

陶瓷片密封水嘴铅析出量超标原因分析

禄春强*, 孙 衍, 万 峰

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘 要: 目的 研究某品牌陶瓷片密封水嘴铅析出量超标的主要因素。**方法** 将水嘴样品按不同材质拆解成部件, 采用 X 射线荧光光谱(X-ray fluorescence spectrometry, XRF)对部件中铅含量进行快速筛查, 将筛查出的铅含量高的部件消解, 采用电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)测定其中铅含量。通过测定铅含量高部件的铅析出量, 对水嘴铅析出量超标原因进行了深入分析。**结果** XRF 筛查试验结果表明进水软管铜接头和进水软管橡胶管是铅含量高部件, ICP-OES 测试对这一结果进行了确证。进水软管橡胶管铅析出量高于进水软管铜接头。**结论** 推测认为进水软管橡胶管中的铅是引起该产品铅析出超标的主要原因。

关键词: 陶瓷片密封水嘴; 铅; 析出; 橡胶管

Analysis on causes of excessive lead release from the ceramic cartridge faucets

LU Chun-Qiang*, SUN Kan, WAN Feng

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

ABSTRACT: Objective To study the main factors of excessive lead precipitation of a certain brand of ceramic cartridge faucets. **Methods** The nozzle sample was disassembled into parts according to different materials, the lead content in components were quickly screened by X-ray fluorescence spectrometry (XRF). The screened components with high lead content were dissolved, and the lead content was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The cause of excessive lead precipitation in nozzle was analyzed by measuring the amount of lead precipitation in components with high lead content. **Results** The XRF screening test results showed that the water inlet copper joint and the water inlet hose rubber tube were high-lead components, and the ICP-OES test confirmed this result. The amount of lead release in the rubber hose of the water inlet hose was higher than that of the copper joint of the water inlet hose. **Conclusion** It is speculated that the Pb in the inlet hose rubber pipe is the main cause of excessive lead release.

KEY WORDS: ceramic cartridge faucets; lead; release; rubber hose

基金项目: 上海市质量监督检验技术研究院(KY-2019-10-QH)

Fund: Supported by Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research (KY-2019-10-QH)

*通讯作者: 禄春强, 高级工程师, 主要研究方向为食品相关产品检测技术与质量安全风险监测。E-mail: chunqiang07@163.com

*Corresponding author: LU Chun-Qiang, Senior Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China. E-mail: chunqiang07@163.com

1 引言

水嘴俗称“水龙头”,陶瓷密封片水嘴是常用的厨卫产品,其质量直接影响生活饮用水的卫生安全。水嘴制造中经常用到铜,主要因为铜有良好的抑菌作用。但是,为了避免加工中出现切削困难、锻造性差等问题,水嘴用到的黄铜一般需加入一定量的铅,以改变铜合金的铸造加工性^[1]。铅是一种有害重金属元素,被人体吸收后,在人体内蓄积,会对神经系统、肾脏、造血系统和血管等方面造成损害。铅对处于生长发育期的儿童产生的不良影响更大^[2-4]。2013年7月,发生在卫生陶瓷行业的“水嘴含铅门”事件已成为行业的年度大事,一度引起消费者的对水嘴产品含铅的恐慌^[5],也引起了行业的变革,生产企业开始重视水嘴产品中金属污染物析出问题^[6]。水嘴新国标 GB 18145-2014《陶瓷片密封水嘴》对面盆龙头和厨房龙头铅、镉、砷等17种金属元素析出量做了限制,其中规定铅析出统计值(Q)≤5 μg/L^[7]。

相关研究主要集中在水嘴铅析出量测试方法和黄铜与水嘴铅析出的关系方面^[8-12]。区棋铭等^[13]研究了已知铅含量的铜质水嘴样品进行析出量的检测和验证,并对铜质水嘴中铅含量与析出量的关系进行了阐述。但是,相关报道针对水嘴中铅析出量超标的溯源性分析,以及对黄铜之外的水嘴部件进行铅析出量分析研究较少。

本研究采用 X-射线荧光光谱法(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)对水嘴中水接触部件中铅含量进行筛查,采用电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)对测试筛查结果进一步确认验证,采用石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GF-AAS)对铅含量高的部件铅析出量进行测定,对陶瓷片密封水嘴中铅析出量超标原因进行层层深入的分析,为生产企业从源头控制产品质量提供方法参考。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

X-MET 8000 型 X 射线荧光光谱仪(牛津仪器公司);7300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司);800 型石墨炉原子吸收光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司)。

