

DOI: 10.13957/j.cnki.txb.2019.05.022

萃取液提取方式对日用陶瓷铅、镉溶出量测定的影响及防控

李文杰, 李丽华, 李梅, 鲁学军

(唐山海关综合技术服务中心, 河北 唐山 063000)

摘要: 概述了日用陶瓷铅、镉溶出量测定的基本原理, 探索了陶瓷釉面重金属元素在醋酸萃取液中的迁移方式及影响因素, 研究了同一花面、不同规格及同一规格、不同花面的 8 组骨质瓷杯类样品在不同萃取液提取方式条件下, 未经搅拌的各层样液及混合样液铅、镉溶出量测定结果之间的差异程度; 并从萃取液中重金属元素机械迁移特征和流体力学原理的角度分析差异形成原因, 推导在置信度为 95% 的条件下, 对于口沿或底部加彩、不同规格的骨质瓷杯类样品是否需要采取相应混匀措施的结论。

关键词: 日用陶瓷; 铅、镉溶出量; 提取方式; 火焰原子吸收光谱法

中图分类号: TQ174.73

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2019)05-0686-07

The Impact and Control of Extraction Method on Testing Lead and Cadmium Dissolution of Domestic Ceramics

LI Wenjie, LI Lihua, LI Mei, LU Xuejun

(Integrated Technology and Service Center of Tangshan Customs, Tangshan 063000, Hebei, China)

Abstract: This paper summarized the lead and cadmium dissolving-out amount measurement principle of domestic ceramics, analyzed the migration methods and influencing factors of heavy metal elements with ceramic glaze in acetic acid extract solution, and studied the difference between lead and cadmium dissolving-out amount measurement results of the different liquid layer without stirring and the mixed fluid in the same samples of 8 groups of bone china cup samples which consist of 48 samples with the same surface decoration and different specifications and other 48 samples with different surface decoration and same specifications. On the basis of the mechanical characteristics of heavy metal elements in extract solutions and the fluid mechanics principle, this paper analyzed the reasons of the above differences. It is derived that the need to take appropriate blending measures for bone china cup samples of different specifications and with surface decoration around the mouth or on the inside bottom under the condition of confidence level of 95%.

Key words: domestic ceramics; the dissolubility of lead and cadmium; retrieving means; flame atomic absorption spectrometry

0 引言

近年来, 各类铅、镉等重金属中毒事件频频发生, 迫使人们将目光聚焦耕地、工业等重金属污染高发领域; 殊不知, 作为人类日常生活必需品的碗盘杯碟、餐茶酒具等陶瓷制品同样存在着不容忽视的铅、镉超标隐患^[1]。在日用陶瓷生产制造过程中, 基于助熔、着色等目的, 釉料及颜料中可能含有一定量的铅、镉等重金属元素^[2]。在特

定的接触条件下, 产品若用于盛装酸性食物, 则极易导致铅、镉溶出并迁移至食物从而最终进入人体^[3]。而重金属元素在人体内经过长期富集势必对生命健康构成严重威胁, 其中铅对人体各类器官、组织均具有一定的蓄积性和亲和性, 可毒害神经、消化、造血等系统^[4]; 进入人体的镉主要累积于肝、肾、胰腺和骨骼中, 会造成贫血、神经痛、骨质松软和分泌失调等病症, 且治疗极为困难^[5]。鉴于铅、镉对人体危害的不可逆性, 世界

收稿日期: 2018-05-12。

修订日期: 2019-04-16。

基金项目: 国家质检总局 2017 年度科技计划项目(2017IK286)。

通信联系人: 鲁学军(1965-), 男, 学士, 工程师。

Received date: 2018-05-12.

Revised date: 2019-04-16.

Correspondent author: LU Xuejun(1965-), male, Bachelor, Engineer.

