

微波消解法测定废电视机 ABS 塑料中的 Cr、Cd、Pb、Ni

杨帆^{1,3}, 白建峰^{1,3}, 邓毅², 顾卫华^{1,3}, 毛少华^{1,3}

(1. 上海第二工业大学 电子废弃物研究中心, 上海 201209; 2. 环境保护部固体废物与化学品管理技术中心, 北京 100029; 3. 上海电子废弃物资源化协同创新中心, 上海 201209)

摘要: 丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物 (ABS) 塑料是一种重要的工程塑料, 在电视机外壳制造中多用于前框的制造。为满足不同产品的使用性能需求, 常对 ABS 塑料添加含有重金属元素的不同助剂进行改良, 因此, ABS 塑料废弃后或者再生利用时, 可能对环境 and 人体造成危害。通过优化消解酸体系、消解酸的量、微波消解程序等前处理条件建立了微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法, 同时测定 ABS 塑料中 Cr、Cd、Pb、Ni 4 种元素的方法。结果表明: 对于微波消解法采用 8 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢和 1.5 mL 氟硼酸组合的消解效果最优, 消解完成后, 消解液澄清, 各元素检出限低于 0.82 mg/kg, 相对标准偏差最高为 6.98%; 用加标回收的方法评价了该方法的准确性, 加标回收率为 76.2%~85.6%。该方法消解效果彻底、检出限低、精确度高、准确度高。

关键词: 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 微波消解; ABS 塑料; 重金属元素

中图分类号: O65

文献标志码: A

Determination of Cr, Cd, Pb, Ni in Waste TV ABS Plastics by Microwave Digestion

YANG Fan^{1,3}, BAI Jianfeng^{1,3}, DENG Yi², GU Weihua^{1,3}, MAO Shaohua^{1,3}

(1. WEEE Research Center, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China; 2. Solid Waste and Chemicals Management Technology Center of Ministry of Environmental Protection, Beijing 100029, China; 3. Shanghai Collaborative Innovation Center of WEEE Recycling, Shanghai 201209, China)

Abstract: Acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer (ABS) plastic is an important engineering plastic used for the manufacture of the front frame in the manufacture of TV shell. In order to meet the usage requirements of different products, different additives containing heavy metals are often added into ABS plastics for performance improvement. Therefore, ABS plastics may cause harm to environment and human body when they are abandoned or recycled. Microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry method for the determination of the elements Cd, Cr, Pb, Ni in ABS plastic simultaneously was established through the optimization of acid digestion system, acid digestion dosage, microwave digestion procedure of pretreatment conditions. The condition for microwave digestion was optimal when it was added 8 mL HNO₃, 2 mL H₂O₂ and 1.5 mL HBF₄. After the digestion, the digestion solution was clear. The detection limit of every element was less than 0.82 mg/kg and the relative standard deviation was no more than 6.98%. The accuracy of the method was evaluated by the method of spiked recovery and the recovery was 76.2%~85.6%. The method had the advantages of thorough digestion, low detection limit, high recision and good accuracy.

收稿日期: 2017-10-12

通信作者: 白建峰(1978-), 男, 江苏泰兴人, 教授, 博士, 主要研究方向为电子废弃物资源化、土壤污染修复及环境微生物技术。E-mail: jfbai@sspu.edu.cn

基金项目: 上海协同创新中心建设项目 (ZF1224), 上海第二工业大学校重点学科建设项目 (XXKZD1606), 上海第二工业大学研究生项目 (A01GY17F022) 资助

Keywords: inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; microwave digestion; ABS plastics; heavy metal elements

0 引言

丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物 (ABS) 塑料是众多工程塑料的一种, 因具有较高的抗冲击强度、耐热性、耐低温性、耐化学药品性、抗老化、易涂装着色、表面光泽性好等优良性能而被广泛应用于空调、电视机、复印机、电话等电子电器外壳材料, 是一种用途极广的热塑性工程塑料^[1]。为满足不同电子产品不断推陈出新对塑料性能提出的更高要求, 常对普通 ABS 塑料中加入多种助剂、阻燃剂等方式以改性成更高标准的塑料^[2-4]。为减轻电子电器产品报废后带来的环境问题, 促进社会的可持续发展, 欧盟出台了“关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令”, 并在 2003 年 2 月 13 日成为欧盟范围内的正式法律^[5]。塑料是三大合成材料中应用最广的高分子材料, 废旧塑料的回收利用对实现经济、社会、环境三大系统的整体协调发展具有重要意义, 因此探究检测废电视机外壳塑料中多种重金属元素含量的方法非常重要。

