

ICP-AES法同时测定鞋材中重金属含量

吕水源, 刘伟, 林华, 孙华华

福建出入境检验检疫局, 福建 福州 350001

摘要 采用碳化裂解 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解法处理鞋材样品, 用 ICP-AES 法在同一份制备液中同时测定鞋材中 Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, Co, Fe 等多种重金属元素含量。对分析谱线的选择, 基体和共存元素的干扰情况等进行了研究, 方法安全、简便、快速、准确。回收率在 92.0%~102.0% 之间, 相对标准偏差在 1.0%~4.6% 之间。

主题词 ICP-AES; 鞋材; 重金属; 碳化裂解

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2006)03-0557-04

引言

我国的鞋类出口占世界首位。鞋材在生产、加工过程中易引入一些重金属元素。重金属元素在人体中积累过多, 不仅会减弱人体免疫功能、诱发癌症, 引起慢性中毒, 甚至会伤害人的中枢神经。

近几年来, 随着世界环保浪潮的兴起, 鞋材中的重金属含量引起人们的密切关注。但有关鞋材中重金属含量的检测方法研究报道较少, 且大多集中在汞、砷、铅、镉的检测。随着欧盟对安全卫生项目进行深入细致的研究, 鞋材中铬、铜、锌、镍、钴等重金属的残留量也已引起了重视。目前国内、外重金属元素的测定方法主要采用分光光度法和原子吸收法。ICP-AES 法因其灵敏度高、准确性好、谱线选择范围广、响应动态范围宽及可多元素同时测定等优点而被广泛应用于元素分析^[1-5], 但迄今为止, 国内外未见有关 ICP-AES 法测定鞋材中重金属元素含量的报道。本研究通过对不同前处理方法的试验比较, 采用碳化裂解 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解法作为鞋材样品的消解方法, 使 ICP-AES 法能够在同一份制备液中同时测定鞋材中 Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, Co, Fe 等多种重金属元素含量, 并对分析谱线的选择、基体和共存元素对待测元素的干扰情况等进行了研究, 建立了一种安全、简便、快速、准确的测定鞋材中重金属元素含量的方法。方法回收率在 92.0%~102.0% 之间, 相对标准偏差在 1.0%~4.6% 之间, 可满足各类鞋材的日常检验。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

JY-38S 型电感耦合等离子体发射光谱仪(法国 JobinYvon 公司)。

全息光栅; 刻线 $4\ 320\ \text{gr}\cdot\text{mm}^{-1}$; 光谱范围: 165~450 nm; 色散率: $0\ 2\ \text{nm}\cdot\text{mm}^{-1}$; 高频发生器频率 40 68 MHz; Meinhard 同轴雾化器, Scott 雾室, 可卸式石英炬管; 蠕动泵进样。功率 0 88 kW; 冷却气流量 $12\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 护套气流量 $0\ 2\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 载气流量 $0\ 35\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$; 狭缝 $20/25\ \mu\text{m}$; 观测高度感应圈上方 15 mm; 溶液提升量 $1\ 5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 积分时间 2 0 s; 可控温消化炉: FOSS 2020 Digester。

1.2 试剂及标准溶液

各元素标准储备液(国家钢铁材料测试中心提供), 浓度均为 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。待测元素混合标准工作溶液采用上述标准储备液, 用 3% HNO_3 配制成 0 00, 0 50, 1 00, 2 00, 5 00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 标准系列。

