

# 低压微波消解—ICP-AES法 测定聚氯乙烯塑料及其制品中的Pb、Cd、Cr和Hg

金献忠<sup>1,2</sup>, 陈建国<sup>2</sup>, 杭 纬<sup>1</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:** 采用低压微波消解系统, 以 HNO<sub>3</sub>、HCl、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HClO<sub>4</sub> 和 HF 消解样品, 用 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 络合过量的 F<sup>-</sup>, 并研究了 Cl<sup>-</sup> 对测汞的影响、共存元素的干扰、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 对各元素的影响, 建立了低压微波消解—ICP-AES 法测定聚氯乙烯塑料及其制品中 Pb、Cd、Cr 和 Hg 的方法。Pb、Cd、Cr 和 Hg 的检出限(3 $\sigma$ )分别为: 0.012、0.002、0.006、0.020  $\mu$ g/mL, 相对标准偏差为 0.5%~4.0%, 回收率为 95%~101%。该方法可推广应用到其它塑料中 Pb、Cd、Cr 和 Hg 的测定, 已应用于实际的检测工作。

**关键词:** 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 低压微波消解; 聚氯乙烯; Pb; Cd; Cr; Hg

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-0720(2007)08-0804

聚氯乙烯(PVC)是热塑性线型树脂。以聚氯乙烯为基材, 并根据不同用途加入各种添加剂(助剂)进行改性的一种多组份复杂材料称为聚氯乙烯塑料。在塑料工业中聚氯乙烯使用的热稳定剂主要有铅盐、金属皂和有机锡等, 有机锡、稀土和其他热稳定剂尚处于开发阶段<sup>[1~4]</sup>。由于热稳定剂中铅镉等重金属被认为是可致癌物质, 欧盟、北美、日本等已禁止使用重金属热稳定剂。欧盟还对塑料及其制品中使用的一些重金属作了严格的限定。因而如何检测并控制塑料及其制品中的 Pb、Cd、Cr 和 Hg 显得尤为必要。由于氯的存在对测汞有影响, 本文以聚氯乙烯塑料为对象进行了研究。

有采用高压微波消解 ICP-AES 测定塑料中的 Pd 和 Cd<sup>[5,6]</sup>, 湿消解法 FAAS 测定塑料中的 Cd<sup>[7]</sup> 和炭化酸溶法 ICP-AES 法测定 PVC 塑料中的 Cd、Cr、Pb、Ba、As、Se 等的报道<sup>[8]</sup>。未见采用低压微波消解系统进行塑料及其制品的消解, 本文采用低压微波消解系统, 根据 PVC 塑料消解后存在

Cl<sup>-</sup> 的特性, 在消解溶剂中加入 HCl, 建立了 ICP-AES 同时测定 PVC 塑料中 Pb、Cd、Cr 和 Hg 的方法。该方法可应用于塑料、橡胶、纤维等材料中 Pb、Cd、Cr 和 Hg 的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

IRIS Adv Rad ER/S ICP-AES(美国 Thermo Elemental 公司): 中阶梯光栅分光系统, CID 检测器, 波长范围 175~1050 nm, 可拆卸石英炬管, 同心雾化器, 旋流雾化室, 0~200 r/min 连续可调的四通道蠕动泵。工作条件: 频率 27.12 MHz, 入射功率 1150 W, 工作气体为氩气(99.996%), 冷却气流量 14 L/min, 辅助气流量 0.5 L/min, 载气压力 165 kPa, 泵速 130 r/min(样品提升量 2.4 ml/min), 观察高度 13 mm, 短波积分时间 20 s, 长波积分时间 10 s, 重复 2 次。

Prodigy ICP-AES(美国 Leeman Labs 公司): 中阶梯光栅分光系统, L-PAD 检测器, 波长范围 170

\* 收稿日期: 2006-08-15; 修订日期: 2006-10-22

基金项目: 宁波市科研(2005B100055)项目资助

作者简介: 金献忠(1968-), 男, 高级工程师

~ 1099 nm, 垂直炬管, 同心雾化器, 旋流雾室, 四通道蠕动泵。工作条件: 频率 40.68 MHz, 入射功率 1.1 KW, 工作气体为氩气(99.996%), 冷却气流量 16 l/min, 辅助气流量 0 l/min, 载气压力 207 kPa, 样品提升量 1.2 ml/min, 观察高度 14 mm, 积分时间 45 s, 测定 1 次。

