

包装技术与工程

ICP-MS 法同时测定金属包装材料中 8 种可溶性有害元素

邱静¹, 韩芳², 郑平², 宋伟², 王勇霞², 张志²

(1. 安徽大学, 合肥 230039; 2. 安徽出入境检验检疫局, 合肥 230022)

摘要: 建立了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定金属包装材料中砷、钡、镉、铬、铅、锑、硒、汞等 8 种可溶性有害元素的分析方法, 全面考察了消解剂种类及其用量、内标元素的选择及方法的干扰等影响其测量的各种因素, 确定了最佳的实验测定条件。方法的检出限为 0.03~0.18 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差(RSD)小于 5%, 加标回收率为 87.4%~118.1%。采用该法对金属包装材料实际样品进行了分析, 结果表明, 此方法简单、准确、重现性好。

关键词: 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 金属包装材料; 可溶性元素

中图分类号: TB484.4; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)13-0001-03

Simultaneous Determination of 8 Kinds Soluble and Harmful Elements in Metal Packaging Materials by ICP-MS

QIU Jing¹, HAN Fang², ZHENG Ping², SONG Wei², WANG Yong-xia², ZHANG Zhi²

(1. Anhui University, Hefei 230039, China; 2. Anhui Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hefei 230022, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of 8 kinds soluble and harmful elements As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sb, Se and Hg in metal packaging materials by ICP-MS was developed. The sample pretreatment conditions, such as effects of digestion media, selection of internal standard elements and interference of the method were comprehensively investigated. Under the optimum condition of determination, the detection limits of the method are in the range of 0.03~0.18 $\mu\text{g/L}$, the relative standard deviations (RSD) are less than 5% and the recoveries are in the range of 87.4%~118.1%. The results proved that this method is simple, accurate and has good reproducibility.

Key words: ICP-MS; metal packaging material; soluble element

随着现代金属容器成形技术和金属镀层技术的发展, 金属包装材料以其优良的综合性能, 且来源丰富等特点, 在包装领域的应用已成为其发展趋势^[1]。金属包装材料内壁涂料、防锈物质等是有毒有害元素的重要来源, 对人们的身体健康造成了威胁^[2]。欧盟 94/62/EC^[3] 指令明确要求要严格限制包装材料有毒有害金属元素的含量。目前, 国内外的研究重点主要放在金属包装材料的性能^[4]、装潢设计^[5] 及绿色效能^[6] 等方面, 尚未有金属包装材料中有毒有害元素的

分析方法的相关报道。限制和检测金属包装材料中有毒有害元素的量是评定金属包装材料卫生安全性能的一个重要指标。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[7]、原子吸收光谱法^[8]、原子荧光光谱法^[9] 相比, 在多种元素同时测定和低检出限等方面具有更突出的优势, 已广泛应用于冶金、环境、材料等领域^[10-12]。本工作采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS), 经 HNO_3 -HF 于 140 $^{\circ}\text{C}$ 烘

收稿日期: 2011-05-04

基金项目: 国家自然科学基金(20775001); 国家质检总局行业标准制定项目(2010B009)

作者简介: 邱静(1986—), 女, 安徽人, 安徽大学硕士生, 主攻分析化学。

通讯作者: 韩芳(1982—), 女, 安徽人, 博士, 安徽出入境检验检疫局工程师, 主要从事食品检测工作。

箱中加热消解 24 h,以标准曲线-内标法为定量分析方法,直接测定金属包装材料中的砷、钡、镉、铬、铅、锑、硒、汞等 8 种可溶性有毒有害元素;同时,研究讨论通过内标校正基体效应以及利用金的 2% 硝酸溶液来消除汞的记忆效应,并将建立的方法应用于日常金属包装材料中有毒有害元素的测定。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

仪器:ELAN DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司);BHW-09C 型恒温加热器;烘箱;样品前处理和上机所用的器皿均用 40% (体积分数,后同)的硝酸浸泡过夜,用超纯水冲洗 3 次,晾干备用。

试剂:浓 HNO_3 ,质量分数为 65% (优级纯,国药集团化学试剂有限公司);HF,质量分数为 40% (分析纯,国药集团化学试剂有限公司);Sc,In,Bi 单元素标准储备液(国家标准物质研究中心),1 000 $\mu\text{g/mL}$;Au 单元素储备液(国家标准物质研究中心),1 000 $\mu\text{g/mL}$;高纯氩气(钢瓶),纯度大于 99.999%;超纯水;ICP-MS 最佳化调谐液(美国 PerkinElmer 公司提供),10 $\mu\text{g/L}$ 的 Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ba, Ce, Pb, U 混合标准溶液;As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sb, Se, Hg 单元素标准储备液(国家标准物质研究中心),1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.2 标准溶液制备

