

利用电感耦合等离子体质谱仪 分析进出口包装材料中8种金属元素

吴嘉雪

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 本文验证了禾信ICP-MS 1000对SN/T 3881-2014《进出口包装材料中砷、钡、镉、铬、汞、铅、硒、锑的检测方法电感耦合等离子体质谱法》标准方法的适用性。结果显示, 在标准规定的曲线浓度范围内线性关系优异, 加标回收率范围81.5%-117%, 精密度范围0.3% -9.0%, 方法检出限范围 $0.453\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ - $79.6\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。验证表明: 禾信电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 1000)性能满足SN/T 3881-2014标准方法进出口包装材料中8种金属元素的标准测定要求。

关键词: 包装材料;电感耦合等离子体质谱法

大量包装材料的使用是造成环境污染的潜在来源, 欧盟早在1996年的94/62/EC法令中已对包装材料中有害金属进行限量规定, 包装材料特别是食品包装材料中有害金属的评估直接关系到我国进出口贸易、人们的健康和国家的安定发展。目前, 包装材料中重金属元素的检测技术有极谱法、光度法、原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)及电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)等。其中, ICP-MS是目前比较受青睐及先进的元素分析技术, 具有较宽动态线性范围、低检出限、高灵敏度、谱线简单、分析速度快、多种元素同时测定、选择性好等优势, 是目前公认测定痕量元素和同位素最强有力的分析技术(邱静, 2012)。

本文建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法, 依据SN/T 3881-2014《进出口包装材料中砷、钡、镉、铬、汞、铅、硒、锑的检测方法电感耦合等离子体质谱法》, 选择2种代表性的不同材质包装材料: 木质和纸质材料进行测试。通过测定检出限、精密度和准确度等指标评估验证, 证明ICP-MS 1000满足进出口包装材料中重金属元素检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

按照SN/T 3881-2014要求制备样品, 称取0.2g(精确至0.001g)待测样品置于微波消解仪的消解罐中。加入5ml浓 HNO_3 (国药; GR), 加入Au标准中间溶液(10ppm)0.5ml,

摇匀，加盖密闭，移至微波消解仪内。参照表 1 的程序直接进行消解，消解程序完成后将消化液移入 50ml 容量瓶中，用超纯水少量多次洗涤内罐，洗液合并于容量瓶中，用超纯水定容至刻度，摇匀备用。同时按样品消解方法制备试剂空白。

1.2 消解条件

表1 微波消解程序

程 序	温 度	时 间
1	120°C	5min
2	160°C	10 min
2	200°C	35min

1.3 仪器条件

表2 仪器基本设定参数

仪器参数	碰撞模式 (He)
射频功率 (W)	1550
倍增器电压 (V)	1190 (正)、-1820 (负)
载气流速 (L·min ⁻¹)	1.00
碰撞气流速 (mL·min ⁻¹)	1.71
采样深度 (mm)	6.10
提取电压 (V)	-773

1.4 实验操作

1) 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器预热30 min。首先用1.0 μg/L调谐溶液对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差≤5%，然后在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验，调谐元素信号分辨率在10%峰高所对应的峰宽0.75~0.8 amu之间。再开启He碰撞反应气，逐步增加He流量，保证仪器灵敏度在满足要求的条件下，尽量降低⁵⁶Fe、⁸⁰Kr元素的信号。

2) 标准物质信息与标准曲线

8种元素标准物质信息见表3。使用含1%硝酸基质溶液配制标准曲线。内标浓度为100.0 μg·L⁻¹。

表3 8种金属元素标准物质信息表

序号	元 素	溶液浓度(mg·L ⁻¹)	生产厂商
1	铬 Cr	100	AccuStandard

2	砷 As	100	AccuStandard
3	硒 Se	100	AccuStandard
4	镉 Cd	100	AccuStandard
5	锑 Sb	100	AccuStandard
6	钡 Ba	100	AccuStandard
7	汞 Hg	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
8	铅 Pb	100	AccuStandard

2 结果与讨论

2.1 方法线性关系和检出限

使用 ICP-MS 1000 对 8 种金属元素的线性曲线进行测定分析,结果见图 1。使用标准三通混合接头自动在线添加内标溶液,测试 20 个空白溶液,计算 20 个空白溶液的响应值和标准偏差,分别以 3 倍标准偏差除以斜率作为仪器检出限,根据以下计算公式得出方法检出限。

