

微波辅助稀硝酸萃取-ICP-OES 同时测定纺织品中九种有害元素

陈飞^{1,2}, 徐殿斗^{2*}, 唐晓萍³, 曹静¹, 刘雅婷¹, 邓健^{1*}

1. 南华大学化学化工学院, 湖南 衡阳 421001
2. 中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100049
3. 北京出入境检验检疫局技术中心纺织实验室, 北京 100094

摘要 纺织品在加工的过程中会引起多种有害元素的污染, 为了监控纺织品的质量, 建立了微波辅助稀硝酸萃取结合电感耦合等离子体发射光谱同时测定纺织品中砷、锑、铅、镉、铬、钴、铜、镍、汞等九种有害元素的检测新方法。通过萃取剂的筛选和萃取条件的优化, 最终确定了用5%的硝酸30 mL作为萃取剂, 萃取时间为5 min, 萃取温度为120 °C, 仪器功率为400 W作为微波辅助萃取条件。并用电感耦合等离子体发射光谱对萃取出的九种有害元素总量进行检测。结果显示: 本方法的检出限在2.25~112.5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 对加标样品的萃取率为73.6%~105%, 相对标准偏差(RSD, $n=3$)为0.2%~1.7%。本方法已成功用于棉布、毛料、涤纶、腈纶四种纺织品样品的检测。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱; 重金属; 纺织品; 微波辅助萃取

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)01-0239-05

引言

纺织品在加工、合成、染色过程中都会招致铅、锑、镉、砷等多种有害元素的污染^[1]。电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES), 不仅稳定性好, 而且线性范围宽, 还可以同时分析多种元素, 因而被广泛应用于上述元素的定量分析中^[2-5]。纺织品中的有害元素, 如铅、锑、镉、砷等, 可以通过人体表的汗液渗透到人体组织, 并在组织内富集, 所以国际环保纺织协会(Oeko-Tex Association)规定纺织品中有害元素检测要以人造酸性汗液中萃取出的量来衡量纺织品中有害元素对人体的危害程度^[6]。然而用酸性汗液从纺织品中萃取这些元素, 萃取率一般不高, 只能萃取其总量的一部分, 并不能完全反应有害元素对人体造成危害的真实水平。另外, 酸性汗液中钠离子含量很高, 极易造成 ICP-OES 非光谱干扰, 使得分析结果偏差较大^[7-10]。微波辅助萃取是近年来常用的样品前处理方法^[11-14], 能显著提高萃取速度和萃取效率、且操作简便。

本研究采用5%的硝酸作为萃取剂, 微波辅助萃取纺织品中的九种有害元素, 然后用 ICP-OES 检测萃取出的九种

元素的总量。通过与酸性汗液萃取法比较, 该法既能对九种有害元素起到有效的浓缩富集作用, 又能排除传统方法中酸性汗液带来的基体干扰, 且操作更为简单快捷, 对于纺织品中有害元素的快速准确检测具有现实意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高压微波消解器(MARS 5, 美国 CEM 公司), 配备 OMNI 微波消解罐; 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(Prodigy XP, 美国 Leemanlabs 公司), 超纯水机(EASY-Pure 2 型, 美国 Barnstead 公司), 水浴恒温振荡器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂)。

九种元素标准溶液分别为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的锑和 1 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铅、砷、镉、钴、铬、铜、汞、镍(中国计量科学研究院); 纯度 $\geq 98.5\%$ 的 L-组氨酸盐酸盐一水合物(中国纺织科学研究院); 氯化钠(优级纯, 北京益利精细化学品有限公司)、磷酸二氢钠二水合物(分析纯, 北京化学试剂公司)、氢氧化钠(分析纯, 国药集团化学试剂公司)、盐酸(分析纯, 北京化工厂), 硝酸(BV III级, 北京化学试剂研究所)。

混合标准储备溶液: 分别移取适量的砷、铅、镉、铬、

收稿日期: 2010-11-03, 修订日期: 2011-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(10505023)和国家质检总局基金项目(2009IK108)资助

作者简介: 陈飞, 1983年生, 南华大学与中国科学院高能物理研究所联合培养硕士研究生 e-mail: chenfei@ihep.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: jdeng_usc@163.com; xudd@ihep.ac.cn

