

HPLC-ICP-MS 测定塑料中的六价铬含量

ICPMS-174

摘要：参考国家标准 GB/T 38287-2019《塑料材料中六价铬含量的测定》，使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列联用，测定了聚乙烯塑料样品中六价铬的含量。实验结果表明，进样体积为 20 μ L 时，方法检出限为 0.22 mg/kg；低、中、高浓度加标回收率介于 102%~104% 之间，回收率良好。该方法稳定性好，线性范围广、抗干扰能力强，适用于塑料及其制品中六价铬含量的检测。

关键词：HPLC-ICP-MS 形态 六价铬 聚乙烯塑料

塑料具有原料来源广泛、品种繁多、易于加工、性能优异等特点，目前已成为各行各业不可缺少的一类重要材料。许多食品包装材料、儿童玩具、医疗器械等用品均为塑料材质，这些产品因直接和人类接触，其中所含有毒有害重金属元素有可能影响人体健康与安全，对其含量有着严格的限制。GB/T 38295-2019《塑料材料中铅、镉、六价铬、汞限量》已于 2020 年 11 月 1 日起正式实施，该标准对包括婴幼儿用品、食品接触材料、电子电气、汽车、家具用品、一般塑料用品等各类塑料材料、母粒及其制品中重金属元素进行了明确的限量要求（见表 1）。

配套检测标准有 GB/T 38290-2019《塑料材料中镉含量的测定》、GB/T 38291-2019《塑料材料中铅含量的测定》、GB/T 38292-2019《塑料材料中汞含量的测定》和 GB/T 38287-2019《塑料材料中六价铬含量的测定》，其中 GB/T 38287-2019《塑料材料中六价铬含量的测定》指定六价铬测定第二法为液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法联用测定法。

本文参考以上检测及限量标准，使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列联用，测定了聚乙烯塑料样品中的六价铬的含量。

表 1 塑料材料中铅、镉、汞、六价铬限量 (GB/T 38295-2019) (单位: mg/kg)

项目	婴幼儿用品塑料材料	食品及医用接触塑料材料	电子电气、汽车、家具用品塑料材料及一般塑料用品
铅	100	100	1000
镉	50.0	100	100
汞	50.0	100	1000
六价铬	100	100	1000

■ 实验部分

1.1 标准品及试剂

六价铬标准溶液：1000 ppm，美国 AccuStandard。

甲醇：德国 Merck，色谱级。

流动相（2 mmol/L 四丁基硫酸氢铵溶液，含 5% 甲醇，pH=7.00）：称取 0.68 g 四丁基硫酸氢铵，用水溶解，加入 50 mL 甲醇，超纯水定容至 1000 mL，用氨水调 pH 到 7.00，超声脱气待用。

浸提液：称取 20.0 g 氢氧化钠和 30.0 g 无水碳酸钠，用水定容至 1000 mL，摇匀备用。

缓冲液：称取 87.1 g 磷酸氢二钾和 68.0 g 磷酸二氢钾，用水定容至 1000 mL，此缓冲液 pH=7.00。

实验用水由 Milli-Q 水净化系统经去离子与二次净化制得。

1.2 仪器

岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai，电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列。



图1 岛津 LC-20Ai+ICPMS-2030 系列联用系统

1.3 仪器条件

使用岛津 LC-20Ai、以 Shim-pack GIST 5 μm C18, 4.6*150 mm 色谱柱对铬元素形态进行分离, 流动相为 2 mmol/L 四丁基硫酸氢铵 +5% 甲醇, pH=7.0, 等度洗脱, 分析条件见表 2-3。

表 2 液相色谱 LC-20Ai 条件

参数	设定值
色谱柱	Shim-pack GIST 5 μm C18, 4.6*150 mm
流动相	2 mmol/L 四丁基硫酸氢铵 +5% 甲醇, pH=7.0
流速	1.5 mL/min
柱温	40°C
进样量	20 μL
洗脱程序	等度洗脱

表 3 ICPMS-2030 系列测试条件

参数	设定值	参数	设定值
高频功率	1.20 kW	等离子体气	9.0 L/min
辅助气	1.10 L/min	载气	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流雾室	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	采样锥 / 截取锥	铜锥 / 镍锥
碰撞气	He	碰撞气流速	7 mL/min
碰撞池电压	-40 V	能量过滤器	6.0 V