铅标准储备溶液(1 g·L⁻¹, 国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸(优级纯,上海国药集团化学试剂有限公司);试验用水为超纯水(电阻率不小于 18.2 MΩ·cm),由 Milli-Q 纯水器制得。

模拟自来水成分: pH: 8.0±0.5, 碱度(以 CaCO₃ 计): (500±25) mg/L, 无机碳: (122±5) mg/L, 余氯: 2 mg/L。

样品来源: 某公司委托送检样品。

2.2 实验方法

铅含量 XRF 筛查: 取样品拆解至最小材质单元,采用 XRF 测试与水接触部件中铅含量。仪器工作条件: 能量校正 T(P)为 0.6 us, 铅能量 La 为 10.549 keV。

铅含量 ICP-OES 测定验证: 取筛查出的含铅样品部件,橡胶、塑料件称取 0.1~0.2 g 剪碎的试样,加入 6 mL 硝酸,220 °C条件下微波消解后,稀释、定容至 25 mL,待测;对于金属件,采用电钻获得金属碎屑,称取 0.1~0.3 g 试样,加入 5~8 mL 硝酸,电热板加热消解,过滤后定容 25 mL,ICP-OES 法测定铅含量。仪器工作条件: 射频功率为 1300 W,雾化气体流量为 0.5 L/min,辅助气体流量为 0.20 L/min,冷却气体流量为 15 L/min,样品提升速率 1.50 mL/min。铅分析谱线波长 220.353 nm。

迁移验证实验: 取含铅样品部件,加入模拟自来水,橡胶软管直接充满(2 根共计 55 mL),铜合金接头加入 270 mL(水嘴总容积),采用无铅塑料膜封口。(23±2) °C 条件下,浸泡 16 h,取浸泡液,软管浸泡液以模拟自来水稀释至 270 mL。采用 GF-AAS 测定其中的铅含量,仪器工作条件: 波长 283.3 nm,灯电流 6 mA,光谱带宽 1.3 nm,塞曼效应扣背景,基体改进剂为硝酸镁溶液。氩气流量 0.35 L/min,干燥温度 130 °C,升温 15 s,保持 30 s;灰化温度 450 °C,升温 10 s,保持 20 s;原子化温度 1550 °C,保持 4 s(停气);清除温度 2400 °C,升温 1 s,保持 2 s。

根据文献报道,陶瓷密封片水嘴按照 GB 18145-2014 要求进行浸泡,其铅析出量会随着浸泡次数增加呈缓慢降低趋势^[10]。为了分析水嘴在极端条件下的铅析出情况,假设水嘴零部件中铅均匀、稳定析出,不随浸泡次数增加而降低。将铅含量较高的部件按照 GB 18145-2014 分别测试铅析出量,以单次析出结果代入 GB 18145-2014 中的计算公式,分别计算铅析出量统计值(Q),评估部件对产品整体铅析出量的影响^[7]。

对比实验: 取相同厂家铅析出量合格样品,按照铅含量测定方法和迁移量测定方法进行分析。

3 结果与分析

3.1 铅含量 XRF 筛查

样品拆解前见图 1,样品拆解后见图 2,样品零部件筛查结果见表 1。从表 1 可以发现: 水嘴阀芯陶瓷片、阀芯塑料、阀芯与铜合金管金属接头、水嘴合金腔体、水嘴出水铜合金管等部件中铅含量均未检出,软管铜接头铅含量在 8000~9000 mg/kg 之间,软管橡胶中铅含量 70 mg/kg,从含量来看铜接头中铅含量远大于橡胶管。筛查实验结果初步找出了铅析出量超标的可能原因。



图 1 陶瓷片密封水嘴外观
Fig.1 Appearance of the ceramic cartridge faucets

3.2 铅含量 ICP-OES 验证

XRF 筛查实验具有快速、便捷的特点，但可能受到样

品表面平整度、样品基质等因素干扰。为进一步验证阳性部件的铅含量，将样品消解后采用 ICP-OES 进行测定，结果见表 1。通过对比，可以发现 ICP-OES 测定结果与 XRF 初步筛查结果绝对差值低于二者算术平均值的 10%，说明筛查实验方法准确可靠，两种铅含量测试结果表明进水软管铜合金接头和橡胶管可能是引起水嘴产品铅析出量超标的主要因素。

3.3 铅析出量分析

对铅含量较高的铜合金接头和橡胶管进行铅析出量分析发现，橡胶软管中铅析出量明显大于含铅的铜接头，结果见图 3。这说明材料中铅含量与铅析出量并非正相关。相关研究也表明，铅的析出量与铅的含量存在相关性，但并不是含量越高，析出量就越高，这与材料具体材质，以及材料的微观结构有关^[12,13]。