钴、铜、镍、汞、镉的单元标准溶液和适量的硝酸、盐酸于 100 mL 容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,摇匀,配制各元素浓度分别为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准储备溶液。使用时再用超纯水稀释为适当浓度的系列工作溶液。人造酸性汗液的配制按国际纺织品协会标准 100(Öko-Tex Standard 100) 执行,即每 1 L 人造酸性汗液含有: 组氨酸盐酸盐一水合物 0.5 g, 氯化钠 5 g, 磷酸二氢钠二水合物 2.2 g, 再用浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠将溶液 pH 值调节至 5.5, 现配现用。

1.2 实验方法

1.2.1 微波辅助硝酸萃取

随机剪取布料样品若干,剪碎至 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 尺寸以下,混匀,称取 4 g 样品,精确至 0.01 g,置于微波萃取罐中,加入 5% 30 mL 硝酸,使布料完全浸没,装配萃取罐并均匀放入高压微波消解器。设置微波萃取程序: 萃取温度 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 温度提升时间 5 min, 保持时间 5 min, 按 CEM 微波萃取系统的操作规程: 萃取功率视萃取样品的罐数相匹配, 1~2 罐设置 400 W, 3~5 罐设置 800 W, 6 罐以上设置 1 600 W; 运行程序。萃取结束取出后, 静止冷却至室温, 过滤后的滤液供分析用。

1.2.2 人造酸性汗液萃取^[15]

随机剪取棉布若干,剪碎至 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 尺寸以下,混匀,称取 4 g 样品, (精确至 0.01 g), 转移至 150 mL 的具塞三角烧瓶中。加入 80 mL 人造酸性汗液,使其将纤维充分湿浸,放入恒温水浴振荡器中,在温度 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、振荡频率 $60 \text{ 次} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下,振荡 60 min, 静止后让其自然冷却至室温, 过滤后分析。

1.2.3 ICP-OES 工作参数

选定的分析线分别为: As 189.0 nm, Sb 206.8 nm, Pb 220.3, Cd 214.4 nm, Cr 267.7 nm, Co 228.6 nm, Cu 324.7 nm, Ni 221.6 nm, Hg 194.2 nm。仪器具体参数详见^[10]文献,简单说来,观察方式为水平; 射频功率: 1.1 kW; 光室温度 $34.8 \text{ }^\circ\text{C}$; 氩气压力: 86 PSI; 冷却气流量 20 LPM, 雾化气流量 36 PSI; 辅助气流量 0.2 LPM, 泵的提升速率 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 曝光时间 25 s。

2 结果与讨论

2.1 加标纺织品样品的制备

考查微波辅助萃取的效率时,我们选择在纺织品样品中加入一定量的标准物质作为萃取对象。具体做法为每组所称取的 4 g 样品中加入 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准储备溶液 1 mL, 样品混合均匀后放置于通风厨内 24 h 自然风干。加标纺织品样品中含有砷、镉、铅、镉、铬、钴、铜、镍、汞的量均为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.2 萃取条件的优化

2.2.1 萃取剂的选择

由于所萃取的元素大部分易溶于强酸, 本实验考查了在同一条件下 5% 的硝酸、5% 盐酸以及 5% 硝酸和 5% 的盐酸按体积比 1:1 组成的混酸作为萃取剂对上述加标样品中九

种元素萃取率的影响。图 1 对比了在萃取温度 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 萃取时间 5 min, 萃取功率为 400 W 时三种萃取剂的萃取效率。可以看出, 5% 的盐酸虽然对 As, Cd, Sb 具有较高的萃取率, 但是对 Cu, Hg, Pb, Ni, Co, Cr 的萃取率仅为 45%~69%。混酸虽能提高对 Cu, Hg, Pb, Ni, Co, Cr 的萃取率, 但和 5% 硝酸的萃取率相比, 并没有明显的优势。5% 的硝酸对九种元素均具有较高的萃取率(介于 73%~113% 之间)。故本方法直接用 5% 硝酸作为九种元素的萃取剂。

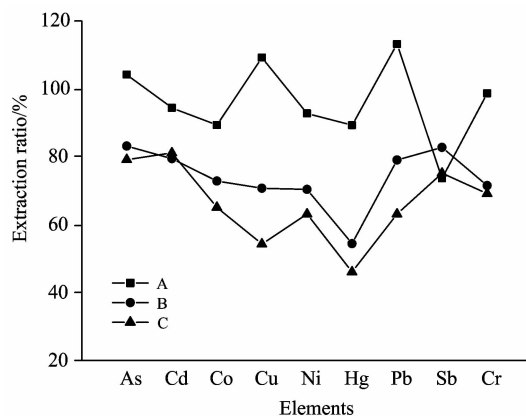


Fig. 1 Effects of different extractant on extraction ratios (Temperature: $120 \text{ }^\circ\text{C}$, time: 5 min, power: 400 W) A: 5% nitric acid; B: Mixture of 5% nitric acid and 5% hydrochloric acid (1:1, ϕ); C: 5% hydrochloric acid