E-mail: ciqlu109@sina.com

各国政府通常将盛装和储存食品的陶瓷器皿安全卫生问题等同于食品安全，对其铅、镉溶出量严加限制，并将之作为检验判定陶瓷制品合格与否的决定性指标^[6]。

纵观国内外日用陶瓷铅、镉溶出量检测方法标准，尽管在样品浸泡时间、浸泡温度等方面存在一定差异，但其原理普遍为应用原子吸收光谱法测定醋酸萃取液中析出的重金属元素含量，故样品浸泡条件、样液提取方式、仪器设备参数等关键环节对测试结果的影响不容忽视。本文依据国标 GB/T 3534-2002《日用陶瓷器铅、镉溶出量测定方法》^[7]规定的检测程序，考察和分析了直接取液和搅拌取液两种不同萃取溶液提取方式对同一器型、同一规格、不同花面及同一器型、同一花面、不同规格的陶瓷样品铅、镉溶出量测定结果的影响程度及防范措施；对于研究如何增强日用陶瓷铅、镉溶出量检测样液的代表性和均匀性，提高实验操作的科学性、规范性和结果准确性具有现实意义。

1 测试原理

1.1 铅、镉元素自釉中被酸液溶出的机理

陶瓷样品经 4% 乙酸溶液浸泡一定时间后，其釉面与酸溶液之间发生化学反应式(1)，式中 M 为玻璃游离体离子。理论上，铅、镉溶出量与釉面玻璃层网络结构的稳定性密切相关，网络聚合程度愈高，其结构愈紧密，发生化学反应与扩散作用的阻力则愈大，釉面耐酸腐蚀性能愈强，铅、镉溶出量相应地愈低^[8]。在陶瓷釉面与酸溶液发生反应的过程中，由于酸溶液中水合氢离子 H_3O^+ 的作用，玻璃游离体 M^+ (如 K^+ 、 Na^+ 等离子) 先后自釉面溶于酸溶液中，这些阳离子首先依次进入网络结构中的空穴，因 K-O、Na-O 键结合力通常弱于 Pb-O、Cd-O 键结合力，故釉层中碱金属离子较铅、镉离子更易于被醋酸溶液分离出去，从而在釉玻璃体结构中留下大量空位，由玻璃内部扩散到表面的铅、镉离子随后便占据了这些遗留的空位；然后铅、镉离子便在釉面发生反应的地方富集，最后被酸溶液分离出去^[9]。

一般而言，釉层越厚，铅、镉溶出量越大，由于薄釉层和坯体作用后，能够溶解相对多的 SiO_2 和 Al_2O_3 ，使釉层的网络结构趋于紧密，有效降低铅、镉溶出几率；如果釉层较厚，则铅、镉含量亦相对较高，当釉面与酸介质接触后，会促

使更多的铅、镉离子聚集于釉面并与酸液发生反应溶于其中，导致铅、镉溶出量偏大。

1.2 日用陶瓷铅、镉溶出量测试原理

目前，国际通用的日用陶瓷铅、镉溶出量测试原理为“在避光条件下，对于与食物接触的陶瓷制品表面，用 4%(体积分数)乙酸溶液在 $22 \pm 2^\circ C$ 条件下，浸泡(或煮沸)一定时间，萃取其相关面溶出的铅、镉，采用原子吸收分光光度计进行测定。”

1.3 陶瓷釉面铅、镉元素在萃取液中迁移方式的影响因素

重金属在萃取液中的迁移规律受诸多复杂的物理、化学过程制约并与元素的存在形态密切相关，鉴于铅、镉元素在乙酸溶液中主要以溶解态的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 赋存，按其运动形式可分为机械迁移、物理化学迁移等。对日用陶瓷制品使用乙酸溶液进行重金属萃取时，机械迁移方式一般起主导作用，意即铅、镉离子被浸泡容器内的液体流机械搬运，迁移过程服从流体力学原理；其所涉及到的物理化学迁移方式往往较少，当铅、镉离子在乙酸溶液的弱酸性环境中通过一系列物理化学过程实现空间迁移的同时， Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 在萃取液中亦可产生某种络合反应生成相应络合物，抑或带正电的铅、镉离子被溶液中带负电的胶体所吸附而发生聚沉现象，而沉淀效应通常使铅、镉在溶液中的扩散速度和迁移范围受到限制。无论何种迁移方式，均能够在一定程度上制约重金属在萃取液中的存在形式、富集状况和危害程度。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

AA240FS 原子吸收分光光度计(美国 Varian 公司、配套铅、镉空心阴极灯)；XMD 型智能温度巡检仪(上海普跃电气有限公司)；陶瓷浸泡柜(宜兴市扬子江环保实验设备厂，专利号：200920062955)；铅、镉国家标准溶液(中国计量科学研究院，1000 $\mu g/mL$)；冰乙酸(分析纯，密度为 1.05 g/cm^3 ，天津市富宇精细化工有限公司)；实验用水由 Synergy UV 超纯水系统(美国 Millipore 公司)制备。