实验所用试剂均为分析纯以上, 水为二次蒸馏水。

1.3 实验方法

1.3.1 样品预处理

将实验用皮革、塑料、橡胶、纺织品等鞋材样品用小刀或剪刀制成碎屑, 备用。

1.3.2 样品消解

方法 A: 干灰化

称取 0 500 0~1 000 g 样品置于瓷坩埚中, 先在电热板

收稿日期: 2005-01-16, 修订日期: 2005-05-08

基金项目: 福建出入境检验检疫局科研项目(FK2003-09)资助

作者简介: 吕水源, 1975年生, 福建出入境检验检疫局工程师

上缓慢加热至样品充分炭化,待无烟后,将坩埚移入马弗炉中在 600 °C 下加热 4 h,取出,冷却,若有机物质未被完全氧化,加入 1~2 mL HNO₃(1+1),在低于 100 °C 电热板小心将溶液挥发至干,再于 600 °C 马弗炉中加热 2 h,取出,待冷却后,用 5~10 mL HNO₃ 加热提取,冷却后移至 100 mL 容量瓶,定容摇匀。

方法 B: H₂SO₄-H₂O₂ 湿法消解

称取 0.500 0~1.000 g 样品于石英消化管中,加入 10~15 mL H₂SO₄(视样品量而定),在消化管口放一小三角漏斗。将消化管置于 250 °C 的消化炉中消解,当消化管中冒出白烟时,继续加热 15 min。取出消化管,冷却 10 min,分四次各加入 5 mL H₂O₂,每次加入均让其进行充分反应。再加热 10 min,冷却 5 min,快速加入 5 mL H₂O₂,继续加热,重复此过程,直至溶液澄清,有机物消解完全。冷却,用水冲洗三角漏斗和消化管壁,转移至 100 mL 容量瓶中,定容摇匀。随同试样作空白试验。

方法 C: 碳化裂解 HNO₃-HClO₄ 消解

称取 0.500 0~1.000 g 样品于石英消化管中,加入 10~15 mL HNO₃(视样品量而定),在消化管口放一小三角漏斗。将消化管置于 250 °C 的消化炉中加热消解,待产生大量的棕黄色气体后,继续加热至蒸干。将消化炉的温度调至 300 °C,继续加热使样品裂解碳化并全部变成黑色碳化物。取下消化管冷却,加入 10 mL 混酸 HNO₃+HClO₄(7+3),在 200~250 °C 消化炉中加热消解,加热过程中可通过分次加入适量的混酸 HNO₃+HClO₄(7+3) 以免溶液蒸干,直至样品消解完全,溶液澄清。冷却后,如果溶液呈淡黄色,可加入 2~3 mL H₂O₂,继续加热至溶液无色透明。冷却,用水冲洗三角漏斗和消化管壁,转移至 100 mL 容量瓶中,定容摇匀。随同试样作空白试验。

1.3.3 测定

设定好仪器的工作条件及其他参数,按照标准系列浓度绘制校准曲线,测定样品,并计算结果。

2 结果与讨论

2.1 分析线的选择

通过查询仪器谱线库,选择若干条被测元素较灵敏的谱线,用待测元素的空白溶液和标准溶液在各分析线处进行扫描,得到其扫描图,然后输入干扰元素溶液,得到相应的扫描图,用计算机联用并同时显示上述扫描图,仔细观察各分析线的干扰及背景影响情况,选择干扰少、背景低、信背比高的灵敏谱线作为被测元素的分析谱线。本文所选用分析线均不用扣背景,结果如表 1 所示。

2.2 检出限

在测定条件下,连续测定 3% HNO₃ 溶液 11 次,以其结果的三倍标准偏差所对应的浓度值为各元素的检出限,见表 1。

2.3 样品消解方法的选择

鞋材样品大多为高分子聚合物。本研究参照有机物常用

Table 1 Analytical lines of elements and detection limits

元素	分析线/nm	检出限/(μg·L ⁻¹)
Pb	220.353	8.1
Cd	228.802	1.1
Cr	205.552	1.7
Ni	232.003	2.0
Cu	324.754	1.4
Zn	213.856	2.5
Co	238.892	3.0
Fe	238.204	4.2