目前, 还缺乏塑料中重金属元素含量的检测标准, 在现有的研究中, 针对废电视机外壳 ABS 塑料中含有重金属元素的研究较少。由于塑料原材料来源丰富, 所制造的新产品中不可避免地混入了包括 Cr、Cd、Pb、Ni 等元素在内的多种有毒有害物质^[6], 威胁人体健康。王岩等^[7]采用微波消解-石墨炉原子吸收法的方法对塑料原料中铅、镉、汞的测定进行了研究, 取得了较好的效果, 测定结果相对标准偏差小于 10%。微波消解法不仅使样品可以快速加热, 而且可以对反应过程进行精确控制, 另外, 密闭环境也易保证测定结果的准确性^[8]。电感耦合等离子体原子发射光谱 (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES) 法具有分析速度快、化学干扰少、原子化完全, 灵敏度高和检出限低等优点^[9]。因此, 本文通过不同消解酸体系、微波消解程序等前处理条件, 研究采用微波消解法作为前处理方法、ICP-AES 仪同时检测 ABS 塑料中 Cr、Cd、Pb、Ni 4 种重金属元素, 获取最优的消解方法, 为废电视机外壳 ABS 塑料中多种重金属元素测定的消解方法选择提供参考依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验过程中用到的主要试剂如表 1 所示。

表 1 主要试剂
Tab. 1 Major reagents

试剂名称	纯度	生产厂家
硝酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氟酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
过氧化氢	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氟硼酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

1.2 实验仪器

实验过程中用到的仪器如表 2 所示。

表 2 实验仪器
Tab. 2 Experimental instruments

仪器名称	型号规格	生产厂家
ICP-AES	A-6300	美国热电
分析天平	AL204	梅特勒-托利多 仪器(上海) 有限公司
超声波清洗机	KQ-100E	昆山超声仪 器有限公司
多通量微波消解仪	MDS-6G	上海新仪微波化 学科技有限公司

1.3 塑料样品的制备

将采集到的大块废 ABS 塑料样品, 去离子水超声清洗表面 30 min 后, 用剪刀将样品预先剪至大小为 5 cm×5 cm 的小块, 干燥后用破碎机将其破碎成 1 cm×1 cm 以下的小块, 再放入液氮冷冻, 将冷冻之后的塑料样品迅速放入高速粉碎机中进行粉碎, 过 40 目筛备用。

1.4 仪器工作条件

ICP-AES 工作条件: 射频功率, 1 400 W; 等离子气流量, 15 L/min; 辅助器流量, 1.5 L/min; 雾化气流量, 0.8 L/min; 泵速, 1.5 L/min; 观测高度, 15 mm; 曝光时间, 短波 15 s 及长波 5 s; 清洗时间, 20 s。

1.5 ICP-AES 测定波长的选择

根据样品的基体成分和所要测定的元素尽量选择峰型好 (峰型对称、尖锐, 周围无其他干扰峰)、检出限低、信噪比低, 相对灵敏度高而且特征谱线之间没有干扰的谱线。根据此原则, 选择的铬、镉、铅、镍的分析线分别为: Cr 为 283.5 nm, Cd 为 228.5 nm, Pb 为 220.3 nm, Ni 为 213.6 nm。

1.6 实验方法

实验 1 将制备的干燥塑料样品, 采用万分之一分析天平称量约 0.200 0 g 加入到聚四氟乙烯消解罐中, 加入 8 mL 浓硝酸和 2 mL 过氧化氢后, 再分别加入 1.5 mL 浓硫酸、浓盐酸、氢氟酸和氟硼酸作为辅助酸, 按照表 3 所示预先设定的程序升温的方式置于微波消解仪中加热消解。

