微波消解-ICP-MS法测定木质包装材料中重金属元素

韩井伟, 王正国, 杨娟, 张丽, 孙敬忠

(临沂出入境检验检疫局, 临沂 276034)

摘要: **目的** 采用微波消解法处理木质包装材料,建立了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)法测定木质包装材料中铬、钴、镍、铜、砷、硒、镉、铋、钡、汞、铊、铅等12种重金属元素的方法。**方法** 样品用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 混合酸进行微波消解,选择 ^{45}Sc , ^{72}Ge , ^{115}In , ^{209}Bi 等元素,作为内标校正基体干扰和信号漂移,采用八级杆碰撞/反应池技术消除质谱干扰,优化了仪器的工作条件。**结果** 待测元素的标准曲线相关系数为0.9997~1.0000,方法检出限为0.01~0.28 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为89.4%~112.5%,相对标准偏差(RSD)为0.75%~3.81%。**结论** 该方法快速简便、准确可靠,可用于测定木质包装材料中的重金属元素。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 包装材料; 重金属元素

中图分类号: TB487; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)01-0042-04

Determination of Heavy Metal Elements in Wooden Packing Materials by Microwave Digestion and ICP-MS

HAN Jing-wei, WANG Zheng-guo, YANG Juan, ZHANG Li, SUN Jing-zhong

(Linyi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Linyi 276034, China)

ABSTRACT: To establish a method for the determination of Cr, Co, Ni, Cu, As, Se, Cd, Sb, Ba, Hg, Tl and Pb in wooden packing materials by inductively coupled plasma-mass (ICP-MS) with microwave digestion. $\text{HNO}_3\text{+H}_2\text{O}_2$ were used to completely digest the sample by microwave. ^{45}Sc , ^{72}Ge , ^{115}In and ^{209}Bi were used as internal standard elements to compensate matrix effect and signal drift. Octopole collision and reaction cell system (ORS) was used to compensate mass effect. The working parameters of the instrument were optimized. For all elements, the correlation coefficient was between 0.9997 and 1.0000. The detection limits were between 0.01 $\mu\text{g/L}$ and 0.28 $\mu\text{g/L}$. The recoveries of the method were between 89.4% and 112.5%. The relative standard deviations were between 0.75% and 3.81%. The method was simple, quick and accurate. It was suitable for the determination of the contents of heavy metal elements in wooden packing materials.

KEY WORDS: ICP-MS; wooden packing materials; heavy metal elements

近年来,随着包装工业的发展,各种包装材料成为人们日常生活中必不可少的用品之一。包装材料在给人们生活带来便利的同时,也存在着安全隐患。欧盟1994年颁布并实施包装与包装废物指令“94/62/EC”,对世界包装产业的发展产生了深远影响^[1],世界各国开始关注包装材料等产品中有害重金属元素对环境造成的污染。此后,欧盟相继颁布了“市场

产品中限制用砷法规2003-02-EC”、“废弃物框架指令2008-98-EC”等法规,以限制产品中重金属含量。国内外对包装材料的研究主要集中在塑料制品的有毒有害物质,对木质包装材料的有害重金属元素的报道较少。元素检测有原子吸收光谱法(AAS)^[2-3]、原子荧光光谱法(AFS)^[4-5]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[6-8]和电感耦合等离子体质谱法

收稿日期: 2014-04-09

基金项目: 质检公益性行业科研专项(201210062)

作者简介: 韩井伟(1980—),男,山东滨州人,硕士,临沂出入境检验检疫局工程师,主要研究方向为进出口产品元素检测。

(ICP-MS)^[9-10]等。与塑料制品相比,木质包装材料含有大量的Na, K, Ca等元素,基质复杂,干扰因素多,但样品易粉碎和消解。木质包装材料中的重金属主要来源于2个方面,一是树木生长过程从土壤中吸收的重金属元素,二是在生产过程中进行防腐、防虫等处理使用了含有重金属元素的化学试剂。目前,测定木材及木制品中的重金属元素的检测方法主要有欧盟BS 5666.3—1991(R2013),采用原子吸收光谱法和比色法测定铜、铬、砷;国内行业标准SN/T 2308—2009修改采用BS 5666.3—1991中的原子吸收光谱法,测定铜、铬、砷,SN/T 1796—2006采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铜、铬、砷,SN/T 2796—2010采用原子荧光光谱法测定砷。原子吸收光谱法和原子荧光光谱法1次只能测定1种元素,分析效率低,电感耦合等离子体光谱法可多元素同时测定,但灵敏度低。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有灵敏度高、线性范围宽、干扰少、多元素同时测定等优点^[11-12]。

