



中华人民共和国国家标准

GB/T 38287—2019

塑料材料中六价铬含量的测定

Determination of hexavalent chromium in plastic materials

2019-12-10 发布

2020-11-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

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:北京市理化分析测试中心、中华人民共和国青岛大港海关、广州特种承压设备检测研究院、青岛市产品质量监督检验研究院、青岛中新华美塑料有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司、海南出入境检验检疫局检验检疫技术中心。

本标准主要起草人:高峡、高建国、李茂东、杨立华、曹沛、刘力荣、庞道标、胡光辉、徐聪、宋晓云、黄国家、王晓滨、王越。

- 3.1.2.10 (1+7): 10 mL , 70 mL , 。
- 3.1.2.11 : 20.0 g 30.0 g , 1 000 mL , , , 1 。
- 3.1.2.12 : 87.09 g 68.04 g , 1 000 mL , pH=7。
- 3.1.2.13 () : 0.5 g 100 mL , , 4 °C , 。
- 3.1.2.14 (100 mg/L) : GB/T 602 。 120 °C 2 h 0.141 4 g, 1 000 mL , , , 100 mg/L。

3.1.3 仪器和设备

- 3.1.3.1 - 。
- 3.1.3.2 : ±1 °C。
- 3.1.3.3 : 。
- 3.1.3.4 pH : 0.01 pH。
- 3.1.3.5 : 0.000 1 g。
- 3.1.3.6 。
- 3.1.3.7 。
- 3.1.3.8 。
- 3.1.3.9 。 , 12 h , 。

3.1.4 分析步骤

3.1.4.1 样品粉碎

- , 250 μm 。
- , 。
- : 。
- a) : 。
- b) / : 0.1 mm。
- c) / : 250 μm 。

3.1.4.2 试样的浸提和显色

3.1.4.2.1 碱液搅拌浸提

2.5 g(0.000 1 g) , , 50 mL , 0.5 mL , 2 , 400 mg , , 90 °C~95 °C, 1 h, , ,

水洗涤锥形瓶和样品滤渣,滤液和洗涤液收集到烧杯中。滴加硫酸溶液(1+7)至 pH 值到 7.5 ± 0.5 。如果此时出现絮状沉淀,再次用滤纸或微孔滤膜过滤,留取滤液。提取液转移至 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容混匀后待测。

3.1.4.2.2 微波萃取

精确称量 2.5 g(精确到 0.000 1 g)样品,置于萃取管中,加入 50 mL 提取液、0.5 mL 缓冲液、2 滴聚乙二醇辛基苯基醚、约 400 mg 的无水氯化镁,充分摇匀。将萃取管封闭并按照微波萃取程序(参见表 1)进行萃取。

表 1 微波萃取参考温度控制程序

步骤	时间 min	温度 ℃
升温 1	4	95
恒温 2	45	95
降温 3	—	—

针对颗粒较大萃取困难的特殊塑料材料,可重复微波萃取程序或延长萃取时间,直至目标物萃取完全。

萃取罐冷却至室温后,打开萃取罐,用滤纸或微孔滤膜过滤提取液,再用水洗涤内罐、内盖和样品滤渣 3 次,滤液和洗涤液收集到烧杯中。滴加硫酸溶液(1+7)至 pH 值到 7.5 ± 0.5 。如果此时出现絮状沉淀,再次用滤纸或微孔滤膜过滤,留取滤液。提取液转移至 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容混匀后待测。

3.1.4.2.3 显色反应

定量吸取滤液到比色管或烧杯中,加 2 mL 显色剂,加入一定量的水使溶液体积接近 15 mL,混匀,滴加硫酸溶液(1+7)至 pH 值到 2 ± 0.5 ,将滤液全部转移至 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。静置 5 min 使显色反应完全。

注:酸度、温度和时间对显色反应都有影响。在溶液温度约 15 ℃时颜色最稳定,显色 2 min~3 min 颜色可达最深,且于 5 min~15 min 颜色保持稳定。

3.1.4.3 测定

3.1.4.3.1 标准溶液的制备

六价铬标准中间液(1.00 mg/L):吸取六价铬标准储备液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