混合内标溶液:分别吸取适量的 Sc, In, Bi 单元素标准储备液,使用 2% 的 HNO_3 逐级稀释,配成质量浓度均为 20 $\mu\text{g/L}$ 的混合内标溶液。

混合标准溶液:分别吸取适量的 As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sb, Se 单元素标准储备液,用 2% 的 HNO_3 溶液逐级稀释,配制以下标准系列:As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sb 和 Se 质量浓度分别为 1, 10, 20, 50, 100 $\mu\text{g/L}$ 。Hg 标液单独为一组,配制 Hg 标准系列时加入 Au 标准溶液,Hg 标准系列质量浓度为 1, 2, 3, 4, 5 $\mu\text{g/L}$,其中 Au 质量浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$ 。

1.3 样品处理方法

准确称取市场购买的铝箔、罐头等样品约 0.25 g(精确至 0.01 g)于聚四氟乙烯消解罐中,加入 3 mL HNO_3 , 1 mL HF。旋紧耐压外盖,置于 140 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加热 24 h,再放入精确控温电热消解器中赶酸蒸干。消化结束后,加超纯水浸取,将消解液完全转移至 50 mL 塑料容

量瓶中,用超纯水洗涤消解罐 3~4 次,将洗涤液并入塑料容量瓶中,加入 0.5 mL 质量浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的 Au 溶液,用水定容至刻度。同时做 2 份空白样品。

1.4 方法

1.4.1 ICP-MS 工作条件的优化

用多元素调谐液优化仪器,ICP-MS 仪器会自动调谐给出仪器的工作参数,使背景值、双电荷、氧化物、稳定性、分辨率、灵敏度等参数达到测定要求,调谐后的仪器参数见表 1。

表 1 ICP-MS 的工作参数

Tab.1 The parameter of ICP-MS

项目	工作参数	项目	工作参数
射频功率	1 100 W	载气流量	0.85 L/min
辅助气流量	1.20 L/min	样品提升率	1.00 mL/min
冷却气流量	15.00 L/min	透镜电压	6.00 V
扫描次数为	60	数据采集模式	跳峰
每个质量通道数	3	分析模式	定量

1.4.2 干扰及消除

质谱干扰和非质谱干扰是 ICP-MS 测定过程中的主要干扰。可通过仪器调谐和干扰校正方程来消除多原子离子、氧化物、双电荷、同质异位素等质谱干扰。非质谱干扰又称基体效应,主要来源于样品基体,选择合适的内标元素能有效克服基体效应所产生的影响。

选择相对丰度值较大且干扰较小的⁵³Cr, ⁷⁵As, ⁸²Se, ¹¹¹Cd, ¹²¹Sb, ¹³⁸Ba, ²⁰²Hg, ²⁰⁸Pb 作为测量同位素,采用⁴⁵Sc, ¹¹⁵In, ²⁰⁸Bi 作内标元素,见表 2。并通过干

表 2 内标元素的选择

Tab.2 Selection of internal standard elements

元素	Cr	As	Se	Cd	Sb	Ba	Hg	Pb
分子质量	53	75	82	111	121	138	202	208
内标元素	⁴⁵ Sc	⁴⁵ Sc	⁴⁵ Sc	¹¹⁵ In	¹¹⁵ In	²⁰⁸ Bi	²⁰⁸ Bi	²⁰⁸ Bi

扰校正方程和优化仪器条件等措施降低干扰,干扰校正方程为: $^{75}\text{As} = ^{75}\text{As} - ^{77}\text{M}(3.127) + ^{82}\text{M}(2.733) - ^{83}\text{M}(2.75)$, $^{82}\text{Se} = ^{82}\text{Se} - ^{83}\text{M}(1.0087)$, $^{138}\text{Ba} = ^{138}\text{Ba} - ^{139}\text{M}(0.0009) - ^{140}\text{M}(0.0028)$ 。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理条件的选择

2.1.1 消解体系的选择

样品前处理是准确进行样品中元素分析测定的

关键。对于多数金属包装材料,采用硝酸体系即可溶解,对于硅或碳、硫含量较高的样品,需加入适量的氢氟酸才能保证样品完全溶解。由于 HF 能严重损害 ICP-MS 仪的雾化器、雾化室、炬管等由石英(SiO₂)构成的部件,上机分析测试之前应把分析液中 HF 酸除尽。若加 HClO₄ 蒸发冒烟赶除 HF,虽然可以除尽,但产生的氯离子将会生成⁴⁰Ar³⁵Cl,³⁶Cl¹⁶O 和⁴⁰Ar³⁶Cl³⁵Cl 等多原子离子,影响⁷⁵As,⁵²Cr 和¹¹¹Cd 等的测定。

