ICS 65.020.30
CCS B 44

# 团 体 标 准

T/JMZJXH 015—2023

# 可生物降解胶带重金属与特定物质含量检测方法

2023-06-20 发布 2023-06-25 实施

江门市质量检验协会 发 布

# 前　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由江门市质量检验协会归口。

本文件起草单位：广东省江门市质量计量监督检测所、五邑大学、广东省应对技术贸易壁垒协会、华南理工大学、北京衡昇仪器有限公司、江门新财富环境管家技术有限公司、江门市食品检测所、江门质量检验协会。

本文件主要起草人：蔡佳梓、郭琳、陈超青、陈广学、宋杰、罗平、许晋、陈妙兰、余国枢。

# 可生物降解胶带重金属与特定物质含量

# 检测方法

## 1 范围

本标准规定了采用电感耦合等离子体质谱法测定可生物降解胶带中重金属含量和量热弹-电位滴定法测定可生物降解胶带中氟含量研究。

本标准适用于电感耦合等离子体质谱法测定可生物降解胶带含量和量热弹-电位滴定法测定可生物降解胶带中氟含量。

# 第一法 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）法测定可生物降解胶带中重金属含量

## 2 原理

可生物降解胶带剪碎经消解后，由电感耦合等离子体质谱仪测定，以元素特定质量数（质荷比，m／z）定性，采用外标法，以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析。

## 3 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

### 3.1 试剂

3.1.1 砷、镉、钴、铬、铜、镍、钼、铅、硒、锌、汞元素标准溶液（1000mg/L，国家有色金属及电子材料分析测试中心），使用时逐级稀释。

3.1.2 内标储备溶液（100mg/L，美国安捷伦公司），使用时逐级稀释；调谐溶液含有Li、Co、In、U、Ba、Bi和Ce，ρ＝1 μg/L。

3.1.3 硝酸酸（HNO3）：优级纯或更高纯度。

3.1.4 盐酸（HCl）：优级纯或更高纯度。

3.1.5 氩气（Ar）：氩气（≥99.995％）或液氩。

3.1.6 氦气（He）：氦气（≥99.995％）。

3.1.7 金元素（Au）溶液（1000mg/L）。

### 3.2 试剂配制

3.2.1 硝酸溶液（5+95）：取50mL硝酸，缓慢加入950mL水中，混匀。
3.2.2 汞标准稳定剂：取 2 mL金元素（Au）溶液，用硝酸溶液（5+95）稀释至1000mL，用于汞标准溶液的配制。
注：汞标准稳定剂亦可采用 2 g/L半胱氨酸盐酸盐＋硝酸（5+95）混合溶液，或其他等效稳定剂。

### 3.3 标准品

3.3.1 元素贮备液（1000mg/L或100mg/L）：铬、钴、镍、铜、锌、砷、硒、钼、镉、汞、铅，采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准贮备液。
3.3.2 内标元素贮备液（100mg/L）：钪、锗、钇、铑、铟、碲、铋采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素内标标准贮备液。

### 3.4 标准溶液配制

3.4.1 混合标准工作溶液：吸取适量单元素标准贮备液或多元素混合标准贮备液，用硝酸溶液（5+95）逐级稀释配成混合标准工作溶液系列。
注：依据样品消解溶液中元素质量浓度水平，适当调整标准系列中各元素质量浓度范围。
3.4.2 汞标准工作溶液：取适量汞贮备液，用汞标准稳定剂逐级稀释配成标准工作溶液系列。
3.4.3 内标使用液：取适量内标单元素贮备液或内标多元素标准贮备液，用硝酸溶液（5+95）配制合适浓度的内标使用液。
注：内标溶液既可在配制混合标准工作溶液和样品消化液中手动定量加入，亦可由仪器在线加入。

## 4 仪器和设备

电感耦合等离子体质谱仪；
微波消解仪；
分析天平：感量0.001g；
微量移液器：可调，范围0.1mL～10mL；
超纯水机：电阻率≥18MΩ·cm。
玻璃仪器。

## 5.分析步骤

### 5.1样品处理

用刀片裁剪胶带，胶带以粘黏面相对接（操作中避免外物触碰到黏胶面），用剪刀剪切成小片，备用。

### 5.2微波消解法消解试样

称取经粉碎的试样 0.2g~0.5g(精确至 0.001g)于微波消解内罐中，加入 5mL~10mL 硝酸，加盖放置 1h 或以上，旋紧罐盖，按照微波消解仪标准操作步骤进行消解(消解参考条件见表 1)。消解结束后，待消解罐完全冷却后，再缓慢开启内罐，打开罐盖排气，用少量水分两次冲洗内盖，并于消解罐中。将消解罐放在控温电热板上或超声水浴箱中，于 120 ℃加热 30min 或超声脱气 2min~5min，将消解液全部转移至 50mL 容量瓶中，用水定容至刻度，混匀，待测，同时做空白试验。

