

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定 手工纸中6种杂质金属元素

禄春强 李文慧 章若红 孙衍 罗婵 万峰

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114)

摘要 手工纸样品在190℃微波辅助下,采用硝酸-过氧化氢加热消解,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定传统手工纸中砷、铅、铬、镍、锑和镉6种重金属元素含量。使用碰撞技术消除ArCl离子对砷的干扰。优化了反应电压(RPq)、碰撞气体流量等测试条件,6种元素仪器检出限在0.003~0.02 mg/kg,7次重复性相对标准偏差(RSD)在1.7%~2.6%,分别在样品中加标3和7 mg/kg,回收率在88.9%~107%。6批次手工纸样品中有砷、铅、铬、镍和锑元素检出。方法检出限低、快速、准确,适用于传统手工纸中6种杂质重金属元素同时测定。

关键词 电感耦合等离子体质谱法;传统手工纸;杂质元素

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)02-0001-04

Determination of the 6 Impurity Metal Ions in Handmade Paper by ICP-MS

LU Chunqiang, LI Wenhui, ZHANG Ruohong, SUN Kan, LUO Chan, WAN Feng

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China)

Abstract Samples of handmade paper was pretreated by microwave assisted digestion, and the contents of As, Pb, Cr, Ni, Sb and Cd in the handmade paper were determined by ICP-MS. Kinetic energy discrimination (KED) were used to overcome disturbance of ions, such as ArCl. The parameters of the test methods were optimized seriously, including RPq and affects of different Neb gas flow rate, etc. Detection limits of the 6 elements were in the ranges of 0.003—0.02 mg/kg, 7 times the repeatability RSD were in the range of 1.7% to 2.6%, 3.0 mg/kg and 7.0 mg/kg mix standard solution were added in the samples respectively. Values of recovery and RSD's were found in the range of 88.9%—107% and 1.7%—2.6%. As, Pb, Cr, Ni and Sb were detected in 6 samples. The method is fast, accurate and has a low detection limit. It is suitable for determination of impurity metal ions in handmade paper.

Keywords ICP-MS; traditional handmade paper; impurity elements

收稿日期:2018-11-16 修回日期:2018-12-21

基金项目:市场监管总局自筹科研项目(2017Qk084);上海市科学技术委员会研发公共服务平台建设项目(14DZ2293000)

作者简介:禄春强,男,高级工程师,主要从事轻工产品的化学分析研究。E-mail:chunqiang07@163.com

本文引用格式:禄春强,李文慧,章若红,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定手工纸中6种杂质金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 1-4.

LU Chunqiang, LI Wenhui, ZHANG Ruohong, et al. Determination of the 6 Impurity Metal Ions in Handmade Paper by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 1-4.

前言

手工纸在文献保护修复、字画创作装裱等文博博物及艺术创作领域有着不可替代的作用^[1-3]。为了保护中国传统手工造纸技艺,部分具有代表性的手工纸制作方法已被列入国家非物质文化遗产。

目前,我国对现代机械纸的性能测定已经形成了一套完善的、标准化的分析与检测方法。手工纸的制作工艺主要靠师徒口相传,手工造纸工艺生产的传统手工纸产品质量的稳定性和连续性容易出现問題。研究表明纸张中金属离子对造纸工艺和纸张性能有重要的影响,Pb²⁺等金属离子对纤维素具有催化作用,能加速纸张的老化^[4-6]。因此,建立手工纸产品中痕量杂质金属元素含量分析测试方法,有利于保证手工纸产品质量稳定性,也有利于保护传统手工纸制作技艺。

目前痕量元素多元素同时分析方法主要有电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[7-10]。ICP-MS法不仅可同时检测多种重金属元素,而且具有更低的检出限、多种干扰取出模式、更高的分析精密度。

本工作采用硝酸-过氧化氢、微波辅助消解样品,采用 ICP-MS 测定手工纸中砷、铅、铬、镍、锑和镉 6 种有害元素的含量。对一些典型手工纸样品进行了分析测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE 300D 型电感耦合等离子体质谱仪(美国珀金埃尔默分析仪器公司),配置高灵敏度石英玻璃旋流雾室;CEM MARS 型微波辅助消解仪。实验用水为超纯水(电阻率不小于 18.2 MΩ·cm),由 Milli-Q 纯水器制得。