计算公式:

$$C_{MDL} = \frac{C_{IDL} \times V}{m}$$

式中: CMDL 为方法检出限,单位 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; CIDL 为仪器检出限,单位 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$; V 为样品定容体积,单位 mL; m 为样品质量,单位 g。

结果显示,8 种金属元素的线性相关系数 R^2 均大于 0.999,方法检出限显著低于标准检出限,结果见表 4,完全满足 SN/T 3881-2014《进出口包装材料中砷、钡、镉、铬、汞、铅、硒、锑的检测方法电感耦合等离子体质谱法》的测定要求。

表4 标准曲线相关参数及方法检出限

元素	线性范围 ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相关系数	实测检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	标准检出限 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
^{52}Cr	0、0.5、1、10、20、50、100、200	0.9998	1.99	200
^{75}As	0、0.5、1、10、20、50、100、200	0.9998	4.31	200
^{82}Se	0、0.5、1、10、20、50、100、200	0.9999	79.6	200
^{114}Cd	0、0.5、1、10、20、50、100、200	0.9998	0.453	200
^{123}Sb	0、0.5、1、10、20、50、100、200	0.9998	1.82	200
^{136}Ba	0、0.5、1、10、20、50、100、200	0.9999	16.0	200
^{200}Hg	0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.8、1、2	0.9995	13.6	200
^{208}Pb	0、0.5、1、10、20、50、100、200	0.9998	0.598	200