表 3 微波消解参数
Tab. 3 Microwave digestion parameters

消解程序	功率/W	控制温度/°C	持续时间/min
1	500	160	15
2	500	195	30

实验 2 选取实验 1 最优消解酸体系, 比较添加不同量辅助酸的 4 种元素检测含量, 以优化微波消解法的用酸量。

实验 3 在优化的酸体系下, 保证微波消解程序恒温温度为 200 °C, 分别改变恒温时间为 30、40、50 min, 以优化最佳恒温时长。

实验 4 在优化的酸体系和恒温时长的基础上, 改变恒温温度为 130、150、180、200 和 220 °C, 以优化最佳恒温温度。

以上实验每批样品同时做空白和 3 个平行样, 消解完成后, 冷却样品溶液到室温, 用高纯水稀释并过滤到 50 mL 容量瓶中, 定容至标线, 摇匀待测。

2 结果与讨论

2.1 消解溶液的优化

2.1.1 消解酸的选择

硝酸是一种强腐蚀性酸, 具有较强的氧化性, 其氧化能力与酸的浓度有关, 浓度越高, 氧化能力越强^[10]。在浓硝酸中加入过氧化氢混合组成的消解酸体系可以显著提升浓硝酸的氧化能力, 完全破坏有机物^[11]。由于 ABS 塑料具有耐化学品、耐热等特点, 仅用硝酸和双氧水难以对其消解完全, 因此尝试在浓硝酸、过氧化氢体系中加入 1.5 mL 的浓硫酸、浓盐酸、氢氟酸、氟硼酸等辅助酸, 消解结果如图 1 和表 4 所示。

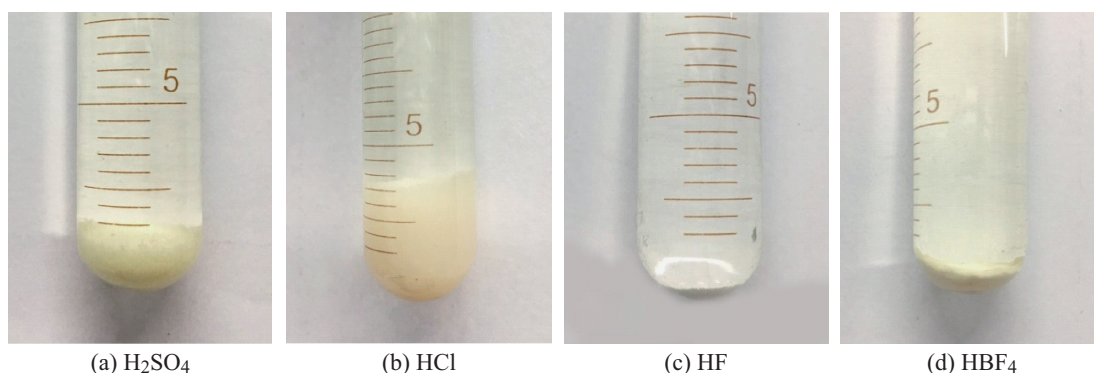


图 1 添加不同辅助酸的消解效果

Fig. 1 The results of digestion with adding different auxiliary acids

表 4 硝酸-过氧化氢体系中加入不同辅助酸的消解结果

Tab. 4 The results of digestion with different auxiliary acids in HNO₃-H₂O₂ system

塑料属性	组合酸/mL	其他酸/mL	Cd _{平均值} / (mg·kg ⁻¹)	Cd _{RSD} /%	Cr _{平均值} / (mg·kg ⁻¹)	Cr _{RSD} /%	Pb _{平均值} / (mg·kg ⁻¹)	Pb _{RSD} /%	Ni _{平均值} / (mg·kg ⁻¹)	Ni _{RSD} /%
ABS	8 mL HNO ₃ 、 2 mL H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ : 1.5	5.44	5.01	0.46	4.34	14.1	1.07	30.9	1.52
		HCl: 1.5	9.33	4.85	1.95	3.53	11.5	2.89	25.8	1.28
		HF: 1.5	10.7	3.67	4.38	1.31	41.9	1.36	35.6	1.89
		HBF ₄ : 1.5	10.9	1.51	5.46	2.78	44.3	0.66	34.3	0.94

