

抗冲改性聚氯乙烯 (PVC-M) 给水 管材管件中锡的测定与分析

章丽丽, 刘慧敏, 沈鑫宇

(江苏澄信检验检测认证股份有限公司, 江苏 江阴 214434)

摘要: 采用微波消解法对 PVC-M 给水管材管件及其原料进行处理, 采用浸泡法和超声波法对 PVC-M 给水管材管件进行浸泡, 用氢化物原子荧光法测定原料中的锡含量及浸泡液中的锡迁移量。PVC-M 管材、管件中锡含量超过 100 mg/kg, 相应的人造自来水浸泡液中锡迁移量也超过标准限值 0.002 mg/L。原料 PVC 树脂粉、抗冲加工改性剂 MBS、填充剂、着色剂中锡含量较低, 锡主要来自于添加的钙锌复合稳定剂和有机锡热稳定剂。为了避免锡对环境 and 人体健康造成威胁, 涉水 PVC-M 管件管材生产企业应使用无毒无害的热稳定剂, 确保生产出来的 PVC-M 给水管材管件符合《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》(2001) 要求。

关键词: 给水用抗冲改性聚氯乙烯 (PVC-M); 给水管材管件; 热稳定剂; 氢化物原子荧光法; 锡

中图分类号: TQ320.772

文章编号: 1009-797X(2025)05-0053-04

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2025.05.011

PVC-M 管材是指一类具有优异的韧性和抗冲击性能的新型饮用水高抗冲管材, 韧性好, 安全性高, 安装方便快捷, 集 PVC-U 管和 PE 管两种管材优秀性能于一身^[1]。PVC-M 管材、管件的主要成分包括 PVC 树脂、甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物 MBS 改性剂、热稳定剂、润滑剂、着色剂。加入 MBS 改性剂可以提高 PVC 管材的抗冲击强度、耐寒性和加工流动性。

由于 PVC 分子链上含不稳定氯原子 (叔碳氯、烯丙基氯), 热稳定性差, 在加工成型 (150 °C 以上) 时发生分解反应, 易引起变色和物理化学性能降低。热稳定剂可极大抑制和减缓 PVC 材料分解, 使加工能够顺利进行^[2]。PVC 热稳定剂主要包括铅盐稳定剂、金属皂类稳定剂、有机锡稳定剂、稀土稳定剂等。铅盐稳定剂由于重金属铅毒性大已禁止用于聚氯乙烯给水管道。金属皂类稳定剂以钙锌复合热稳定剂为主, 但其稳定性相对较低, 用量大时易喷霜。有机锡作为 PVC 热稳定剂具有良好的热稳定性和耐候性、初期着色性、透明性等优异性能^[3-5]。稀土热稳定剂具有良好的热稳定作用以及制品透明性, 并能与锌皂等起协同作用, 而且不受硫化物污染、储存稳定、无毒环保^[6]。

有机锡能够引起肝脏毒性、生殖毒性、神经毒性和免疫抑制毒性等^[7-8]。有机锡化合物在生活饮用水

输配水设备 PVC 管材、管件等中的应用会给生活饮用水造成污染^[9]。《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》(2001) 中规定: 凡与饮用水接触的输配水设备不得污染水质, 聚氯乙烯材质生活饮用水输配水设备增测项目包括锡, 要求锡增加量应 ≤ 0.002 mg/L^[10]。在实际检验过程中发现抗冲改性聚氯乙烯 (PVC-M) 给水管材管件浸泡液中锡迁移量超过标准限值。

本实验主要对 PVC-M 给水管材管件及其原料中的锡进行了检测, 并采用了浸泡法和超声波法对 PVC-M 给水管材管件及原料进行前处理, 分析了涉水 PVC-M 给水管材管件中重金属锡超标的原因。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

液相色谱-原子荧光光谱联用仪, BAF-4000, 北京宝德仪器有限公司; 纯水机, Genie G 15+ Genie E 15, 上海乐枫生物科技有限公司; 微波消解仪, MARS 6, 美国 CEM 公司; 电子天平, XS205DU, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 超声波清洗仪,

作者简介: 章丽丽 (1989-), 女, 工程师, 硕士研究生, 主要从事塑料、橡塑制品物理性能和卫生性能检测分析工作。

UA22MFDN, 德国 WIGGENS 公司。

浓硝酸(优级纯, 苏州晶瑞), 过氧化氢(优级纯, 天津大茂), 硼氢化钾、硫脲、抗坏血酸(分析纯, CNW), 氢氧化钠、次氯酸钠、无水氯化钙、无水碳酸氢钠(分析纯, 永华化学科技)。锡(Sn)元素标准溶液 GBW(E)080546, 100 μg/mL, 中国计量科学院。实验用水均为超纯水(电阻率 ≥ 18.0 MΩ·cm)。