各元素的分析线: Pb220.353 nm、Cd214.441 nm、Cr267.716 nm、Hg194.227 nm。

MDS-2000 微波消解系统(美国 CEM 公司): 630 watts, 2450 MHz, 0~ 120 Psi, 压力自动控制。

ZM 200 型超离心碾磨仪(德国 Retsch 公司)。

### 1.2 试剂

Pb、Cd、Cr、Hg、Ca、Si、Ba、Zn、Al、Ti、Mg、Mn、Fe、P、Sn、Sb、La、Ce、Pr、Nd 标准贮备液: 单元素国家标准溶液, 除 Si、Sn、Sb 浓度为 0.5 mg/mL 外, 其余的均为 1.0 mg/mL; HNO<sub>3</sub>、HCl、HClO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为优级纯, HF 为分析纯, 二次去离子水。

### 1.3 样品处理

1.3.1 样品制备 聚氯乙烯塑料及其制品先破碎成小块, 经液氮冷却后用超离心碾磨仪粉碎, 过孔径 0.5 mm 筛。如没有超离心碾磨仪, 也可进行

钻碎或剪碎处理, 每粒(片)应小于 0.02 g。

1.3.2 样品消解 称取 0.20 g(准确至 0.0001 g) 样品置于消解罐内, 加入 9 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL HCl、1 mL HClO<sub>4</sub>、0.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 加盖装好后置于微波消解系统内, 设置参数为: 第一阶段 552 kPa, 30 min; 第二阶段 689 kPa, 45 min; 第三阶段 827 kPa, 20 min 进行消解。待消解结束冷却后, 打开消解罐, 各罐滴加 HF 0.5 mL, 加盖装好后再次置于微波消解系统内, 设置参数为: 第一阶段 689 kPa, 45 min; 第二阶段 827 kPa, 20 min 进行消解。消解结束冷却后, 打开消解罐, 把罐内的溶液转入含有 1.0 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的 100 mL 聚四氟乙烯杯中, 并加水至 30 mL, 在低于 200 °C 的电热板上加热至沸并维持 5 min 以上, 取下冷却至室温后转移至 100 mL 容量瓶中, 定容。

### 1.4 校准曲线

在 100 mL 容量瓶中加入 10 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL HCl 和 25 mL H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(40 g/L), 再分别加入 Pb、Cd、Cr、Hg 标准贮备液制备标准溶液系列。在选定的工作条件下绘制校准曲线。标准溶液系列和各元素校准曲线的相关系数列于表 1。

表 1 校准曲线  
Tab. 1 Calibration curve

元素	标液 1 ρ(μg/mL)	标液 2 ρ(μg/mL)	标液 3 ρ(μg/mL)	标液 4 ρ(μg/mL)	相关系数
Pb	0	0.5	2.0	4.0	0.99998
Cd	0	0.2	1.0	2.0	0.99999
Cr	0	0.5	2.0	4.0	1.00000
Hg	0	0.2	1.0	2.0	0.99998

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品消解方法

湿消解法处理样品时, 要使塑料溶解一定要加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 并要加热至 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 冒烟, Hg 会挥发损失; 当 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 1~ 4.5 mol/L 时, PbSO<sub>4</sub> 溶解度为 1.2 mg/L, 因而 PVC 塑料中的铅有可能会沉淀; Cd、Cr 不受影响, 其回收率在 100% 左右, 也就是说, 如只测定样品中的 Cd 和 Cr, 可以采用湿消解法处理。如采用干灰化法或炭化酸溶法, 样品中的 Hg 会挥发损失或损失殆尽, Cd 也会挥发损失, 尤其是高温灰化时 Cd 的挥发损失更加严

重。微波消解系统具有消解能力强, 组份不易挥发损失的优点, 可以满足 Pb、Cd、Cr 和 Hg 的同时测定。

### 2.2 消解溶剂

有加 HNO<sub>3</sub> 和氟硼酸作为溶剂进行消解的报道。本文用 9 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL HCl、0.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 HClO<sub>4</sub> 来进行溶样试验, 当 HClO<sub>4</sub> 加入量分别为 0、0.5、1、1.5、2 mL 时, 从实验结果可知: HClO<sub>4</sub> 加入量为 1 mL 时, 消解后溶液中没有渣状。

要使样品消解成澄清溶液, 必须加 HF。由于

HF 会腐蚀 ICP-AES 进样系统, 所以还需采用  $H_3BO_3$  络合过量的 HF,  $H_3BO_3$  用量多不但会对结果产生影响, 而且还会造成 ICP 炬不稳, 甚至熄灭, 所以 HF 加入量越少越好。加 0.5 mL HF 就能使样品基本消解成澄清溶液。