六价铬标准系列溶液:分别吸取六价铬标准中间液(1.0 mg/L)0.0 mL、0.25 mL、1.25 mL、2.5 mL、5.0 mL、6.25 mL 于烧杯中,加 2 mL 显色剂,加入一定量的水使溶液体积接近 15 mL,混匀,滴加硫酸溶液(1+9)至 pH 值到 2 ± 0.5 ,用水稀释并定容至 25 mL,摇匀。此六价铬标准系列溶液的质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.25 mg/L。静置 5 min 使显色反应完全。

可根据仪器的灵敏度、线性范围以及样液中六价铬实际含量确定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铬元素的塑料容器中。六价铬标准使用溶液应现配现用。

3.1.4.3.2

以六价铬标准系列溶液零点作参比,按浓度由低到高的顺序测量标准系列溶液在 540 nm 的吸光度值。以浓度为横坐标,吸光度值为纵坐标,制作标准曲线,相关系数(R^2)不小于 0.998。

3.1.4.3.3

每个样品进行两次平行实验,同时做样品空白实验。

提取液和六价铬标准系列溶液的显色反应要同时进行,显色后的溶液应在添加显色剂后的 15 min 内测定完毕。从标准曲线上计算出提取液中六价铬元素的含量。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。

3.1.5

试样中六价铬含量以 X 表示,按式(1)计算:

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

式中:

X ——被测样品中六价铬的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ_1 ——待测试液中六价铬的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——空白溶液中六价铬的含量,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。计算结果保留三位有效数字。

本方法检出限:2.0 mg/kg。

3.2 B: -

3.2.1

将样品粉碎,称取一定量样品粉末,采用搅拌浸提或微波萃取法,使用碱性浸提液将试样中六价铬化合物浸提出来,浸出液经中和过滤,用液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪进行测定,根据被测元素质荷比进行分离和定性,对于一定的质荷比,其信号强度与试液中待测元素的浓度成正比,用外标法定量。

3.2.2

3.2.2.1 硝酸(HNO_3),优级纯。

3.2.2.2 硝酸溶液(1+4):量取 10 mL 硝酸,加入 40 mL 水中,混匀。

3.2.2.3 四丁基硫酸氢铵:分析纯。

3.2.2.4 甲醇:色谱纯。

3.2.2.5 氨水:分析纯。

3.2.2.6 流动相(2 mmol/L 四丁基硫酸氢铵溶液,含 5 % 甲醇,pH=7.0):称取 0.68 g 四丁基硫酸氢铵,用水溶解,加入 50 mL 甲醇,加入水至近 1 000 mL,用氨水调节 pH 至 7.0,加水定容至 1 000 mL。使用前过 0.45 μm 滤膜并超声处理 10 min。

3.2.2.7 其他试剂见 3.1.2。

3.2.3 仪器和设备

3.2.3.1 液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪(LC-ICP-MS),配碰撞反应池。

3.2.3.2 其他仪器和设备见 3.1.3。

3.2.4 分析步骤

3.2.4.1 样品粉碎

同 3.1.4.1。

3.2.4.2 试样的浸提

同 3.1.4.2.1,并滴加硝酸溶液(1+4)至 pH 值到 7.5 ± 0.5 。

或同 3.1.4.2.2,并滴加硝酸溶液(1+4)至 pH 值到 7.5 ± 0.5 。

3.2.4.3 测定

3.2.4.3.1 仪器工作条件

液相色谱条件:

色谱柱:反相 C18 柱(150 mm×4.6 mm,5 μm),或性能相当者;

进样量:100 μL;

流速:1.5 mL/min;

洗脱模式:等度洗脱。

采用仪器调谐使用液,优化 ICP-MS 仪器工作条件(参见表 2)。

表 2 ICP-MS 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 °C	重复次数	2~3

六价铬元素质量数:52,53;分析模式:碰撞反应池。

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,选用厂家推荐的调谐液进行调谐。

3.2.4.3.2 校准溶液的制备

六价铬标准中间液(1.00 mg/L):吸取六价铬标准储备液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