实验用所有器皿均在质量分数 20.0% 的硝酸溶液中浸泡 24 h 以上, 并用超纯水冲洗, 烘干备用。

给水用抗冲改性聚氯乙烯(PVC-M)水管材、管件, 聚氯乙烯树脂, 甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物 MBS, 炭黑颜料, 钙锌复合稳定剂, 轻质碳酸钙, 钛白粉, 市售。

1.2 试样制备

微波消解法: 从给水用抗冲改性聚氯乙烯(PVC-M)水管材、管件上切取试块, 低温粉碎成粉末。分别称取 0.2 g 左右的聚氯乙烯树脂、甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物 MBS、炭黑颜料、钙锌复合稳定剂、轻质碳酸钙、钛白粉原料, 以及 PVC-M 管材管件粉末, 加入 5 mL 浓硝酸和 2 mL 过氧化氢, 上微波消解仪进行消解, 消解条件为: 功率 1 400 W, 25 min 升温至 190 °C 并保温 25 min。冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板上, 于 120 °C 加热 30 min 赶酸, 随后将消解后的液体转移至 50 mL 容量瓶, 并用纯水定容。经 0.22 μm 水相滤膜过滤后, 用于上机测试。

浸泡法: 用自来水将 PVC-M 管材、管件清洗干净, 并连续冲洗 30 min, 然后用超纯水冲洗一遍。按《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》2001 附录 A 生活饮用水输配水设备检验方法配制 pH 为 8、硬度 100 mg/L、有效氯为 2 mg/L 的人造自来水。PVC-M 管材进行内部浸泡, PVC-M 管件放在玻璃容器中浸泡, 于 25 °C 避光条件下浸泡 24 h。另取相同容积玻璃容器, 加满试验用浸泡水, 在相同条件下放置 24 h, 作空白对照。

超声波法: 从给水用抗冲改性聚氯乙烯(PVC-M)水管材、管件上切取试块, 低温粉碎成粉末。分别称取 1 g 左右的将 PVC-M 管材、管件粉末和钙锌复合稳定剂浸泡在 50 mL 人造自来水中, 超声 30 min, 经 0.22 μm 水相滤膜过滤后, 收集滤出液。

不同浓度标液的配制: 按照 GB/T5750.6—2023 将高浓度的标准储备溶液逐级稀释配制成 100 μg/L

的锡标准使用溶液, 分别吸取锡标准使用溶液 0 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.50 mL、0.70 mL、1.00 mL 于比色管中, 用纯水定容 10 mL, 使锡的质量浓度分别为 0 μg/L、1.0 μg/L、3.0 μg/L、5.0 μg/L、7.0 μg/L、10.0 μg/L^[11]。

1.3 试剂及仪器条件

氢氧化钾-硼氢化钾溶液: 称取 1 g 氢氧化钾, 加入 10 g 硼氢化钾, 加水至 500 mL, 临用前配制。

硫脲-抗坏血酸溶液: 称取 10.0 g 硫脲加约 80 mL 纯水, 加热溶解, 冷却后加入 10.0 g 抗坏血酸, 稀释至 100 mL。载流液: 硝酸溶液(5+95), 临用前配制。

原子荧光光谱仪分析条件: 负高压 280 V, 灯电流 40 mA, 辅助灯电流 40 mA, 原子化器温度 200 °C, 载气流量 Ar 为 320 mL/min, 屏蔽气流量为 700 mL/min。

1.4 样品分析

取 10 mL 上述微波消解法样液和浸泡液于比色管中, 分别向样液、浸泡液及标准溶液管中加入 1.0 mL 硫脲+抗坏血酸溶液, 加入 0.5 mL 硝酸, 混匀。按照仪器条件, 点火预热 30 min 后依次对标准溶液、样液、浸泡液进行测定。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制和加标回收率的测定

以锡标准系列浓度为横坐标, 荧光强度峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 计算回归方程。图 1 结果表明: 在 0~10 μg/L 浓度范围内, 锡元素线性良好, 相关系数(*r*) 大于 0.999, 线性方程为 $y=86.026x-23.516$ 。对去离子水进行加标, 配制成锡含量为 4.0 μg/L 的样品来测定并计算加标回收率, 结果见表 1。从表 1 可以看出, 所测元素锡的含量很低, 加标回收率为 100.7%, 可以接受。

