

ICP-AES 测定涂料中的 17 种重金属元素的总量

ICP-044

摘要：本文利用 ICP-AES 测定涂料中的 17 种金属元素，样品置于硝酸和双氧水的介质中在微波的条件下消解，考察涂料中的重金属总的含量；各个元素平均回收率为 85.6% ~ 112.5%，相对标准偏差为 0.5%~3.45%。

关键词：EN71-3 涂料 ICP-AES 有害物质 重金属

涂料作为一种装饰及功能项材料，应用到了工业和生活的方法面面，如室内装修材料、玩具、汽车装饰等，但涂料中的有害物质能污染空气，并有可能直接或间接的损害人体的健康。而涂料中的重金属对人体的影响主要是通过在使用过程中的接触而进入体内，在体内逐渐蓄积，并转化成毒性更强的金属有机化合物，使人体出现不同程度及表现的中毒状态，如水俣病和骨痛病等，

因此，限制涂料中的重金属含量至关重要。目前可以参考的标准主要有 GB18581-2008：室内装饰装修材料、内墙涂料中有害物质限量、EN71-3：17 种可溶性有害元素的限量。现在流行的检测标准注重元素迁移，只有对铅提出了总量的限量要求，而对其他元素的总量限制还没有明确的规定，本文针对于此做出了相关研究。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9000 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO₃ 试剂优级纯试剂，实验用水为超纯去离子。

1.3 样品的前处理

称取 0.2 g 样品于微波消解罐中，加入 6 mL 硝酸和 1 mL 双氧水，预消解 30 min，之后放入微波消解仪中，180℃保持 30 min，待冷却至室温，用纯水多次冲洗消解罐，转移定容至 100 mL 容量瓶中，同时制备样品空白，上机测定。

结果与讨论

2.1 测量参数和分析线的选择

首先对样品做一个定性分析，根据软件中定性分析的半定量结果来设置 17 项重金属元素的标准曲线范围，如表 2。仪器稳定后，按表 1 仪器工作条件，标准曲线法计算结果。

表 1 仪器工作条件

| 观测方向 | 雾化器类型 | 矩管类型 | 雾化室 | 等离子气流速 (L/min) | 辅助气流速 (L/min) | 载气流速 (L/min) | 高频频率 (MHz) | 高频功率 (kW) |
|------|-------|------|-----|----------------|---------------|--------------|------------|-----------|
| 轴向 | 同心 | 标准 | 旋流 | 14 | 1.2 | 0.7 | 27.12 | 1.2 |

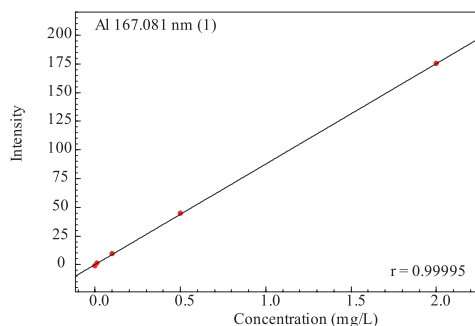
表 2 不同元素标准曲线浓度及分析线

| 元素 | 波长(nm) | 浓度(mg/L) | | | | |
|----|---------|----------|------|------|------|------|
| Al | 167.081 | 0.00 | 0.01 | 0.10 | 0.50 | 2.00 |
| As | 228.812 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| B | 249.678 | 0.00 | 0.01 | 0.10 | 0.50 | 2.00 |
| Ba | 389.178 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| Cd | 226.502 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| Co | 228.616 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| Cr | 205.552 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| Cu | 224.700 | 0.00 | 0.01 | 0.10 | 0.50 | 2.00 |
| Hg | 194.227 | 0.00 | 0.01 | 0.10 | 0.50 | 2.00 |
| Mn | 257.610 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| Ni | 221.647 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| Pb | 220.353 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| Sb | 231.147 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| Se | 196.090 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| Sn | 189.989 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| Sr | 216.596 | 0.00 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.50 |
| Zn | 202.548 | 0.00 | 0.01 | 0.10 | 0.50 | 2.00 |

ICPE-9000 为全谱直读光谱仪，可以一次定量所有元素，同时，利用软件的背景校正功能和谱线干扰搜索功能，从光谱干扰和背景校正两方面考虑选出各元素的最佳测定谱线（见表 2）。