2.2 仪器工作条件

陶瓷样品中铅、镉溶出量采用火焰原子吸收分光光度计进行测定，仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件(FAAS)
Tab.1 Test conditions of FAAS

The element	Lamp current /mA	The wavelength /nm	Spectral passband /nm	The air flow /(L/min)	Acetylene flow rate/(L/min)	Burner height /mm
Pb	6.00	283.30	0.50	11.80	2.00	0.00
Cd	4.00	228.80	0.50	13.50	2.00	13.50

2.3 样品采集及前处理

为确保实验样品具备一定的代表性、均匀性,特委托唐山某陶瓷企业从同一生产批次的无铅骨质瓷直身杯中随机挑选出大、小两种规格的样品各 48 件;其中大杯高度 16.5 cm、口径 9.2 cm,小杯高度 6.2 cm、口径 6.0 cm;然后将同一供方的低铅、镉和高铅、镉花纸分别加贴于上述样品内部实施彩烤,并对彩瓷杯进行分组标记:1[#]、2[#]和 3[#]、4[#]样品分别为口沿内部饰有低铅、镉和高铅、镉花面的小杯及大杯,5[#]、6[#]和 7[#]、8[#]样品顺次为底部饰有低铅、镉和高铅、镉花面的小杯及大杯。

对待测样品进行前处理时,首先将样品在弱碱性洗涤液中清洗干净,然后在自来水下反复冲洗并用超纯水漂洗干净,并于通风处晾干。

2.4 样品浸泡及萃取液提取

在 22±2 °C 的环境温度条件下,将 4%乙酸溶液顺序注入 96 件样品直至溢出口沿,浸泡 24h±20 min 后使用移液枪自各大杯样品上、中、下三层溶液处及小杯样品上、下两层溶液处分别吸取一定体积的萃取液,注意每次提取样液时须同时更换移液枪头,避免造成交叉污染;然后使用硼硅质玻璃棒依次将之搅拌 30 s,使其充分混匀后重新吸取;并将所有萃取液移入样品试剂瓶中保存并标记。

2.5 标准溶液的配制及铅、镉溶出量的测定与计算

根据国标 GB/T 3534-2002 规定,配制浓度为

0 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL、2.00 μg/mL、3.00 μg/mL、4.00 μg/mL、5.00 μg/mL、6.00 μg/mL、7.00 μg/mL 及 0 μg/mL、0.05 μg/mL、0.10 μg/mL、0.20 μg/mL、0.30 μg/mL、0.40 μg/mL、0.500 μg/mL 的一系列铅、镉标准溶液备用。采用标准曲线法测定铅、镉溶出量,即通过原子吸收分光光度计测量铅、镉标准系列溶液的吸光度,绘制吸光度—浓度标准曲线后,在相同的仪器工作条件下测量样液吸光度,经由标准曲线直接查得其铅、镉元素浓度。本文所用标准曲线如图 1 所示。

3 结果与讨论

3.1 不同萃取液提取方式对小杯样品铅、镉溶出量测定的影响及防控

为研究不同萃取液提取方式对杯类样品铅、镉溶出量检测结果的影响及防控,依据 4.5 要求对 48 件不同铅、镉含量水平的第 1[#]、2[#]、5[#]、6[#]组彩瓷小杯进行铅、镉溶出量测定与计算后,其检测结果和单因素多水平方差分析(F 检验)统计数据详见表 2。

由表 2 数据可知,第 1[#]组 12 件样品的上、下层萃取溶液间铅、镉含量数值存在明显差异,受口沿处低铅、镉装饰花面重金属溶出机理制约,在对萃取液不施加任何搅拌措施的前提下,C_{Pbup}、

