



中华人民共和国国家标准

GB/T 38290—2019

塑料材料中镉含量的测定

Determination of cadmium in plastic materials

2019-12-10 发布

2020-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本标准起草单位:中蓝晨光化工研究设计院有限公司、青岛市产品质量监督检验研究院、中华人民共和国青岛大港海关、中蓝晨光成都检测技术有限公司、青岛中新华美塑料有限公司、北京市理化分析测试中心、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、江苏泰特尔新材料科技有限公司。

本标准主要起草人:刘力荣、李环亭、高建国、陈敏剑、郭彬、胡光辉、夏伊宁、韩建伟、王晓滨、高峡、刘伟丽、董正、宋晓云、王越。

塑料材料中镉含量的测定

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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

本标准规定了电感耦合等离子体质谱法测定塑料材料中镉含量的方法。

本标准适用于塑料材料及其制品中镉含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

将样品粉碎,称取一定量样品粉末,采用干灰化法或微波消解,消解液经雾化后由载气带入等离子体,在高温和惰性氩气气氛中被去溶剂化、汽化解离和电离,转化成带正电荷的离子后进入质谱仪,根据被测元素质荷比进行分离和定性,对于一定的质荷比,其质谱峰信号强度与试液中待测元素的浓度成正比,用外标法定量。

4 试剂

警示——四氟硼酸具有强腐蚀性、强刺激性,可致人体灼伤,在滴加过程中注意防护。

除非另有说明,所用试剂应为优级纯及以上,所用水应符合 GB/T 6682 规定的一级水的要求。

4.1 硝酸(HNO_3):优级纯。

4.2 过氧化氢(H_2O_2),分析纯。

4.3 四氟硼酸(40%),分析纯。

4.4 硝酸溶液(5+95):量取 50 mL 硝酸,加入 950 mL 水中,混匀。

4.5 硝酸溶液(1+1):量取 50 mL 硝酸,加入 50 mL 水中,混匀。

4.6 镉元素标准储备液(1 000 mg/L 或其他浓度):采用经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的单元素或多元素标准储备液。

4.7 内标元素储备液(1 000 mg/L 或其他浓度):铟(In)、铑(Rh)等,采用经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的单元素或多元素标准储备液。

4.8 可依据 GB/T 602 制备所需标准溶液。

5 仪器和设备

5.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

5.2 微波消解仪:配有聚四氟乙烯消解管或其他合适的消解管。

5.3 可调式电热板或电热套。

5.4 马弗炉 $\geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.5 不锈钢底筛的粗磨机或切割机。

5.6 离心研磨器或球磨仪。

5.7 分析天平:精度为 0.000 g 。

5.8 塑料容量瓶:25 mL、50 mL、100 mL, A 级。

注:必要时,所用玻璃器皿及聚四氟乙烯消解管可在稀硝酸中浸泡 12 h 以上,再用水冲洗干净后使用。

6 分析步骤

6.1 样品粉碎

塑料材质的差异将导致最终可获得的最小粉末粒径不同。粉碎后粒径仍然较大的样品也可通过延长消解时间等方式促使样品消解完全。可根据实验室条件选用以下样品粉碎方法:

a) 手工剪切:

手工剪切适用于粗剪和制备需要进一步粉碎的样品。

b) 粗磨/碾碎:

采用粗磨机或切割机等。粗磨/碾碎适用于将样品的直径减小至大约 0.1 mm 。

c) 细磨/碾碎:

采用离心研磨器或球磨仪等。细磨/碾碎适用于制备直径小于 1 mm 的样品,可得到直径为 $500\text{ }\mu\text{m}$ 或更小的样品。

6.2 试样的消解

6.2.1 干灰化法

称取试样粉末 $1\text{ g}\sim 5\text{ g}$ (精确至 0.001 g)于坩埚中,先小火在可调式电热板或电热套上炭化至无烟,移入马弗炉 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灰化 $4\text{ h}\sim 6\text{ h}$,冷却。若个别试样灰化不彻底,则加 1 mL 硝酸在可调式电热板上小火加热,反复多次直到消化完全,放冷,用硝酸溶液(1+1)将灰分溶解,并转移入 25 mL 容量瓶中,用水少量多次洗涤坩埚,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用。

6.2.2 微波消解

称取约 100 mg (精确至 1 mg)的试样粉末,置于微波消解管中,分别加入 5 mL 硝酸、 1.5 mL 四氟硼酸、 1.5 mL 过氧化氢。对于含硅质较多的样品,需补加 1 mL 四氟硼酸并混匀,待反应产生的酸雾散尽后,将消解管封闭并按照微波消解程序(见表 1)进行消解。

