

ICPMS-2030 测定皮革及纺织品中可萃取重金属元素的含量

ICPMS-067

摘要：本文参考国标《生态纺织品技术要求》（GB/T 18885-2009），使用人造酸性汗液对皮革及纺织品进行萃取，使用岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定纺织品及皮革中可萃取的 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Sb 和 Hg 等 9 种重金属元素含量的方法。该方法灵敏度高、定量准确、精密度好，可满足皮革及纺织品中可萃取重金属元素分析的需求。

关键词：纺织品 皮革 可萃取重金属 ICPMS-2030

皮革与纺织品中的重金属主要来源于印染过程中重金属络合染料和化学助剂的使用，天然纤维生长过程中从自然界中的吸收富集，以及生产过程中的交叉污染。经过与人体直接接触后，重金属元素转移至人体皮肤表面，随后被吸收。

适量的某些重金属是有益于人体健康的，但过量的重金属在被人吸收后，容易在肝、骨骼、肾、心脏及脑中积累，对消化系统、泌尿系统、脏器、皮肤、骨骼、神经系统造成危害。

电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）能够对样品中的多种金属元素进行同时测定，具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽等特点，在痕量金属元素含量检测方面具有较大优势。

本文采用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030，建立了对皮革及纺织品中 9 种可萃取重金属元素含量的测定方法，并获得了较满意的分析结果。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用硝酸及盐酸为电子级试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

根据 GB/T 3922-1995 配制酸性人造汗液，取具有代表性样品剪碎至 5 mm×5 mm 以下，混匀，称取 4 g 试样（精确至 0.01 g）置于三角烧瓶中，加入 80 mL 酸性汗液，将纤维充分浸润，放入恒温水浴锅振荡器中振荡 60 min 后取出，静置冷却至室温，过滤后作为样液备用。以标液配制介质将样液稀释后，ICPMS-2030 分析样品中各元素浓度。

1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

炬管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5°C

高频频率：27.12 MHz

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

池电压：-21 V

碰撞气流速：6.0 mL/min

能量过滤器电压：7.0 V

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

根据 GB/T 18885-2009 生态纺织品技术要求定义目标元素限值“J”值为分析杂质元素的可接受浓度，即样品经前处理后待测元素在溶液中的最大限值。根据“J”值配制浓度分别为 0.1J、0.3J、0.5J、1J 以及 2J 的标准曲线。以 1% HNO₃ 为介质配制 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Sb 混合系列标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 2 所示。内标元素 ⁴⁵Sc、⁸⁹Y 浓度均为 20 μg/L，¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 浓度为 100 μg/L，采用内标组件在线添加。

表1 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		0	0.1J	0.3J	0.5J	1J	2J
As	75	0.00	0.20	0.60	1.0	2.0	4.0
Cd	111	0.00	0.10	0.30	0.50	1.0	2.0
Co	59	0.00	1.0	3.0	5.0	10.0	20.0
Cr	52	0.00	1.0	3.0	5.0	10.0	20.0
Cu	65	0.00	25.0	75.0	125	250	500
Ni	60	0.00	1.0	3.0	5.0	10.0	20.0
Pb	208	0.00	0.20	0.60	1.0	2.0	4.0
Sb	121	0.00	30.0	90.0	150	300	600

以 1%HCl 介质配制 Hg 系列标准溶液，并向溶液中加入 Au 溶液作为稳定剂，使得 Au 浓度为 1 mg/L，配制浓度如表 3 所示。内标元素 ²⁰⁹Bi 浓度为 100 μg/L，采用内标组件在线添加。

表2 Hg标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		0	0.1J	0.3J	0.5J	1J	2J
Hg	202	0.00	0.02	0.06	0.10	0.20	0.40

