



中华人民共和国国家标准

GB/T 38292—2019

塑料材料中汞含量的测定

Determination of mercury 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、巨化集团有限公司、青岛市产品质量监督检验研究院、北京市理化分析测试中心、青岛中新华美塑料有限公司、江南大学、江苏泰特尔新材料科技有限公司。

本标准主要起草人：高建国、刘力荣、吴周安、翟士星、胡光辉、张松磊、夏海锋、杨胜、宋晓云、王晓滨、刘伟丽、高峡、王越。

塑料材料中汞含量的测定

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

本标准规定了原子荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法测定塑料材料中汞含量的方法。
本标准适用于塑料材料及其制品中汞含量的测定。

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 原子荧光光谱法

3.1 原理

将样品粉碎,称取一定量样品粉末,采用微波消解法消解,消解液进入原子荧光仪,在硼氢化钾溶液还原作用下,生成汞原子蒸气。这些气体在氩氢火焰中形成基态原子,在空心阴极灯发射光的激发下产生原子荧光,原子荧光强度与试样中汞元素含量成正比,用外标法定量。

3.2 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。

- 3.2.1 硝酸(HNO_3),分析纯。
- 3.2.2 盐酸(HCl),分析纯。
- 3.2.3 过氧化氢(H_2O_2),分析纯。
- 3.2.4 四氟硼酸(40%),分析纯。
- 3.2.5 硼氢化钾(KBH_4),分析纯。
- 3.2.6 氢氧化钾(KOH),分析纯。
- 3.2.7 重铬酸钾(K_2CrO_4),分析纯。
- 3.2.8 硼氢化钾(KBH_4)溶液:称取 0.5 g 氢氧化钾放入盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中,玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的 1.0 g 硼氢化钾,搅拌溶解。此溶液应当日配制。也可以用氢氧化钠、硼氢化钠配制硼氢化钠溶液。
- 3.2.9 盐酸溶液(5+95):量取 50 mL 盐酸,加入 950 mL 水中,混匀。
- 3.2.10 重铬酸钾溶液(固定液):将 0.5 g 重铬酸钾溶于 950 mL 水中,再加入 50 mL 硝酸混匀。
- 3.2.11 汞元素标准储备液(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。可依据 GB/T 602 制备所需标准溶液。

3.3 仪器和设备

3.3.1 原子荧光光谱仪;配汞空心阴极灯。

3.3.2 微波消解仪;配有聚四氟乙烯消解管或其他合适的消解管,消解管应在稀硝酸中浸泡 12 h 以上,再用水冲洗干净后使用。

3.3.3 可调式电热板或电热套,精确至 1 ℃。

3.3.4 马弗炉,要求温度可达 1 000 ℃。

3.3.5 不锈钢底筛的粗磨机或切割机,要求不会对样品汞测定引入污染。

3.3.6 离心研磨器或球磨仪,要求不会对样品汞测定引入污染。

3.3.7 分析天平;精度为 0.000 1 g。

3.3.8 塑料容量瓶;25 mL、50 mL、100 mL,A 级,容量瓶应在稀硝酸中浸泡 12 h 以上,再用水冲洗干净后使用。

3.4 分析步骤

3.4.1 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一种或多种样品粉碎方法以获得平均粒径小于 1 mm 的样品:

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 μm 或更小的样品。

3.4.2 试样的消解

每个样品进行两次平行实验,同时做空白实验。

称取约 100 mg(精确至 1 mg)的粉末试样,置于微波消解管中,分别加入 5 mL 浓硝酸、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。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进行消解,表 1 为提供的参考温度控制程序。

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	—	—

对于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 2.5 mL 盐酸洗涤内管和内盖,再用水洗涤 3 次,将洗涤液并入容量瓶,用蒸馏水定容至刻度。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,残留的固态物质用水冲洗 3 次,所得到的溶液全部合并转移至 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容至刻度,混匀备用。

3.4.3 测定

3.4.3.1 仪器工作条件

开机预热待仪器稳定后,设定灯电流、负高压、载气流量、屏蔽气流量等工作参数,表 2 为荧光光谱仪参考工作条件。

表 2 原子荧光光谱仪参考条件

元素	灯电流 mA	负高压 V	原子化器温度 $^{\circ}\text{C}$	载气流量 mL/min	屏蔽气流量 mL/min
汞	15~40	230~300	200	400	800~1 000

