

# ICP-OES 同时测定水性油墨中 8 种可溶性重金属元素

罗红玉 罗勇 孔令梁 林长钦

(中山质量计量监督检测所 广东省中山市中山三路华夏街 268 号 528400)

**摘 要** 建立了全谱直读电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)测定 5 种不同颜色水性油墨中 As、Ba、Cd、Cr、Hg、Pb、Sb、Se 8 种可溶性重金属元素的分析方法,研究了元素分析谱线选择、背景校正扣除、样品基体及待测元素间干扰等因素。结果表明,基体元素对测定没有明显干扰;在选定的波长下测定,元素间也没有干扰。该方法快速、准确可靠,各元素检出限 0.0018—0.026 μg/mL,加标回收率为 92.6%—101.8%,相对标准偏差 RSD 均小于 2.0%,适于水性油墨中 8 种可溶性重金属的日常检验。

**关键词** 电感耦合等离子体-原子发射光谱法,水性油墨,重金属。

中图分类号: O 657.31 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2008)03-0468-04

## 1 引言

在全世界掀起的“绿色革命”浪潮的冲击下,柔印发展很快,最主要的原因是柔印绝大多数都采用水性油墨,具有优良的环保性能,符合现代包装印刷的发展趋势,广泛用于食品包装、烟酒包装、儿童玩具等与人体直接接触的包装印刷产品,可溶性重金属镉、铅、汞、铬、砷等重金属在与人体的接触中都可对人体构成严重危害。欧共体、美国、日本等都制定了各种相关的法规和标准,严格控制各种与人体接触产品的可溶性有害重金属元素转移数量的最高限量,目前,我国还没有制定水性油墨的标准,其生产企业采用玩具标准规定了 As、Ba、Cd、Cr、Hg、Pb、Se、Sb 8 个重金属元素含量的限量<sup>[1]</sup>。

对于涂料类浸出元素的检测方法主要有比色法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法。比色法检出不灵敏、操作复杂、干扰大,不能适应当前的需要。原子吸收光谱法则可以满足测量的要求,但原子吸收光谱法为单个元素测量的方法,检测速度比较慢,难以满足质检快速的要求。前人对水性涂料中对可溶性重金属 Cd、Cr、Hg、Pb 的测定做了一些研究<sup>[2]</sup>,未见有对水性油墨 8 个可溶性重金属检测的研究报道,因此,建立起水性油墨中可溶性重金属元素含量测试方法有十分重要的意义。

本文采用盐酸浸泡样品,对水性油墨中 As、Ba、Cd、Cr、Hg、Pb、Se、Sb 8 种可溶性重金属元素的全谱直读 ICP-OES 同时测定进行了研究,确定了仪器最佳工作条件,考察了基体干扰的影响,从而建立起准确、快速的 ICP-OES 测定水性油墨中 8 种可溶性重金属元素的方法,经加标回收试验,结果令人满意,可适于水性油墨的日常检验。

联系人,电话: (0760) 8321700; E-mail: luohongyu1996@126.com

作者简介: 罗红玉(1977—),女,湖北省汉川市人,硕士,主要从事原子光谱分析工作。

收稿日期: 2008-01-23; 接受日期: 2008-01-31

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

#### 2.1.1 仪器

OPT MA 5300DV 型等离子体原子发射光谱仪(美国 PE 公司)。

#### 2.1.2 试剂及标准溶液

(1) 试剂: 盐酸, 优级级; 所用水均为去离子水。

(2) 标准溶液: 各元素国家标准溶液均购自国家标准物质中心, 浓度为  $1\text{ mg/mL}$ , 逐级稀释配制混标。

### 2.2 样品处理

#### 2.2.1 涂膜制备

将样品搅拌均匀后, 按涂料产品规定的要求在玻璃板(经  $1:1$  硝酸溶液浸泡 24h 后, 清洗并干燥)上制备涂膜, 待完全干燥后(若烘干, 则温度不得超过  $60^\circ\text{C}$ ), 在室温下将其粉碎, 并通过  $0.5\text{ mm}$  金属筛后放入干燥器内待处理(如不易粉碎, 可不过筛)。

