

原子吸收光谱法在涂料分析中的应用

丁长旺

(天津灯塔涂料股份有限公司技术中心 天津 300400)

摘 要 简介了室内装饰装修涂料中有害物质限量的国家标准,重点讨论了原子吸收光谱法测定涂料中可溶性重金属——铅、镉、铬、汞的试验方法及其影响因素。

关键词 可溶性重金属 有害物质限量

1 引言

近 20 年来,欧美等国对影响人类健康,造成大气污染,破坏自然环境的涂料品种进行了深入研究和加大改进力度,及时推出了一批具有环保意义的新产品。以水性涂料、高固体涂料、粉末涂料等为代表的环境友好型涂料将逐步替代传统的溶剂型有机涂料。

我国已于 2002 年 7 月 1 日起正式强制实行了 2001 年 12 月 10 日颁布的“室内装饰装修材料中有害物质限量”的 10 项系列国家标准。这一系列法规的出台,必将推动我国装饰装修材料和相关行业的技术进步和健康发展。

GB 18581—2001 室内装饰材料溶剂型木器涂料中有害物质限量标准^[1]规定了室内装饰装修用硝基漆类、聚氨酯漆类和醇酸漆类木器涂料中对人体有害物质允许限值的技术要求包括:挥发性有机化合物(VOC);苯;甲苯和二甲苯;游离甲苯二异氰酸酯(TDI);可溶性重金属—铅、镉、铬、汞(限色漆)。

GB 18582—2001 室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量标准^[2]规定了室内装饰装修材料墙面涂料中对人体有害物质允许限值的技术要求,包括:挥发性有机化合物(VOC);游离甲醛;可溶性重金属—铅、镉、铬、汞。

GB 18581—2001 和 GB 18582—2001 标

准,关于涂料中可溶性重金属铅、镉、铬、汞的限量见表 1。

表 1 各种金属的限量值

项目	限量值
可溶性铅(mg/kg)	≤90
可溶性镉(mg/kg)	≤75
可溶性铬(mg/kg)	≤60
可溶性汞(mg/kg)	≤60

1 基本原理

用原子吸收光谱法测定涂料中的可溶性重金属——铅、镉、铬、汞的基本原理是采用 0.07mol/L 稀盐酸处理制备的涂膜,经火焰/无焰原子吸收光谱法测定溶液中的金属元素含量。

2 主要试剂与仪器

2.1 所有试剂均为分析纯;所用水须符合 GB/T 6682—92 中三级水要求。

2.2 盐酸: 0.07mol/L; 1mol/L; 2mol/L;

2.3 硝酸: 65%~68% (质量分数)

2.4 TAS-986 火焰/石墨炉原子吸收分光光度计配备铅、镉、铬、汞等空心阴极灯(普析通用仪器有限责任公司)

2.5 不锈钢金属筛: 孔径 0.5mm。

2.6 酸度计: 精确度为±0.2pH 单位。

2.7 滤膜：孔径 $0.45\mu\text{m}$ 。

2.8 磁力搅拌器：搅拌子外层为塑料或玻璃。

2.9 单刻度移液管：25mL。

3.0 铅、镉、铬、汞标准试剂（国家标准物质中心）。

3 实验方法

3.1 涂膜制备

将涂料样品搅拌均匀后，按涂料产品规格要求在玻璃板（需经硝酸 1+1 水溶液浸泡 24h 后，清洗干燥）上制备涂膜，待完全干燥后取样（若烘干，温度不得超过 60°C ），在室温下将其粉碎，并通过 0.5mm 金属筛过筛后待处理。若涂膜不易粉碎成 0.5mm ，可不经筛直接进行样品处理。

3.2 样品处理

称取粉碎过筛后的样品 0.5g （精确至 0.0001g ），加入 25mL 0.07mol/L 盐酸溶液，搅拌 1h，静置 1h，过滤后避光保存，4h 内完成测试。

3.3 测试步骤

3.3.1 按下法测定可溶性铅含量

取铅标准试剂，用 0.07mol/L 盐酸溶液稀释定容，配制成含铅为 1mg/mL 的铅标准储备液（备用）

取配好的铅标准储备液，用 0.07mol/L 的盐酸溶液稀释定容，配制成含铅为 $100\mu\text{g/mL}$ 的铅标准溶液（现配现用）。

按表 2 所示铅标准溶液体积数（mL），用滴定管分别注入 6 个 100mL 容量瓶中，加入 0.07mol/L 盐酸溶液稀释至刻度，配制成铅标准参比溶液，用以绘制标准曲线。