### 2.3 Hg 的检测

PVC 塑料消解后溶液中存在  $Cl^-$ 。在玻璃容量瓶中, 1.0  $\mu g/mL$  Hg 在体积分数 10%  $HNO_3$  介质和在 9%  $HNO_3$  加 1%  $HCl$  介质中的光强分别为 21809 和 10862, 说明样品中  $Cl^-$  的存在会严重影响 Hg 的检测结果。在 100 mL 容量瓶中, 加入 10 mL  $HNO_3$  和 100  $\mu g$  Hg, 当  $HCl$  加入量小于 0.3 mL 时, 其强度到稳定值的时间至少为 1 h; 当  $HCl$  加入量为 1 mL 以上时, 定容混匀后测量, 其强度已至稳定值; 并且稳定的光强值基本一致。这种现象与量瓶的材料无关, 主要是 Hg 与  $Cl^-$  能生成络合物有关。

### 2.4 检测时限要求

配制 Pb、Cd、Cr、Hg 为 1.0  $\mu g/mL$  的溶液(介质与标液的一致), 进行 Pb、Cd、Cr、Hg 强度随时间发生变化的试验, 结果如表 2 所示(经与现配的比较, 校正得到不同时间的光强)。

表 2 放置时间对强度的影响

Tab. 2 Effect of storage time on intensity

元素	放置时间 / d				
	0	0.5	1	2	8
Pb	32841	32751	32896	33026	32274
Cd	187843	188798	181435	187596	188936
Cr	374251	374994	376599	378106	376858
Hg	10768	10673	10774	10950	10627

从上表可以看出, 样品消解后放置一周对 Pb、Cd、Cr 和 Hg 的检测结果基本没有影响, 也说明  $Cl^-$  对稳定 Hg 起决定作用。

### 2.5 分析线的选择及背景扣除

在 Pb、Cd、Cr、Hg 分别为 1.0  $\mu g/mL$  的溶液中, 分别加入 10.0  $\mu g/mL$  Ca、Si、Ba、Zn、Al、Ti、Mg、Mn、Fe、P、Sn、Sb、La、Ce、Pr、Nd 来进行分析线的选择及背景扣除。10.0  $\mu g/mL$  Sb 对 Pb217.00 造成光谱部分重叠干扰; Zn 对 Cr206.149

nm 背景造成干扰, Nd 使 Pb220.353 nm 的光强增加, 光谱完全重叠; La 对 Hg184.950 nm 的背景扣除造成干扰; Nd、Pr、La 对 Pb405.781 产生光谱重叠干扰; Ce 对 Pb405.781 两边背景扣除造成干扰。因而分析线选择 Pb220.353 nm (Nd 存在时要进行干扰校正)、Cd214.441 nm、Cr267.716 nm 和 Hg194.227 nm, 左右两边扣背景。

### 2.6 共存元素的影响

聚氯乙烯及其制品中, Pb、Cd、Cr、Hg 有可能与 Ca、Si、Ba、Zn、Al、Ti、Mg、Mn、Fe、P、Sn、Sb、La、Ce、Pr、Nd 等元素共存。在检测范围内, Pb、Cd、Cr、Hg 之间没有相互干扰, 10.0  $\mu g/mL$  Ca、Si、Ba、Zn、Al、Ti、Mg、Mn、Fe、P、Sn、Sb、La、Ce、Pr 对 1.0  $\mu g/mL$  的 Pb、Cd、Cr、Hg 没有干扰, 10.0  $\mu g/mL$  Nd 使 Pb220.353 nm 的光强增加, 是谱线完全重叠造成的, 干扰系数为 0.005。

### 2.7 $H_3BO_3$ 对检测结果的影响

在 5 个 100 mL 容量瓶中都加入 10 mL  $HNO_3$ 、1 mL  $HCl$  和 100  $\mu g$  Pb、Cd、Cr、Hg 标准贮备液, 并分别加入 0、12.5、25、37.5、50 mL  $H_3BO_3$  (40 g/L), ICP-AES 进行扫描, 典型的图谱如图 1 所示, 得到从下至上 5 条曲线, 净光强分别为 11017、10856、10778、10286、10034。由此可以看出, 加入  $H_3BO_3$ , 背景增加, 信号下降, 信背比下降, 所以  $H_3BO_3$  用量要基本一致。