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。

3.4.3.2 标准溶液的制备

汞标准中间液 A(5.0 mg/L):移取汞元素标准储备液(1 000 mg/L)0.5 mL,置于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸,用固定液定容至标线,混匀。

汞标准中间液 B(0.025 mg/L):移取汞标准中间液 A 0.5 mL,置于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸,用固定液定容至标线,混匀。

汞标准使用溶液:分别移取汞标准中间液 B 0.0 mL、0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL 于一组 50 mL 容量瓶中,分别加入 2.5 mL 盐酸,用蒸馏水定容至标线,混匀。此汞标准使用溶液的质量浓度分别为:0.0 $\mu\text{g/L}$ 、0.25 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、0.75 $\mu\text{g/L}$ 、1.00 $\mu\text{g/L}$ 、1.25 $\mu\text{g/L}$ 。

可根据仪器的灵敏度、线性范围以及样液中汞元素实际含量确定汞标准使用溶液的浓度和范围,通常情况下至少使用五个浓度点(除空白外)。标准溶液应贮存在无汞元素的塑料容器中。汞标准使用溶液应现配现用。

3.4.3.3 标准曲线的建立

以硼氢化钾溶液为还原剂、盐酸溶液(5+95)为载流,浓度由低到高依次测定汞元素标准使用溶液。用扣除零浓度空白的原子荧光强度为纵坐标,汞元素浓度为横坐标,绘制标准曲线,相关系数(R^2)不小于 0.998。

3.4.3.4 样品的测定

在相同条件下测定汞标准使用溶液和样品消解液,从标准曲线上计算出汞元素的含量。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。

3.5 结果计算

试样中汞元素含量以 $X(\text{Hg})$ 表示,按式(1)计算:

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

式中：

- $X(\text{Hg})$ ——被测样品中汞元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ_1 ——待测试液中汞元素的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- ρ_0 ——空白溶液中汞元素的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V ——定容体积,单位为升(L);
- 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。当汞元素含量 ≥ 1.00 mg/kg 时,计算结果保留三位有效数字;当汞元素含量 < 1.00 mg/kg 时,计算结果保留两位有效数字。

本方法检出限:0.050 mg/kg。

3.6 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%。

4 电感耦合等离子体质谱法

4.1 原理

样品粉碎后微波消解,消解液经雾化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,转化成带正电荷的正离子后进入质谱仪,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,与标准系列比较定量。

4.2 试剂

- 4.2.1 硝酸溶液(5+95):量取 50 mL 硝酸,加入 950 mL 水中,混匀。
- 4.2.2 内标元素储备液(1 000 mg/L 或其他浓度):铼(Re)或铋(Bi),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。
- 4.2.3 其他试剂见 3.2。

4.3 仪器和设备

- 4.3.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。
- 4.3.2 其他仪器和设备见 3.3。

4.4 分析步骤

4.4.1 样品粉碎

同 3.4.1。

4.4.2 试样的消解

同 3.4.2。

4.4.3 测定

4.4.3.1 仪器工作条件

采用仪器调谐使用液,优化仪器工作条件,表 3 为 ICP-MS 参考工作条件。

表 3 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。

汞元素质量数：202；内标元素：²⁰⁹Bi 或 ¹⁸⁵Re；分析模式：碰撞反应池。

4.4.3.2 标准溶液的制备

汞标准使用溶液：分别移取汞标准中间液 B 0.0 mL、0.5 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 于一组 25 mL 容量瓶中，分别加入 1.25 mL 盐酸，用蒸馏水定容至标线，混匀。此汞标准使用溶液的质量浓度分别为：0.0 μg/L、0.5 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、6.0 μg/L、8.0 μg/L、10.0 μg/L。

可根据仪器的灵敏度、线性范围以及样液中汞元素实际含量确定汞标准使用溶液的浓度和范围，通常情况下至少使用五个浓度点(除空白外)。标准溶液应贮存在无汞元素的塑料容器中。汞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)配制成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)配制成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。

其他同 3.4.3.2。

4.4.3.3 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溶液系列中汞元素的质谱信号强度，扣除试剂空白后，根据汞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。

4.4.3.4 样品的测定

分别测定样品空白溶液和试样溶液中汞元素的质谱信号强度，从标准曲线上计算出汞元素的含量。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。

4.5 结果计算

同 3.5。

本方法检出限：0.100 mg/kg。

4.6 精密度

同 3.6。