

测试·分析

微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定 炭黑中重金属元素含量

丁兆娟, 刘雪姣, 张艳玲, 吴爱芹

(思通检测技术有限公司, 山东 青岛 266042)

摘要:采用微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定炭黑中重金属元素(铅、镉、铬、汞)含量,对消解溶剂、升温程序、控制温度及恒温时间等消解条件进行优化,并选择各元素分析谱线。试验结果表明,各元素检出限为铅 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、镉 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、铬 $3.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、汞 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,各元素加标回收率为89%~103%,各元素含量测试结果的相对标准偏差为1.03%~3.78%。该方法操作简单、结果准确,满足相关法律法规的要求。

关键词:微波消解-电感耦合等离子体发射光谱;炭黑;重金属元素;含量

中图分类号: TQ330.7⁺2; TQ330.38⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)02-0144-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.02.0144



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

炭黑是橡胶工业最重要的补强填料^[1],它能赋予硫化胶一系列优异性能,其总产量的90%~95%用于橡胶工业。欧盟出台的RoHS指令和REACH法规导致我国橡胶行业对环保的要求越来越高,炭黑中重金属元素含量直接影响橡胶产品是否符合相关法律法规要求。因此,寻找快速、准确地测定炭黑中重金属元素含量的方法具有重要意义。

金属元素含量的测定有化学法、原子吸收分光光度法、等离子体发射光谱法、X荧光光谱仪法等。样品前处理是影响样品分析结果的关键,目前,炭黑样品的前处理方法有干灰化法(高温分解法)和湿法消解法^[2-7]。干灰化法的优点是处理样品量大,但处理过程非常复杂且易导致污染,待测元素汞、砷等易挥发。湿法处理常用的是微波消解法,它结合微波快速加热和高压消解两方面特性,具有效率高、试剂用量小、能够防止待测元素挥发等优点,尤其适合微量和痕量元素成分分析。F. G. LEPRI等^[7]针对粒径不大于77 μm 的活性

炭和炭黑样品,进行前处理条件考察,确定预处理24 h后,再进行微波消解。此方法耗时较长,且据文献报道依然存在消解不完全的情况,消解溶液需要过滤后测试。

本工作通过对消解溶剂、控制温度、恒温时间等消解条件进行优化,实现了炭黑样品无需长时间预处理而得到澄清透明消解溶液,且该消解溶液无需过滤而直接测试,大大缩短了前处理时间,简化了操作步骤。不同粒径(10~60 nm)的橡胶用炭黑样品中铅、镉、铬、汞4种重金属元素电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法^[8-15]测试结果显示,该方法准确度和精密度均达到了法规要求。

1 实验

1.1 原材料及试剂

炭黑,上海卡博特化工有限公司产品;硝酸和过氧化氢,优级纯,国药集团化学试剂有限公

作者简介:丁兆娟(1980—),女,山东德州人,思通检测技术有限公司工程师,学士,主要从事橡胶、轮胎及原材料的化学检测工作。

E-mail: dingzj@stonelab.com.cn

引用本文: 丁兆娟, 刘雪姣, 张艳玲, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定炭黑中重金属元素含量[J]. 橡胶工业, 2022, 69(2): 144-148.

Citation: DING Zhaojuan, LIU Xuejiao, ZHANG Yanling, et al. Determination of contents of heavy metal elements in carbon black by microwave digestion-ICP-OES[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(2): 144-148.