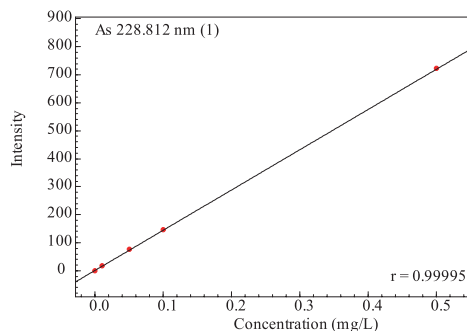
2.2 标准曲线

各元素的标准曲线如下：



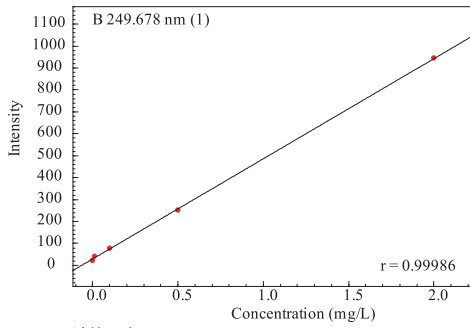
Al 167.081 nm (1)
 计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 0.0114172 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0042373 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0125317 定量下限(10σ) = 0.0417724

图 1 铝的标准曲线



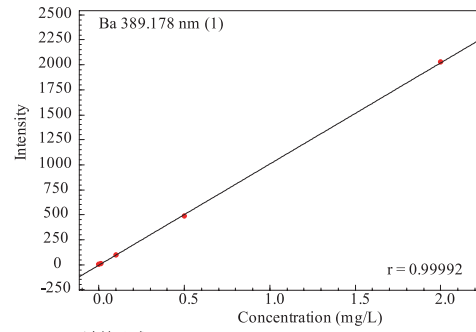
As 228.812 nm (1)
 计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: a = 0.0000000 c = 6.953655e-004 权重: 无
 b = 0.0000000 d = -0.0016896 零截距: 无
 检出限(3σ) = 9.341528e-004 定量下限(10σ) = 0.0031138

图 2 砷的标准曲线



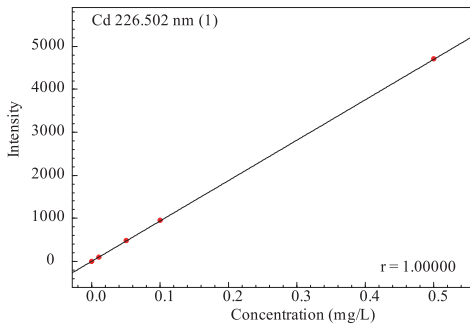
计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0021897$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0673335$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0072783 定量下限(10 σ) = 0.0242609

图 3 硼的标准曲线



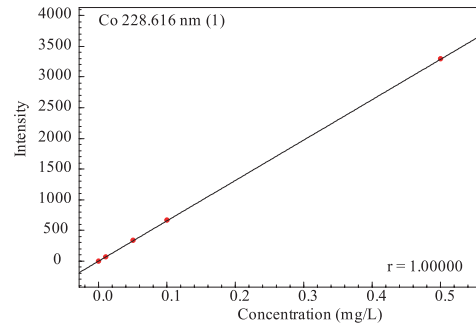
计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 9.882740e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 1.912902e-004$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0085239 定量下限(10 σ) = 0.0284131

图 4 钡的标准曲线



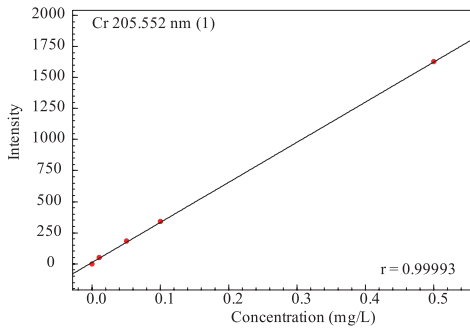
计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 1.064676e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0012186$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 2.614031e-004 定量下限(10 σ) = 8.713436e-004

