



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3714—2013

橡胶和塑料制品中钴、砷、铬、锡和铅的 定量筛选方法 电感耦合等离子体原子 发射光谱法

Quantitative screening of cobalt, arsenic, chromium, tin and lead in rubber and
plastic products—Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

2013-11-06 发布

2014-06-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国浙江出入境检验检疫局、中华人民共和国深圳出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：鲁丹、谢彬彬、邹学权、王俊、赵珊红、蒋贝贝、钟莹。

橡胶和塑料制品中钴、砷、铬、锡和铅的 定量筛选方法 电感耦合等离子体原子 发射光谱法

警告：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

本标准规定了用电感耦合等离子体原子发射光谱法定量筛选橡胶和塑料制品中钴、砷、铬、锡和铅的测定方法。

本标准适用于轮胎橡胶、硅橡胶、聚乙烯(PE)、聚碳酸酯(PC)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)中钴、砷、铬、锡和铅的测定。本标准钴、砷、铬、锡和铅的测定低限(LOQ)分别为 5 mg/kg、10 mg/kg、5 mg/kg、10 mg/kg、10 mg/kg。

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)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 方法提要

试料经微波消解处理，消解后的试液用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂均为优级纯，实验用水应符合 GB/T 6682 中规定的二级水的要求。

4.1 硝酸($\rho=1.42$ g/mL, 65%)。

4.2 过氧化氢($\rho=1.10$ g/mL, 30%)。

4.3 氟硼酸($\rho=1.84$ g/mL, 48%)。

4.4 硝酸(5+95)：取硝酸(4.1)5 mL 加入到 95 mL 的蒸馏水中并混匀。

4.5 硝酸(5+95)-氟硼酸(2+98)：分别取硝酸(4.1)5 mL、氟硼酸(4.3)2 mL 加入到 93 mL 的蒸馏水中并混匀。

4.6 单元素标准贮备溶液：钴、砷、铬、锡和铅元素的标准溶液配制按 GB/T 602 方法进行，或直接使用有标准物质证书的有效期内的元素标液。钴、砷、铬、锡和铅标准溶液的浓度均为 1 000 μ g/mL。

4.7 混合标准溶液：分别移取钴、砷、铬、锡和铅的单元素标准贮备溶液(4.6)10.00 mL 置于 100 mL 容

量瓶中,用硝酸(4.4)稀释并定容至刻度,混匀后分别转移到洁净聚乙烯瓶中,上述溶液含 100 $\mu\text{g/mL}$ 的钴、砷、铬、锡和铅。

4.8 氩气:纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5 仪器

5.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

5.2 微波消解仪。

5.3 分析天平:精度为 0.1 mg。

5.4 冷冻研磨仪。

6 试料的制备

橡胶和塑料制品经剪碎或冷冻粉碎后制备成 $\phi 10\text{ mm} \sim \phi 40\text{ mm}$ 的大小,并做好标记。

7 测定步骤

7.1 试料消解

7.1.1 轮胎橡胶等不含硅的橡胶、聚乙烯(PE)、聚碳酸酯(PC)试料消解

称取 0.2 g 试料(精确至 0.000 1 g),置于密封微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸(4.1)及 2 mL 过氧化氢(4.2),加盖,置于夹持装置中,放入微波消解仪中,选择适当的微波消解程序或参照附录 A 的程序进行微波消解。消解程序结束后,冷却至室温,将溶液转移至 50 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀。

称取两份试料进行平行测定,结果取其平均值。

7.1.2 硅橡胶、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(Ps)、聚氯乙烯(PVC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)试料消解

称取 0.2 g 试料(精确至 0.000 1 g),置于密封微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸(4.1)、2 mL 过氧化氢(4.2)及 1 mL 氟硼酸(4.3),加盖,置于夹持装置中,放入微波消解仪中,选择适当的微波消解程序或参照附录 B 的程序进行微波消解。消解程序结束后,冷却至室温,将溶液转移至 50 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀。

称取两份试料进行平行测定,结果取其平均值。

7.2 空白试验

随同试料做空白试验。

7.3 仪器工作条件

选择适当的仪器工作条件或参照附录 B。

7.4 系列标准工作溶液

7.4.1 轮胎橡胶等不含硅的橡胶、聚乙烯(PE)、聚碳酸酯(PC)试料测定用系列标准工作溶液 1。系列标准工作溶液 1 由混合标准溶液(4.7)用硝酸(4.4)逐级稀释而成。系列标准工作溶液浓度见表 1。