司产品;铅、镉、铬、汞标准溶液,质量浓度为1 000 mg·L⁻¹,国家有色金属及电子材料分析测试中心产品;试验所用水均为纯水一体机制备的超纯水(电导率为0.055 mS·m⁻¹)。

1.2 主要仪器

Optima TM8300型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国铂金埃尔默股份有限公司产品;MARS6型微波消解仪,美国CEM公司产品;arium® comfort I 型纯水一体机,德国赛多利斯科学仪器有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 样品前处理

称取0.1 g炭黑样品置于微波消解罐中,加入8 mL硝酸、1 mL过氧化氢进行微波消解。消解完成后,定容至50 mL容量瓶中,用水稀释至刻度并摇匀,同时做空白试验。

1.3.2 标准溶液配制

分别移取铅、镉、铬、汞标准溶液各10 mL于100 mL容量瓶中,用质量分数为0.05的硝酸溶液稀释至刻度并摇匀,得到质量浓度为100 mg·L⁻¹的混合母液,再逐级稀释,得到质量浓度分别为0.02,0.05,0.1,0.5,1.0,5.0和10.0 mg·L⁻¹的混合标准溶液。

1.4 测试条件

电感耦合等离子体发射光谱仪工作条件:射频功率 1 300 W,等离子气体流量 10 L·min⁻¹,辅助气流量 0.2 L·min⁻¹,雾化器流量 0.55 L·min⁻¹,进样量 1.5 mL·min⁻¹,冲洗时间 25 s,观测方式 水平观测,分析谱线波长 铅为220.353 nm、镉为214.440 nm、铬为267.716

nm、汞为194.168 nm,读数次数 2。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件优化

结合微波消解仪相关要求,对于未知样品,一般取样质量为0.1 g,加入消解溶剂体积不得小于8 mL。消解溶剂用量十分重要,用量过小,与样品不能有效接触,导致粒径大的样品不能在短时间内被消解;用量过大,则产生大量酸雾,导致消解罐内压力过高,卸压时易造成样品损失,同时增加消解溶剂引入的杂质干扰,影响微量元素的测定。

首先使用硝酸对炭黑样品进行消解并进行梯度升温:前5 min由室温升温到150℃,保持8 min,再经5 min升至180/200℃,并保持一定时间,消解效果均不理想;后选择硝酸-过氧化氢消解体系对炭黑样品进行消解。过氧化氢的氧化能力随介质酸度的增大而增强,分解产生的高能态活性氧有利于有机物的消解。试验中发现,硝酸和过氧化氢可消解大多数炭黑样品,得到澄清的消解溶液。炭黑样品消解条件优化见表1。

为使炭黑样品消解效果更好,将消解恒温时间定为30 min,故最终确定消解条件如下。称取0.1 g炭黑样品于微波消解罐中,加入8 mL硝酸、1 mL过氧化氢进行微波消解,消解程序:步骤 1步,起始温度 室温,升温时间 15 min,控制温度 210℃,恒温时间 30 min。

2.2 分析谱线选择

分析谱线选择的依据是:谱线灵敏度高、光谱干扰小、线性范围宽。综合考虑待测元素分析谱线灵敏度和强度、光谱干扰以及元素检出限、基体

表1 炭黑样品消解条件优化
Tab.1 Optimization of digestion conditions for carbon black sample

消解程序				消解溶液状态
步骤	升温时间/min	控制温度/℃	恒温时间/min	
硝酸(8 mL)消解体系				
1	5	150	8	有大量黑色悬浮物质
2	5	180	10	
	10	200	10/15/20/25/30	
硝酸(8 mL)-过氧化氢(1 mL)消解体系				
1	10	200	10/15/20/25/30/45	仍有黑色物质
1	15	210	25/30	澄清透明

对待测元素干扰等因素,铅、镉、铬、汞元素的分析谱线波长分别选取220.353,214.440,267.716和194.168 nm。

2.3 线性浓度范围

使用分段校正方式得到各元素标准曲线的线性相关因数(R^2),详见表2。

表2 各元素标准曲线的 R^2
Tab.2 R^2 of standard curve of each element

质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	元素			
	铅	镉	铬	汞
0.02~1.0	0.999 880	0.999 992	0.999 979	0.999 756
1.0~10.0	0.999 958	0.999 945	0.999 981	0.999 982