图 5 镉的标准曲线



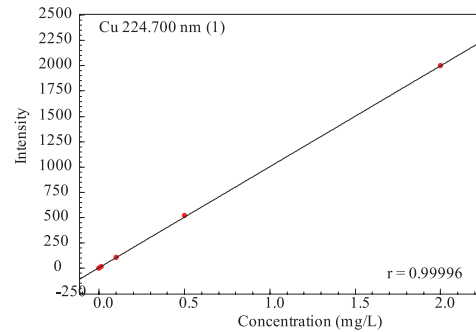
计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 1.518612e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -5.337225e-004$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 2.653334e-004 定量下限(10 σ) = 8.844446e-004

图 6 钴的标准曲线



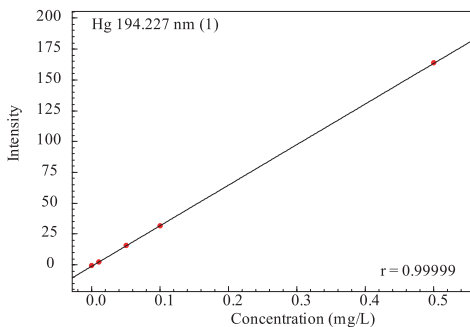
计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 3.096788e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0042712$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 5.331475e-004 定量下限(10 σ) = 0.0017772

图 7 铬的标准曲线



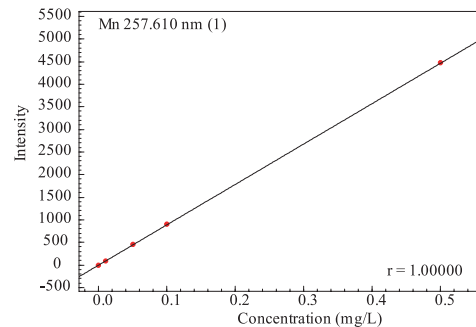
计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0010009$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0065314$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0032513 定量下限(10 σ) = 0.0108375

图 8 铜的标准曲线



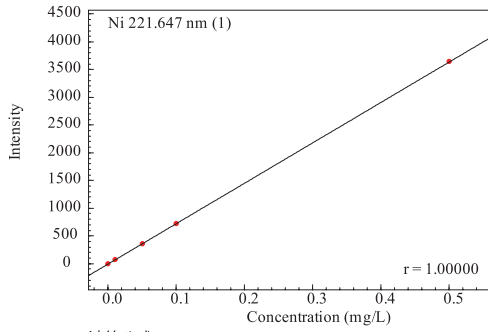
计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0030399$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0022958$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0021344 定量下限(10 σ) = 0.0071147

图 9 汞的标准曲线



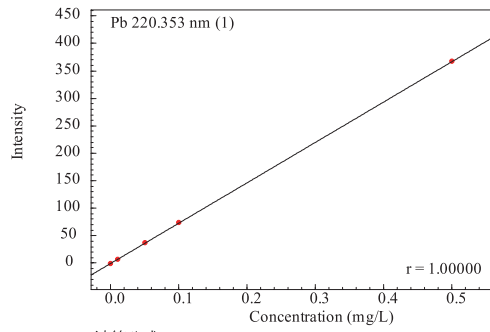
计算公式: $\text{Conc.} = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 1.119280e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -5.790239e-004$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 4.641480e-004 定量下限(10 σ) = 0.0015472

图 10 锰的标准曲线



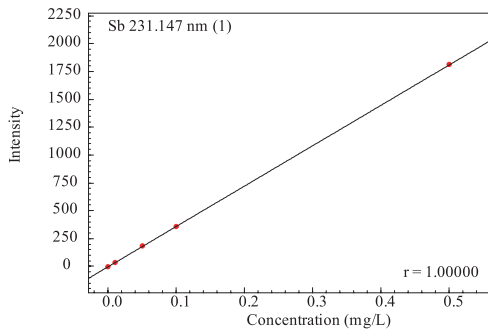
计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 1.372281e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 3.496184e-005$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 2.856727e-004 定量下限(10 σ) = 9.522424e-004