从图 1 的消解效果来看, 添加浓盐酸和浓硫酸的消解液较为浑浊, 消解完成后, 消解液中存在较多的絮状物沉淀, 其中添加浓盐酸的消解效果最差。加入氢氟酸和氟硼酸的效果类似, 消解完成后, 消解液澄清, 静止后, 消解液底部存在微量的絮状物沉淀。这是因为氟硼酸的作用与氢氟酸相似, 具备很强的络合性质, 能溶解掉其他混合酸难以溶解掉的硅酸盐, 其络合能力在于它能阻止金属生成难溶解的不溶物, 生成可溶的氟化物, 并能提升这些金属元素的稳定性和溶解性^[12]。

在硝酸 - 过氧化氢体系中加入不同辅助酸的消解结果 (见表 4)。表 4 中各元素的相对标准偏差 (Relative Standard Deviation, RSD) 依次表示为 Cd_{RSD} 、 Cr_{RSD} 、 Pb_{RSD} 和 Ni_{RSD} 。采用氢氟酸和氟硼酸的各元素测定值均大于采用浓硫酸和浓盐酸作为辅助酸的测定值, 各元素的 RSD 值最高为 5.01, 说明其具备良好的重复性。可见, 硫酸根离子由于具有络合作用, 会促进絮状物沉淀的生成, 也会形成硫酸铅沉淀, 因而影响 Pb 的测值准确性。加入氟硼酸和氢氟酸的检测结果显示, 两者测试结果相差不明显, 由于氢氟酸对玻璃仪器具有腐蚀性^[13], 会损坏电感耦合等离子体玻璃矩管, 用氢氟酸消解后, 常常需要赶酸, 不仅增加了操作步骤, 而且加热赶酸的过程中, 也会引起一些易挥发性元素的损失^[14], 因此选用硝酸 - 过氧化氢 - 氟硼酸作为废电视机外壳 ABS 塑料的消解试剂。

2.1.2 用酸量的优化

由于消解容器的限制, 消解液的总量最好在 5~15 mL 之间。从节约试剂和减少废液上考虑, 用酸量越少越好。如图 2 所示, 实验研究比较了添加不同量的氟硼酸, 结果表明, 增加氟硼酸的量对 Cd、Cr、Pb 和 Ni 的检测结果影响不明显, 以 8 mL 浓硝酸、2 mL 过氧化氢、1.5 mL 氟硼酸的消解酸体系为最佳。

2.2 微波消解程序的选择

微波消解系统采用温度和压力传感配置, 以温度为主要控制因素, 通过程序设置来控制消解过程。本实验分别改变恒温温度和恒温时间, 以优化微波消解程序。

微波消解时间的确定: (1) 升温程序, 0~100 °C; 时间, 10 min; (2) 恒温程序, 200 °C; 时间, 改变。分别改微波消解的恒温时间为 30、40 和 50 min。

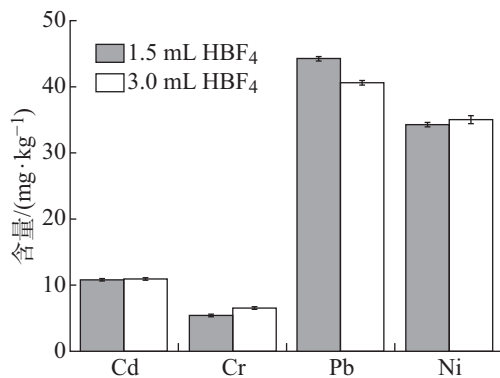


图 2 不同浓度氟硼酸消解 ABS 塑料的测试结果比较
Fig. 2 Digestion results of ABS plastics by different concentrations of HBF₄ acid

微波消解温度的确定: (1) 升温程序, 0~100 °C; 时间, 10 min; (2) 恒温程序, T; 时间, 40 min。T=130、150、180、200、220 °C。