从表2可以看出,4种元素标准曲线的线性质量浓度范围为0.02~10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。各元素标准曲线的 R^2 均大于0.999,且线性质量浓度范围满足RoHS2.0规定的各元素限值要求。

2.4 检出限与定量限

称取0.1 g不含有铅、镉、铬、汞的炭黑样品,分别加入10 μg 铅、镉、铬、汞,进行微波消解处理和检测,进行各元素检出限和定量限的检测。以10次测定值标准差的2.82倍作为检出限,检出限的5倍作为定量限,各元素检出限和定量如表3所示。

表3 各元素检出限和定量限
Tab.3 Detection limit and quantitative limit of each element $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

元素	检出限	定量限
铅	2.0	10.0
镉	2.0	10.0
铬	3.1	15.5
汞	1.6	8.0

表5 各元素加标回收率的测试结果($n=2$)
Tab.5 Determination results of standard recovery rate of each element($n=2$)

项 目	元素											
	铅			镉			铬			汞		
加标量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	20	100	500	20	100	500	20	100	500	20	100	500
回收率/%	93.5	94.3	96.5	89.6	94.5	95.8	99.2	101.2	98.1	93.8	102.8	97.3

3 结论

通过对相关工作条件参数的优化,建立了用微波消解-ICP-OES法测定炭黑中重金属元素(铅、镉、铬、汞)含量的方法。对消解溶剂和消解程序进行优化,最终确定消解条件为:称取0.1 g

2.5 重复性

称取0.1 g不含有铅、镉、铬、汞的炭黑样品,分别加入10 μg 铅、镉、铬和汞,按优化消解条件进行微波消解处理,同时处理7个样品。计算各元素含量的平均值和标准偏差,得到的标准偏差除以平均值即得到测试结果变异系数(相对标准偏差),检测结果见表4。

表4 各元素含量的测试结果
Tab.4 Determination results of content of each element

项 目	元素			
	铅	镉	铬	汞
含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)				
1	97.7	94.8	104.3	104.5
2	93.4	92.5	99.1	101.5
3	95.1	95.3	106.3	104.1
4	94.1	94.8	105.8	105.6
5	95.8	93.4	103.9	105.7
6	95.5	94.6	98.0	99.1
7	93.5	94.3	97.2	99.9
平均值	95.0	94.2	102.1	102.9
相对标准偏差/%	1.60	1.03	3.78	2.64

从表4可以看出,各元素含量测试结果的相对标准偏差为1.03%~3.78%,说明方法的精密度较高。

2.6 准确性

称取0.1 g不含有铅、镉、铬、汞的炭黑样品,分别加入2,10,50 μg 铅、镉、铬、汞,按优化消解条件进行微波消解处理,各元素加标回收率的测试结果如表5所示。

从表5可以看出,各元素加标回收率在89%~103%之间,表明该方法准确性比较高。

炭黑样品于微波消解罐中,加入8 mL硝酸、1 mL过氧化氢,15 min内升温至210 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温30 min。炭黑样品中这4种元素标准曲线的线性质量浓度范围均为0.02~10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,满足方法的最低浓度水平和RoHS2.0规定的相应元素的限值要求;各元素标准曲线的 R^2 均大于0.999;各元素检出限

为铅 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、镉 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、铬 $3.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、汞 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;各元素加标回收率在 $89\% \sim 103\%$;各元素含量测试结果的相对标准偏差为 $1.03\% \sim 3.78\%$ 。该方法操作简单、结果准确,满足相关法律法规的要求。

参考文献:

- [1] 张伟,李国栋,黄娟. 绿色炭黑在橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(2): 123-127.
ZHANG W, LI G D, HUANG J. Application of green carbon black in rubber[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(2): 123-127.
- [2] 孟良荣. 副产炭黑中重金属的测定[J]. 电池工业, 2000, 5(4): 181-184.
MENG L R. Determination of heavy metal contents in by-product carbon black[J]. Battery Industry, 2000, 5(4): 181-184.
- [3] 梁丽兰,胡小玲. 渣油炭浆及炭黑灰水中六种金属元素的原子吸收光谱测定[J]. 石油化工, 1992, 21(4): 263-265.
LIANG L L, HU X L. Determination of six metal elements in residue carbon slurry and carbon black ash water by atomic absorption spectrometry[J]. Petrochemical Technology, 1992, 21(4): 263-265.
- [4] 颜晓华,李林元,刘永中,等. 原子发射光谱法测定炭黑中Na、Ca、Mg含量[J]. 硬质合金, 2009, 26(2): 110-112.
YAN X H, LI L Y, LIU Y Z, et al. Determination of sodium, calcium and magnesium in carbon by atomic emission spectrometry[J]. Cemented Carbide, 2009, 26(2): 110-112.
- [5] 钟坚海,陈权,张艳燕,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定白炭黑中12种杂质元素含量[J]. 理化检验(化学分册), 2017, 53(9): 1071-1073.
ZHONG J H, CHEN Q, ZHANG Y Y, et al. Determination of 12 impurity elements in silica by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2017, 53(9): 1071-1073.
- [6] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会炭黑分技术委员会. 炭黑中的铅、镉、汞含量的测定:GB/T 29612—2013[S]. 北京:中国标准出版社, 2013.
- [7] LEPRI F G, BORGES D L G, ARAUJO R G O, et al. Determination of heavy metals in activated charcoals and carbon black for Lyocell fiber production using direct solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Talanta, 2010, 81(3): 980-987.
- [8] International Electro Technical Commission. Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 4: Mercury in polymers, metals and electronics by CV-AAS, CV-AFS, ICP-OES and ICP-MS: IEC 62321-4: 2017[S]. Switzerland: IEC Publication, 2017.
- [9] International Electro Technical Commission. Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 5: Cadmium, lead and chromium in polymers and electronics and cadmium and lead in metals by AAS, AFS, ICP-OES and ICP-MS: IEC 62321-5: 2013[S]. Switzerland: IEC Publication, 2013.
- [10] 侯晓东,李婷. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定童鞋中重金属铬的含量[J]. 西部皮革, 2012, 34(14): 27-31.
HOU X D, LI T. Determination of chromium in children's leather shoes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) with microwave digestion[J]. West Leather, 2012, 34(14): 27-31.
- [11] 霍燕燕,张小英,王欢. 微波消解ICP-MS法测定5种中药材中重金属元素的含量[J]. 化学工程师, 2019, 33(7): 26-28.
HUO Y Y, ZHANG X Y, WANG H. Determination of heavy metal elements in five kinds of Chinese medicinal materials by microwave digestion with ICP-MS[J]. Chemical Engineer, 2019, 33(7): 26-28.
- [12] 华丽,吴懿平,安兵,等. 微波辅助电感耦合等离子体光谱法进行RoHS限定的重金属检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(11): 2665-2670.
HUA L, WU Y P, AN B, et al. Determination of heavy metals for RoHS compliance by ICP-OES spectrometry coupled with microwave extraction system[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(11): 2665-2670.
- [13] 刘崇华,沈晓鑫,周小丽,等. 微波消解-原子吸收光谱法测定橡胶及其制品中镉[J]. 分析实验室, 2009, 28(8): 86-89.
LIU C H, SHEN X L, ZHOU X L, et al. Microwave digestion-FAAS determination of cadmium in rubbers and rubber products[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(8): 86-89.
- [14] 毕思远,朱志强,曹涛,等. 自动石墨消解-ICP-MS法测定预制肉制品中的9种重金属残留[J]. 食品工业, 2019, 40(7): 308-311.
BI S Y, ZHU Z Q, CAO T, et al. Determination of 9 heavy metal residues in prefabricated meat products by automatic graphite digestion ICP-MS[J]. The Food Industry, 2019, 40(7): 308-311.
- [15] 陈磊磊,袁锡泰,余长合,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定环境水样中5种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(4): 11-15.
CHEN L L, YUAN X T, YU C H, et al. Determination of five heavy metal elements in ground water by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(4): 11-15.

