

微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物塑料中的铅、镉、汞、铬、砷

王英锋¹, 施燕支^{1*}, 张 华¹, 陈玉红², John Lau², Steven Wilbur², 李 平²

1. 首都师范大学分析测试中心, 北京 100037

2. 安捷伦科技有限公司(中国), 北京 100022

摘 要 建立了微波消解技术-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)塑料中的铅、镉、汞、铬、砷五种元素的方法。对仪器的参数设置、进样系统进行了优化,并对此类塑料样品中上述元素分析的前处理条件,如消解体系、消解温度、恒温时间以及酸用量等进行了优化。方法检出限为 $0.7\sim 6.5\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$;用加标回收的方法评价了该方法的准确性,加标回收率为 $89.8\%\sim 110.8\%$;样品测定相对标准偏差为 $2.8\%\sim 11.3\%$ 。该方法检出限低、精确度高、准确度高、简单快速、无需基体匹配。

关键词 ICP-MS; 微波消解; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯; 元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)01-0191-04

引 言

自2003年2月13日起,欧盟出台了“关于电子电器设备中某些有害物质的限制使用”的指令。严格规定了电子电器设备中有害物质的最大限量。在电子电器设备常用的材料中,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)因具有较高的刚性、冲击性能及硬度、抗老化、耐磨、耐化学品、耐热、耐低温、表面光泽性好等优异的综合性能而广泛应用于电脑设备外壳、空调、电视机壳体、复印机、电话、传真机、电热水器元件、发热家电外壳、收音机和冰箱衬里等^[1]。

本文介绍了由微波消解法进行前处理、ICP-MS测定丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物材料中铅、汞、镉、砷、铬五种有害重金属元素的分析方法。微波消解利用高压消解和微波快速加热,消解速度快、样品消解完全、回收率高^[2]。ICP-MS法具有检出限更低、线性动态范围更宽、干扰更少,适合极低浓度元素的同时测定等优点,受到越来越多的检测机构的青睐。文中详细研究了微波消解条件,对ICP-MS仪器参数进行了优化。采用外标法绘制标准曲线,内标校准仪器信号,由校准曲线计算得到聚合物样品中五种元素的定量结果。分别对两种丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物样品用加标回收法考察,方法的准确性,铅、汞、镉、铬、砷回收率令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器

MARS5微波消解仪(CEM, USA),包括微波炉、聚四氟乙烯-四氟乙烯(PTFE-TFE)高压消解罐及固定装置。有可编程温度/压力-时间监控功能,有安全保护装置和卸压装置。

Milli-Q超纯水系统(Millipore, Bedford MA);

Agilent 7500c电感耦合等离子体质谱仪, $0.1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ PFA微流同心雾化器;雾化室为石英双通道, Peltier半导体控温于 $(2\pm 0.1)^{\circ}\text{C}$; 2.5 mm 中心通道。样品锥材质为Ni,全定量分析模式,氧化物 $<0.5\%$,双电荷 $<2\%$ 。

1.2 试剂和溶液

硝酸,优级纯(Merck);双氧水, MOS级(北京化学试剂研究所);氢氟酸, MOS级(北京化学试剂研究所);铅标准储备溶液, $1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;镉标准储备溶液, $1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;汞标准储备溶液, $1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;铬标准储备溶液, $1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;砷标准储备溶液, $1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;混合标准溶液 A: $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 混合标准溶液(5%硝酸介质),内含铅、镉、汞、铬、砷等元素;标准溶液系列:由混合标准溶液 A 逐级稀释而成,介质为5%硝酸;铊标准储备溶液, $1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;内标溶液:由 $1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 铊标准

收稿日期: 2006-09-29, 修订日期: 2006-12-28

基金项目: 北京市自然科学基金项目(2063025)资助

作者简介: 王英锋, 1964年生, 首都师范大学分析测试中心副教授

*通讯联系人 e-mail: bjshifa@sohu.com

储备液逐级稀释,浓度为 $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 调谐溶液: $10 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 锂、钴、钇、铈、铈混合标准溶液(2%硝酸介质)(Agilent, Part # 5184-3566); 超纯水($18.2 \text{ M}\Omega$), 由 Milli-Q 超纯水系统制得, 用于配置所有标准溶液与样品溶液。