**表 1 样品消解仪参考条件**

| 步骤 | 控制温度/℃ | 升温时间/min | 恒温时间/min |
|---|---|---|---|
| 1 | 120 | 0 | 2 |
| 2 | 150 | 0 | 2 |
| 3 | 180 | 0 | 2 |
| 4 | 200 | 0 | 30 |

5.3仪器参考条件

5.3.1仪器操作条件：仪器操作条件见表 2；

表2 ICP-MS工作参数

| 工作参数 | 数值 |
|---|---|
| 等离子体RF功率/W | 1350 |
| 等离子体气流量/（L·$min^{-1}$） | 14 |
| 雾化气/（L·$min^{-1}$） | 1.2 |
| 辅助气/（L·$min^{-1}$） | 0.8 |
| 背景强度220/cps | 10 |
| 氧化物比（$^{156}CeO$ / $^{140}Ce$） | ＜2.5% |
| 双电荷比（$^{70}Ce^{++}$ / $^{140}Ce$） | ＜3.0% |
| He流量（L·$min^{-1}$） | 3.5 |

5.3.2 元素分析模式见表 3。

注：对没有合适消除干扰模式的仪器，需采用干扰校正方程对测定结果进行校正，铅、镉、砷、钼、硒等元素干扰。

**表 3 元素分析模式**

| 序号 | 元素名称 | 元素符号 | 分析模式 | 序号 | 元素名称 | 元素符号 | 分析模式 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 铬 | Cr | 碰撞反应池 | 7 | 硒 | Se | 普通/碰撞反应池 |
| 2 | 钴 | Co | 碰撞反应池 | 8 | 钼 | Mo | 碰撞反应池 |
| 3 | 镍 | Ni | 碰撞反应池 | 9 | 镉 | Cd | 碰撞反应池 |
| 4 | 铜 | Cu | 碰撞反应池 | 10 | 汞 | Hg | 普通 / 碰撞反应池 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 锌 | Zn | 碰撞反应池 | 11 | 铅 | Pb | 普通 / 碰撞反应池 |
| 6 | 砷 | As | 碰撞反应池 | | | | |

5.3.3 测定参考条件：在调谐仪器达到测定要求后，编辑测定方法，根据待测元素的性质选择相应的内标元素，待测元素和内标元素的 m/z 见表 4。

**表 4 待测元素推荐选择的同位素和内标元素**

| 序号 | 元素 | m/z | 内标 | 序号 | 元素 | m/z | 内标 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Cr | 52/53 | $^{45}$Sc | 7 | Se | 78/82 | $^{130}$Te |
| 2 | Co | 59 | $^{45}$Sc | 8 | Mo | 95 | $^{115}$In |
| 3 | Ni | 60 | $^{115}$In | 9 | Cd | 111 | $^{209}$Bi |
| 4 | Cu | 63 | $^{115}$In | 10 | Hg | 200/201/202 | $^{209}$Bi |
| 5 | Zn | 66 | $^{130}$Te | 11 | Pb | 206/207/208 | $^{209}$Bi |
| 6 | As | 75 | $^{74}$Ge | | | | |

## 5.4 标准曲线的制作

测定空白溶液的质谱信号强度后，按顺序由低到高分别测定混合标准溶液系列各元素的质谱信号强度，根据待测元素和内标元素的信号响应值，以待测元素的浓度为横坐标，待测元素与所选内标元素响应信号值的比值为纵坐标，绘制标准曲线。

## 5.5 试样溶液的测定

仪器点火预热调谐后，依次引入标准系列溶液和样品溶液的同时，自动加入 Sc、In 和 Bi 内标溶液，根据标准曲线得到样品溶液浓度。对浓度超出标准曲线范围的溶液，用 HNO3 溶液（3%）稀释适当的倍数再进行测定。

# 6. 分析结果的表述

试样中含量待测元素的含量按式（1）计算：

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m \times 1\,000} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（1）$$

式中：

X——试样中待测元素含量，单位为毫克每千克或毫克每升（mg/Kg 或 mg/L）；

ρ ———试样溶液中被测元素质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

$\rho_0$ ———试样空白液中被测元素质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V ———试样消化液定容体积，单位为毫升（mL）；

f ———试样稀释倍数；

m ———试样称取质量或移取体积，单位为克或毫升（ g 或 mL）；

1000———换算系数。

计算结果保留三位有效数字

## 7. 精密度

样品中各元素含量大于 1mg/Kg 时，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%；小于或等于 1mg/Kg 且大于 0.1mg/Kg 时，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%；小于或等于 0.1mg/Kg 时，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

## 8 其他

样品以 0.2g 定容体积至 50mL，计算，本方法各元素的检出限和定量限见表 1 。

表5 电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）检出限和定量限

| 序号 | 元素名称 | 元素符号 | 检出限 mg/kg | 定量限 mg/kg |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 铬 | Cr | 0.0044 | 0.0148 |
| 2 | 钴 | Co | 0.0122 | 0.0406 |
| 3 | 镍 | Ni | 0.0418 | 0.1393 |
| 4 | 铜 | Cu | 0.0061 | 0.0204 |
| 5 | 锌 | Zn | 0.6565 | 2.1882 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 6 | 砷 | As | 0.0333 | 0.1110 |
| 7 | 硒 | Se | 0.1726 | 0.5754 |
| 8 | 钼 | Mo | 0.0070 | 0.0234 |
| 9 | 镉 | Cd | 0.0046 | 0.0152 |
| 10 | 汞 | Hg | 0.0072 | 0.0240 |
| 11 | 铅 | Pb | 0.0142 | 0.0474 |