介绍一种微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定木质包装材料中铬、钴、镍、铜、砷、硒、镉、铋、钨、汞、铊、铅等12种重金属元素的分析方法。讨论了消解酸体系,研究了微波消解条件,优化了ICP-MS工作条件,采用内标校正非质谱干扰校正方程和碰撞反应池技术校正质谱干扰,同时,测定了木质包装材料中12种重金属元素。

1 试验

1.1 仪器与试剂

仪器:7500cx 电感耦合等离子体质谱仪,美国Agilent公司;MARS 6 密闭微波消解仪,美国CEM公司;Milli-Q 超纯水系统,美国Millipore公司。

试剂:铬、钴、镍、铜、砷、硒、镉、铋、钨、汞、铊、铅等多元素混合标准溶液,质量浓度为10 mg/L,美国Agilent公司,Part#5183-4688;汞标准溶液,质量浓度为1000 mg/L,钢铁研究总院;内标溶液(⁶Li, ⁴⁵Sc, ⁷²Ge, ⁸⁹Y, ¹⁰³Rh, ¹¹⁵In, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶⁵Ho, ²⁰⁹Bi 混合溶液),质量浓度为100 mg/L,美国Agilent公司,Part#5188-6525,使用时用HNO₃(体积分数5%)稀释为1 mg/L;调谐溶液(锂、镁、钴、钇、铈、铊混合标准溶液),质量浓度为1 mg/L,美国Agilent公司,Part#5185-5959;HNO₃质量分数为65%,优级纯,美国Merck公司;过氧化氢质量分数为30%,优级纯,美国Merck公司;试验用水为超纯水,由

Milli-Q 超纯水系统制得。

1.2 ICP-MS工作条件优化

用调谐溶液调谐仪器,对工作参数进行优化,使仪器精密度、氧化物、双电荷、灵敏度、分辨率等达到分析要求。优化后的主要工作参数:射频功率为1500 W,载气流速为0.80 L/min,辅助气流速为0.35 L/min,采样深度为8 mm,泵速为6 r/s,He反应模式,He气流速度为4.5 mL/min。

1.3 样品前处理

选取本地6家出口企业的木质包装材料作为测试样品,样品1、样品2、样品3为实木,样品4、样品5、样品6为人造板。试样用电钻钻取,经粉碎机粉碎,过孔径为0.5 mm的金属筛。称取0.2 g 试样(精确到0.0001 g)于聚四氟乙烯微波消解罐中,加入5 mL 硝酸、2 mL H₂O₂,敞口放置约15 min,然后装好内盖旋紧耐压外盖,放入微波消解仪中在选定的条件下进行消解,见表1。消解结束后冷却至室温,将消解液转移至100 mL 容量瓶,并用适量水清洗内盖及管壁3次,合并至容量瓶中,用水定容。同时做空白试验。

表1 微波消解程序

Tab. 1 Program of microwave digestion

步骤	最大功率/W	升温时间/min	设定温度/°C	恒温时间/min
1	1600	12	120	2
2	1600	5	150	5
3	1600	6	190	20

2 结果与讨论

2.1 消解方法选择

木质包装材料消解可以用干法灰化、常压湿法消解和微波密闭消解等方法。干法灰化与常压湿法消解属于开放系统的加热消解,易造成元素损失。干法灰化虽可彻底灰化样品中的有机成分,但效率低、精度差。常压湿法消解对操作人员技术水平及熟练程度要求高,操作过程繁琐,前期处理时间长。微波密闭消解简便快速、加热均匀、重现性好、元素损失少、样品污染少和试剂用量小^[13-14],特别适合大批量样品的前期处理。

2.2 消解试剂和微波消解程序选择

常用的消解试剂有盐酸、高氯酸、硫酸、硝酸和过

氧化氢。盐酸易引入氯多原子离子,产生质谱干扰;高氯酸在密闭容器中有很大的危险性,不适合作为微波密闭消解的消解试剂;硫酸易腐蚀镍采样锥,并且易与铅生成硫酸铅沉淀导致铅的测定结果偏低。目前,微波消解通常选用硝酸或硝酸-过氧化氢作为消解试剂,硝酸通常被认为是ICP-MS分析最理想的酸介质,浓硝酸可将样品中的元素释放出来,形成可溶性的硝酸盐,并且不会引入新的多原子离子。过氧化氢与浓硝酸共用可大大提高氧化能力,能够完全破坏有机物^[15]。