确证波长 283.3nm 无误后，准备测定样品溶液（重复三次）的吸光度，当测定样品溶液之前和之后必须先测定 0.07mol/L 盐酸（空白试验溶液，以下简称空白）的吸光度。最后还需要测定铅标准参比溶液 No. 4 见表 2 的吸光度，用以确证仪器的灵敏度没有变化。

表 2 铅、镉、铬、汞标准参比溶液

名称	标准参比溶液 编号(No)	标准溶液 体积(mL)	标准参比溶液 浓度($\mu\text{g/mL}$)
铅	0	0.00	0.00
	1	2.50	2.50
	2	5.00	5.00
	3	10.00	10.00
	4	20.00	20.00
	5	30.00	30.00
镉	0	0.00	0.00
	1	0.50	0.05
	2	1.00	0.10
	3	2.00	0.20
	4	4.00	0.40
铬	0	0.00	0.00
	1	2.00	0.20
	2	5.00	0.50
	3	10.00	1.00
	4	15.00	1.50
	5	20.00	2.00
汞	0	0.00	0.00
	1	1.00	0.04
	2	2.00	0.08
	3	3.00	0.12
	4	4.00	0.16
	5	5.00	0.20

3.3.2 可溶性镉含量测定

取镉标准试剂，用 0.07mol/L 盐酸溶液稀释定容，配制成含镉 1mg/mL 的镉标准储备液（备用）。

取配好的镉标准储备液，用 0.07mol/L 的盐酸溶液稀释定容，配制成含镉为 $10\mu\text{g/mL}$ 的镉标准溶液（现用现配）。

按表 2 所示镉标准溶液的体积数（mL），用滴定管分别注入 5 个 100mL 容量瓶中，加入 0.07mol/L 盐酸溶液稀释至刻度，配制成镉标准参比溶液，用以绘制标准曲线。

确证波长 228.8nm 无误后，准确测定样品溶液（重复三次）的吸光度。在测定样品溶液之前和之后须测定 0.07mol/L 盐酸溶液（空白）的吸光度。最后还需测定镉标

准参比溶液见表 2 的吸光度,用以确证仪器的灵敏度没有变化。

3.3.3 可溶性铬含量的测定

取铬标准试剂,用 0.07mol/L 盐酸溶液稀释定容,配制成含铬 100 μ g/mL 的铬标准储备液(备用)。

取配好的铬标准储备液,用 0.07mol/L 的盐酸溶液稀释定容,配制成含铬为 10 μ g/mL 的铬标准溶液(现用现配)。

按表 2 所示铬标准溶液的体积数(mL),用滴定管分别注入 6 个 100mL 容量瓶中,加入 0.07mol/L 盐酸溶液稀释至刻度,配制成铬标准参比溶液,用以绘制标准曲线。

确证波长 357.9nm 无误后,准确测定样品溶液(重复三次)的吸光度。在测定样品溶液之前和之后须测定 0.07mol/L 盐酸溶液(空白)的吸光度。最后还需测定铬标准参比溶液 No. 4 见表 2 的吸光度,用以确证仪器的灵敏度没有变化。

3.3.4 可溶性汞含量的测定

取汞标准试剂,用 5% (m/m) 硫酸溶液稀释定容,配制成含汞为 100 μ g/mL 的汞标准储备液(备用)。

取配好的汞标准储备液,用 5% 硫酸溶液稀释定容,配制成含汞为 1 μ g/mL 的汞标准溶液(现用现配)。

按表 2 所示汞标准溶液的体积数(mL),用滴定管分别注入六个 25.0mL 容量瓶中,分别用 5% 硫酸溶液稀释至刻度,配制成汞标准参比溶液,用以绘制标准曲线。

确证波长 253.7nm 无误后,准确测定样品溶液(重复三次测定)的吸光度。在测定样品溶液之前和之后须测定 5% 硫酸溶液(空白)的吸光度。最后还需测定汞标准参比溶液 No. 5 (见表 2) 的吸光度,用以确证仪器的灵敏度没有变化。

