <sup>-1</sup> )	测得总量 / (mg · L <sup>-1</sup> )	回收率 / %	RSD / %
1	-	0.25	0.234	94	0.4
2	3.014	0.25	3.253	96	0.3

## 2.8 样品分析结果

按试验方法对 ERM-EC680 和 ERM-EC681 聚乙烯标准物质进行分析,测定结果见表 4。

表 4 标准物质样品分析结果(n=9)

Tab. 4 Analytical results of standard reference materials

消解方式	测定元素	标准物质 ERM-EC680			标准物质 ERM-EC681		
		证书值 / (mg · kg <sup>-1</sup> )	测定值 / %	RSD / %	证书值 / (mg · kg <sup>-1</sup> )	测定值 / %	RSD / %
消解方法	Pb	107.6	109.1	1.0	13.8	16.6	4.9
	Hg	25.3	26.4	3.6	4.5	6.4	16.5
	Cd	140.8	141.1	0.4	21.7	23.0	0.5
消解方法	Pb	107.6	111.6	1.0	13.8	17.5	3.2
	Hg	25.3	25.8	8.0	4.5	5.7	10.0
	Cd	140.8	141.4	0.3	21.7	22.2	0.8

## 参考文献:

- [1] Tobias Ernst, Ralf Popp, Rudi van Eldik. Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polyer metrics[J]. Talanta, 2000,53:347.
- [2] Axel Ritter, Elisabeth Michel, Manfred Schmid, et al. Quantification of heavy metals for the recycling of waster plastics from electrotechnical applications [J]. Polymer Testing, 2004,23:467.
- [3] BS EN 1122 - 2001 Plastics-Determination of cadmium Wet decomposition method[S].
- [4] 钟志光,陈佩玲,刘崇华,等.高压消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定电子电气产品塑料中的铅、镉、铬和汞[J].中国塑料,2006,20(1):83.
- [5] 卫碧文,缪俊文,龚飘扬.微波消解 ICP-AES 法测定玩具塑料中镉[J].理化检验-化学分册,2004,40(11):640.
- [6] 刘崇华,黄理纳,余奕东.微波消解电感耦合等离子体发射光谱法测定塑料中铅和镉[J].分析试验室,2005,24(2):66.
- [7] 郭玉生,邹玲玲,张学俊.炭化酸溶法消解 PVC 塑料 ICP-AES 法测定镉铬铅钡砷硒等元素[J].分析试验室,2004,23(11):74.
- [8] 刘二保,梁建功,韩素琴,等.铬的形态分析研究与进展[J].理化检验-化学分册,2003,39(6):368.
- [9] 武汉大学.分析化学[M].2版.北京:高等教育出版社,1993.
- [10] 刘素英,丁绍兰,郭体兵.聚焦皮革中的六价铬及其测定方法[J].中国皮革,2002,31(15):28.

(上接第 168 页)

- [3] 李松田,邢朝晖,闫永胜.气浮溶剂浮选光度法测定食品中痕量 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的研究[J].理化检验-化学分册,2005,41(2):77-80.
- [4] 董慧茹,王士辉.溶剂浮选分离富集麻黄草中有效成分[J].分析化学,2004,32(4):503-506.

- [5] 周硕.纺织品禁用偶氮染料的检测[J].中国纤检,2006,2:18-21.
- [6] 周启星.活性艳红 X-3B 染料在水-土壤-作物连续体中的迁移模型研究[J].应用生态学报,2002,13(2):129-132.
- [7] 李海燕,阮新潮,曾庆福.气浮缔合物溶剂浮选光度法测定印染废水中染料含量[J].工业水处理,2006,26(12):67-69.