考虑到微波消解仪对消解罐中液体总量要求以及酸效应,分别用5 mL硝酸、5 mL硝酸+1 mL过氧化氢、5 mL硝酸+2 mL过氧化氢、5 mL硝酸+3 mL过氧化氢作为消解试剂。试验结果表明,使用硝酸作为消解试剂消解液浑浊,当过氧化氢加入量为2 mL时,消解液澄清透明。过氧化氢加入量过多易造成微波消解时消解罐内压力过大,降低消解罐的使用寿命。在样品消解完全的前提下,最终选择5 mL硝酸+2 mL过氧化氢作为消解试剂。

2.3 质谱干扰与校正

ICP-MS分析存在同量异位素以及等离子体气等背景离子所形成的多原子离子干扰。针对测定过程中的干扰,分析可能存在的多原子离子、同量异位素,选择合适的同位素尽量避免质谱干扰;应用碰撞反应池技术,用氦气作为反应气,通过碰撞解离与动能歧视消除多原子离子干扰;采用仪器内设的EPA200.8干扰校正方程进行校正。

2.4 基体效应校正

由于标准溶液与样品待测液酸度、元素种类等因素存在差异而产生基体效应,如果基体效应比较严重,会影响分析结果的准确性。采用在线添加内标溶液,通过内标校正仪器灵敏度漂移及基体效应所产生的影响。内标元素的选择以与待测元素质量数相近、电离能相近为原则,选择⁴⁵Sc, ⁷²Ge, ¹¹⁵In, ²⁰⁹Bi作为内标元素比较合适,待测元素质量数与内标元素的选择见表2。

2.5 线性范围和检出限

将多元素混合标准溶液,用质量分数为5%硝酸逐级稀释为质量浓度分别为0, 1, 2, 5, 10, 20, 50 $\mu\text{g/L}$ 多元素的系列混合标准溶液。由于汞元素存在较强的记

表2 内标元素的选择

Tab.2 Selection of the internal standard elements

元素	质量数	内标元素
Cr	53	⁴⁵ Sc
Co	59	⁷² Ge
Ni	60	⁷² Ge
Cu	63	⁷² Ge
As	75	⁷² Ge
Se	77	⁷² Ge
Cd	111	¹¹⁵ In
Sb	121	¹¹⁵ In
Ba	137	¹¹⁵ In
Hg	202	²⁰⁹ Bi
Tl	205	²⁰⁹ Bi
Pb	208	²⁰⁹ Bi

忆效应^[15],因此实验采用低质量浓度汞的单元素系列标准溶液,质量浓度为0~5 $\mu\text{g/L}$ 。在选定的仪器工作条件下对系列标准溶液进行测定,仪器绘制出标准曲线,各元素的线性关系良好,相关系数均大于0.9997。采用空白样品溶液重复测定11次,计算标准偏差,取3倍标准偏差所对应的质量浓度为各元素的检出限,检出限为0.01~0.28 $\mu\text{g/L}$ 。在优化条件下,各个元素的线性回归方程、线性相关系数及检出限见表3。

表3 各元素的线性回归方程、相关系数及检出限

Tab.3 Linear regression equations, correlation coefficients and detection limits of elements

元素	质量数	标准曲线	相关系数R	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cr	53	$y=0.8625x+0.1048$	1.0000	0.04
Co	59	$y=16.43x-1.106$	0.9999	0.04
Ni	60	$y=4.266x+0.9871$	0.9999	0.03
Cu	63	$y=11.12x+4.196$	0.9998	0.08
As	75	$y=0.9735x+5.643 \times 10^{-3}$	1.0000	0.08
Se	77	$y=2.397 \times 10^{-2}x+3.561 \times 10^{-3}$	0.9997	0.28
Cd	111	$y=0.1068x-2.662 \times 10^{-3}$	1.0000	0.01
Sb	121	$y=0.4904x+1.474$	0.9999	0.09
Ba	137	$y=0.1052x+4.944 \times 10^{-3}$	1.0000	0.02
Hg	202	$y=0.1601x+2.269 \times 10^{-3}$	0.9999	0.01
Tl	205	$y=1.71x+5.703 \times 10^{-2}$	0.9999	0.01
Pb	208	$y=2.205x+5.803 \times 10^{-2}$	1.0000	0.05

2.6 精密度与回收率

回收率试验也叫加标回收,即在测定样品的同时,于同一样品的子样品中加入一定量的标准物质进

行测定,将其测定结果扣除样品的测定值,计算回收率,它可以反映测试结果的准确度。采用已知含量的样品进行加标回收测定,同时进行了6次重复测定,结果见表4。由表4可知,样品中各元素的加标回收率在89.4%~112.5%之间,重复测定6次的相对标准偏差(RSD)不超过4%,完全可以满足分析要求。