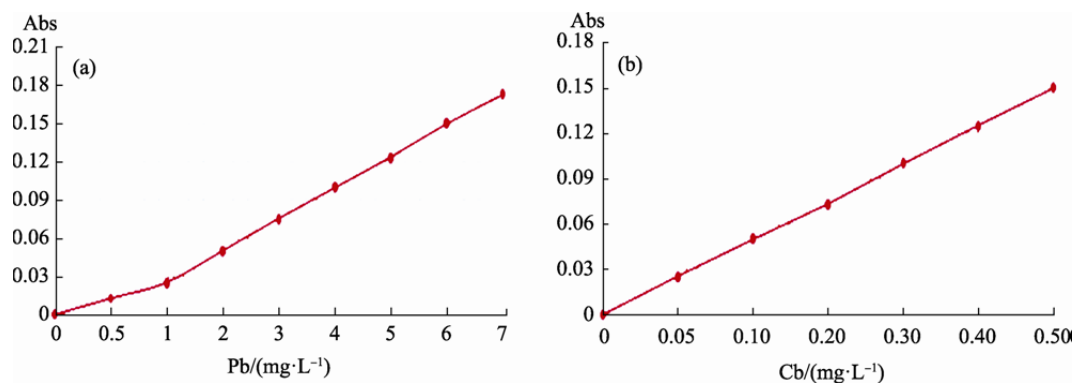


图 1 重金属溶出量测定标准曲线示意图(a)铅(b)镉

Fig.1 The standard curves of heavy metal dissolution test:(a)lead(b)cadmium

表 2 不同取液方式下小杯铅、镉溶出量检测结果及 F 检验法统计结果

Tab.2 The lead and cadmium dissolution test results of small cup in different sample liquid extraction manner and F test results

Sample number	The concentration of up solution (mg/L)		The concentration of lower solution (mg/L)		The concentration of mixed solution (mg/L)		The F test analysis (significance level α is 0.05)	
	C _{Pb up}	C _{Cd up}	C _{Pb lower}	C _{Cd lower}	C _{Pb mixed}	C _{Cd mixed}	F _(calculated value)	F _(the critical value)
1 [#]	0.56	0.291	0.45	0.176	0.52	0.244	1.7210(Pb)、 1.6602(Cd)	4.256
	0.74	0.348	0.53	0.223	0.71	0.277		
	0.26	0.112	0.24	0.113	0.27	0.138		
	0.85	0.332	0.80	0.361	0.86	0.416		
	0.89	0.498	0.73	0.397	0.81	0.409		
	0.84	0.428	0.69	0.359	0.86	0.404		
	0.51	0.296	0.36	0.155	0.42	0.231		
	0.61	0.256	0.46	0.267	0.65	0.338		
	0.62	0.322	0.51	0.281	0.50	0.290		
	0.71	0.348	0.70	0.343	0.75	0.420		
	0.82	0.451	0.68	0.347	0.76	0.327		
	0.87	0.409	0.53	0.249	0.65	0.338		
2 [#]	2.79	1.393	2.34	0.957	2.73	1.265	19.493(Pb)、 14.921(Cd)	4.256
	2.58	1.123	2.26	0.991	2.36	1.071		
	2.48	1.267	2.22	1.058	2.25	1.194		
	2.68	1.351	2.33	1.176	2.53	1.316		
	2.84	1.423	2.48	1.215	2.65	1.421		
	2.82	1.513	2.53	1.261	2.68	1.406		
	2.83	1.505	2.49	1.191	2.67	1.489		
	2.75	1.486	2.48	1.254	2.56	1.392		
	2.71	1.472	2.22	1.146	2.43	1.337		
	2.66	1.350	2.35	1.160	2.42	1.286		
	2.56	1.254	2.28	1.025	2.48	1.145		
	2.72	1.318	2.52	0.866	2.64	1.288		
5 [#]	0.34	0.165	0.41	0.133	0.37	0.155	10.332(Pb)、 7.006(Cd)	4.256
	0.38	0.237	0.49	0.176	0.43	0.224		
	0.42	0.258	0.49	0.194	0.47	0.244		
	0.33	0.226	0.44	0.175	0.39	0.211		
	0.34	0.204	0.42	0.181	0.37	0.197		
	0.43	0.262	0.61	0.224	0.55	0.259		
	0.33	0.188	0.38	0.142	0.36	0.184		
	0.41	0.259	0.54	0.231	0.45	0.248		
	0.35	0.205	0.41	0.163	0.38	0.192		
	0.37	0.239	0.47	0.181	0.42	0.235		
	0.38	0.233	0.45	0.194	0.41	0.223		
	0.35	0.203	0.48	0.164	0.42	0.197		
6 [#]	1.91	1.102	2.11	0.932	2.06	1.071	14.593(Pb)、 15.752(Cd)	4.256
	2.03	1.129	2.41	1.056	2.30	1.091		
	2.09	1.145	2.33	0.978	2.25	1.087		
	2.27	1.371	2.74	1.145	2.68	1.317		
	2.05	1.255	2.37	1.105	2.21	1.238		
	2.05	1.249	2.47	1.064	2.32	1.183		
	1.79	1.243	2.16	1.013	1.93	1.119		
	2.05	1.176	2.59	1.016	2.42	1.128		
	2.09	1.175	2.33	0.989	2.25	1.171		
	2.12	1.296	2.65	1.137	2.50	1.225		
	2.05	1.227	2.37	1.064	2.21	1.216		
	2.09	1.168	2.44	1.095	2.37	1.114		