#### 2.2.2 样品处理

将粉碎过筛后的样品称取  $0.5\text{ g}$ (准确至  $0.0001\text{ g}$ )加入  $25\text{ mL } 0.07\text{ mol/L}$  盐酸溶液, 搅拌  $1\text{ min}$ , 测定其酸度, 如  $\text{pH} > 1.5$ , 逐渐滴加浓度为  $2\text{ mol/L}$  盐酸溶液并摇匀, 使  $\text{pH}$  在  $1.0\text{—}1.5$  之间, 在  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  下连续搅拌混合液  $1\text{ h}$ , 然后静置  $1\text{ h}$ , 用滤膜过滤后避光保存待测。用 ICP-OES 测其 As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Se, Sb 可溶性重金属元素含量, 注意应在  $4\text{ h}$  内完成测试。

### 2.3 校准曲线

在选定的工作条件下绘制校准曲线, 标准溶液系列和各元素校准曲线的相关系数列于表 1。

表 1 校准曲线系列及相关系数 ( $\mu\text{g/mL}$ )

元素	标液 1	标液 2	标液 3	标液 4	相关系数
Hg	0	0.1	0.5	2.5	0.9997
As	0	0.2	1.0	5.0	0.9998
Cd	0	0.2	1.0	5.0	0.9998
Cr	0	1.0	5.0	25.0	0.9999
Pb	0	1.0	5.0	25.0	0.9997
Sb	0	1.0	5.0	25.0	0.9997
Se	0	1.0	5.0	25.0	0.9996
Ba	0	2.0	10.0	50.0	0.9999

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品处理

水性油墨在制备样品前一定要先充分混匀, 在涂膜制备时, 涂膜要尽量薄且应完全干燥, 若烘干则温度不得超过  $60^\circ\text{C}$ , 干燥后的涂膜一定要将其粉碎, 否则会使结果偏低, 也不可粉碎太细, 会造成结果偏高, 过滤时, 采用  $0.45\mu\text{m}$  的滤膜抽滤。

### 3.2 分析线的选择及仪器工作参数的优化

#### 3.2.1 分析线的选择

各元素选择 2—3 条灵敏度较高的谱线, 测定混合元素标准溶液, 记录光谱, 利用 WinLab 软件

中的谱图检查功能对各谱线的谱图逐一处理,观察各元素的谱线形状和相互间的干扰情况,PE Optim a5300DV 配有功能强大的数据处理软件可以对光谱干扰进行有效的校正,使其谱线基本上不受干扰,由此确定各元素的分析线见表 2。

表 2 分析线

元素	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Se	Ba
波长 (nm)	193 696	214 438	206 158	194 168	220 306	206 833	196 026	233 507

在上述分析波长下,相互间无谱线干扰。

### 3.2.2 仪器工作参数的优化

为了提高各元素的检出限,随 RF 功率从 1000W 到 1400W 逐渐升高,各元素分析谱线的强度逐渐增强,但增幅逐渐减小,本文选取 1300W;其他条件直接采用仪器默认值:等离子体气流量 15L/m in,雾化气流量 0.8L/m in,辅助气流量 0.2L/m in,观测距离 15.0mm,观测方向:轴向。

### 3.3 基体元素的影响

水性油墨浸出液中常常含有其他金属基体元素,通过对 5 种颜色的水性油墨基体元素 Ca、Mg、Fe、Si、Ti、Al、Mn、Ni、Zn、Cu 等分析,发现高含量 Fe、Cu 分别对 Cr、Pb 有干扰,在实际测定中其干扰可忽略,其他基体元素对 8 种有害重金属元素的测定无显著影响。

### 3.4 酸度效应

在 HCl 和 HNO<sub>3</sub> 酸性介质中,结果影响完全可以忽略,且试验表明介质酸度在 0.02—0.4 时对元素的测定没有影响,在此较小的基体效应下,不进行匹配,也可直接测定各元素,所以标准溶液的酸度不必与样品提取液的酸度相匹配,但在浸泡样品时盐酸的酸度要严格控制在 pH 1.0—1.5,否则不仅会使 Ca、Mg、Fe、Si、Ti、Al、Mn、Ni、Zn、Cu 等元素的浓度升高,干扰加重。

### 3.5 方法的检出限

在上述选定的工作条件下,重复测量空白溶液 11 次,以空白信号测定标准偏差的 3 倍计算各元素的检出限,结果列于表 3,各元素均能满足玩具安全标准对其检出限的要求,适于水性油墨的日常检验。