表4 回收率与精密度
Tab.4 Recoveries and precision

元素	加标量/ μg	回收率/%	相对标准偏差/%
Cr	1.0	103.0	1.08
Co	1.0	104.3	1.23
Ni	1.0	105.6	3.55
Cu	1.0	103.9	1.70
As	1.0	104.7	1.61
Se	1.0	103.4	3.81
Cd	1.0	99.5	0.84
Sb	1.0	89.4	1.64
Ba	1.0	108.7	3.18
Hg	0.1	112.5	2.02
Tl	1.0	104.1	0.75
Pb	1.0	95.6	1.05

2.7 重金属含量测定

对6家出口企业的木质包装材料按照表1的微波消解程序进行前处理,消解后的溶液通过ICP-MS进行测定,结果见表5。由表5可知,6种木质包装材料中均不含有铊元素,钴、铈等2种元素含量也较低,实木包装材料中铜含量高于人造板,可能是实木包装材

表5 样品中重金属元素含量测定结果
Tab.5 Heavy metal contents in samples

元素	$\mu\text{g/g}$					
	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6
Cr	9.312	3.540	0.669	0.394	0.357	3.654
Co	0.081	0.106	—	—	—	0.046
Ni	0.093	0.519	0.261	0.627	0.424	1.666
Cu	15.304	21.012	31.705	2.122	1.593	2.458
As	—	0.796	0.008	0.023	0.010	0.088
Se	0.042	0.035	0.084	0.068	0.053	0.052
Cd	0.089	—	0.051	0.258	0.615	0.053
Sb	—	0.038	—	0.062	—	—
Ba	10.153	24.360	4.955	21.685	19.780	11.075
Hg	—	0.016	—	0.074	0.083	0.118
Tl	—	—	—	—	—	—
Pb	2.221	2.659	0.324	1.146	1.113	1.424

注:“—”表示未检出,即低于检出限。

料使用了含铜的防腐剂进行处理的原因。

3 结语

采用微波消解电感耦合等离子体质谱法同时测定木质包装材料中铬、钴、镍、铜、砷、硒、镉、铈、钡、汞、铊、铅等重金属元素,方法简便、快速、精密度高、检出限低,完全可以满足木质包装材料中有毒有害重金属元素的检测要求。对6家出口企业的木质包装材料进行了测定,结果表明:木质包装材料中一般不含有铊元素,钴和铈等2种元素含量也较低。

参考文献:

- [1] 郭仁宏. 欧盟包装和包装废弃物法令有害重金属限量评析[J]. 包装工程, 2004, 25(1): 128—130.
GUO Ren-hong. Evaluations of Harmful Heavy Metals Limitation in Packing and Packaging Waste Stipulated by EU Directive[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(1): 128—130.
- [2] 杨玮炜, 李志健. 包装卡纸中重金属离子含量研究[J]. 包装工程, 2013, 34(17): 5—8.
YANG Wei-wei, LI Zhi-jian. Heavy Metal Ions Content in Packaging Paperboard[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(17): 5—8.
- [3] AZIZ A, SAJJAD M, BASHIR M. Elemental Characterization of Black Shales of Khyber Pakthunkhawa (KPK) Region of Pakistan Using AAS[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2013(32): 248—251.
- [4] 陆建平, 唐琼, 文辉忠, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定黄铜中的硒[J]. 分析化学, 2013, 41(8): 1291—1292.
LU Jian-ping, TANG Qiong, WEN Hui-zhong, et al. Determination of Selenium in Brass by Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(8): 1291—1292.
- [5] 曾晓丹, 朱琳, 王建刚. 氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定中药材中砷和汞[J]. 分析科学学报, 2010, 26(4): 478—480.
ZENG Xiao-dan, ZHU Lin, WANG Jian-gang. Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Mercury and Arsenic Simultaneously in Chinese Medicinal Herbs[J]. Journal of Analytical Science, 2010, 26(4): 478—480.
- [6] 朱艳霞, 郭玉海. ICP-AES测定肉苁蓉及其提取物中矿物质元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(3): 813—816.
ZHU Yan-xia, GUO Yu-hai. Determination of Mineral Elements in Cistanche and Its Extractives by ICP-AES[J].