由图 3 和图 4 可见, 延长消解时间和提升恒温温度可以促进试样消解, 消解程度越好, 试样中各元

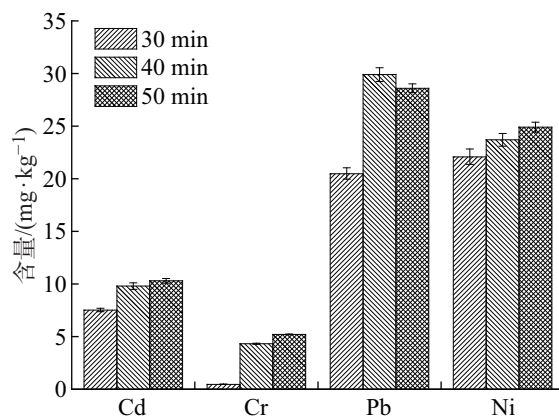


图 3 ABS 塑料在不同消解时间下的测试结果
Fig. 3 Digestion results of ABS plastics in different digestion time

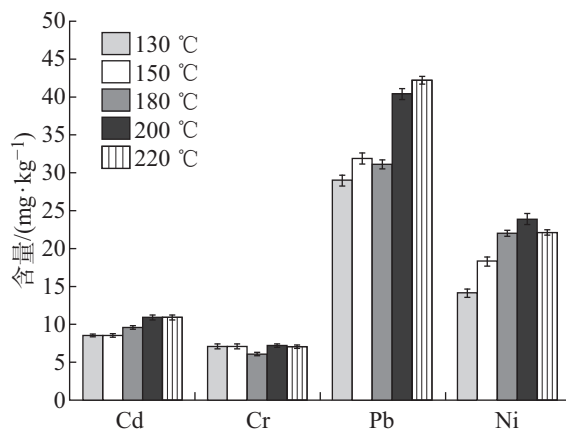


图 4 ABS 塑料在不同消解温度下的测试结果
Fig. 4 Digestion results of ABS plastics at different digestion temperature

素的测定数据越高。当恒温时间提升到 40 min、恒温温度提升到 200 °C 时, 消解溶液澄清, 再延长消解时间和提升恒温温度, 元素测定数据趋于稳定。从节约能源上考虑, 选取 40 min、200 °C 作为最佳恒温时长和恒温温度。优化后的微波消解程序见表 5。

表 5 微波消解程序
Tab. 5 Microwave digestion procedure

消解程序	功率/W	控制温度/°C	持续时间/min
1	500	100	10
2	500	200	40

2.3 检出限和定量限的确定

实验过程如下: 取同一批混合磨碎后的 ABS 废电视外壳塑料, 分别取平行测定样品空白 10 次的结果, 计算多次空白值的标准偏差, 取 3 倍标准偏差为检出限, 10 倍标准偏差为定量限, 结果见表 6。

表 6 4 种元素的方法检出限和定量限
Tab. 6 The method limit of detection and quantification of 4 elements

	Cd	Cr	Pb	Ni
检出限/(mg·kg ⁻¹)	0.37	0.82	0.16	0.56
定量限/(mg·kg ⁻¹)	1.23	2.73	0.53	1.87

2.4 回收率和精密度

实验选择废电视机外壳 ABS 塑料, 在样品中加入不同浓度的混合标准溶液, 添加量分别为 20、50 mg/kg, 按照优化的前处理和检测条件检测, 计算不同添加浓度的回收率。表 7 显示 ABS 塑料样品的加标回收率为 76.2%~85.6%; 同一样品不同元素的回收率不同, 这可能与元素本身的性质有关^[14]; 同一元素多次测定的结果接近, 这是因为微波消解法是密闭环境, 保证了测试结果的稳定性。

3 结 论

研究表明, ABS 塑料作为有机物, 是较难消解的样品, 采用 8 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢和 1.5 mL 氟硼酸混合作为消解酸可以取得较好的消解效果, 消解完成后, 消解液澄清。使用氟硼酸而避免使用氢氟酸作为微波消解法的辅助酸, 避免了后续赶酸的操作步骤, 减少了试剂空白, 保证了测试结果的准确性。