的消解方法^[68],对同一塑料试样进行了试验。方法 A 虽然能将有机物基本消化完全,但是由于灰化温度较高,易造成 Pb, Cd, Zn 等待测元素的挥发损失。方法 B 也能将测试样品完全消解,但是由于 H₂SO₄ 的引入产生难溶的 PbSO₄ 沉淀,使 Pb 的测定结果明显偏低。为使多种待测重金属元素能在同一份制备液中测定,接着我们又分别采用了硝酸和高氯酸进行湿法消解,但是硝酸消解的速度较慢,而且消解不完全,加入高氯酸后,虽然消解速度加快,但消解过程不易控制易发生爆炸,对一般操作人员来说相当危险。最后我们参考文献[9]制定方法 C,先用硝酸消解掉试样中易消解部分,再将残余继续蒸干,在 250~300 °C 的温度下缓慢加热裂解碳化,破坏高分子有机物的分子结构,使之变成小分子或碳残渣,接着采用 HNO₃-HClO₄ 混合酸在稍低的温度下进一步将小分子和碳残渣完全消解。实验证明,方法 C 优于方法 A 和方法 B。三种消解方法的测定结果见表 2。

2.4 酸度的选择

基体干扰是电感耦合等离子体发射光谱中的一种常见的干扰。无机酸是影响 ICP-AES 分析的三类基体物质之一^[10],当基体酸浓度太高时待测元素的发射信号强度将会受到抑制。本文采用无机酸消解样品,制备样液和标准溶液,因此无机酸是基体的主要成分。分别采用以不同浓度的硝酸和高氯酸为介质配制相同浓度的待测元素的混合标准溶液,考察硝酸和高氯酸对测定的影响。将同一元素不同介质和不同酸度的扫描图进行重叠比较,结果表明,硝酸和高氯酸浓度分别在 1.0%~8.0%(v/v) 和 1%~5%(v/v) 时,对测定结果基本没有影响。为了防止待测元素的水解,控制溶液的总酸度在 3%~5% 为宜。

2.5 方法的精密度和回收率试验

本文选择较难消解的 PVC 塑料为试验样品。平行处理同一 PVC 塑料样品 10 份,用 ICP-AES 法分别测定各元素含量。因无标准样品来考察方法的准确度,采用将混合标准溶液加入到待消解样品中进行加标回收实验,测定结果及相对标准偏差见表 3。

2.6 样品测定

分别对塑料、皮革、橡胶、纺织品等鞋材样品进行分析测定,结果见表 4。

Table 2 Determination result of three digestion method ($n=4$)

元素	干灰化法			H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂ 湿法消解			碳化裂解-HNO ₃ -HClO ₄ 消解		
	测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	RSD /%	回收率 /%	测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	RSD /%	回收率 /%	测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	RSD /%	回收率 /%
Pb	0.012	16.7	85.8	未检出	—	68.2	0.018	8.6	92.0
Cd	0.030	12.5	87.0	0.037	3.2	95.6	0.035	4.1	94.2
Cr	0.037	7.2	95.0	0.039	2.5	92.6	0.036	6.4	96.4
Ni	0.019	5.1	95.8	0.022	2.1	92.2	0.025	1.4	93.2
Cu	未检出	—	92.6	未检出	—	95.8	未检出	—	93.2
Zn	0.016	14.4	89.6	0.024	6.7	92.8	0.025	2.6	94.0
Co	未检出	—	90.6	未检出	—	92.4	未检出	—	95.2
Fe	0.321	10.8	89.0	0.333	7.9	93.6	0.341	8.6	94.2

注: 加标量均为 0.5($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)Table 3 Recovery and precision of the method ($n=10$)

元素	原含量/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加入量/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	测得量/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
Pb	0.817	1.00	1.75	93.3	2.4
Cd	1.76	1.00	2.73	97.0	1.2
Cr	0.176	1.00	1.12	94.4	1.4
Ni	0.014	1.00	0.973	95.9	2.5
Cu	0.016	1.00	0.958	94.2	3.4
Zn	3.94	1.00	4.86	92.0	1.0
Co	0.003	1.00	0.926	92.3	3.4
Fe	1.01	1.00	2.03	102.0	4.6