砷、铅、铬、镍、锑和镉标准储备溶液(1 g/L):购自国家标准物质研究中心。

铈、锆、铟、铋内标储备溶液(10 mg/L)。硝酸和过氧化氢为优级纯,上海国药试剂有限公司。

6 种典型手工纸样品取自复旦大学。

1.2 实验方法

将纸张样品剪至 4 mm×4 mm 以下的碎片,混合均匀。准确称取试样 0.5 g(精确至 0.1 mg)于聚四氟乙烯消解罐内,加入 4 mL 硝酸,2 mL 过氧化氢和 2 mL 水。放置 15 min 后置于微波消解仪内,5 min 升温至 120 °C,保持 5 min,再 5 min 升至

190 °C,保持 20 min。消解完成后取出聚四氟乙烯消解罐在电热板上 135 °C 左右,加热 30 min,赶去剩余硝酸。取下冷却后,过滤于 50 mL 容量瓶,冲洗两次,合并滤液,用超纯水定容,按仪器工作条件进行测定,随同做空白实验。

1.3 仪器分析条件

ICP-MS 工作条件:射频功率 1 300 W,载气(氦气)流量 0.9 L/min,冷却气(氦气)流量 18 L/min,辅助气(氦气)流量 1.2 L/min。玻璃同心雾化器;石英雾室;镍采样锥和镍截取锥;碰撞气(氦气)流量 0.7 mL/min,测定 Cr 的 RPq 值为 0.7 V,其余 5 种元素 RPq 值为 0.25 V。

微波消解仪工作条件:5 min 升到 135 °C,保持 5 min;10 min 升到 190 °C,保持 20 min。

2 结果与讨论

2.1 质谱干扰及校正

ICP-MS 中的质谱干扰主要有同量异位素干扰、双电荷离子干扰及多原子离子干扰。一般通过优化仪器参数、干扰校正方程等方法消除。采用内标法消除仪器漂移的影响。选择⁴⁵Sc、⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 作内标元素,内标元素浓度选择 10 μg/L。

采用反应模式(DRC)消除 ArCl 对 Cr 元素的干扰,反应气氨气流量为 0.35 L/min。MoO 离子对 Cd 的干扰使用干扰校正方程消除。

2.2 反应电压(RPq)的优化

实验优化了反应模式(DRC)下测 Cr 的 RPq 值,以 0.01 V 的幅度,从 0.10 V 逐渐调节 RPq 至 1.5 V,测试不同条件下空白溶液和 1 μg/L 标准溶液,结果见图 1。随着 RPq 的增大,Cr 标准溶液和空白溶液信号呈先升后降的趋势,在 0.5~1.0 V 之间比较平稳,0.7 V 时标准溶液信号和空白信号区分最明显,因此选择 RPq 值为 0.7 V。

KED 模式下测砷时,调节 RPq 值,As 的信号无明显变化,采用仪器推荐 RPq 值 0.25 V。

2.3 DRC 模式反应气体流量的选择

采用 DRC 模式测定 Cr 元素,可以排除 ArN、ClO、ArO、ArC、SO 及 HClO 干扰,提高仪器灵敏度。反应气流量是关键参数,实验选择采用仪器工作条件测定 1 μg/L 标准溶液和空白溶液,分别选择 0.10~0.85 mL/min,以 0.05 mL/min 的幅度调节反应气流量,获取标准溶液和空白溶液信号,计算背景等效浓度(BEC)值,结果见图 2,Cr 的 BEC 值先降低后升高,BEC 值越低,仪器灵敏度越高,检出限