表 3 方法检出限

(k=3)

元素	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Sb	Se	Ba
方法检出限( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	0.026	0.010	0.0084	0.0018	0.014	0.010	0.023	0.0139

### 3.6 方法的准确性及精密度

由于目前还没有水性油墨重金属元素含量测试的标准样品,为了验证实验结果的可靠性,在准确测定油墨样品中 8 种重金属元素的基础上,对其中一组样品(黑色)进行加标回收实验,分别平行测定 6 次,加标回收实验结果见表 4。按上述建立的方法进行分析,加标回收率为 92.6%—101.8%,相对标准偏差 RSD < 2%,此分析方法准确可靠。

### 3.7 样品测定结果

按试验方法对 5 种颜色的水性油墨中 As、Ba、Cd、Cr、Hg、Pb、Se、Sb 的 8 种可溶性进行测定,结果见表 5,由表 5 可以看到,环保型水性油墨在生产过程中确实很好的控制了铅、镉、砷、汞、硒等重金属的污染,本法的建立为加强水性油墨的安全监控提供了一种快速、有效的检测手段。

表4 方法的准确性和精密度

(n=6)

元素	谱线 (nm)	本底平均量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	加标量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	测得平均量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	平均回收率 (%)	RSD (%)
As	193.696	ND	0.5	0.488	97.6	1.98
Hg	194.168	ND	0.25	0.241	96.4	1.05
Cr	206.158	ND	2.5	2.389	95.6	1.12
Cd	214.440	ND	0.5	0.476	95.2	0.97
Pb	220.353	ND	2.5	2.314	92.6	1.97
Sb	206.836	ND	2.5	2.495	99.8	0.54
Se	196.026	ND	2.5	2.534	101.36	1.39
Ba	233.527	4.001	5.0	9.09	101.8	0.62

ND 表示未检出。

表5 样品分析结果

(n=3)

样品	测定平均值( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )							
	As	Hg	Cr	Cd	Pb	Sb	Se	Ba
1(白色)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2(蓝色)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3(红色)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.725
4(黑色)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.001
5(黄色)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND 表示未检出。

## 4 结论

用 ICP-OES 测定水性油墨中的可溶性重金属元素, 不仅测定准确快速、检出限低、分析重现性好, 而且能够实现多种元素同时测定, 用于水性油墨浸出元素的测量可以说是最好、最快的方法。从测定结果可以看出本次选用不同颜色的水性油墨具有一定代表性: 除红色和黑色水性油墨中所含有一定量的钡但对人体不构成危害。其他颜色的水溶性油墨浸出液中所含各种离子的量极少, 对人体无危害。样品的回收率铅稍偏低一点, 其他元素的回收率都在 95% 以上, 在实际中对检测结果影响不大, 样品测定的相对偏差值均低于 2%, 说明该方法精密度良好。

综上所述, 该方法具有多元素同时测量、测定准确快速、检出限低、分析重现好的特点, 适于水性油墨可溶性重金属元素的日常检验。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准 国家玩具安全技术规范[S]. GB 6675-2003 北京: 中国标准出版社, 2004. 79
- [2] 金献忠, 郑曙昭, 李荣专等. ICP-AES 测定室内装饰装修水性墙面涂料中可溶性重金属 Pb, Cd, Cr[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(9): 1127—1129.

## Simultaneous Determination of Soluble Heavy Metal of As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Se and Sb in Water-Based Ink by ICP-OES

LUO Hong-Yu LUO Yong KONG Lin-Liang LIN Chang-Qin  
(Zhongshan Supervision Testing Institute of Quality & Metrology, Zhongshan, Guangdong 528400, P. R. China)

**Abstract** The amounts of soluble heavy metal of As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Se and Sb in five colour Water-based ink were determined simultaneously by ICP-OES. The matrix elements effect was studied and the preferable experimental conditions were investigated. The detection limit of elements is 0.0018—0.026 $\mu\text{g}/\text{mL}$  with the recovery of 92.6%—101.8% and RSD within 2.0%. The method is precise, accurate, simple with lower interferences, and can be used for daily analysis of Water-based ink.

**Key words** ICP-OES, Water-Based Ink, Heavy Elements