1.3 标准曲线

5%硝酸介质将混合标准溶液逐级稀释为 0, 0.5, 2, 10, 50, 200, 1 000 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准溶液系列。在优化实验条件下, 采集空白及标准溶液系列, 由仪器自动绘制标准曲线。

1.4 样品处理方法

精确称取 0.100 0 g ABS 塑料样品置于酸煮洗净的 PTFE-TFE 高压消解罐中, 加入 5 mL 浓硝酸、1 mL 双氧水与 1 mL 氢氟酸, 加盖, 置于夹持装置中, 然后放入微波炉, 按预先设定的消解程序加热。消解程序结束后, 冷却至常温, 将样品液转移至干净的 50 mL PET 塑料瓶, 以少量超纯水洗涤高压消解罐和盖子 3~4 次, 洗液合并至 PET 瓶中, 加入 5.00 mL 铊内标溶液, 定重至 50.00 g, 混匀。同时随样品进行空白试验。

建立分析程序, 电感耦合等离子体质谱仪按设置自动调谐优化。利用 PFA 微流量同心雾化器所产生的自吸现象, 使

样品消解液进入雾化器, 雾化后进入等离子体中, 运行分析程序, 同时测量铅、汞、镉、砷、铬和铊的同位素信号强度, 以铊作为内标校正仪器测量灵敏度漂移和基体效应。

2 结果与讨论

2.1 消解条件的确定

2.1.1 消解体系的选择

双氧水与浓硝酸共用, 可以大大提高混合液的氧化能力, 完全破坏有机物^[3]。但由于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)具有较高的硬度, 耐磨、耐热、耐化学品等特点, 仅用硝酸和双氧水对其彻底消解较为困难, 而氢氟酸的加入则可以进一步彻底消解类似 ABS 之类的难溶的塑料样品。为降低消解液空白、减小酸对锥的腐蚀程度及对测试稳定性的影响, 在样品消解完全的前提下, 尽量减小酸用量。由于消解容器容量的限制, 消解液的总量最好大于 5 mL 小于 15 mL。本研究以两种 ABS 塑料样品为例, 实验了四种消解体系。以 5 mL 硝酸-1 mL 双氧水-1 mL 氢氟酸的消解体系最佳, 作为 ABS 塑料样品的前处理体系, 结果见表 1。

Table 1 Digestion effect of HNO_3 - H_2O_2 and HNO_3 - H_2O_2 -HF

消解体系	消解效果	
	ABS1	ABS2
5 mL HNO_3 -1 mL H_2O_2	不能完全消解、溶液浑浊	不能完全消解、溶液浑浊
5 mL HNO_3 -1 mL H_2O_2 -0.5 mL HF	不能完全消解、溶液稍浑浊	不能完全消解、溶液稍浑浊
5 mL HNO_3 -1 mL H_2O_2 -1.0 mL HF	完全消解、溶液澄清	完全消解、溶液澄清
5 mL HNO_3 -1 mL H_2O_2 -1.5 mL HF	完全消解、溶液澄清	完全消解、溶液澄清

2.1.2 微波消解升温程序以及恒温温度与时间的选择

微波消解系统采用温度和压力传感配置, 通过设置温度、时间以及功率来控制消解过程。由室温升温至 120°C 的升温速率约为 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 120°C 后的升温速率约为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 达到恒温温度后, 保持一定的时间使样品充分消解。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)是塑料中最为难消

解的一类样品, 本实验分别改变恒温温度和恒温时间, 分别考察了不同温度和时间下两种 ABS 样品的消解效果(见表 2), 本实验选定 220°C 恒温 60 min。

2.1.3 优化的微波消解程序

根据上述实验结果, 最优化的消解程序见表 3。

Table 2 Digestion effect under different constant temperature and different retention time