越低,0.35 mL/min 时 BEC 值最低,因此选择 0.35 mL/min作为实验反应气体流量值。

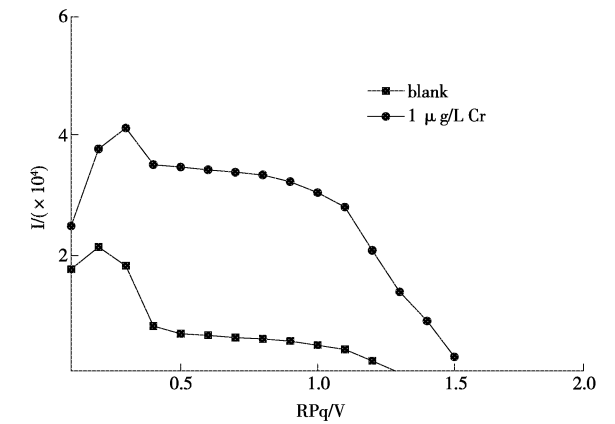


图 1 Cr 元素 RPq 的选择
Figure 1 Selection of RPq for Cr.

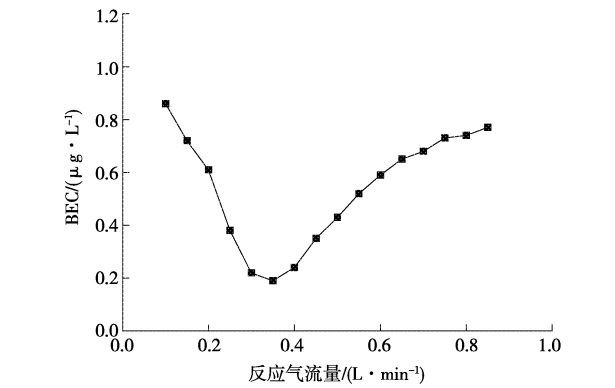


图 2 Cr 元素反应气流量的选择
Figure 2 Selection of DRC gas flow rate for Cr.

2.4 标准曲线和检出限

以硝酸(2+98)为介质将标准溶液逐级稀释,配制成 0、1.0、5.0、10.0、20.0、40.0、80.0、100.0 μg/L 的砷、铅、铬、镍、锑和镉 6 种元素混合标准溶液。按实验方法进行测定,并绘制标准曲线,6 种元素的线性参数见表 1。

测定 11 份空白溶液,以空白测定值标准偏差(S)的三倍作为方法的检出限。以称样量 0.5 g,稀释体积为 50 mL 进行计算,结果见表 1。

表 1 线性范围、线性回归方程、
相关系数和检出限

Table 1 Linear ranges, Linear regression equations, correlation coefficients and detection limits				
元素	线性范围/ (μg · L ⁻¹)	线性回归方程	相关系数 R ²	检出限/ (mg · kg ⁻¹)
As	1~100	Y=10.048 1x-0.002	1.000 0	0.006
Pb	1~100	Y=0.074 0x	1.000 0	0.003
Cr	1~100	Y=0.167 1x+0.028 7	0.999 5	0.02
Ni	1~100	Y=0.094 9x-0.006	0.999 8	0.003
Sb	1~100	Y=0.024 8x-0.006	1.000 0	0.01
Cd	1~100	Y=0.006 4x-0.001	0.999 9	0.003

2.5 方法精密度、重复性和回收率实验

按实验方法,取手工纸样品,加入标准溶液,独立消解 7 次,测定 6 种元素含量,测定值的相对偏差(RSD)见表 2。

按实验方法测定手工纸样品,同时进行加标回收实验,分别在样品中加标 3.0 和 7.0 mg/kg,结果见表 3。

表 2 精密度实验结果

Table 2 Results of the test for precision(n=7)

元素	测定值/(mg · kg ⁻¹)					平均值/(mg · kg ⁻¹)			RSD/%
As	3.80	3.63	3.75	3.76	3.80	3.78	3.56	3.73	2.5
Pb	4.49	4.25	4.35	4.35	4.43	4.38	4.25	4.36	2.0
Cr	4.22	3.99	4.07	4.07	4.06	3.99	3.89	4.04	2.5
Ni	4.42	4.20	4.35	4.33	4.48	4.47	4.20	4.35	2.6
Sb	3.77	3.63	3.72	3.75	3.82	3.67	3.58	3.71	2.3
Cd	3.65	3.55	3.58	3.62	3.64	3.57	3.47	3.58	1.7