采用硝酸-氢氟酸混合酸作为消解试剂,并考察了混合酸不同体积下消解效果,见表 3。

表 3 HNO₃ 和 HF 的消解效果

Tab.3 Digestion effect of HNO₃-HF

混酸体系	消解效果
2 mL HNO ₃ -1 mL HF	溶液有沉淀
3 mL HNO ₃ -1 mL HF	消解完全,溶液澄清
4 mL HNO ₃ -1 mL HF	消解完全,溶液澄清
3 mL HNO ₃ -2 mL HF	消解完全,溶液澄清

以 3 mL HNO₃-1 mL HF 作为消解体系最佳。采用 3 mL HNO₃-2 mL HF 和 4 mL HNO₃-1 mL HF 作为消解剂时,虽然消解效果较好,但产生的气体过多,造成消解罐内部压力过大,元素有所挥发损失,同时酸用量大会降低反应罐寿命,因此,在样品消解完全的基础上,尽量减少酸的使用。

2.1.2 消解时间和消解温度的选择

消解时间与消解温度是影响消解效果的 2 个重要因素,实验考察了不同消解时间和消解温度对消解的影响。分别在 100,120,140,160,180 ℃ 进行消解实验。消解温度低于 140 ℃ 时,消解液有沉淀,消解不彻底;在 140,160,180 ℃ 消解温度下,消解液均为无色澄清溶液。考虑降低实验过程中的危险因素及减少元素的挥发损失,试样在完全消解的情况下应采用尽量低的温度,故消解温度设为 140 ℃。在此消解温度下分别考察不同消解时间(12,16,20,24,28 h)的影响,发现保持时间越长,消解也越彻底,但考虑到反应罐的使用寿命,选择消解时间为 24 h。

2.2 汞的测定

汞在 ICP-MS 测定的过程中极易吸附进样系统,且汞浓度越高记忆效应越显著^[13]。加入金的标准溶液作为汞的稳定剂,超纯水淋洗进样系统,能很好地消除汞因吸附造成的记忆效应。

2.3 线性范围和方法的检出限

在选定的仪器条件下,对系列标准溶液进行测定,各元素线性相关系数在 0.9998~1.0000 之间,均呈现很好的线性关系,见表 4。用 ICP-MS 对样品空

表 4 方法的标准曲线和检出限

Tab.4 The standard curves and detection limits of the method

元素	回归方程	相关系数	检出限 /(μg·L ⁻¹)
As	Y=0.00806595X	0.9998	0.09
Ba	Y=0.06634620X	0.9999	0.09
Cd	Y=0.00358456X	0.9999	0.03
Cr	Y=0.03847710X	0.9999	0.18
Pb	Y=0.03094590X	0.9999	0.06
Sb	Y=0.01400620X	0.9998	0.03
Se	Y=0.00076837X	1.0000	0.12
Hg	Y=0.00088065X	1.0000	0.09

白溶液连续平行测定 11 次,以测定结果 3 倍标准偏差所对应的质量浓度计为检出限。

2.4 样品回收率和精密度实验

对不同样品平行称取 5 份,统计相对标准偏差(RSD),并做加标回收率试验,添加水平为 2.0 μg/g 和 4.0 μg/g,见表 5。各元素的 RSD 均小于 5%,回收率为 87.4%~118.1%。

表 5 方法的精密度与回收率

Tab.5 Precision and recovery rate of the method

元素	添加水平 /(μg·g ⁻¹)	样品值 /(μg·g ⁻¹)	RSD (n=5)/%	实测值/ (μg·g ⁻¹)	回收率 /%
As	2.0	2.716	1.3	4.816	105.0
	4.0			6.220	87.6
Ba	2.0	0.487	2.0	2.803	115.8
	4.0			5.015	113.2
Cd	2.0	0.672	1.1	2.548	93.8
	4.0			4.168	87.4
Cr	2.0	12.464	0.9	14.826	118.1
	4.0			16.592	103.2
Pb	2.0	7.939	1.6	9.733	89.7
	4.0			12.019	102.0
Sb	2.0	0.210	2.9	2.016	90.3
	4.0			4.362	103.8
Se	2.0	0.651	4.1	2.659	100.4
	4.0			4.375	93.1
Hg	2.0	0.231	4.8	2.155	96.2
	4.0			4.339	102.7