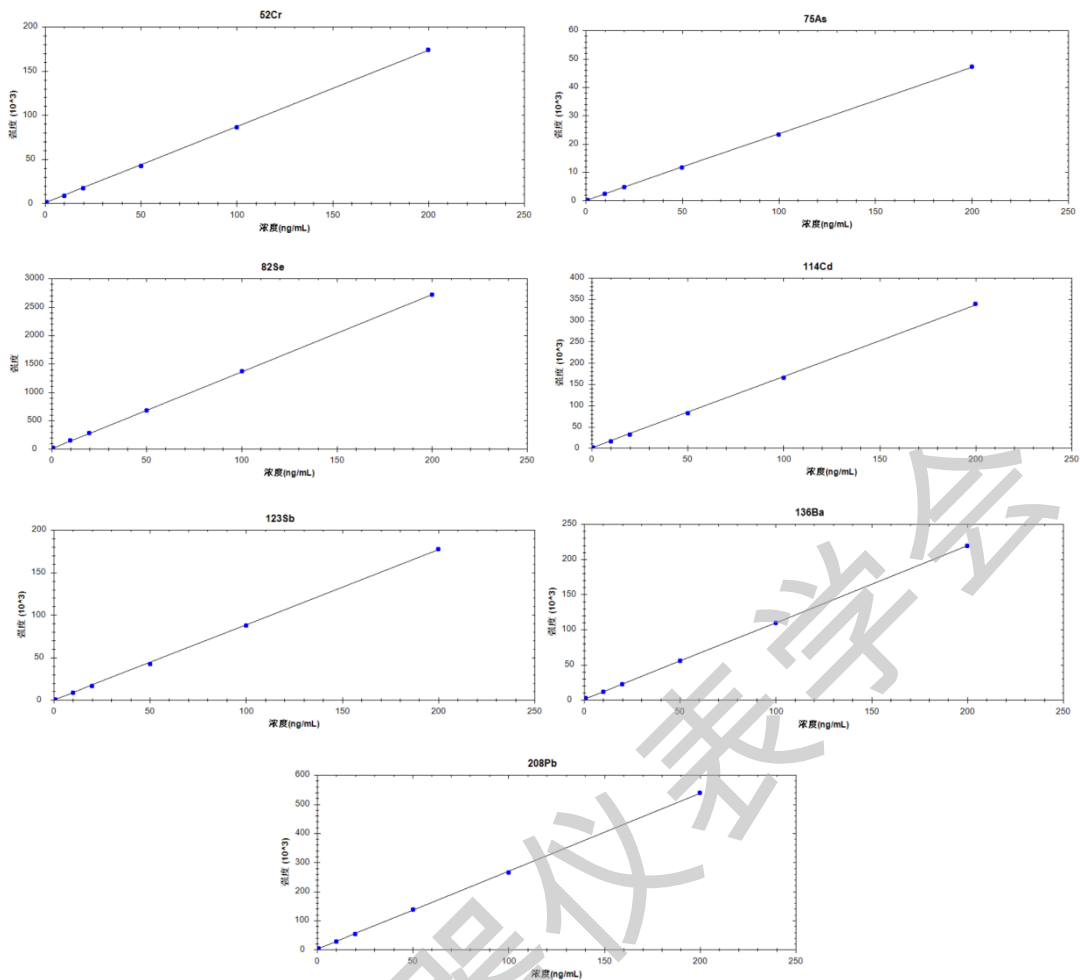


图1 部分元素的标准曲线图

2.2 方法的精密度和准确度

本文采用木质和纸质两种实际样品的加标回收试验进行精密度和准确度评估。加标回收试验采用低、中、高三个浓度水平，加标浓度分别为 $0.5\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $10\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $50\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。按照前处理方法进行消解，各 6 个平行。对以上溶液进行分析测试，评估测试结果得到精密度和准确度，详见表 5~表 8。

1) 精密度

分别对木质和纸质两种进出口包装材料的基质加标溶液进行分析测试，测试的结果用于评估精密度。结果显示，木质材料的精密度 0.3%-9.0%，纸质材料的精密度 0.4%-7.3%，精密度结果均低于 10%，仪器的稳定好，实验结果优异。

表5 木质材料中8种金属元素精密度结果

质量数	元素	RSD (%)		
		低浓度水平	中浓度水平	高浓度水平
52	Cr	4.6	1.2	1.2

75	As	7.6	2.1	2.1
82	Se	5.3	5.8	3.5
114	Cd	2.2	1.2	1.2
123	Sb	0.3	1.6	1.6
136	Ba	0.5	1.5	0.6
200	Hg	9.0	3.8	1.5
208	Pb	2.8	2.1	0.9

表6 纸质材料中8种金属元素精密度结果

质量数	元素	RSD (%)		
		低浓度水平	中浓度水平	高浓度水平
52	Cr	1.6	1.2	1.0
75	As	2.6	1.9	1.6
82	Se	5.5	7.3	3.6
114	Cd	2.1	0.4	0.9
123	Sb	4.2	2.2	1.8
136	Ba	0.8	0.8	0.6
200	Hg	3.2	5.8	1.2
208	Pb	0.7	0.6	1.0

2) 准确度

分别对木质、纸质两种进出口包装材料的基质加标溶液进行分析测试，计算加标回收率用于评估准确度。结果显示，木质材料的回收率 82.2%-115%，纸质材料的回收率 81.5%-117%，整体回收率结果在 80%-120%之间，加标实验结果的准确度高，符合标准要求。

表7 木质材料中8种金属元素准确度结果

质量数	元素	回收率 (%)		
		低浓度水平	中浓度水平	高浓度水平
52	Cr	93.0	102	101
75	As	113	97.7	93.7
82	Se	95.0	90.1	82.2
114	Cd	98.4	96.1	91.3
123	Sb	100	96.8	93.1
136	Ba	115	88.5	92.8
200	Hg	89.0	105	114
208	Pb	99.2	103	104

表8 纸质材料中8种金属元素准确度结果

质量数	元素	回收率 (%)		
		低浓度水平	中浓度水平	高浓度水平
52	Cr	99.9	81.5	95.8
75	As	93.4	101	92.5
82	Se	104	92.9	87.7

114	Cd	90.4	95.2	90.5
123	Sb	100	92.5	92.8
136	Ba	93.8	83.5	87.6
200	Hg	91.0	102	116
208	Pb	117	89.9	103

3 结论

本文采用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS 1000），依据标准 SN/T 3881-2014 标准要求，分析了进出口包装材料中的 8 种金属元素。结果表明：在给定的曲线浓度范围内具有优异的线性关系，木质材料的回收率 82.2%-115%，纸质材料的回收率 81.5%-117%，仪器测定的准确度高；木质材料的精密度 0.3%-9.0%，纸质材料的精密度 0.4%-7.3%，仪器测定的稳定性好；方法检出限范围 $0.453 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ - $79.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，仪器测定的方法检出限低。实验结果均符合标准测定要求，表明禾信 ICP-MS 1000 仪器性能完全满足 SN/T 3881-2014 对进出口包装材料中 8 种金属元素测定的要求。

参考文献

- [1] SN/T 3881-2014 《进出口包装材料中砷、钡、镉、铬、汞、铅、硒、锑的检测方法电感耦合等离子体质谱法》
- [2] 欧盟 94/62/EC 《包装和包装废弃物法令》
- [3] 邱静 包装材料中有毒有害元素的分析与检测方法的研究[D]. 安徽大学, 2012