由表 3 可知,加标回收率在 88.9%~107%,符合痕量分析的要求。

2.6 样品分析

应用实验方法对 6 个传统手工纸样品中 6 种重金属元素含量进行检测,结果见表 4。

由表 4 可知,6 个样品中镍元素均有检出,砷、铅、铬、镍和锑元素最大检出量分别为 0.27、0.94、2.10、1.20 和 0.18 mg/kg,镉元素未检出。结果表明手工纸样品中存在影响纸张性能的铬、镍杂质金

属元素,但含量都比较低。

3 结论

建立了电感耦合等离子体质谱法测定传统手工纸中 6 种杂质金属元素含量的方法。该方法准确、快速、检出限低,适用于传统手工纸样品杂质金属元素含量测定工作,为传统手工纸造纸工艺中控制杂质重金属含量提供了参考方法。

表 3 加标回收实验结果

Table 3 Results of the test for recovery

元素	测定值/ (mg · kg ⁻¹)	加标量/ (mg · kg ⁻¹)	测定总量/ (mg · kg ⁻¹)	回收 率/%
As	-	3.0	3.19	106
		7.0	6.84	97.7
Pb	-	3.0	2.69	89.7
		7.0	7.27	104
Cr	-	3.0	2.99	99.7
		7.0	6.55	93.6
Ni	1.1	3.0	4.32	107
		7.0	7.32	88.9
Sb	-	3.0	2.83	94.3
		7.0	6.81	97.3
Cd	-	3.0	2.76	92.0
		7.0	6.49	92.7

表 4 样品分析结果

Table 4 Analytical results of samples

		/(mg · kg ⁻¹)					
样品号	样品名称	As	Pb	Cr	Ni	Sb	Cd
1	白麻纸	0.15	0.82	0.96	1.10	-	-
2	黄麻纸	0.15	0.94	2.10	0.95	-	-
3	元书纸	-	0.28	0.11	0.34	-	-
4	苦竹纸	-	0.68	0.14	-	-	-
5	傣族纸	0.27	0.28	0.98	1.20	0.18	-
6	迎春纸	-	-	-	1.10	-	-

参考文献

[1]郑冬青,张金萍,何子晨,等. 古代纸质文物修复用纸的研究[J]. 中国造纸(*China Pulp & Paper*),2013,32(7) : 71-73.

[2]张平,田周玲. 古籍修复用纸谈[J]. 文物保护与考古科

学(*Sciences of Conservation and Archaeology*), 2012, 24(2):106-112.

[3]田琪. “文质彬彬”的传统手工纸(2010-2013 年)[J]. 美术大观(*Art Panorama*), 2013(5):93-93.

[4]赵嫣一, 陈刚. 铜离子对纸张的腐蚀降解作用综述[J]. 文物保护与考古科学(*Sciences of Conservation and Archaeology*),2015, 27(1):109-115.

[5]ERICSSON B. Factors influencing the carbohydrate degradation under oxygen-alkali bleaching [J]. *Svensk Paperstridning*,1971,54:757-765.

[6]袁广翔, 张玉娟, 戴红旗,等. 金属离子对造纸湿部及成纸性能的影响[J]. 中国造纸学报(*Transactions of China Pulp and Paper*), 2011, 26(1):22-27.

[7]吕新明. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)法测定硫磺中的铅、铜、铁、镍、钙[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2018,8(5):58-60.

[8]何霜,黄冰洋,寻知庆,等. 微波消解/电感耦合等离子体质谱法同时测定食品纸包装材料与食品模拟物中 24 种元素 [J]. 分析测试学报(*Journal of Instrumental Analysis*),2017,36(6):711-717.

[9]樊勇,修凤凤,韩一帆. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地球化学样品中的痕量金[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2017,7(2):18-21..

[10]谭秀慧,朱晓华,杨虹生,等. 电感耦合等离子体质谱法测定水产品中铬、铜、锌、砷、镉、铅的含量[J]. 理化检验-化学分册(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis*),2018,54(1):82-85.