图 11 镍的标准曲线



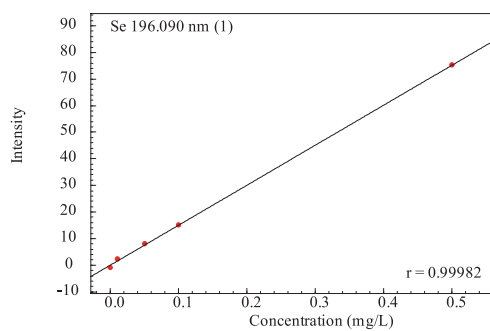
计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0013614$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -2.567426e-004$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0051674 定量下限(10 σ) = 0.0172245

图 12 铅的标准曲线



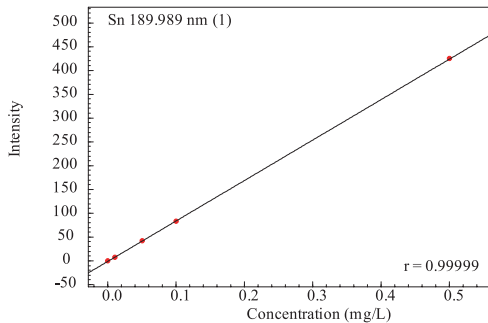
计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 2.758682e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -7.814816e-005$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 8.162059e-004 定量下限(10 σ) = 0.0027207

图 13 锑的标准曲线



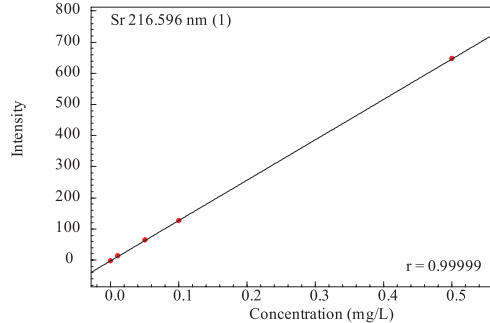
计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0066516$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0012284$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0071810 定量下限(10 σ) = 0.0239368

图 14 硒的标准曲线



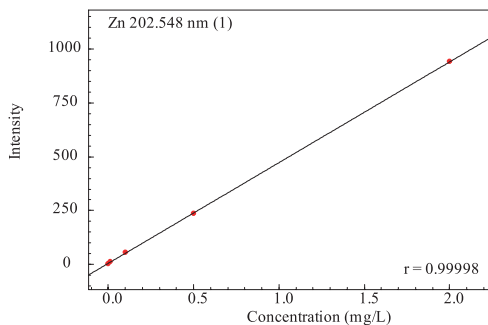
计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0011766$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 4.651276e-004$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0021067 定量下限(10 σ) = 0.0070223

图 15 锡的标准曲线



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 7.715106e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 6.286917e-004$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0014205 定量下限(10 σ) = 0.0047349

图 16 锶的标准曲线



计算公式: $Conc. = a * I^3 + b * I^2 + c * I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0021394$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0146263$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0056230 定量下限(10 σ) = 0.0187432