(下转第84页)

- [10] 朱圣光,夏欣. 纸浆模塑工艺与技术[M]. 北京:机械工业出版社,2007.
ZHU Sheng-guang, XIA Xin. Process and Technology of Pulp Modeled[M]. Beijing: China Machine Press, 2007.
- [11] 何书元. 数理统计[M]. 北京:高等教育出版社,2012.
HE Shu-yuan. Mathematical Statistics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2012.
- [12] 刘建安,周庆乐. 面层浆种类及打浆度对白板纸性能的影响[J]. 广东造纸,1997(3):9—12.
LIU Jian-an, ZHOU Qing-le. The Influence of Surface Pulp Species and Beating Degree of the White Board[J]. Guangdong Paper Making, 1997(3):9—12.
- [13] 黄丽飞,和克智. 纸浆模塑制品热压整形适宜湿度的研究[D]. 西安:西安理工大学,2008.
HUANG Li-fei, HE Ke-zhi. Research on the Appropriate Humidity of Molded Pulp Product before Hot-pressing[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2008.
- [14] 欧建志,王文生,孙玉明. 纸浆模压快餐饭盒的生产研究[J]. 食品科学,1997,18(3):51—53.
OU Jian-zhi, WANG Wen-sheng, SUN Yu-ming, et al. The Production Research of Molded Pulp Snack Box[J]. Food Science, 1997, 18(3):51—53.
- [15] 高黎,王正,任一萍. 热压工艺及板坯含水率对竹帘胶合板性能的影响[J]. 木材工业,2012,26(6):9—12.
GAO Li, WANG Zheng, REN Yi-ping, et al. Influence of Hot Pressing Method and Mat Moisture Content on Properties of Bamboo Plywood[J]. China Wood Industry, 2012, 26(6):9—12.

(上接第45页)

- Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(3):813—816.
- [7] ZHAO Xiao-yan, LIU Yong-heng, XU Yun-zhang, et al. ICP-OES Determination of Inorganic Elements in Panax quinquefolium L and Its Processed Products[J]. Medicinal Plant, 2012, 3(12):14—18.
- [8] EBERHARDT T L, PAN H. Analysis of the Fly Ash from the Processing of Wood Chips in a Pilot-scale Downdraft Gasifier: Comparison of Inorganic Constituents Determined by PIXE and ICP-AES[J]. Biomass and Bioenergy, 2013, 51: 163—168.
- [9] 邱静,郑平,韩芳,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)同时测定塑料包装材料中有毒有害元素[J]. 包装工程,2011,32(3):9—12.
QIU Jing, ZHENG Ping, HAN Fang, et al. Determination of Hazardous Elements in Plastic Packaging Materials by Micro-wave Digestion with ICP-MS[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(3):9—12.
- [10] LIU Yong-sheng, HU Zhao-chu, LI Ming, et al. Applications of LA-ICP-MS in the Elemental Analyses of Geological Samples[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(32):3863—3878.
- [11] 马金晶,罗雯,张龙旺,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定人面果树中的重金属元素[J]. 分析试验室,2012,31(7):32—35.
MA Jin-jing, LUO Wen, ZHANG Long-wang, et al. Determination of Heavy Metal Elements in Garcinia Xanthochymus by ICP-MS Using Microwave Digestion for Sample Preparation [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(7):32—35.
- [12] 聂西度,符靛. 咖啡中14种无机元素的快速质谱分析[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(7):1953—1956.
NIE Xi-du, FU Liang. Study on the Determination of 14 Inorganic Elements in Coffee by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(7):1953—1956.
- [13] 李宁涛,卢立新,王利兵,等. 微波消解-电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)测定木制食品接触材料中有害重金属[J]. 包装工程,2008,29(9):50—52.
LI Ning-tao, LU Li-xin, WANG Li-bing, et al. Determination of Harmful Metal Elements in Wood Material Contacting with Food by Microwave Digestion-ICP-MS[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9):50—52.
- [14] 王雪莹,陆舍铭,拔丽,等. 微波消解-电感耦合等离子质谱法同时测定烟用香精中24种微量元素[J]. 分析科学学报,2013,29(2):206—210.
WANG Xue-ying, LU She-ming, BA Li, et al. Simultaneous Determination of 24 Kinds of Trace Elements in Tobacco Flavor by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2013, 29(2):206—210.
- [15] 陈玉红,张华,施燕支,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定塑料中的铅、镉、汞、铬、砷[J]. 环境化学,2006,25(4):520—523.
CHEN Yu-hong, ZHANG Hua, SHI Yan-zhi, et al. Simultaneous Determination of Pb, Cd, Hg, Cr, As in Plastic Packaging Materials by Micro-wave Digestion with ICP-MS[J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(4):520—523.