■ 样品前处理

准确称取 2.50 g 聚乙烯样品 (准确至 0.001 g) 于 50.0 mL 样品瓶中, 加入 50.0 mL 浸提液、0.50 mL 缓冲液、2 滴聚乙二醇辛基醚、约 400 mg 无水氯化镁, 充分摇匀。90°C 加热 1 h 并搅拌, 冷却至室温, 经滤纸过滤并用超纯水洗涤样品瓶和滤渣, 收集滤液, 用硫酸溶液 (1+7) 调 pH 至 7.5, 用超纯水定容至 100 mL。摇匀后用 0.45 μm 滤膜过滤, 待测。按同一操作方法做空白试验和加标试验。

■ 结果与讨论

3.1 色谱分离图

对空白和六价铬标液溶液进样考察, 排除系统干扰, 以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出, 色谱图如图 2 所示。

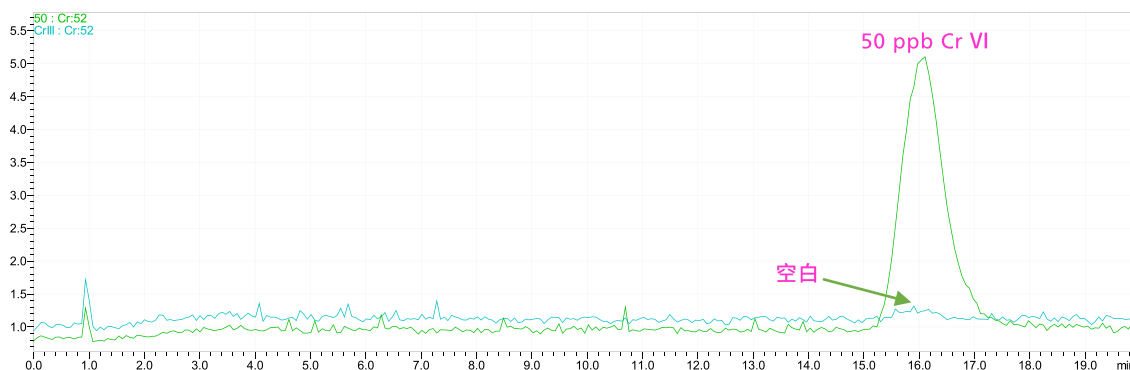


图2 铬形态分离色谱图 (单位 kcps)

3.2 标准曲线和检出限

基体匹配溶液：取 50 mL 浸提液于 100 mL 样品瓶中，加入 0.5 mL 缓冲液、2 滴聚乙二醇辛基醚、约 400 mg 无水氯化镁，定容至 100 mL，摇匀后用 0.45 μm 滤膜过滤，该溶液作为基体匹配溶液待用。

用该基体匹配溶液配制六价铬的标液，浓度分别为 0、20.0、50.0、100、200、500 μg/L。按照 1.2 分析条件，依次测定各标准点，以浓度对峰面积做线性回归曲线，标准曲线如图 3 所示，在 20.0~500 μg/L 范围内，线性相关系数为 0.99994。

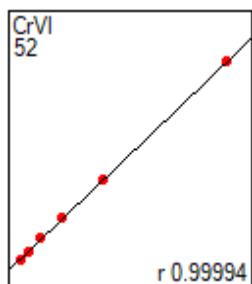


图3 六价铬的线性图

对低浓度的标准溶液考察六价铬的信噪比，折算信噪比 $S/N=3$ 时的检出限，结果见表 4，六价铬的检出限为 5.42 μg/L，方法检出限为 0.22 mg/kg，该检出限计算结果是进样体积为 20 μL 时的测定结果计算值。

表4 六价铬检出限结果

名称	仪器检出限 (μg/L)	方法检出 (mg/kg)
	进样体积 20 μL	
Cr(VI)	5.42	0.22

3.3 样品测试结果

取塑料样品按照 2.1 前处理步骤处理后使用 HPLC-ICPMS 分析，并对其进行加标回收试验，样品分离色谱图见图 4，测定结果见表 5。低、中、高浓度加标回收率为 102%~104%，回收率良好。



图4 样品测定结果谱图

表 5 聚乙烯塑料测试结果

化合物	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	含量 (mg/kg)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
Cr(VI)	N.D.	---	50.0	52.1	104
			100	102	102
			200	204	102

备注：N.D.- 未检出

■ 结论

本文参考 GB/T 38287-2019《塑料材料中六价铬含量的测定》，采用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列联用，测定了聚乙烯塑料颗粒中六价铬的含量。仪器稳定性良好、线性范围广、抗干扰能力强，适用于塑料样品中六价铬含量的测定。与传统的 ICP-MS 相比，岛津 ICPMS-2030 系列采用微型炬管、Eco 模式和工业氩气，可大幅度减少实验室的运行成本。LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

岛津应用云