2.2 部分标准曲线如下：

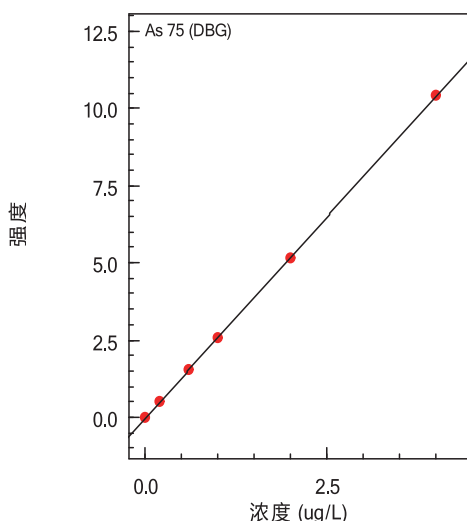


图1 As元素的标准曲线 r=0.99998

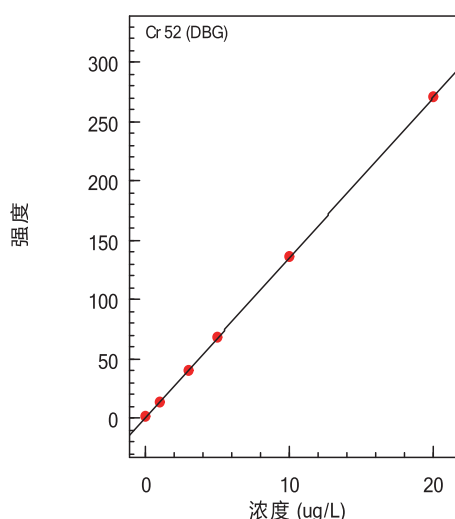


图2 Cr元素的标准曲线 r=0.99998

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

2.3 样品分析及检出限

使用 ICPMS-2030 的碰撞模式直接测定皮革及婴儿纺织品样品中可萃取的 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Sb 和 Hg 九种元素含量。对曲线空白的分析元素进行 11 次测定，软件中设置 [显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的仪器检出限 (3σ)，根据样品前处理方法换算成相应的方法检出限。

表3 检出限

元素	仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 (mg/kg)	GB17593.2-2007 检出限 (mg/kg)
As	0.004	0.0004	0.2
Cd	0.002	0.0002	0.01
Co	0.005	0.0005	0.02
Cr	0.12	0.012	0.12
Cu	0.05	0.005	0.06
Ni	0.03	0.003	0.05
Pb	0.003	0.0003	0.23
Sb	0.05	0.005	0.09
Hg	0.003	0.0003	--

备注：GB17593.2-2007 标准不包括 Hg 元素

测定未知样品中 9 种重金属元素含量，每个样品重复测定 3 次。向未知样品中加入 1J 限量的标准溶液进行加标回收实验，以验证方法准确性。

表4 皮革样品测试结果

元素	校正 内标	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	稀释 倍数	样品含量 (mg/kg)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) (n=3)	加标回收率 (%)
As	^{89}Y	1.88	5	0.19	2	3.94	0.71	102.5
Cd	^{115}In	ND	5	ND	1	1.08	--	108
Co	^{45}Sc	ND	5	ND	10	11	--	110
Cr	^{89}Y	2.01	5	0.20	10	12.1	2.29	100.9
Cu	^{89}Y	ND	5	ND	250	264	--	105.6
Ni	^{89}Y	0.068	5	0.007	10	10.6	1.67	105.3
Pb	^{209}Bi	2.15	5	0.22	2	4.15	0.73	100
Sb	^{155}In	8.85	5	0.89	300	317	1.73	102.7
Hg	^{209}Bi	0.024	50	0.02	0.2	0.21	6.78	95.0

表5 婴儿纺织品测试结果

元素	校正 内标	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	稀释 倍数	样品含量 (mg/kg)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) ($n=3$)	加标回收率 (%)
As	^{89}Y	1.87	5	0.19	2.0	3.84	1.72	98.5
Cd	^{115}In	ND	5	ND	1	0.953	--	95.3
Co	^{45}Sc	ND	5	ND	10	9.22	--	92.2
Cr	^{89}Y	2.21	5	0.22	10	12.2	3.18	99.9
Cu	^{89}Y	ND	5	ND	250	226	--	90.4
Ni	^{89}Y	0.43	5	0.04	10	9.66	2.35	92.3
Pb	^{209}Bi	1.90	5	0.19	2	4.06	1.13	108
Sb	^{155}In	9.67	5	0.97	300	307	1.99	99.1
Hg	^{209}Bi	0.0124	5	0.001	0.2	0.211	19.13	99.3

ND: 未检出

结论

本文参考 GB/T 3922-1995 前处理方法, 配制人造酸性汗液对皮革及婴幼儿纺织品进行萃取, 稀释后使用 ICP-MS 法直接测定了样品中 As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Sb 和 Hg 9 种元素浓度。该方法前处理操作简单, 样品萃取液经稀释后可直接进行测定。实验结果表明, 各元素线性关系良好的, 相关系数均大于 0.9993, 方法检出限低 (0.0002-0.012 mg/kg), 准确度高, 未知样品加标回收率在 90.4%-110% 之间, 能够满足婴儿纺织品及皮革中 As 等 9 种可萃取元素含量的分析。