Determination of Contents of Heavy Metal Elements in Carbon Black by Microwave Digestion-ICP-OES

DING Zhaojuan, LIU Xuejiao, ZHANG Yanling, WU Aiqin

(Stone Laboratory Co., Ltd, Qingdao 266042, China)

Abstract: The contents of heavy metal elements (Pb, Cd, Cr and Hg) in carbon black were determined by microwave digestion-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (microwave digestion-ICP-OES). By optimizing the digestion solvent, temperature program, temperature control method and temperature holding time, and selecting the analytical spectral line of each element, a method for the determination of the contents of Pb, Cd, Cr and Hg in carbon black by microwave digestion-ICP-OES was established. The results showed that, the detection limit of each element was $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for Pb and Cd, $3.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for Cr and $1.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for Hg. The standard recovery rate of each element was in the range of 89%~103%. The relative standard deviation of the test results of each element content was in the range of 1.03%~3.78%. This method was simple and accurate, and met the requirements of the relevant regulations.

Key words: microwave digestion-ICP-OES; carbon black; heavy metal element; content

专利3则

由广西大学申请的专利(公布号 CN 113502008A, 公布日期 2021-10-15)“一种温度传感橡胶材料及其制备方法”, 涉及的温度传感橡胶材料配方为: 羧基丁苯橡胶 80~100, 丝胶蛋白 5~30, 过氧化二异丙苯 1~5, 导电填料 1~15, 去离子水 50~100。该发明以羧基丁苯橡胶为主要组分, 通过调整配方, 尤其是改变导电填料的用量, 以及优化导电填料分散性、采用胶乳共混、胶乳成膜工艺条件, 制备出高热灵敏度和较大分辨率的温度传感橡胶材料, 其热导率为 $0.156 \sim 0.268 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 传感温度范围为 $30 \sim 100^\circ\text{C}$, 且重复性好, 在人体皮肤温度监测方面效果良好, 满足实时连续皮肤温度监测的要求, 因而在电子皮肤、疾病诊断、医疗保健等领域的潜力巨大。

由怡维怡橡胶研究院有限公司申请的专利(公布号 CN 113502135A, 公布日期 2021-10-15)“一种轮胎用自修复橡胶组合物及其制备方法”, 针对现有轮胎自密封修复材料存在的不可回收、流动密封性效果差以及影响轮胎平衡性能问

题, 提供了一种轮胎用自修复橡胶组合物及其制备方法。该橡胶组合物采用逆硫化橡胶预聚体、液态异戊橡胶、甘油三酯、二氧化硅-凝胶-催化修复聚合剂双壳层微球、改性白炭黑、增粘树脂等多种材料配合使用, 具有极快的修复速率和极好的修复效果, 同时具有可回收性, 能够应用在轮胎内壁起到自密封的作用, 可以显著提高轮胎行驶过程中驾乘人员的生命安全性, 有效地延长轮胎的使用年限。

一种树脂基纤维复合片材、轮辐及非充气轮胎

由中科院长春应化所黄埔先进材料研究院申请的专利(公布号 CN 113199910A, 公布日期 2021-08-03)“一种树脂基纤维复合片材、轮辐及非充气轮胎”, 公开了一种树脂基纤维复合片材、采用了该树脂基纤维复合片材制成的轮辐及非充气轮胎, 树脂基纤维复合片材包括玻璃化转变温度不低于 180°C 的热固性树脂基体和嵌入其中的纤维。该树脂基纤维复合片材能够提高非充气轮胎的力学性能、保证非充气轮胎的操纵性和舒适性。

(本刊编辑部 赵敏)