$C_{Cd\ up}$ 均不同程度地高于 $C_{Pb\ lower}$ 、 $C_{Cd\ lower}$ ，但将各样液充分搅拌后其均匀溶液的浓度 $C_{Pb\ mixed}$ 、 $C_{Cd\ mixed}$ 数值则介于 C_{Pbup} 、 $C_{Cd\ up}$ 和 $C_{Pb\ lower}$ 、 $C_{Cd\ lower}$ 数值之间。相对于 $\alpha=0.05$ 的显著性水平而言，该组样品铅、镉溶出量测定值的 $F_{(calculated\ value)}$ 即 $F(\alpha, f_A, f_e)$ ($\alpha=0.05$, $f_A=2$, $f_e=9$) 分别为 1.72 和 1.66，远小于 4.256 的 $F_{(the\ critical\ value)}$ ，说明此组样品上、下两层溶液及混合溶液的 36 个测试结果之间无任何显著性差异，故提取口沿低铅、镉加彩小杯样品萃取液时无需进行混匀处理。

第 2[#]、5[#]、7[#] 组样品的萃取液铅、镉元素在不同液面位置及混合状态的浓度分布情况与第 1[#] 组样品相类似，但铅、镉溶出量测定值的 $F(\alpha, f_A, f_e)$ ($\alpha=0.05$, $f_A=2$, $f_e=9$) 已依次增至 19.493、10.332、14.593 和 14.921、7.006、15.752，远远大于 $F_{(the\ critical\ value)}$ ，因此这三组样品各自 36 个结果数据间必然蕴含着一定程度的显著性差异。故为确保最终检测结果的均匀性符合 95% 的置信度要求，对于口沿处饰有高铅、镉花面及底部加彩容积不超过 150 mL 的陶瓷杯类样品，在提取萃取液时须实施有效的搅拌混匀措施，以防止由于样液不均匀性导致的测试误差。

3.2 不同萃取液提取方式对大杯样品铅、镉溶出量测定的影响及防控

为避免不同萃取液提取方式对大杯类样品铅、镉溶出量检测结果的影响，制定相应的防控措施，对第 3[#]、4[#]、7[#]、8[#] 组共 48 件彩瓷大杯进行铅、镉溶出量测定与计算后，其检测结果和单因素多水平方差分析(F 检验)统计数据详见表 3。

由表 3 可知，第 3[#] 组样液各层液面与混合液之间的铅浓度差异比较明显， C_{Pbup} 曲线高居峰顶，与其它三条曲线鲜有交集， $C_{Pb\ middle}$ 与 $C_{Pb\ mixed}$ 数值极其接近， $C_{Pb\ lower}$ 值则位居谷底；与此不同的是镉浓度曲线相互交织。第 4[#] 组样品浓度曲线分布相对集中，彼此交叉，其中 $C_{Pb\ middle}$ 和 $C_{Pb\ mixed}$ 相互重合，无论上、中、下三层样液亦或最终混合液各个浓度在数值上极为相近。同时，此两组样品铅、镉溶出量测定值的 $F_{(calculated\ value)}$ 即 $F(\alpha, f_A, f_e)$ ($\alpha=0.05$, $f_A=2$, $f_e=9$) 分别为 4.210、4.190 和 0.090、0.880，皆小于 4.256 这一 $F_{(the\ critical\ value)}$ ；据此可推断这两组每 48 个样品的铅、镉溶出量测试结果间并无任何显著性差异，提取口沿加彩大杯样品萃取液时可以不加搅拌。