图 2 陶瓷片密封水嘴部件
Fig.2 Parts of the ceramic cartridge faucets

表 1 陶瓷片密封水嘴部件铅含量测试结果
Table 1 Results of lead content of the parts in the ceramic cartridge faucets

样品号	部件名称	Pb/(mg/kg)	
		XRF	ICP-OES
1	进水软管铜接头 1#	8762	8389
2	进水软管橡胶管	70	63
3	进水软管铜接头 2#	8625	8413
4	阀芯陶瓷片 1#	—	—
5	阀芯白色塑料	—	—
6	阀芯陶瓷片 2#	—	—
7	阀芯与出水管铜合金接头	—	—
8	水嘴合金腔体	—	—
9	水嘴出水铜合金管	—	—

注：—表示未检出。

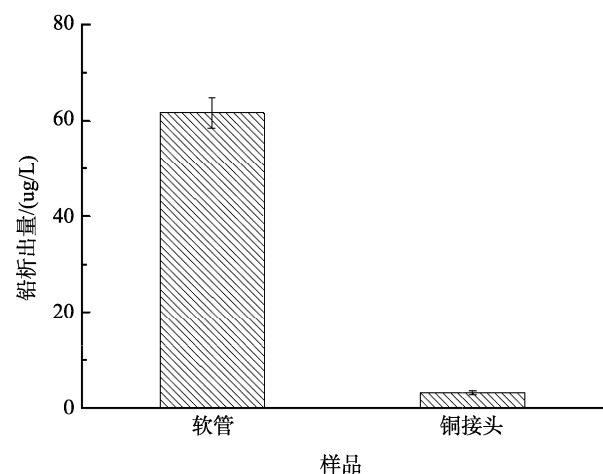


图 3 阳性部件铅析出量比较(n=3)
Fig.3 Comparison of lead release in the positive parts (n=3)

为了进一步探究铅含量较高的 2 个部件对水嘴铅析出量的贡献能力,假设水嘴中铅析出量均来自软管或铜接头。按照 GB 18145-2014 中的公式计算铅析出量统计值(Q),结果见表 2。从表 2 可以发现,以软管析出贡献计算得到的铅析出量统计值(Q)接近但高于产品整体,以铜接头析出贡献计算得到的铅析出量统计值(Q)要低于前者 10 倍。

表 2 水嘴整体与部件铅析出实验结果 Table 2 Results of lead release from the whole and parts of the ceramic cartridge faucets	
计算方式	Pb 析出量统计值(Q)/(μg/L)
样品整体实测	12.7
以软管析出贡献计	15.2
以铜接头析出贡献计	1.0

从浸泡实验结果,基本可以推断橡胶软管含有铅是引起该批次水嘴样品铅析出量统计值超标的主要因素。据文献报道,氧化铅作为硫化剂,被用于改进氯磺化聚乙烯橡胶^[14]。目前,水嘴生产企业并未重视橡胶原料中铅析出引起的卫生安全风险,建议相关企业能够加强水嘴原材料的质量控制。

3.4 对比实验

另取 1 批次相同品牌的铅析出量统计值(Q)检测合格的水嘴样品,按照实验方法进行测试,结果见表 3。铜接头含铅量与超标样品中检测结果一致,差别在于橡胶软管中铅含量未检出,铅析出也未检出,更进一步推定,橡胶软管铅析出是引起上所述水嘴产品铅析出量统计值(Q)超标的主要因素,铜合金接头对产品铅析出量的影响较小。

表 3 对比实验结果 Table 3 Results of contrast experiment			
样品	部件名称	Pb 含量 /(mg/kg)	Pb 析出量 /(μg/L)
超标品	进水软管铜合金接头	8389	3.2
	进水软管橡胶管	63	61.7
合格品	进水软管铜合金接头	8241	4.4
	进水软管橡胶管	< 5	< 2.5

4 结 论

采用 XRF 法对样品部件铅含量进行筛查准确可靠,可快速筛查出引起产品铅析出量超标的可疑部件,通过含铅样品部件中铅析出量测试,对比实验等方式,查明引起该批次产品超标的原因主要是使用了含铅的橡胶软管。为水嘴铅析出量超标原因分析提供了一种新思路。建议生产企业从源头把关,在产品设计和原料选择时全面考虑各种材质、部件对产品金属污染物析出的影响。

参考文献

[1] 徐梓荣. 涉水铜制品铅析出原因分析及对策[J]. 中国质量技术监督, 2015, (1): 60–61.
Xu ZR. Analysis on causes and countermeasures of lead release in water related copper products [J]. Chin Qual Sup, 2015, (1): 60–61.