Table 4 Determination results of samples ($n=4$)

样品		Pb	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn	Co	Fe
塑料	测定值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	82.68	179.6	17.66	1.51	1.56	393.7	0.310	99.50
	SD	2.42	3.25	0.35	0.14	0.14	3.40	0.013	2.85
	RSD/%	2.93	1.81	1.97	9.32	9.12	0.87	4.16	2.86
纺织品	测定值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	2.99	未检出	3.18	1.91	61.97	10.10	0.29	201.4
	SD	0.12	—	0.16	0.08	0.55	0.66	0.02	5.78
	RSD/%	4.13	—	5.11	4.06	0.89	6.58	5.84	2.87
橡胶	测定值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	7.27	未检出	6.46	3.74	7.63	86.90	0.644	122.7
	SD	0.28	—	0.20	0.19	0.19	2.34	0.057	4.94
	RSD/%	3.87	—	3.12	5.18	2.53	2.69	8.81	4.03
皮革	测定值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	56.29	未检出	20.890	435.6	4.09	246.0	0.543	192.8
	SD	2.21	—	358.1	9.49	0.12	8.82	0.032	6.25
	RSD/%	3.92	—	1.71	2.18	3.01	3.59	5.99	3.24

3 结论

(1)通过对不同前处理方法的试验比较,采用碳化裂解-HNO₃-HClO₄消解法为鞋材样品的消解方法,既减少了高温灰化造成的元素损失,又保证了样品的完全消解,还避免了

高氯酸爆炸的危险,使 ICP-AES 法能够在同一份制备液中同时测定鞋材中 Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, Co, Fe 等多种重金属元素含量。

(2)各类鞋材在生产过程中确实会引入重金属的污染,本研究为加强鞋类产品安全卫生监控提供了一种快速、有效的检测手段。

参 考 文 献

- [1] WU Xing de, HE Hong ju, XUE Ying(武兴德, 何洪巨, 薛 颖). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1994, 14(3): 67.
- [2] ZHANG Zhuo yong, CHEN Hang ting, WANG Dan, et al(张卓勇, 陈杭亭, 王 丹, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 673.
- [3] LIU Chong hua, ZHONG Zhi guang, LI Bing zhong, et al(刘崇华, 钟志光, 李炳忠, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(5): 840.
- [4] SHI T a qing, LIANG Pei, LI Jing, et al(施踏青, 梁 沛, 李 静, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 444.
- [5] CHEN Jun, YAO Cheng, OU YANG Pi r kai(陈 军, 姚 成, 欧阳平凯). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 560.
- [6] WU Jian zhi, GE Ying(吴建之, 葛 滢). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(3): 369.
- [7] SUN D H 著. HE Gu i hua, BAO Hai ying(何桂华, 包海英译). Inspection and Quarantine Science(检验检疫科学), 2001, 11(5): 56.
- [8] BS EN1122 2001.
- [9] GU O Yi sheng, ZHANG Xue jun, et al(郭玉生, 张学俊, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2002, 30(3): 382.
- [10] TAO Rui, GAO Ge(陶 锐, 高 舸). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 2002, 12(2): 249.

Simultaneous Determination of Heavy Metal Elements in Footwear Materials by ICP-AES

LÜ Shui yuan, LIU Wei, LIN Hua, SUN Hua hua

Fujian Entry-Exit Inspection and Quarantine Administration, Fuzhou 350001, China

Abstract Footwear materials were treated by the digestion method of carbonization crack- $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ dissolution, and the heavy metal elements in these materials were simultaneously determined in the same treated solution. Factors such as the selection of analytical wavelength and the interference of matrix and coexistent elements were studied. The method was secure, convenient, rapid and accurate. The recovery rates of the procedure were between 92.0% and 102.0% with RSDs between 1.0% and 4.6%.

Keywords ICP-AES; Footwear materials; Heavy metal elements; Carbonization crack

(Received Jan. 16, 2005; accepted May 8, 2005)