六价铬标准系列溶液:分别吸取六价铬标准中间液(1.0 mg/L)0.0 mL、1.25 mL、2.5 mL、5.0 mL、7.5 mL、10.0 mL、12.5 mL 于 25 mL 容量瓶中,用水稀释并定容至刻度,摇匀。此六价铬标准系列溶液的质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L。

可根据仪器的灵敏度、线性范围以及样液中六价铬实际含量确定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铬元素的塑料容器中。六价铬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溶液。

3.2.4.3.3 定性测定

依据峰的保留时间与标准(参见附录 A)比较定性,并且利用质量数 53 的结果协助定性。铬的自然丰度比为 $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}=8.8$,样品中 ^{52}Cr 和 ^{53}Cr 峰面积的比值在 7.2~9.7 之间,即可判断样品中含有六价铬。

3.2.4.3.4 定量测定

每个样品进行两次平行实验,同时做样品空白实验。

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混合标准溶液系列中六价铬元素质量数 52 的峰面积,根据峰面积和对应的元素浓度绘制标准曲线。

分别测定样品空白溶液和试样溶液中六价铬元素质量数 52 的峰面积(参见附录 A),从标准曲线上计算出六价铬元素的含量。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。

3.2.5 结果计算

按式(1)计算。

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。当六价铬含量 ≥ 1.00 mg/kg 时,计算结果保留三位有效数字;当六价铬含量 < 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。

4 精密度

在重复性条件下,方法 A 和方法 B 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%。

附录 A
(资料性附录)
参考谱图

A.1 采用反相 C18 柱分析的典型谱图

质量数 52、质量数 53 的六价铬标准溶液谱图分别见图 A.1、图 A.2。

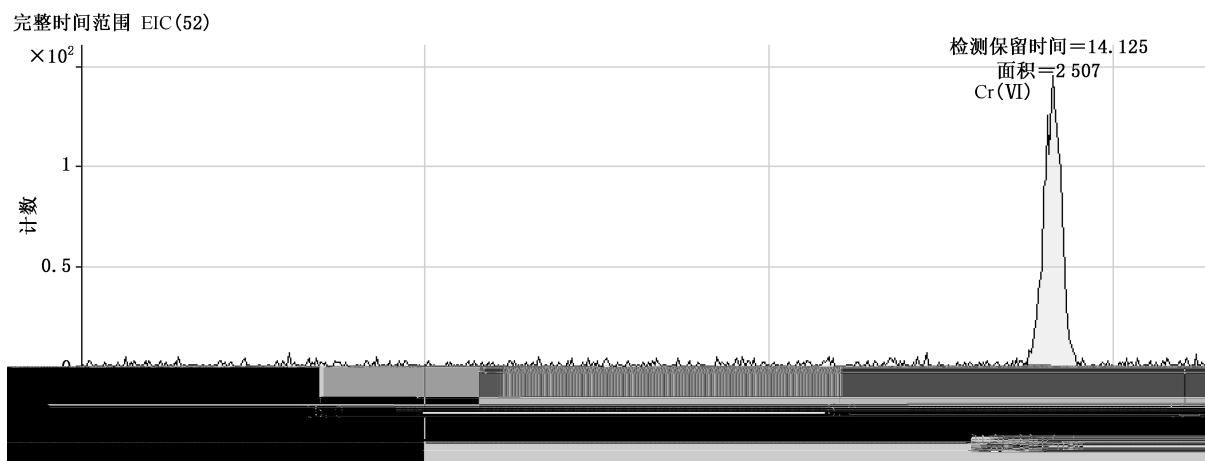


图 A.1 六价铬标准溶液谱图(质量数 52)