表 1 微波消解参考温度控制程序

步骤	时间 min	温度 ℃
升温 1	5	125
升温 2	10	210
恒温 3	45	210
降温 4	—	—
注：针对难消解的特殊塑料材料，可重复微波消解程序或延长消解时间，直至样品消解完全。		

消解管冷却至室温后，打开消解管，将消解溶液转移至 50 mL 容量瓶中，用少量硝酸溶液(5+95)洗涤内管和内盖 3 次，将洗涤液并入容量瓶，用水定容至刻度。如果溶液不清亮或有沉淀产生，用 0.45 μm 的过滤膜过滤或抽滤，残留的固态物质用硝酸溶液(5+95)冲洗 3 次，所得到的溶液全部合并转移至 50 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，混匀备用。

6.3 测定

6.3.1 仪器工作条件

采用仪器调谐使用液，对仪器工作条件(见表 2)进行优化。

表 2 仪器参考工作条件

仪器参数	数值	仪器参数	数值
射频功率	1 500 W	雾化器	同心圆或高盐型
等离子体气流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍锥或铂锥
载气流量	0.80 L/min	采集模式	跳峰(Spectrum)
辅助气流量	0.40 L/min	测定点数	1~3
氦气流量	4 mL/min	检测方式	自动
雾化室温度	2 ℃	重复次数	2~3
注：上述仪器参数和工作条件仅供参考，不同型号的仪器可根据厂家推荐值进行优化和设定。			

镉元素质量数：111、114；内标元素：¹¹⁵In 或 ¹⁰³Rh；分析模式：碰撞反应池。

6.3.2 标准溶液的制备

镉标准中间液(1.00 mg/L)：吸取镉标准储备液 1.0 mL 于 1 000 mL 容量瓶中，加硝酸溶液(5+95)至刻度，混匀。

镉标准使用溶液：分别吸取镉标准中间液(1.00 mg/L)0.0 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.8 mL、1.0 mL、2.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，加硝酸溶液(5+95)至刻度，混匀。此镉标准系列溶液的质量浓度分别为 0.0 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、8.0 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L。

可根据仪器的灵敏度、线性范围以及样液中镉元素实际含量确定镉标准使用溶液的浓度和范围，通常情况下至少使用 5 个浓度点(除空白外)。标准溶液应贮存在无镉元素的塑料容器中。镉标准使用溶液应现配现用。

仪器调谐使用液：依据仪器操作说明要求，取适量仪器调谐储备液，用硝酸溶液(5+95)配制合适浓度的调谐使用液。

内标使用液：取适量内标元素储备液用硝酸溶液(5+95)配制合适浓度的内标使用液。

注：内标溶液可在配制混合标准系列溶液和待测样品溶液中手动定量加入，亦可由仪器在线加入。若样品进样量与内标进样量为 20:1 时，内标使用液质量浓度建议配制为 1 mg/L~2 mg/L；若样品进样量与内标进样量为 1:1 时，内标使用液质量浓度建议配制为 50 μg/L~100 μg/L。

6.3.3 标准曲线的建立

测定试剂空白的质谱信号强度后，按顺序由低浓度到高浓度分别测定标准使用溶液中镉元素的质谱信号强度，扣除试剂空白后，根据镉元素与其内标元素质谱信号强度比值和对应的元素浓度绘制标准曲线。

6.3.4 样品的测定

根据样品特性选择适合的试样消解方法，每个样品进行两次平行实验，同时做样品空白实验。

分别测定样品空白溶液和试样溶液中镉元素的质谱信号强度，从标准曲线上计算出镉元素的含量。若测定结果超出标准曲线范围，应稀释后再进行测定或重新建立适合的标准曲线。

7 结果计算

试样中的镉元素含量按式(1)计算：

$$X(\text{Cd}) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times F}{m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$X(\text{Cd})$ ——样品中镉元素的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

ρ_1 ——待测试液中镉元素的含量，单位为微克每升(μg/L)；

ρ_0 ——空白溶液中镉元素的含量，单位为微克每升(μg/L)；

V ——试样定容体积，单位为毫升(mL)；

F ——试液的稀释倍数；

m ——取样量，单位为克(g)。

按 GB/T 8170 给出的规则进行数值修约，取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。当镉元素含量 ≥ 1.00 mg/kg 时，计算结果保留三位有效数字；当镉元素含量 < 1.00 mg/kg 时，计算结果保留两位有效数字。

本方法检出限：0.10 mg/kg。

8 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。