第 7[#] 组样品 48 个铅、镉溶出量测定值的 $F_{(calculated\ value)}$ 即 $F(\alpha, f_A, f_e)$ ($\alpha=0.05$, $f_A=2$, $f_e=9$) 分别为

4.210 和 3.902，虽然小于临界值这一事实可充分证明彼此间浓度无明显差异， $C_{Pb\ lower}$ 和 $C_{Cd\ lower}$ 数值普遍居高，除部分 $C_{Pb\ middle}$ 、 $C_{Cd\ middle}$ 稍大于 C_{Pbup} 、 $C_{Cd\ up}$ 的数值外， C_{Pbup} 、 $C_{Cd\ up}$ 与 $C_{Pb\ middle}$ 、 $C_{Cd\ middle}$ 与 $C_{Pb\ mixed}$ 、 $C_{Cd\ mixed}$ 总体而言并无明显差异。 C_{Pbup} 、 $C_{Pb\ middle}$ 、 $C_{Pb\ mixed}$ 与 $C_{Cd\ up}$ 、 $C_{Cd\ middle}$ 、 $C_{Cd\ mixed}$ 两组相应的三条曲线虽相互交叉，但各自浓度特征分明，不同状态下样液铅、镉溶出量仍体现出一定的数值差别，取液时应采取适宜的混匀手段。

第 8[#] 组样品铅、镉溶出量测定值的 $F_{(calculated\ value)}$ 即 $F(0.05, 4, 7)$ 值高达 14.053 和 14.590，大幅超越 4.256 的临界值水平， C_{Pbup} 与 $C_{Cd\ up}$ 普遍略低于 $C_{Pb\ middle}$ 与 $C_{Cd\ middle}$ ，而 $C_{Pb\ mixed}$ 、 $C_{Cd\ mixed}$ 均稍高于 $C_{Pb\ middle}$ 、 $C_{Cd\ middle}$ 与 C_{Pbup} 、 $C_{Cd\ up}$ 。说明下层溶液与上、中层溶液及混合溶液之间存在显著的浓度差异，故必须对第 8[#] 组样液采取一定的混匀处理措施，同时谨防不加搅拌直接自溶液下层提取。

缘何不同萃取液提取方式会导致同一花面、不同规格及同一规格、不同花面杯类样品铅、镉溶出量测试结果出现如此显著的差异？究其原因，大小两种杯型的样品在溶液体积、花面比表面积既定的条件下，移液枪抽吸萃取液的过程势必导致样品内原本静止的液体在特定区域内出现流动，水流运动促使各层溶液在一定程度上得以混合均匀。

对于 4 组口沿加彩瓷杯而论，当上层溶液提取结束后，中、下层在流体力学原理作用下与之混合，第 1[#]、3[#] 组样品由于上层溶液浓度较低，故混后浓度差异不大，同时大杯样品内部相对广阔的流体活动空间有助于液体的充分混合，促进各液层及溶液整体浓度均匀性的提升，且溶液体积愈小前后两次液样的浓度差异亦愈小，故第 1[#] 组 $F(0.05, 3, 8)$ 值低于第 3[#] 组样品的 $F(0.05, 3, 8)$ 值；其中 2[#] 小杯受容积所限，上层溶液浓度过高，与下层浓度泾渭分明，故 F 值超标；4[#] 则由于中层的存在，连续 2 次的吸取抽离过程对 C_{Pbup} 、 $C_{Cd\ up}$ 与 $C_{Pb\ middle}$ 、 $C_{Cd\ middle}$ 以及 $C_{Pb\ lower}$ 、 $C_{Cd\ lower}$ 和 $C_{Pb\ mixed}$ 、 $C_{Cd\ mixed}$ 的偏离发挥出不容忽视的缓冲效应，故其 F 值最低。

针对另外 4 组底部加彩瓷杯而言，因第 5[#] 组样品容积较小，故 $C_{Pb\ lower}$ 、 $C_{Cd\ lower}$ 与第 6[#]、8[#] 组样品情况类似，数值相对较高，自上层溶液抽离后，虽然不同浓度的液流已发生定向迁移，但 C_{Pbup} 、 $C_{Cd\ up}$ 与 $C_{Pb\ middle}$ 、 $C_{Cd\ middle}$ 以及 $C_{Pb\ lower}$ 、 $C_{Cd\ lower}$