恒温温度/ $^\circ\text{C}$	恒温时间/min	消解效果	
		ABS1	ABS2
190	30	消解不完全、有絮状沉淀	消解不完全、有样品残渣
200	30	消解不完全、有絮状沉淀	消解不完全、有样品残渣
200	50	消解不完全、有絮状沉淀	消解不完全、有样品残渣
200	60	消解不完全、有絮状沉淀	消解不完全、有样品残渣
210	30	消解不太完全、有少量沉淀	消解不完全、有絮状沉淀
210	50	消解不太完全、有少量沉淀	消解不完全、有絮状沉淀
210	60	消解完全	消解不完全、有絮状沉淀
220	30	消解完全	消解不太完全、有少量沉淀
220	50	消解完全	消解不太完全、有少量沉淀
220	60	消解完全	消解完全

2.2 ICP-MS 仪器参数的设置及待测元素同位素的选择

ICP-MS 仪器的工作参数为仪器全自动调谐优化给出,

满足仪器安装标准要求的灵敏度、背景、氧化物、双电荷、稳定性等各项指标。经调谐后的仪器参数设置如表 4 所示。

在上述优化条件下,对样品消解液进行分析测试,按表 5 选择待测元素的同位素,以¹⁰³Rh 作为内标元素。本实验采用仪器内设的 EPA200.8 标准干扰校正方程作为干扰校正方法。干扰校正方程如下。

$$\text{As}[75] = [75] \times 1 - [77] \times 3.127 + [82] \times 2.549$$
$$\text{Cd}[111] = [111] \times 1 - [108] \times 1.073 + [106] \times 0.763976$$
$$\text{Pb}[208] = [208] \times 1 + [206] \times 1 + [207] \times 1$$

Table 3 Optimized microwave digestion procedure					
Stage	Power		Ramp/ min	T/ °C	Hold/ min
	Max/ W	100 %			
1	1 200	100	5:00	120	5:00
2	1 200	100	3:00	150	5:00
3	1 200	100	7:00	220	60:00

Table 4 Parameters of ICP-MS(Quadrupole)			
参数	设定值	参数	设定值
功率/ W	1 350	采样锥孔径/ mm	1.0
冷却气流量/ (L · min ⁻¹)	15.0	截取锥孔径/ mm	0.4
辅助气流量/ (L · min ⁻¹)	1.0	分析模式	Quantity Analysis
载气流量/ (L · min ⁻¹)	10.85	积分时间/ s	0.3 s/ isotope
补偿气流量/ (L · min ⁻¹)	0.25	氧化物	<0.5 %
样品提升速率/ (mL · min ⁻¹)	0.1	双电荷	<2 %
采样深度/ mm	7	内标元素	¹⁰³ Rh

Table 5 Isotopes of the elements						
元素	Cr	As	Cd	Hg	Pb	Rh
质量数	52	75	111	202	208	103

2.3 线性范围、方法的检出限

ICP-MS 具有极宽的线性范围(从 1 pg · mL⁻¹到 1 000 μg · mL⁻¹),极高的灵敏度和极低的检出限。本方法各元素的工作曲线线性相关系数 *r* 均在 0.999 9 以上。

检出限为空白溶液的 11 次测量值的标准差的 3 倍(3σ)所对应的浓度,见表 6。

Table 6 Detection limits of the method (3σ, n=11)					
元素	质量数	方法检出限 / (ng · g ⁻¹)	元素	质量数	方法检出限 / (ng · g ⁻¹)
Cr	52	5.8	Hg	202	3.6
As	75	6.5	Pb	208	0.7
Cd	111	1.6			

2.4 加标回收率

由于目前未能找到相应的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物塑料(ABS)标准样品,本实验采用样品加标回收的方法考察