2.4 计算结果

将以上前处理模型创建一个动态分析作业提交,经过显式积分程序的计算,得到的结果见图 6。

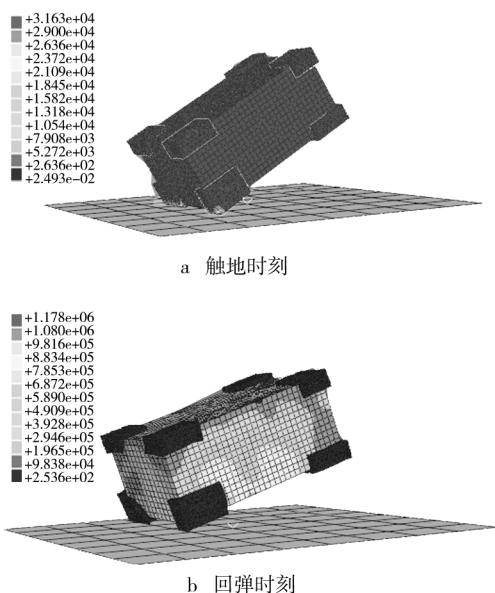


图 6 发泡聚乙烯包装系统的主应力分布(Pa)

Fig. 6 Principal stress distribution of EPE packaging system

由图 6b 知,最大应力发生在离左端面 25 cm 处,

(上接第 3 页)

3 结论

采用 HNO_3 -HF 进行金属包装样品前处理,ICP-MS 法同时分析测定样品消解液中 As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sb, Se, Hg 等 8 种可溶性有害元素。利用 Au 标准溶液作为样品中汞的稳定剂,消除 Hg 的吸附,优化了 ICP-MS 工作参数,讨论了方法的干扰及其校正。该方法具有简单、快速、准确的特点,能准确测定金属包装材料中有毒有害元素的含量,为金属包装材料的质量控制提供了依据。

参考文献:

- [1] 刘国信. 金属包装的性能特点与生态化设计[J]. 中国包装, 2010(4): 53—56.
- [2] 李捷. 食品用金属包装容器内壁涂料质量安全专项调查分析报告[J]. 福建质量信息, 2008(12): 26—29.
- [3] 戴宏民, 戴佩华, 李媛媛. 食品包装安全的绿色壁垒及对策研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(9): 224—230.
- [4] 杨祖彬, 曾莉红. 金属包装材料涂层防腐技术[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 66—69.

最大应力为 1.178 MPa。

3 结论

运用有限元方法,建立了发泡聚乙烯八角衬垫包装系统的跌落有限元模型,解决了角跌落实验不能用理论方法求解的问题,为角跌落问题提供了很好的方法。

参考文献:

- [1] 卢富德, 高德, 梁爱锋. 立方非线性双层包装在矩形方波冲击下破损边界曲线的研究[J]. 包装工程, 2008, 29(12): 7—10.
- [2] 高德, 卢富德. 两自由度正切非线性系统的冲击响应研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2010, 26(6): 748—752.
- [3] GAO De, WANG Yu, LU Fu-de. Cushioning Packaging Design of Article Based on Polyethylene Foam Constitutive Model[C]. Thirteenth National Conference on Packaging Engineering, Wuhan, 2010: 51—55.
- [4] 卢富德, 张绍云, 杜启祥. 发泡聚乙烯隔振性能研究[J]. 包装工程, 2011, 32(11): 1—4.
- [5] 高德, 卢富德. 具有转动包装系统的正切非线性模型冲击响应研究[J]. 振动与冲击, 2010, 29(10): 131—136.
- [5] 张辉, 王家民. 包装设计与视觉需求[J]. 包装工程, 2008, 29(3): 190—191.
- [6] 席涛. 论包装设计的绿色效能[J]. 包装工程, 2005, 26(2): 97—98.
- [7] 庞晋山. 不锈钢食具容器重金属逸出迁移量的机理研究[J]. 包装工程, 2007, 28(7): 16—18.
- [8] 钱国英, 李纲. 基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法直接测定尿中的铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(2): 360—361.
- [9] 耿振新, 张静. 水中痕量砷和硒的原子荧光光谱法同时测定法[J]. 职业与健康, 2010, 26(24): 2948—2950.
- [10] 李政军, 赵泉, 翟翠萍, 等. ICP-MS 测定镀锌板镀层中铅、镉、铬的含量[J]. 分析实验室, 2010, 29(3): 69—71.
- [11] 张立雄, 张涛, 高水宏. 电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)测定矿泉水中 7 种微量元素[J]. 光谱实验室, 2009, 26(3): 653—656.
- [12] 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—11.
- [13] 倪朝敏, 汤建国, 王海丽, 等. 动态反应池电感耦合等离子体质谱法同时测定彩色卷烟纸中 7 种重金属[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 472—476.