2.2.2 萃取温度

微波辅助萃取温度是萃取过程中的一个重要参数。为考查萃取温度对九种元素萃取率的影响, 本实验设置四组相同样品, 对比在萃取温度分别为 60, 80, 100, $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 用 5% 的硝酸萃取 5 min 后的萃取率。由图 2 可以看出, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 九种元素的萃取率均较低。随着温度的提高, Co, Ni, Hg, Sb, Cr 萃取率有明显提高的趋势。As, Cd, Cu, Pb 萃取率在 100 和 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 时较接近, 且处于较好水平。由于在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 时九种元素萃取率均处于 80.1%~105%, 故本实验选择微波辅助

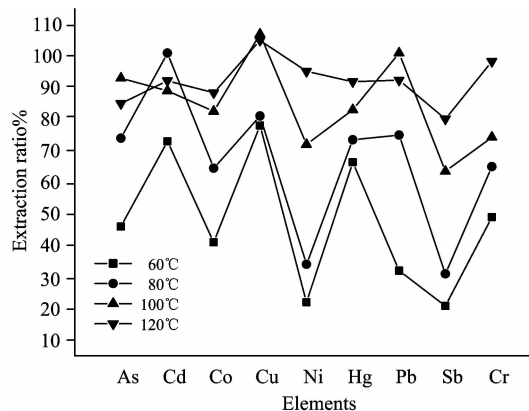


Fig. 2 Effects of different temperature on extraction ratios (Extractant: 5% nitric acid, Time: 5 min, Power: 400 W)

萃取温度为 120 °C。

2.2.3 萃取时间

图 3 对比了萃取时间分别为 5, 10, 15, 20 min 时的萃取率。萃取时间对 As, Cd, Cu, Co, Ni, Pb 的萃取率影响不大, 对 Hg 的萃取效率影响很大, 随萃取时间的增加 Hg 的萃取率急剧降低, 在 5, 10, 15, 20 min 时的萃取率分别为 91.9%, 72.0%, 33.5%, 16.4%。而 Sb 和 Cr 在萃取时间超过 15 min 时有下降趋势。综合考虑, 选取 5 min 作为萃取时间。

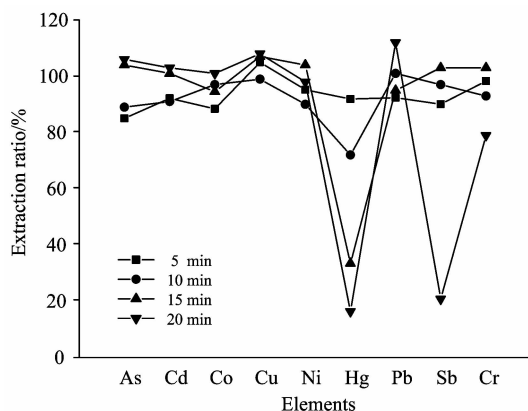


Fig. 3 Effects of different times on recoveries (Extractant: 5% nitric acid, Temperature: 120 °C, Power: 400 W)

2.3 方法评价

2.3.1 回归方程、线性范围与检出限

在已经优化的测定条件下, 用 y 表示所测定的系列标准浓度中各元素的谱线强度, 用 x 表示各元素的浓度, 再以谱线强度 y 对浓度 x ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 进行线性回归。空白溶液经连

续测定 11 次, 其 3 倍标准偏差所对应的各元素的浓度值为检出限。如表 1 所示, 九种元素的线性回归方程相关系数均大于 0.999, 检出限为 2.25~112.5 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 定量限为 7.5~375 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在 0.05~10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 九种元素的谱线强度与其浓度都具有很好的线性关系。

Table 1 Linear range, regression equations, correlation coefficients and detection limits for nine elements