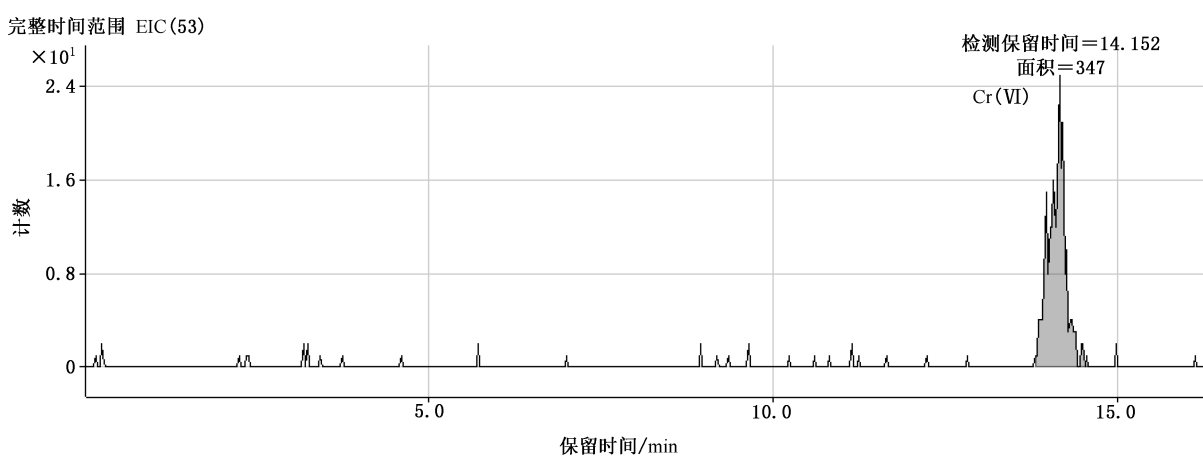


图 A.2 六价铬标准溶液谱图(质量数 53)

A.2 采用离子交换柱分析的典型谱图

质量数 52 的三价铬和六价铬标准溶液谱图分别见图 A.3、图 A.4。

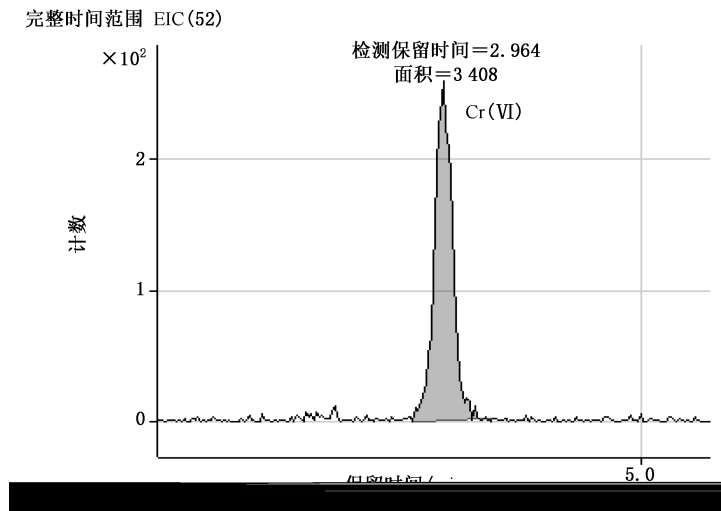


图 A.3 六价铬标准溶液谱图

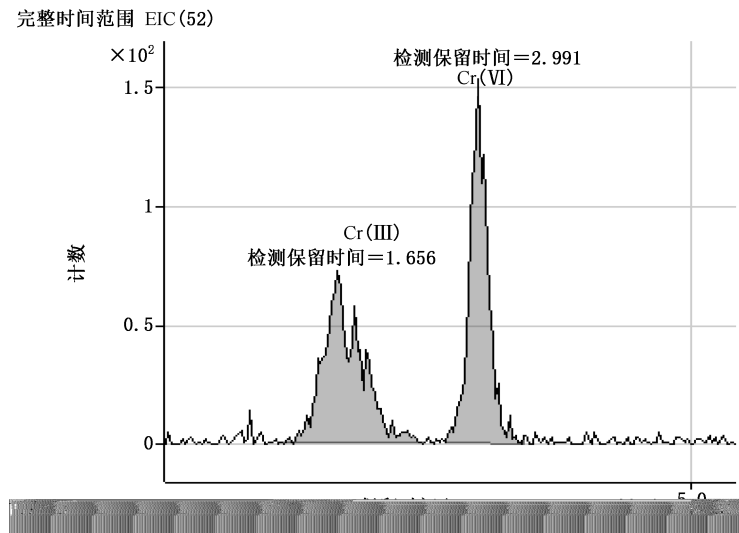


图 A.4 三价铬和六价铬混合标准溶液谱图