## 第二法 量热弹-电位滴定法测定可生物降解胶带中特定元素含量

### 9 原理

样品在密闭的系统内（已给含有高压氧气的量热弹）通过燃烧被氧化，含氟的化合物转化为氟化物，然后被吸收溶液吸收或溶解于吸收溶液中。当氟电极与含氟的吸收液接触时，电池的电动势 E 随溶液中的氟离子活度变化而变化（遵守 Nernst 方程）。

### 10 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为 GB/T6682 规定的三级水。

10.1 试剂

10.1.1 氢氧化钠（NaOH）：分析纯或更高纯度；

10.1.2 乙酸钠（$CH_3COONa$）：分析纯或更高纯度；

10.1.3 盐酸（HCl）：分析纯或更高纯度；

10.1.4 柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$）：分析纯或更高纯度；

10.1.5 苯甲酸标准物质；

10.1.6 氟化物标准物质：浓度 1000 μg/mL；

10.1.7 氧气：纯度>99.5%，不含可燃成分，不允许使用电解氧。

10.2 试剂配制

吸收液：0.30 mol/L 氢氧化钠溶液（吸收液）：12.00 g 氢氧化钠溶于水并稀释至 1 L；
乙酸钠：称取 15.00 g 乙酸钠溶于水，并稀释至 100 mL；盐酸：2.00 mol/L；
总离子强度调节缓冲溶液（0.20 mol/L 柠檬酸钠-1.00 mol/L 硝酸钠）：称取 58.80 g 二水柠檬酸钠和 85.00 g 硝酸钠，加水溶解，用盐酸调节 pH 值 5~6，转入 1000 mL 容量瓶中，稀释至标线，摇匀；苯甲酸标准物质，于 65 ±5 ℃烘箱干燥 3 h。

10.3 标准品

准确吸取氟标准溶液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶，用去离子水定容，配制成氟标准储备液（10.00 mg/L）。临用时配制。

## 11 仪器和设备

量热仪：减压阀出口压力调至（2.8~3.0）MPa，钢瓶压力要求≥4 MPa；

电位滴定仪：氟离子选择电极，氯化银参比电极；

pH计；

分析天平：感量0.001g；

电热恒温干燥箱。

## 12 分析步骤

### 12.1 试验制备

同 5.1。

### 12.2 燃烧试样

称量试样约0.50 g（精确至0.0002 g）于坩埚中，安装点火丝，点火丝与试样接触良好，往氧弹底部内加入10.00 mL吸收液（0.30 mol/L氢氧化钠溶液），拧紧氧弹盖。把氧弹挂到仪器上盖自动充氧，充氧完成后，仪器自动开始测试，期间试样在氧弹内与过量的氧气充分燃烧反应。

### 12.3 尾液收集

测定完成后，取出氧弹，在通风橱中用放气阀排出剩余气体，打开氧弹。仔细观察弹筒和坩埚内部，若试样有燃烧不完全的迹象或有炭黑存在，则试样应作废。若试样已燃烧完全，将吸收液转移至50 mL定量杯中，用20.00 mL去离子水少量多次润洗氧弹内部，将润洗液收集进定量杯中。（可根据试样含量需要，选择适合容量的定量杯）

### 12.4 氟含量测试

标准溶液的配制，分别吸取氟标准储备液1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL于50 mL容量瓶中，分别加入10.00 mL缓冲溶液（0.20 mol/L柠檬酸钠-1.00 mol/L硝酸钠），用去离子水定容，配置浓度为0.20 mg/L、0.60 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L的标准系列溶液。

用乙酸钠（150.00g/L）或盐酸（2.00 mol/L）把尾液调节至近中性，加入10.00 mL总离子强度调节缓冲溶液（0.20 mol/L柠檬酸钠-1.00 mol/L硝酸钠），用去离子水定容，摇匀。此溶液为上机待测液（若试样氟含量超出标准溶液线性范围，可先对尾液进行稀释处理）。将其转移进100 mL聚乙烯杯中，放入转子，插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，读取电位值Ex［11-14］。根据测得的毫伏数，由校准曲线上查找氟化物的含量。

## 13 分析结果的表述

根据试样稀释倍数与称取试样质量，求得试样的氟含量ω（mg/kg），计算公式：

$$\omega = \frac{cVf}{m} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

式中：

V———上机待测液体积，mL；

f———尾液的稀释倍数；

c———标准曲线上查得相应的氟含量，mg/L；

m———试样质量，g。

计算结果保留三位有效数字。

## 14 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独立测试结果的绝对差值小于等于这两个测定值得算数平均值得 10%。