表 1 锡的加标回收率

元素	标液浓度/(μg·L ⁻¹)	测定值/(μg·L ⁻¹)	加标回收率/%
锡	4.0	4.028 3	100.7

2.2 PVC-M 水管材、管件及其原料中锡含量的测定

对微波消解法制备的样品溶液进行锡含量测试, 结果见表 2。从表 2 可以看出, PVC-M 管材、管件中锡含量较高, 分别为 101.65 mg/kg 和 102.06 mg/kg, 钙锌复合稳定剂中锡含量很高, 为 645.84 mg/kg。炭黑中锡含量为 1.218 mg/kg。其余原料如 PVC

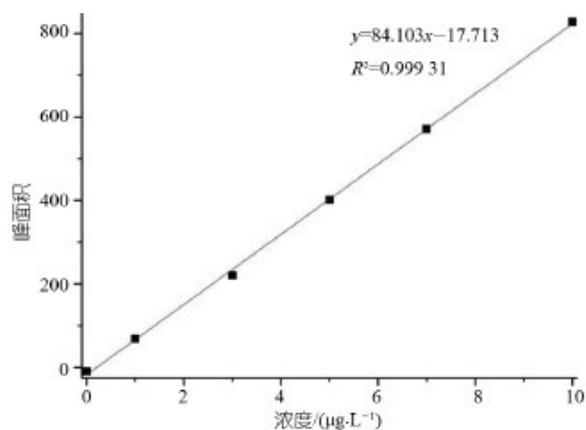


图1 标准曲线图

表2 PVC-M 给水管材、管件及原料中锡含量

样品名称	称样量/g	锡含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	稀释倍数	样品中锡含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
PVC 树脂	0.202 8	0.031 6	1	0.008
甲基丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物 MBS	0.200 6	0.060 8	1	0.015
炭黑	0.202 7	4.936 2	1	1.218
钙锌复合稳定剂	0.206 5	6.668 3	400	645.84
锐钛钛白粉	0.203 9	0.006 5	1	0.002
轻质碳酸钙	0.203 6	0.081 5	1	0.020
PVC-M 给水管材	0.205 0	4.167 5	100	101.65
PVC-M 给水管件	0.204 4	4.172 3	100	102.06

量分别为 $3.919\ 6\ \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $5.177\ 4\ \mu\text{g}/\text{L}$, 超出了国家标准中锡增加量 $\leq 0.002\ \text{mg}/\text{L}$ 的规定。对比表 4 和表 3 发现, 超声波法制得的浸泡液中锡含量远高于浸泡法, 一是由于管料粉碎后浸泡导致接触面积增大, 二是由于超声波清洗效率高, 超声波的“空化”作用有利于重金属元素析出^[12]。

表3 PVC-M 给水管材、管件浸泡液中锡含量

样品名称	锡含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
PVC-M 给水管材	5.177 4
PVC-M 给水管件	3.919 6

表4 PVC-M 管材管件、钙锌复合稳定剂滤出液中锡含量(超声波法)

样品名称	锡含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	稀释倍数	锡含量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
PVC-M 给水管材	3.293 1	10	32.770
PVC-M 给水管件	3.260 8	10	32.608
钙锌复合稳定剂	5.729 9	100	572.99

3 结论

对 PVC-M 管材、管件及其所使用的原料树脂粉、抗冲加工改性剂 MBS、热稳定剂、填充剂、着色剂进行了锡含量的检测, 发现 PVC-M 管材、管件中锡含量很高, 相应的人造自来水浸泡液中锡迁移量也超过标准限值。锡主要来自于添加的钙锌复合稳定剂和有机锡热稳定剂, 为了避免锡对环境和人体健康造成威

胁, 涉水 PVC-M 管件管材生产企业应使用无毒无害的热稳定剂, 确保保证生产出来的 PVC-M 给水管材管件符合生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范要求。

2.3 浸泡方法对锡含量的影响

对浸泡法和超声波法制得的浸泡液进行锡含量的检测, 结果见表 3 和表 4。

从表 3 可以看出, PVC-M 管材、管件中的锡在浸泡的过程中迁移到了人造自来水中, 浸泡液中锡含

参考文献:

- [1] 杨成德. 大口径给水用抗冲改性 PVC-M 管材生产配方工艺研究[J]. 塑料制造, 2016(Z1):77-84.
- [2] 苏星瑞, 白时兵, 杨双桥. 聚氯乙烯热稳定剂的行业现状与发展趋势[J]. 塑料工业, 2023,51(4):8-12.
- [3] 钱庆荣, 陈庆华, 章文贡. 有机锡热稳定剂的研究进展[J]. 塑料科技, 2002,(01):34-36, 41.
- [4] 张玉霞, 梁青, 郭丽敏. 聚氯乙烯塑料包装中有机锡的现状分析[J]. 绿色包装, 2017(5):43-46.
- [5] M Kaykhani, A Khatibi. Determination of butyltin stabilizers in PVC using liquid-phase microextraction with electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2011,8(2):374-381.
- [6] 李振宇, 李德龙, 李克, 等. 稀土热稳定剂在 PVC 配方设计中的应用研究[J]. 塑料科技, 2013,41(04):111-114.
- [7] 王永芳. 有机锡化合物的污染及其毒性[J]. 中国食品卫生杂志, 2003, 15(3):244-247.
- [8] 于进涛, 丁大连, 孙虹, 等. 三甲基锡的神经毒性和耳毒性[J]. 中华耳科学杂志, 2013, 11(4):582-587. ISO 3 114:1 977.
- [9] 张霞, 孟祥萍, 齐立汇, 等. 微分电位溶出法测定 PVC 管材、管件中锡的方法研究[J]. 中国公共卫生, 2002,18(9):1 105-1 107.

[10] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范 [Z]. 2001-6-7.
[11] GB/T5750.6—2023. 生活饮用水标准检验方法第 6 部分：金

属和类金属指标 [S]. 国家标准化管理委员会, 2023:1-124.
[12] 周路, 沈振, 蒋辉, 等. ICP-OES 法测定塑料给水管中 11 种重金属元素含量的研究 [J]. 广州化工, 2016, 44(24):81-83.

Determination and analysis of tin in impact modified polyvinyl chloride (PVC-M) water supply pipes and fittings

Zhang Lili, Liu Huimin, Shen Xinyu

(Jiangsu Chengxin Test and Certification Co. LTD., Jiangyin 214434, Jiangsu, China)

Abstract: This study used microwave digestion method to treat PVC-M water supply pipes, fittings and their raw materials, and conducted immersion experiments on PVC-M water supply pipes and fittings using immersion method and ultrasonic method. Determine the tin content in the raw material and the tin migration amount in the soaking solution by hydride atomic fluorescence method. The results showed that the tin content in PVC-M pipes and fittings exceeded 100 mg/kg, and the corresponding tin migration in the artificial tap water immersion solution also exceeded the standard limit of 0.002 mg/L. After analysis, the tin content in the PVC resin powder, impact processing modifier MBS, filler, and coloring agent in the raw materials is relatively low. Tin mainly comes from the added calcium zinc composite stabilizer and organic tin heat stabilizer. To avoid the threat of tin to the environment and human health, it is recommended that water related PVC-M pipe manufacturers use non-toxic and harmless heat stabilizers to ensure that their products comply with the relevant requirements of the Hygienic and Safety Evaluation Specification for Drinking Water Transmission and Distribution Equipment and Protective Materials(2001).

Key words: impact resistant modified polyvinyl chloride (PVC-M) for water supply; water supply pipes and fittings; heat stabilizer; hydride atomic fluorescence method; tin

(R-03)

金纬机械 8 m 宽幅土工膜生产线通过技术鉴定，填补国内空白

Jinwei Machinery's 8m wide geomembrane production line passed the technical appraisal! Fill the domestic blank

2025 年 3 月 19 日，中国塑料机械工业协会在苏州组织召开苏州金纬机械制造有限公司“8 000 mm 宽幅挤出压延土工膜生产线”鉴定会。经技术总结评审、科技查新验证及生产现场考察，鉴定委员会认定该产品属国内首创，达到国际先进水平，一致同意通过鉴定。

该生产线具有多项自主创新技术，攻克了宽幅土工膜生产过程中的效率与质量控制难题，实现了工艺突破。设备可应用于尾矿库防渗、垃圾填埋场及水利工程等领域，可满足高性能防水材料规模化制造需求，助力客户降本增效，推动行业技术升级。

金纬机械始终践行“品质卓越、完美如一”的质量理念，以客户需求为导向，通过持续技术创新保持行业领先地位。企业坚持“用心持久、拼搏创新”的发展精神，致力于构建全球化挤出装备生态链。未来将继续加大研发投入，提升自主创新能力，为我国防水材料制造业发展注入新动力。

此次鉴定会的成功，既是对项目团队攻关能力的肯定，也彰显了企业在高端装备领域的突破实力。全体金纬人将携手并进，以创新驱动发展，打造智能化装备解决方案，服务全球客户，向着“百年金纬”的目标稳步迈进。

摘编自“中国塑料机械工业协会”

(R-03)