表 7 ABS 塑料样品加标回收率测试

Tab. 7 The addition standard recoveries of ABS plastic samples

测试次数	添加量/(mg·kg ⁻¹)	加标回收率/%			
		Cd	Cr	Pb	Ni
No.1	20	80.4	84.7	76.5	79.0
No.2	20	79.5	85.2	76.9	79.5
No.3	20	80.8	85.6	76.4	78.9
No.4	20	81.7	84.8	76.6	79.3
No.5	20	79.5	85.0	76.8	78.8
No.6	20	81.4	85.1	76.9	79.2
平均值	20	80.5	85.1	76.7	79.1
No.1	50	79.4	84.2	76.5	78.3
No.2	50	79.2	84.1	76.3	78.5
No.3	50	80.5	83.9	76.6	78.4
No.4	50	79.3	84.3	76.8	78.6
No.5	50	79.8	85.5	76.6	78.3
No.6	50	79.5	84.7	76.2	78.1
平均值	50	79.6	84.5	76.5	78.4

本文建立的微波消解法作为前处理方法、ICP-AES 仪同时检测 ABS 塑料中 Cr、Cd、Pb、Ni 4 种重金属元素的分析方法, 在优化的前处理条件下, 各元素检出限低于 0.82 mg/kg; 相对偏差最高为 6.98%; 加标回收率为 76.2%~85.6%, 具有检出限低、回收率高的优点。

参考文献:

- [1] 唐星三, 孟焯, 刘杰. 溴化环氧树脂阻燃剂应用综述与发展展望 [J]. 塑料工业, 2011, 39(s1): 47-49.
- [2] 赵伟, 王丽. ABS 接枝马来酸酐的研究 [J]. 塑料科技, 2006, 34(5): 40-42.
- [3] 周海骏, 王久芬, 姜丽萍. ABS 接枝马来酸酐、苯乙烯双单体的研究 [J]. 化工新型材料, 2001, 29(2): 29-31.
- [4] 张同心, 包建军, 李建军, 等. 耐热 ABS 合金制备中的热交联行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(3): 117-121.
- [5] CHUNG S S, ZHANG C. An evaluation of legislative measures on electrical and electronic waste in the People's Republic of China [J]. Waste Management, 2011, 31(12): 2638-2646.
- [6] 陈旻实, 郑洁, 许才明, 等. 电感耦合等离子体质谱法同

- 时测定塑料食品接触材料原料和成型品中 11 种元素溶出量 [J]. 食品科学, 2015, 36(8): 236-239.
- [7] 王岩, 韦璐, 靳春林, 等. 塑料原料中有害重金属铅、镉、汞的测定 [J]. 工程塑料应用, 2004, 32(9): 50-53.
- [8] LIDSTRÖM P, TIERNEY J, WATHEY B, et al. Microwave assisted organic synthesis—a review [J]. Tetrahedron, 2001, 57(45): 9225-9283.
- [9] 赵玉珍, 吕佩德. 端视 ICP-AES 法测定钕铁硼永磁材料中常量及微量元素 [J]. 分析试验室, 1997, 16(6): 27-30.
- [10] 娄广信. 浓稀硝酸氧化性强弱辨析 [J]. 消费导刊, 2007(4): 163.
- [11] JARVIS K E, GRAY A L, HOUK R S. 电感耦合等离子体质谱手册 [M]. 伊明, 李冰, 译. 北京: 原子能出版社, 1997: 121.
- [12] 聂耀光. 氢氟酸特殊性质的讨论 [J]. 四川职业技术学院学报, 2002, 12(4): 92-93.
- [13] 宋延经, 郭并宝, 金四清, 等. 耐氢氟酸材料的选择 [J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(2): 87-89.
- [14] 刘婷. ICP-AES 法测定纺织染整助剂中 8 种重金属元素 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015.

简 讯

上海第二工业大学 获得 3 项 2018 年度上海市教育科学研究一般项目立项

根据《上海市教育委员会关于组织申报 2018 年度上海市教育科学研究项目的通知》和《上海市教育科学研究项目管理办法》的要求, 市教委组织对 2018 年度上海市教育科学研究项目进行立项评审。

上海第二工业大学获得 3 项一般项目立项, 分别是工学部何玉安的“应用型本科实施‘双证融通’培养模式的研究与实践”, 研究生部郑世良的“工程硕士研究生培‘双导师制’: 理据、困境及其进路”以及质量办王小明的“基于二维分类标准的应用技术型高校内部教学质量保证机制研究”。每个项目研究期为 3 年, 资助经费为 3 万元。