元素	线性范围 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回归方程	相关系数	检出限 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
As	0.023~10.0	$y=258.50x-1.124$	0.9997	6.9
Sb	0.015~10.0	$y=540.26x+854.1$	0.9999	4.5
Pb	0.011~10.0	$y=129.20x-2.421$	0.9998	3.3
Cd	0.001~10.0	$y=1\text{E}+06x-11.604$	0.9999	0.3
Cr	0.002~10.0	$y=1\text{E}+06x-21.048$	0.9999	0.6
Co	0.003~10.0	$y=42.577x-11.760$	0.9999	0.9
Cu	0.008~10.0	$y=5\text{E}+06x+2.256$	0.9999	2.4
Ni	0.004~10.0	$y=40.600x-4.611$	0.9999	1.2
Hg	0.050~10.0	$y=66.453x-1.232$	0.9995	15

2.3.2 萃取率的对比分析

取纯白棉布样品若干, 按 2.1 进行加标处理, 再按 1.2.1 和 1.2.2 分别进行微波辅助稀硝酸萃取和酸性汗液萃取。表 2 对比了微波辅助萃取和酸性汗液萃取效果的差异。在 2.50 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的加标水平下, 微波辅助萃取对九种元素的萃取率为 73.6%~105%, $\text{RSD} < 1.7\%$ ($n=3$); 而酸性汗液对 Sb, Pb, Co, Cu, Ni 的萃取率仅介于 48.9%~71.4%, $\text{RSD} < 3.3\%$ ($n=3$)。可见, 微波辅助稀硝酸萃取有助于提高分析方法的准确度, 其结果更能反映出样品中待测元素的真实含量。

Table 2 Comparison of recoveries between microwave assisted-extraction with dilute nitric acid (MAE-DNA) and artificial acid sweat extraction (AASE)

元素	微波辅助稀硝酸萃取					酸性汗液萃取				
	添加量 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测得值 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标前 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 / %	RSD ($n=3, \%$)	添加量 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测得值 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标前 / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 / %	RSD ($n=3, \%$)
As	2.50	2.51	0.16	94.0	1.7	2.50	3.33	0.51	113	3.0
Sb	2.50	2.20	0.36	73.6	1.2	2.50	1.31	ND*	52.6	3.3
Pb	2.50	2.85	0.28	103	0.8	2.50	1.22	ND	48.9	0.1
Cd	2.50	2.57	0.12	98.0	0.2	2.50	1.93	ND	77.2	0.2
Cr	2.50	2.65	0.20	98.0	0.4	2.50	1.79	ND	71.4	1.1
Co	2.50	2.54	0.12	96.8	0.3	2.50	1.82	ND	72.7	0.3
Cu	2.50	3.08	0.46	105	0.3	2.50	2.59	0.82	70.8	0.7
Ni	2.50	2.58	0.23	94.0	0.2	2.50	1.76	ND	70.2	0.2
Hg	2.50	2.55	0.17	95.2	0.6	2.50	2.36	ND	94.3	2.8

ND*: no detected

2.4 实际样品分析

样品的前处理方法按照 1.2.1 执行, 在优化的检测条件下, 对棉布、毛料、涤纶、腈纶四种典型纺织品中九种有害元素的含量进行了分析, 结果见表 3。可以看出, 四种纺织品中 Hg 的含量低于该法检出限 (ND), 而 As, Sb, Pb, Cr,

Co, Cu, Ni 检测值均低于欧盟所规定的纺织品中可萃取重金属限量, 只有 Cd (0.12~0.13 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 略高于欧盟限值 0.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。考虑到对纺织品中 Cd 的萃取率, 微波辅助稀硝酸萃取法 (98.0%) 远高于酸性汗液萃取法 (77.2%), 若按国标法测定的话, Cd 的含量将会低于 0.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

Table 3 Results of determination to nine elements in textile samples Unit: mg · kg⁻¹

元素	As	Sb	Pb	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Hg
棉布	0.16	0.36	0.28	0.12	0.20	0.12	0.46	0.23	ND
毛料	0.44	0.42	0.66	0.13	0.38	0.27	6.1	0.52	ND
涤纶	0.26	6.4	0.51	0.12	0.35	0.27	2.2	0.29	ND
腈纶	0.28	0.28	0.86	0.13	0.40	0.23	4.5	0.34	ND

3 结 论

建立了微波辅助稀硝酸萃取结合 ICP-OES 检测纺织品样品中砷、锑、铅、镉、铬、钴、铜、镍、汞九种有害元素的

新方法。避免了传统方法中酸性汗液高盐基体带来的非光谱干扰。与传统酸性汗液萃取法比较,微波辅助稀硝酸萃取法速度快、效率高,操作简单,结果准确,更能反映纺织品中有害元素的真实含量。该方法已成功用于对棉布、毛料、涤纶、腈纶四种纺织品中九种有害元素的分析。