3.3.5 稀释因子 F

当样品溶液的铅、镉、铬吸光度值高于

表 2 中最大浓度铅、镉、铬标准参比溶液的吸光度值时,可用已知体积的 0.07mol/L 盐酸溶液适当地稀释样品溶液(稀释因子 F)。

同理,样品溶液汞的吸光度高于表 2 中最大浓度汞标准参比溶液吸光度时,则用已知体积 5% 硫酸溶液适当地稀释样品溶液(稀释因子 F)

3.3.6 结果计算

$$\text{公式: } C = \frac{(a_1 - a_0) \times 25 \times F}{m}$$

式中: C——可溶性铅、镉、铬、汞含量单位为 mg/kg

a_0 ——酸溶液(空白)中铅、镉、铬、汞浓度;单位为 μ g/mL

a_1 ——从标准曲线上测得的样品溶液中可溶性铅、镉、铬、汞的浓度单位为 μ g/mL

F——稀释因子

25——萃取用盐酸体积单位为 mL

m——称取样品重量单位为 g

4 讨论

4.1 铅、镉、铬、汞是常见的有毒污染物,其可溶物进入人体后有明显危害。涂料中的重金属主要来源于涂料用含重金属元素的着色颜料和含重金属元素的助剂,在涂料中,所含的重金属虽然被成膜物质粘着,包裹着,但一经酸性介质浸渍仍会溶出。特别是儿童玩具,常常在儿童玩耍时被含于口中,可溶性重金属对儿童的身体健康危害更大。根据欧美许多国家对涂料中可溶性重金属铅、镉、铬、汞含量指标严格限定,我国采取相应措施加以严格控制是完全必要的。

4.2 0.07mol/L 盐酸溶液的酸度,基本反映了人体胃液的酸度,用 0.07mol/L 盐酸溶液溶出涂膜中可溶性重金属,更符合或贴近人类的日常生活。

4.3 被检测涂膜须彻底干燥,若干燥得不彻底,将影响检测结果的准确性。

4.4 储备液应密闭、避光、低温下保存,保持清澈透明、无沉淀。用储备液配制标准溶液前应充分振摇。

由于篇幅有限,有关仪器操作、制样要领以及干扰元素等的影响因素就不在赘述。

5 结束语

颜料是构成有色涂料的重要组成部分,并不是所有颜料都含重金属,凡以杂质形式由颜料夹带进入的重金属是极微量的,而一旦使用含红丹、镉红、铅铬黄等重金属元素的化合物制成的颜料,无论加量多少,都将

大大超出欧洲经济委员会对玩具的要求水平,甚至于超出上百倍或上千倍。所以寻找合适的替代品是当今涂料行业的研究课题。原子吸收光谱在涂料分析中的应用研究将大有用武之地。

参 考 文 献

- [1] GB 18581—2001 室内装饰装修材料溶剂型木器涂料中有害物质限量 2001
- [2] GB 18582—2001 室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量 2001

读者来信 (摘登)

普析通用仪器公司:您好!

在 2002 年度山西省供水行业水质检测网站会议上,我向同行推荐了贵公司的仪器,在性能价格比中的优势得到同行认可。

作为一名用户,能将好产品向同行推荐,共同推动科技进步,是我最大的心愿。

由于使用了贵公司的 TU-1221 紫外可见分光光度计,我的论文《应用 TU-1221 紫外可见分光光度计测定水中微量汞》一文,在中国兵器工业第五三研究所主办的《化学分析计量》2002 年第 5 期(双月刊)第 24 页发表,该期刊是美国化学文摘 CA 收录期刊。

由于我中心化验室使用了质量上乘的分析仪器, TU-1221 紫外可见分光光度计,在 2002 年度山西省供水行业水质分析质量控制考核中,以全省第二名的好成绩脱颖而出,又为山西焦煤集团争了光,在此向贵公司表示谢意。

我室现有第五期以后的《普析通用》简报,能否将 1—4 期简报(1999 年以前)寄来,以便我室完整地保存,同时满足一下对贵刊情有独钟的几位读者的需求。

普析通用——我信赖的朋友。

王文忠

山西古交市中心污水处理厂 山西焦煤集团古交给排水公司 030200)