

电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定微量木制品涂层中多种重金属元素的方法研究

■ 李海敏* 周佳 赵伟 袁敏

(南京海关工业产品检测中心)

摘要: 本文通过电感耦合等离子体质谱技术 (ICP-MS) 对微量木制品涂层样品中的重金属元素进行定量检测, 这对有效的打破进出口环节的技术性贸易壁垒意义重大。本试验中定量检测的RSD为5.6%~11.0%。利用ICP-MS灵敏度高, 适合重金属含量较低或者样品量较少的木制品涂层情况。

关键词: 木制品; 涂层; 微量; 重金属; ICP-MS

重金属一般指体积质量大于5的金属元素, 包含铜、铅、钴、镍、金等45种。其中有些是人体必需的微量元素, 但大部分在人体内超过一定量后, 均对身体有毒害作用^[1]。含有铅、砷、铬等有害重金属的化合物可能作为着色剂、阻燃剂、防腐剂等被添加到其中, 在使用过程中微量的重金属可能从表面溶出或脱落而被人体接触, RoHS指令和EN71-3均分别对重金属元素的限量做出了规定。近几年家装污染越来越成为国际及全世界人民关注的重点, 人造板及其木制品中有害物质含量成为近几年关注的热点^[2], 美国、日本、欧盟等很多进口国纷纷出台各种指令提出了各种人造板及其木制品中有毒有害物质的限量要求, 这些限制正随着人们要求和检测技术的提高而日益苛刻, 美国在近年的《消费品安全改进法案》中明确规定: 在三年内, 将含铅的儿童产品中铅的限量值降为100 ppm, 即产品的任何部位的含铅量都不能高于100 ppm, 否则将被视为危险物质予以禁止^[3]。该法案还规定, 当涂料样品的质量小于10 mg时, 也要检测出其中的铅含量。这将对我们检测能力的要求大大提高, 而目前常用的火焰与石墨炉原子吸收光度法将不能满足日常检测的需要, 因此急需对木制品涂层中多种微量有害重金属建立检测方法, 确保其使用安全性。ICP-MS技术显著提高了无机元素分析的

灵敏度。以石墨炉原子吸收光谱为代表的痕量分析技术的检测下限一般在 10^{-9} , 即ng/g的水平, 而ICP-MS则达到 10^{-12} , 即 10^{-3} ng/g的水平。ICP-MS技术多元素同时检测的能力在常规分析中得到充分的发挥和施展。ICP-AES技术虽然也具备无机多元素同时检测的能力, 但是其检测下限要比ICP-MS高出2~3个数量级^[4]。由于灵敏度高, ICP-MS特别适用于样品量很少的分析测试项目。

1 试验部分

美国 PerkinElmer ELAN 9000 型电感耦合等离子体质谱仪; 奥地利 Anton Paar Multiwave 3000 型超高压微波消解仪; 日牧 JIZ-RM-10 电钻、IKA A11 型分析研磨机。

实验用水为去离子水, 所有玻璃仪器均以硝酸溶液 (5%) 浸泡 24 h 以上, 用水反复冲洗, 最后用去离子水冲洗干净晾干; 高纯氩气, 纯度大于 99.99%; 65% 硝酸: 国药集团化学试剂有限公司 (优级纯); 30% 过氧化氢: 上海金鹿化工有限公司 (优级纯); As、Ba、Cd、Cr、Hg、Pb、Sb、Se、Ni、Sn、Cu、Bi 标准溶液: 北京纳克公司 GSB G62028c-90(33-3) ($100 \mu\text{g/mL}$), HNO_3 体系。

1.1 仪器工作条件

表 1 微波消解工作程序

步骤 Step	功率 (W) Power	爬坡 (min) Climbing	保持 (min) Holding	风速 Fan
1	500	5	10	1
2	800	5	20	1
3	0	-	15	2