7.4.2 硅橡胶、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)试料测定用系列标准工作溶液 2。系列标准工作溶液 2 由混合标准溶液(4.7)用硝酸-氟硼酸(4.5)逐级稀释而

成。系列标准工作溶液浓度见表 1。

表 1 系列标准工作溶液 单位为微克每毫升

元 素	系列标准工作溶液					
Co	0	0.10	0.50	1.0	2.0	5.0
As	0	0.10	0.50	1.0	2.0	5.0
Cr	0	0.10	0.50	1.0	2.0	5.0
Sn	0	0.10	0.50	1.0	2.0	5.0
Pb	0	0.10	0.50	1.0	2.0	5.0
注：系列标准工作溶液中元素的具体浓度可根据仪器的灵敏度及样品中被测元素的实际含量作适当调整。						

7.5 工作曲线

测定空白溶液的发射净强度后,按顺序由低到高分别测定系列混合标准工作溶液中各元素的发射净强度,根据发射净强度和对应的元素浓度绘制工作曲线。采用单点法的仪器,可视样品含量要求,合理选择高、低标准。

7.6 待测试液测定

分别测定待测试液中各被测元素的发射净强度,从相应工作曲线上计算出各被测元素的含量。若测定结果超出工作曲线范围,以硝酸(4.4)或硝酸-氟硼酸(4.5)稀释后再进行测定。

8 结果计算

测定结果按式(1)计算：

$$X_i = \frac{(\rho_i - \rho_{0i}) \times V \times 1\,000 \times f}{1\,000 \times m}$$

.....(1)

式中：

- X_i —— 试料中钴、砷、铬、锡和铅的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
- ρ_i —— 试料消解溶液中钴、砷、铬、锡和铅的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；
- ρ_{0i} —— 空白溶液中钴、砷、铬、锡和铅的浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/mL}$)；
- V —— 试料消解溶液定容体积,单位为毫升(mL)；
- f —— 试料消解溶液稀释倍数；
- m —— 试料的称样质量,单位为克(g)；
- 1 000 —— 由 μg 转换为 mg 或由 g 转换为 kg 的量纲倍数。

按照 GB/T 8170 进行数据修约,结果保留三位有效数字。

9 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次测试结果的绝对值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。大于这两个测定值的算术平均值的 10%的情况不超过 5%。

10 结果符合性评价

如果定量分析报告钴、砷、铬、锡和铅的测试结果都低于表 2 列出的定量筛选合格限,则样品中高关注物质钴、砷、铬、锡和铅均合格,无需进一步采用其他方法验证确认。

如果定量分析报告钴、砷、铬、锡和铅的测试结果都高于表 2 列出的定量筛选合格限,则样品中高关注物质钴、砷、铬、锡和铅需要进一步采取其他方法进行验证确认,再给出符合性评价。

表 2 橡胶和塑料制品中钴、砷、铬、锡和铅的定量筛选合格限 单位为毫克每千克

元 素	定量筛选合格限
Co	183
As	150
Cr	80.8
Sn	358
Pb	281

11 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 使用的标准方法;
- b) 试验样品的详细描述;
- c) 试验结果;
- d) 试验日期;
- e) 试验中出现的异常情况;
- f) 与规定程序的偏离;
- g) 结果评判。

附 录 A
(资料性附录)
微波消解参考程序

表 A.1 微波消解参考程序¹⁾

步 骤	最大功率/W	温度/℃	升温时间/min	保持时间/min
Step1	1 600	120	5	5
Step2	1 600	215	10	50

1) 非商业性声明:表 A.1 所列参数是在 CEM MARS5 上完成,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家和型号的仪器。

附 录 B
(资料性附录)
仪器参考工作条件

表 B.1 仪器参考工作条件²⁾

项 目	工 作 参 数
检测器	Vista Chip CCD
发射功率/kW	1.20
等离子气流量/(L/min)	15.0
辅助气流量/(L/min)	1.50
雾化气流量/(L/min)	0.55
观察高度/mm	10
仪器进样延时/s	25
稳定延时/s	15
泵速/(r/min)	15
清洗时间/s	10
一次读数时间/s	8
积分次数	3
待测元素分析波长/nm	Co:230.786,As:193.696,Cr:267.716,Sn:189.927,Pb:220.353

2) 非商业性声明:表 B.1 所列参数是在 VARIAN 725-ES 上完成,此处列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家和型号的仪器。