表 3 不同取液方式下大杯铅、镉溶出量检测结果及 F 检验法统计结果

Tab.3 The lead and cadmium dissolution test results of big cup in different sample liquid extraction manner and F test results

Sample number	Concentration of extract solution (mg/L)		Concentration of middle solution (mg/L)		Concentration of lower solution (mg/L)		Concentration of mixed solution (mg/L)		F test analysis (significance level α is 0.05)	
	C _{Pb up}	C _{Cd up}	C _{Pb middle}	C _{Cd middle}	C _{Pb lower}	C _{Cd lower}	C _{Pb mixed}	C _{Cd mixed}	F _(calculated value)	F _(the critical value)
3 [#]	0.46	0.202	0.41	0.197	0.39	0.196	0.42	0.199	4.210(Pb)、 4.190(Cd)	4.256
	0.48	0.203	0.41	0.203	0.41	0.196	0.40	0.201		
	0.43	0.195	0.39	0.185	0.35	0.184	0.38	0.183		
	0.36	0.196	0.37	0.192	0.34	0.193	0.35	0.187		
	0.35	0.197	0.32	0.195	0.32	0.189	0.32	0.193		
	0.34	0.194	0.35	0.195	0.30	0.185	0.33	0.182		
	0.39	0.203	0.39	0.204	0.35	0.189	0.37	0.202		
	0.45	0.206	0.43	0.205	0.39	0.185	0.41	0.203		
	0.42	0.202	0.40	0.208	0.38	0.193	0.41	0.202		
	0.41	0.207	0.38	0.208	0.36	0.205	0.39	0.196		
	0.39	0.195	0.36	0.195	0.35	0.191	0.36	0.194		
	0.46	0.201	0.42	0.203	0.38	0.198	0.40	0.197		
4 [#]	2.68	1.378	2.64	1.109	2.51	0.979	2.65	1.260	0.090(Pb)、 0.880(Cd)	4.256
	2.57	1.336	2.57	1.075	2.56	1.002	2.59	1.217		
	2.77	1.413	2.73	1.420	2.70	1.269	2.81	1.208		
	2.81	1.180	2.75	1.595	2.81	1.100	2.82	1.461		
	2.67	1.308	2.64	1.512	2.70	1.294	2.80	1.568		
	2.84	1.335	2.84	1.335	2.85	1.482	2.80	1.428		
	2.28	1.254	2.23	1.137	2.26	0.972	2.28	1.302		
	2.98	1.550	2.90	1.595	2.99	1.734	2.90	1.218		
	2.43	1.409	2.42	1.341	2.37	1.104	2.41	1.253		
	2.97	1.663	2.94	1.646	2.95	1.446	2.96	1.450		
	2.51	1.079	2.48	1.166	2.51	1.280	2.54	1.397		
	2.57	1.336	2.55	0.995	2.50	1.175	2.53	1.189		
7 [#]	0.24	0.109	0.23	0.121	0.28	0.118	0.22	0.113	4.210(Pb)、 3.902(Cd)	4.256
	0.25	0.135	0.26	0.122	0.31	0.157	0.26	0.131		
	0.27	0.108	0.28	0.103	0.29	0.151	0.26	0.117		
	0.32	0.146	0.31	0.121	0.31	0.156	0.34	0.143		
	0.26	0.146	0.28	0.147	0.33	0.162	0.26	0.137		
	0.24	0.135	0.25	0.128	0.32	0.155	0.25	0.138		
	0.27	0.126	0.28	0.142	0.29	0.133	0.27	0.129		
	0.26	0.139	0.25	0.125	0.32	0.156	0.27	0.131		
	0.28	0.154	0.28	0.146	0.30	0.162	0.28	0.152		
	0.25	0.119	0.22	0.128	0.27	0.151	0.21	0.128		
	0.21	0.071	0.22	0.121	0.26	0.122	0.21	0.092		
	0.31	0.146	0.27	0.121	0.32	0.158	0.33	0.152		
8 [#]	1.87	0.807	1.87	0.879	1.94	1.217	1.89	0.737	14.053(Pb)、 14.590(Cd)	4.256
	1.69	0.602	1.72	0.671	1.88	1.072	1.77	0.743		
	1.64	0.843	1.68	0.857	1.85	0.882	1.69	0.854		
	1.85	0.776	1.90	0.798	1.97	0.975	1.94	1.009		
	1.75	0.868	1.84	0.902	1.94	1.142	1.82	1.019		
	1.75	0.863	1.82	0.846	1.86	1.204	1.83	0.952		
	1.66	0.732	1.71	0.941	1.88	1.206	1.76	0.757		
	1.63	0.804	1.72	0.884	1.82	0.924	1.73	0.924		
	1.69	1.006	1.73	1.003	1.91	1.097	1.78	1.003		
	1.61	0.924	1.69	0.946	1.96	1.058	1.74	0.946		
	1.65	0.863	1.70	0.731	1.87	1.139	1.72	0.877		
	1.72	0.921	1.75	0.91	1.83	1.095	1.81	0.851		