真空 (Torr): 2.0×10^{-6} ; 雾化气流量 (L/min): 0.82; 等离子体气流量 (L/min): 15.0; 辅助气流量 (L/min): 1.2; 采样锥 (mm): 1.1; 截取锥 (mm): 0.9; 离子透镜电压 (V): 5.75; 等离子体射频功率 (W): 1000; 脉冲级电压 (V): 950; 模拟级电压 (V): -1550; 提升速度 (RPM): 20; 雾化器类型: 十字交叉; 雾室类型: 双通道; 质量轴分辨率 (amu): 0.7; 扫描测量次数: 20。

1.2 样品的制备

选取以涂料为涂层的红色相框为试验样品, 样品经刮膜、高速粉碎研磨, 过孔径为 0.5 mm 的金属筛, 把过筛样品混合均匀。

1.3 样品的消解

准确称取 0.1000 g 的过筛样品置于聚四氟乙烯罐中, 加入 7.5 mL 硝酸、2.5 mL 过氧化氢, 待剧烈反应停止后, 加盖、套, 旋紧容器盖, 置于转盘中, 放入炉膛内, 连好温度传感器, 按照设定程序消解, 冷却。

打开盖子, 放入微机控温加热板, 控制温度在 80°C , 蒸至小体积, 用去离子水定容至 100 mL。混匀, 静置 1 h 或用干燥的滤纸进行干过滤。

1.4 溶液的配制

混合工作溶液 1: 分别移取 1 mL 砷标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$)、1 mL 钡标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$)、1 mL 镉标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$)、1 mL 铬标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$)、0.1 mL 汞标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$)、1 mL 铅标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$)、1 mL 硒标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$)、1 mL 镍标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$)、1 mL 铜标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$)、1 mL 铋标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$) 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 中分别含各种元素 1 μg (1 $\mu\text{g/mL}$), 其中汞含 0.1 μg (0.1 $\mu\text{g/mL}$)。

混合工作溶液 2: 分别移取 1 mL 铈标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$)、1 mL 锡标准溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$) 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 中分别含各种元素 1 μg (1 $\mu\text{g/mL}$)。

2 结果与讨论

2.1 条件选择

ICP-MS 分析常用的天然同位素约 260 个, 即其相应质谱线约 260 条, 与 ICP-OES 数以万计谱线的复杂光谱相比显然简单多了。ICP-MS 分析中遇到的干扰基本分为

两大类: 质谱干扰和非质谱干扰。

(1) 质量数的选择。

除 As、Bi 两个元素外, 其余十种元素均至少有两种同位素, 十二种元素的质量数见下表。选择合适的同位素, 可以有效地降低同量异位素的重叠干扰。

表 2 十二种待测元素的选定同位素、相对丰度、

质谱干扰及干扰消除方式

元素 Elements	质量数 Mass	丰度 Abundance	质谱干扰 Interferences	数学校正方程 Correction equation
Ba	137.9050	71.6980	La, Ce	$-0.000901 * \text{La}^{139}$ $-0.002838 * \text{Ce}^{140}$
Cd	110.9040	12.8000	MoO	
Cr	51.9405	83.7890	ArN, ClO, ArO, SO, ArC, HClO	
Pb	207.9770	52.4000		
As	74.9216	100	ArCl, Sm ⁺⁺ , Nd ⁺⁺ , Eu ⁺⁺	
Hg	201.9710	29.8600	WO	
Se	81.9167	8.7300	Kr, BrH, Ar ₂ H, Ho ⁺⁺ , Dy ⁺⁺ , Er ⁺⁺	$-1.007833 * \text{Kr}^{83}$
Sb	120.9040	57.2100		
Ni	59.9332	26.2231	CaO	
Sn	117.9020	24.2200	MoO, U ⁺⁺	
Cu	62.9298	69.1700	PO ₂ , TiO	
Bi	208.9800	100		

(2) 砷干扰的消除。

氯化物是个特别困难的问题, Cl 不仅有两个高丰度的同位素, 而且它与金属或者非金属会形成稳定的多原子分子。最严重的干扰是 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 重叠在 As 的唯一同位素 $^{75}\text{As}^+$ 上, 因为砷没有其他同位素可以选择, 为确保最好的测量准确度, 在分析之前将样品预先除去 Cl 是必要的。本试验中消解液选择了硝酸和双氧水, 避免使用盐酸, 可以有效的减少对砷的干扰。