References

- [1] Malgorzata I S, Esward R, Ewa L, et al. *Chemical Papers*, 2009, 63(5): 537.
- [2] Iva R, Michaela Z, Ilse S. *Talanta*, 2011, 83: 865.
- [3] Rezić I, Steffan I. *AATC Review*, 2008, 8(3): 44.
- [4] Jolanta B B, Anna S M, Wiesław Z. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182: 477.
- [5] Iva R, Ilse S. *Microchemical Journal*, 2007, 85: 46.
- [6] WANG Zheng, CHEN Tian-yu, ZHANG Pei-hong, et al(汪正, 陈天裕, 张蓓红, 等). *Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室)*, 2004, 23(3): 37.
- [7] Yuh-chang S, Son-hsing W, Chi-cheng L. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18: 1163.
- [8] Li Y H, Vansickle H. *Atomic Spectroscopy*, 2004, 25(1): 21.
- [9] Li Y H, Vansickle H. *Atomic Spectroscopy*, 2004, 25(1): 21.
- [10] CHEN Fei, XU Dian-dou, DENG Jian, et al(陈飞, 徐殿斗, 邓健, 等). *Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室)*, 2011, 30(4): 89.
- [11] Liqid A, Guerrero R F, Cantos E, et al. *Food Chemistry*, 2011, 124(3): 1238.
- [12] SHAO Chao-ying, SHAO Yu-wan, ZHANG Zhuo, et al(邵超英, 邵玉婉, 张琢, 等). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, 2009, 37(4): 522.
- [13] Snezana K, Zvonimir S, Jaroslava S G, et al. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2010, 75(4): 803.
- [14] Jun X, Wei W, Qunhui W, et al. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2010, 85: 1268.
- [15] *Textiles-Determination of Heavy Metals-Part 2: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(纺织品重金属的测定/第二部分: 电感耦合等离子体原子发射光谱法)*. National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准)GB/T 17593. 2-2007.

Determination of Nine Hazardous Elements in Textiles by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer after Microwave-Assisted Dilute Nitric Acid Extraction

CHEN Fei^{1,2}, XU Dian-dou^{2*}, TANG Xiao-ping³, CAO Jing¹, LIU Ya-ting¹, DENG Jian^{1*}

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

2. Key Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Technical Center of Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Beijing 100094, China

Abstract Textiles are easily contaminated by heavy metals in the course of processing. In order to monitor the quality of textiles, a new method was developed for simultaneous determination of arsenic, antimony, lead, cadmium, chromium, cobalt, copper, nickel and mercury in textiles by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) after microwave-assisted dilute nitric acid extraction. After optimizing extraction conditions, we ultimately selected 5% nitric acid as extractant

and 5 min as extraction time with the extraction temperature of 120 °C and instrument power of 400W in the microwave-assisted extraction procedure. Nine hazardous elements were detected sequentially by ICP-OES. The results showed that the detection limits were 0.3~15 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and the recoveries 73.6%~105% with the RSDs ($n=3$) of 0.1%~3%. The proposed method was successfully used to determine nine elements in cotton, wool, terylene and acrylic.

Keywords ICP-OES; Heavy metals; Textiles, Microwave-assisted extraction

(Received Nov. 3, 2010; accepted Mar. 26, 2011)

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》收取审稿费的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者同志们,本刊自 2006 年底采用由“北京玛格泰克科技发展有限公司”开发的投稿系统实现网络采编以来,进一步扩展了审稿专家队伍。本刊参考同类期刊的现行做法,决定自 2010 年 12 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 100 元/篇,在您投稿之前,为免受经济损失,请您必须考虑:

1. 没有创新的一般性稿件,请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件,请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件,请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10%的稿件,请您不要投稿。

作者在投稿后,将会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpfx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态,在收到通知后,请及时缴纳审稿费;如在 10 天之内没有收到您的审稿费,被视为自动放弃,本刊不再受理。汇款时,请写明详细通信地址、邮政编码、收件人姓名等信息,以便准确寄回发票。

汇款方式(在附言里写明审稿费):

邮局汇款:北京市海淀区学院南路 76 号,《光谱学与光谱分析》期刊社(收)

邮政编码:100081 联系电话:010-62181070, 62182998

电子邮箱: chngpaxygpfx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱!

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日