了方法的准确性。表 7 显示两种 ABS 样品加标回收率在 90 %~110 %之间,结果满意。

Table 7 Percentage recoveries of the ABS samples						
样品		Cr	As	Cd	Hg	Pb
ABS1	加标值	1.00	1.00	1.00	2.00	1.00
	回收值	0.927 0	1.081	1.018	1.829	1.012
	回收率	92.70	108.1	101.8	91.45	101.2
	加标值	20.00	20.00	20.00	30.00	20.00
	回收值	20.74	18.99	18.84	29.75	19.56
	回收率	103.7	94.95	94.20	99.17	97.78
ABS2	加标值	0.50	0.50	0.50	1.00	0.50
	回收值	0.491 7	0.453 4	0.492 4	1.108	0.496 9
	回收率	98.35	90.68	98.48	110.8	99.38
	加标值	10.00	10.00	10.00	15.00	10.00
	回收值	8.979	9.631	9.796	14.43	10.28
	回收率	89.79	96.31	97.96	96.20	102.8

Table 8 Analytical results by using microwave digestion- ICP-MS			
样品名称	元素	测定值, μg · g ⁻¹ (n=8)	RSD/ %
ABS1	Cr	1.75	7.8
	As	1.47	2.8
	Cd	0.06	9.7
	Hg	0.21	8.7
	Pb	0.08	8.6
	Cr	1.33	8.9
ABS2	As	0.05	9.7
	Cd	N. D	-
	Hg	0.12	10.5
	Pb	0.03	11.3

2.7 样品分析

按照上述优化实验方法,采用表 3 的程序分别消解两种丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物塑料。消解后的样品溶液以 ICP-MS 测量,结果如表 8。

由表 8 可以看出,两种 ABS 塑料样品中的待测元素含量较低,测定的相对标准偏差稍高。

3 结 论

采用微波消解进行样品前处理,以 ICP-MS 法可同时测定丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物塑料中的有害金属铅、镉、汞、铬、砷。从消解体系,微波消解程序,ICP-MS 仪器的进样系统,稳定性等方面进行了详细研究与总结。

该方法简便、快速、准确、检出限低、线性范围宽、所需样品量少,并且无需基体匹配,为电子电器产品中聚合物类材料所含有的有害物质的分析提供了参考。

参 考 文 献

- [1] MA Yong-hong, QIN Yan-li, SHEN Lian(马永红, 秦琰琰, 沈 炼). China Plastics(中国塑料), 2004, 18(3): 1.
- [2] ZHENG Yong-jun, ZHAO Bin, YOU Jin-mao(郑永军, 赵 斌, 尤进茂). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1155.
- [3] Jarvis K E, Gray A L, Houk R S(贾维斯 K E, 格雷 A L, 霍克 R S). Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(电感耦合等离子体质谱手册). Translated by YAN Ming, LI Bing(严 明, 李 冰, 译). Beijing: Atomic Energy Press(北京: 原子能出版社), 1997. 121.

Determination of Lead, Cadmium, Mercury, Chromium and Arsenic in Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer Using Microwave Digestion-ICP-MS

WANG Ying-feng¹, SHI Yan-zhi^{1*}, ZHANG Hua¹, CHEN Yu-hong², John Lau², Steven Wilbur², LI Ping²

1. Analysis and Testing Center, Capital Normal University, Beijing 100037, China

2. Agilent Technologies (Beijing), Beijing 100022, China

Abstract A method was studied for the analysis of Cr, As, Cd, Hg and Pb in acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer by using ICP-MS. The instrument parameters were optimized and the introduction system was developed systematically. The sample is decomposed by microwave digestion. The digestion condition was optimized concerning digestion system, proportion of acids and digestion procedure, which affords reference for the preparation of the same kinds of polymer samples. The detection limits of the method for all sample elements were 0.7-6.5 ng · g⁻¹, the recoveries were 89.8%-110.8%, and the RSDs were 2.8%-11.3%. The analytical method presented was characterized with good precision and accuracy, simplicity, rapidness, low limits of detection and no matrix matching requirements.

Keywords ICP-MS; Microwave digestion; Acrylonitrile-butadiene-styrene Copolymer; Element

(Received Sep. 29, 2006; accepted Dec. 28, 2006)

* Corresponding author