(3) 仪器测定条件的选择。

通过仪器条件的优化, 可有效排除氧化物和双电荷离子的干扰, 本试验中雾化气流量为 0.82 L/min, CeO⁺/Ce⁺ 为 2.0%, Ba⁺⁺/Ba⁺ 为 2.1%。符合试验要求。

2.2 检出限与精密度

各元素标准系列线性回归方程见表 3, 从表 3 可知: 各元素的相关系数 R 均大于 0.999, 线性关系良好。

2.3 方法的回收率

对同一样品在不同时间进行 6 次测定, 统计结果见表 4; 根据样品中元素的实际含量, 选择不同的加标量, 回收率在 70%~120% 之间。

3 结论

表 3 方法评价表

待测元素 Elements	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	线性范围 (mg/L) Linear range	方法检出限 (mg/L) Detection limit	样品检出限 (mg/kg) Sample detection limit
Ba	y=18440x	0.999251	0-200	0.08	0.08
Cd	y=2259x	0.999950	0-200	0.07	0.07
Cr	y=16037x	0.999162	0-200	0.10	0.10
Pb	y=12252x	0.999555	0-200	0.09	0.09
As	y=2935x	0.999514	0-200	0.08	0.08
Hg	y=1962x	0.999874	0-20	0.06	0.06
Se	y=231x	0.999907	0-200	0.04	0.04
Sb	y=8293x	0.999993	0-200	0.08	0.08
Ni	y=3448x	0.999429	0-200	0.005	0.005
Sn	y=6582x	0.999237	0-200	0.04	0.04
Cu	y=10531x	0.999291	0-200	0.06	0.06
Bi	y=18751x	0.999914	0-200	0.03	0.03

表 4 各元素测定的精密度及回收率

元素 Elements	样品含量 (mg/kg) Content	RSD%	加入量 (mg/kg) Amount	加标后测定的含量 (mg/kg) Content	回收率 (%) Recovery
Ba	25.86	8.6	20.00	42.00	85.1
Cd	0.076	9.8	0.10	0.19	118.4
Cr	522.87	11.0	500.00	1010.20	97.6
Pb	2.33	5.6	2.00	4.03	87.1
As	未检出	--	2.00	1.92	96.0
Hg	未检出	--	2.00	1.41	71.0
Se	未检出	--	2.00	1.87	94.0
Sb	1.40	6.4	2.00	3.15	82.1
Ni	3.44	8.2	2.00	5.22	93.6
Sn	0.63	8.8	2.00	2.65	103.2
Cu	156.59	10.8	200.00	341.20	90.2
Bi	未检出	--	2.00	1.90	95.0

本试验主要是对微量木制品涂层样品中的 12 种重金属元素进行分析, 采用的方法是电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)。木制品涂层样品中往往含有重金属元素而危害消费者的身体健康, 而涂层样品往往质量很小, 难以检测。通过手工刮取得到微量样品, 通过微波消解得到重金属元素的消解液, 利用 ICP-MS 的方法进行有效的检测, 该方法能满足微量木制品涂层样品中重金属元素的测定, 具有很好的实用价值。

参考文献

- [1] 廖自基. 环境中微量重金属元素的污染危害与迁移转化 [M]. 北京: 科学出版社, 1989,69-97
- [2] Yanfeng Miao, Fangming Deng, Yulong Chen, Huiyuan Guan. Retracted: Detection of volatile organic compounds released by wood furniture based on a cataluminescence test system [J]. Luminescence, 2016, 31(2): 32-33.
- [3] 黄文. 粉末涂料中重金属和有机锡含量的检测和控制 [J]. 涂层与防护, 2018, 39(04): 47-49.
- [4] Ingrid Gerhard etc. HEAVY METALS AND FERTILITY [J]. Journal of Toxicology and Environmental Health-Part A, 1998, 54: 593-611