[2] 岳茜岚, 霍娇, 曹梦思, 等. 铅的神经行为学毒性研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3567–3572.
Yue QL, Huo J, Cao MS, et al. Research progress in neurobehavioral toxicity of lead [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(14): 3567–3572.

[3] 申媛, 吴学文, 孙虹. 铅神经毒性相关基因多态性的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(2): 178–181.
Shen Y, Wu XW, Sun H. Gene polymorphism related with neurotoxic effects of lead: A review of recent studies [J]. J Environ Health, 2017, 34(2): 178–181.

[4] 杨晓, 冯斌, 贾强, 等. 铅及其化合物心血管毒性研究进展[J]. 中国职业医学, 2017, 44(1): 103–107.
Yang X, Feng B, Jia Q, et al. Research progress in cardiovascular toxicity of lead and its compounds [J]. Chin Occu Med, 2017, 44(1): 103–107.

[5] 申海. 铜质水龙头多含铅超标隔夜自来水使用需谨慎[J]. 中国防伪报道, 2013, (8): 68–71.
Shen H. Most copper faucets contain excessive lead Use of overnight tap water with caution [J]. Chin Anti Rep, 2013, (8): 68–71.

[6] 马永平. 反思水龙头的“含铅门”事件[J]. 陶瓷, 2013, (11): 9–11.
Ma YP. Reflect on the faucet "lead-gate" incident [J]. Ceramic, 2013, (11): 9–11.

[7] GB 18145-2014 陶瓷片密封水嘴[S]
GB 18145-2014 Ceramic cartridge faucets [S].

[8] 禄春强, 罗婵, 孙多志, 等. 电感耦合等离子质谱法测定水嘴中 15 种有害元素析出量[J]. 检验检疫学刊, 2014, 24(3): 1–3, 21.
Lu CQ, Luo C, Sun DZ, et al. Determination of the contents of 15 harmful mental ions stripped from stopcock by ICP-MS [J]. J Inspect Quar, 2014,

- 24(3): 1–3, 21.
- [9] 禄春强. 液相色谱-电感耦合, 等离子体质谱法测定水嘴中六价铬和三价铬析出量[J]. 分析测试学报, 2016, 35(12): 1639–1642.
- Lu CQ. Determination of chromium(VI) and chromium(III) stripped from stopcock by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2016, 35(12): 1639–1642.
- [10] 罗婵, 禄春强, 左莹, 等. 水嘴浸泡水中铅的溶出规律分析[J]. 检验检疫学刊, 2015, 25(2): 30–32.
- Luo C, Lu CQ, Zuo Y, *et al.* A brief analysis of lead concentrations in simulate water of faucets [J]. J Inspect Quar, 2015, 25(2): 30–32.
- [11] 何永强. 黄铜水嘴中铜析出影响因素分析及机理研究[J]. 陶瓷, 2016, (12): 26–30.
- He YQ. Analysis on influencing factors and mechanism of copper in brass faucets [J]. Ceramic, 2016, (12): 26–30.
- [12] 杨志雄, 区卓琨, 曾洁红. 不同铅质量分数下铜合金水嘴铅析出规律分析[J]. 世界有色金属, 2016, (24): 168–169, 171.
- Yang ZX, Ou ZK, Zeng JH. Analysis of lead release of copper alloy tap different lead concentration [J]. Wor Nonfer Metal, 2016, (24): 168–169, 171.
- [13] 区棋铭, 朱国军, 李伟坤, 等. 铜质水嘴中铅含量与析出量的相关性探讨[J]. 化学分析计量, 2016, 25(1): 87–90.
- Ou QM, Zhu GJ, Li WK, *et al.* Discussion on correlation between lead content and the amount of immersion release of copper faucets [J]. Chem Anal Meter, 2016, 25(1): 87–90.
- [14] 金万祥. 氧化铅硫化体系的配合对氯磺化聚乙烯橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2011, 32(6): 19–24.
- Jin WX. Effects of the compounding of lead oxide vulcanization system on the properties of chlorosulfonated polyethylene rubber [J]. Pecial Purpose Rubber Prod, 2011, 32(6): 19–24.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



禄春强, 高级工程师, 主要研究方向为食品相关产品检测技术与质量安全风险监控。

E-mail: chunqiang07@163.com