和 $C_{Pb\ mixed}$ 、 $C_{Cd\ mixed}$ 之间的浓度差异依然不可小觑, 且 5[#]、6[#]和 8[#]的 F 值的高低排序与其下层浓度数值相对应; 第 7[#]组出于与第 4[#]组相似的原因, 各状态下样液浓度间差异尚不显著。

4 结 论

(1) 受样品种类、器型规格、质量特性、样液数量、浓度范围等因素制约, 有关萃取液提取方式对日用陶瓷铅、镉溶出量测定影响的判定结论对于实践操作的参考价值有限, 需针对具体情况进行有效的实验验证。

(2) 经单因素方差分析, 在置信度为 95%的条件下, 内部加彩大杯(底部高铅、镉除外)和口沿低铅、镉加彩小杯样品的重金属溶出量测试结果间无显著性差异, 测试误差随杯内各液层浓度差的增大而递减, 无需搅拌混匀。

(3) 基于陶瓷釉面重金属元素在萃取液中机械迁移特点和流体力学原理, 同一装饰花面, 不同规格尺寸瓷杯的铅、镉溶出量测定结果受下层溶液浓度和样品内部容积影响显著, 底部加彩及口沿高铅、镉杯类取液时须采取有效搅拌。

(4) 本文研究了不同萃取液提取方式下加彩杯类铅、镉溶出量测定结果间的显著性差异程度, 受瓷杯、花纸样品数量和生产工艺所限, 数据分析存在一定局限, 如何科学确定 Pb^{2+} 、 Cd^{2+}

在乙酸溶液中的迁移规律和溶出机理有待进一步探讨。

参考文献:

- [1] 况学成, 张明珠, 殷敏. 碱土金属的含量对釉面质量的影响 [J]. 陶瓷学报, 2014, 33(5): 26-29.
KUANG X C, ZHANG M Z, YIN M. Journal of Ceramics, 2014, 33(5): 26-29.
- [2] 任强, 杨元东, 陈娟妮. 无铅透明熔块釉的研究进展 [J]. 陶瓷学报, 2013, 33(2): 18-20.
REN Q, YANG Y D. Journal of Ceramics, 2013, 33(2): 18-20.
- [3] LEHMAN R L. Lead glazes for ceramic food ware [R]. NC, USA: The International Lead Management Center, 2002.
- [4] PAPANIKOLAOU N C, HATZIDAKI E G, BELIVANIS S, et al. Lead toxicity update: A brief review [J]. Medical Science Monitor, 2005, 11(10): 329-336.
- [5] GODT J, SCHEIDIG F, GROSSE-SIESTRUP C, et al. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health [J]. Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 2006, 1(22): 1-6.
- [6] California Prop. 65-2002 [S].
- [7] GB/T 3534-2002《日用陶瓷器铅、镉溶出量测定方法》[S].
- [8] 裴秀娟, 石振江, 金宝元. 日用陶瓷工厂技术员手册 [M]. 2007(9): 176, 178.
- [9] 宋中庸, 杰戴 B. 克雷夫特, 马尔科姆 G. 麦克拉雷. 铅从釉与玻璃中被酸溶液溶出的机理. 陶瓷研究与职业教育 [M]. 1970(02): 51-55.