图 17 锌的标准曲线

2.3 部分元素谱线轮廓图

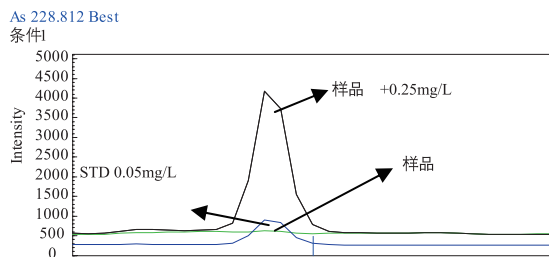


图 18 砷元素谱峰轮廓图

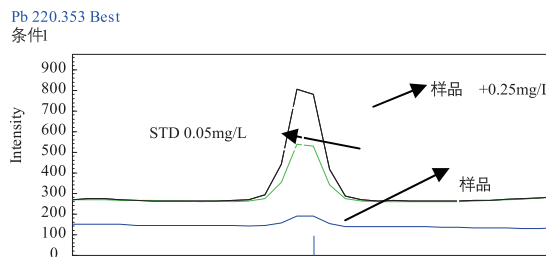


图 19 铅元素谱峰轮廓图

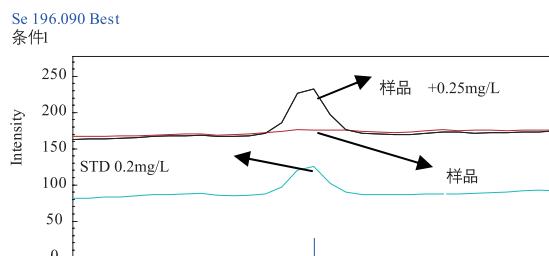


图 20 硒元素谱峰轮廓图

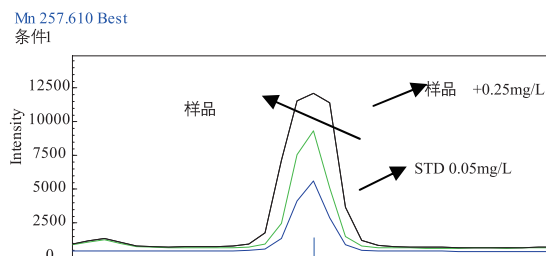


图 21 锰元素谱峰轮廓图

2.4 方法的检出限

对空白标准溶液的分析元素进行 10 次测定，取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限，其结果见表 3。

表 3 检出限(mg/L)

| 元素名称 | Al | As | B | Ba | Cd | Co | Cr | Cu | Hg |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 检出限(mg/L) | 0.0125 | 0.0009 | 0.0073 | 0.0085 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0005 | 0.0033 | 0.0021 |
| 元素名称 | Mn | Ni | Pb | Sb | Se | Sn | Sr | Zn | |
| 检出限(mg/L) | 0.0005 | 0.0003 | 0.0052 | 0.0008 | 0.0072 | 0.0021 | 0.0014 | 0.0056 | |

2.5 测定结果及回收率

按实验方法对样品进行分析，分析结果见表 4，并进行了加标回收率实验，其结果见表 5。

表 4 样品分析结果

| 元素 | 测定值 (mg/Kg) | RSD (%) |
|----|----------------|------------|
| Al | 510 | 0.5 |
| As | N.D | -- |
| B | 53 | 3.06 |
| Ba | N.D | -- |
| Cd | 2.05 | 3.45 |
| Co | N.D | -- |
| Cr | 15 | 1.18 |
| Cu | N.D | -- |
| Hg | N.D | -- |
| Mn | 45.65 | 0.93 |
| Ni | 14.9 | 2.38 |
| Pb | 142.5 | 0.74 |

| | | |
|----|-------|------|
| Sb | N.D | - |
| Se | 13.9 | 3.38 |
| Sn | N.D | -- |
| Sr | 175.5 | 0.5 |
| Zn | 124.5 | 0.79 |

N.D: 未检出

表 5 样品回收试验结果

| 元素 | 加标前 (mg/L) | 加标量 (mg/L) | 加标后 (mg/L) | 回收率 (%) |
|----|---------------|---------------|---------------|------------|
| Al | 1.02 | 0.25 | 1.24 | 88 |
| As | N.D | 0.25 | 0.267 | 106.8 |
| B | 0.106 | 0.25 | 0.36 | 101.6 |
| Ba | ND | 0.25 | 0.251 | 100.4 |
| Cd | 0.0041 | 0.25 | 0.254 | 99.9 |
| Co | N.D | 0.25 | 0.244 | 97.6 |
| Cr | 0.03 | 0.25 | 0.28 | 100 |
| Cu | N.D | 0.25 | 0.23 | 92 |
| Hg | N.D | 0.25 | 0.263 | 105.2 |
| Mn | 0.0913 | 0.25 | 0.328 | 94.7 |
| Ni | 0.0298 | 0.25 | 0.265 | 94.1 |
| Pb | 0.285 | 0.25 | 0.551 | 106.4 |
| Sb | N.D | 0.25 | 0.241 | 96.4 |
| Se | 0.0278 | 0.25 | 0.309 | 112.5 |
| Sn | N.D | 0.25 | 0.251 | 100.4 |
| Sr | 0.351 | 0.25 | 0.565 | 85.6 |
| Zn | 0.249 | 0.25 | 0.489 | 96 |

结论

参考 GB18581-2008《室内装饰装修材料、内墙涂料中有害物质限量》及 EN71-3，采用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱 ICPE-9000 测定涂料中 17 种重金属的总量，优化了前处理，RSD% $<$ 3.45，加标回收率在 85.6% ~ 112.5% 之间，可满足对涂料中重金属总量的检测要求。