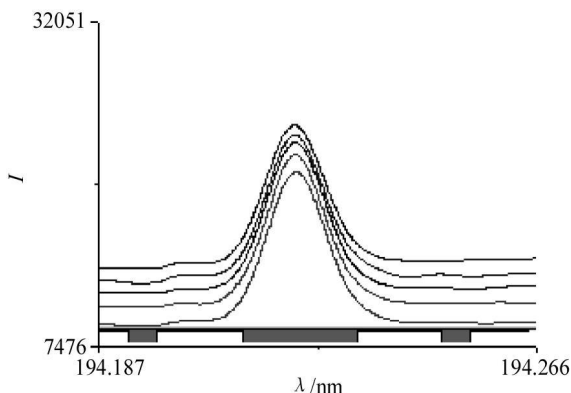


图 1 Hg 在不同浓度  $H_3BO_3$  中的扫描图

Fig. 1 Scan spectra for mercury in different concentrations of boric acid

### 2.8 样品分析、加标回收率和检出限

对标准物质 EC680 (PE 代替 PVC) 进行分析, 结果列于表 3 ( $n=3$ )。取未知样品加标试验, 方法回收率列于表 4。把标准溶液系列中的空白溶液

表3 样品分析结果

Tab. 3 Analytical results of samples

元素	标示值 $\rho$ (mg/kg)	测定值 $\rho$ (mg/kg)	RSD/%
Pb	107.6	109	0.5
Cd	140.8	142	0.8
Cr	114.6	115	1.7
Hg	25.3	25	4.0

表4 方法回收率

Tab. 4 Determination results of recovery

元素	测定值	加入量	测得量	回收率 /%
	$\rho$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	$\rho$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	$\rho$ ( $\mu\text{g/mL}$ )	
Pb	0.027	1.000	0.976	95
		2.000	2.006	99
Cd	ND	0.100	0.100	100
		0.200	0.202	101
Cr	ND	0.100	0.101	101
		1.000	1.010	101
Hg	ND	0.100	0.100	100
		1.000	0.995	100

当作样品的空白, 测量7次, 按  $K=3$  计算检出限, Pb、Cd、Cr 和 Hg 的检出限分别为 0.012、0.002、0.006 和 0.020  $\mu\text{g/mL}$ 。

致谢: 本文的部分工作是在厦门出入境检验检疫局完成的, 对杜娜婷同志的帮助深表谢意。

参考文献

[1] 杨明. 塑料添加剂应用手册, 江苏: 江苏科学出版社, 2002

[2] 胡中文, 王建军, 张露露. 塑料助剂, 2004, 2: 1

[3] 李晶, 吴晓东, 翁端. 稀土, 2004, 25(2): 54

[4] 王建军, 王道全, 王斌忠等. 塑料助剂, 2003, 1: 19

[5] 卫碧文, 缪俊文, 龚驹扬. 理化检验-化学分册, 2004, 40(11): 640

[6] 刘崇华, 黄理纳, 余奕东. 分析试验室, 2005, 24(2): 66

[7] BS EN 1122: 2001 British Standard

[8] 郭玉生, 邹玲玲, 张学俊. 分析试验室, 2004, 23(11): 74

Determination of lead, cadmium, chromium, mercury in PVC and its products by low pressure microwave-assisted closed digestion- ICP-AES

JIN Xian-zhong<sup>1,2</sup>, CHENG Jian-guo<sup>2</sup>, HANG Wei<sup>1</sup> and HUANG Ben-li<sup>\*1</sup> (1. Department of Chemistry & the Ministry of Education Key Laboratory of Analytical Sciences, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005; 2. Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012), Ferxi Shiyanshi, 2007, 26(8): 80~83

**Abstract** Samples were digested in nitric acid, hydrochloric acid, hydrogen peroxide, hyperchloric acid and hydrofluoric acid by low pressure microwave-assisted closed digestion system. Excessive fluorine anion were complexed with boric acid. Effect of chlorine anion on mercury results, coexisting element interference and boric acid effect were studied. Then a method for the determination of lead, cadmium, chromium, mercury in PVC and its products by low pressure microwave-assisted closed digestion- ICP-AES was established. The detection limit of Lead, cadmium, chromium, mercury was 0.012, 0.002, 0.006, 0.020  $\mu\text{g/mL}$ , respectively, RSDs were in the range of 0.5% ~ 4.0% percent, and recoveries were between 95% and 101%. This method has been extended to analyze other plastics and applied to practical sample analysis.

**Keywords:** Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Low pressure microwave-assisted closed digestion; PVC; Lead; Cadmium; Chromium; Mercury