

文章编号: 0254-5357(2010)01-0043-04

密闭溶样-电感耦合等离子体质谱法测定煅烧高岭土中微量重金属元素

邵坤¹, 何启生², 陈开旭², 邵鑫², 程先忠^{1*}

(1. 武汉工业学院化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023;
2. 国土资源部宜昌地质矿产研究所, 湖北 宜昌 443003)

摘要: 建立了密闭溶样-电感耦合等离子体质谱法同时测定煅烧高岭土中铜、铅、锌、铬、镉和锰等6个微量重金属元素的有效方法。实验中对仪器的最佳工作参数进行了优化, 选择适当的同位素, 并用铑作内标元素, 有效地抑制了分析信号的漂移以及分子和多原子离子的质谱干扰; 探讨了混合酸消解体系、消解液用量、密闭溶样的时间对测定结果的影响。以硝酸-氢氟酸作为消化试剂, 在180℃下溶解4 h能完全消解样品。在选定的实验条件下, 对煅烧高岭土样品进行了精密度和回收率试验, 方法相对标准偏差(RSD, $n=9$)为0.96%~2.22%, 加标回收率为98.0%~101.5%。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 煅烧高岭土; 微量重金属元素; 密闭溶样
中图分类号: O657.63; O652.4 **文献标识码:** A

Determination of Trace Heavy Metal Elements in Calcined Kaoline by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Pressurized Acid Digestion

SHAO Kun¹, HE Qi-sheng², CHEN Kai-xu², SHAO Xin², CHENG Xian-zhong^{1*}

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. Yichang Institute of Geology and Mineral Resource, The Ministry of Land and Resources, Yichang 443003, China)

Abstract: A method for the determination of copper, lead, zinc, chromium, cadmium and manganese in calcined kaoline samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with pressurized acid digestion was developed. The ICP-MS instrument operating parameters were optimized. The mass spectral interferences were eliminated by selecting ⁶⁵Cu, ²⁰⁸Pb, ⁶⁶Zn, ⁵²Cr, ¹¹⁴Cd and ⁵⁵Mn as analytical isotopes. And Rh was selected as internal standard to compensate the analytical signal drift. The factors affecting the analytical results such as selection of sample digestion system, dosage of the digestion solvents and digestion time were studied. Under the optimized condition with HNO₃-HF digestion system at 180℃ for 4 h, the recovery for these elements was 98.0%~101.5% with precision of 0.96%~2.22% RSD ($n=9$). The proposed method has been applied to the determination of these trace heavy metal elements in calcined kaoline samples with satisfactory results.

Key words: inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); calcined kaoline; trace heavy metal element; pressure acid digestion

收稿日期: 2009-06-06; 修订日期: 2009-09-15

基金项目: 湖北省科技厅自然科学基金重点项目资助(2008CDA100); 科技部科研院所技术开发研究项目资助(2003EG130149)

作者简介: 邵坤(1983-), 男, 河南信阳人, 硕士研究生, 从事微量元素化学分析工作。E-mail: shaokun101@163.com。

通讯作者: 程先忠(1963-), 男, 湖北武汉人, 教授, 从事分析化学研究工作。E-mail: whcxz502@163.com。

煅烧高岭土具有白度高、粒度细、物化性能稳定和吸水性能低,广泛用于橡胶、塑料、涂料、油漆和造纸等领域^[1]。特别是煅烧高岭土还具有良好的补强性及较高的硬度,是药用丁基橡胶瓶塞的首选填料,用于制备药品封装的材料^[2]。但是煅烧高岭土中存在的微量金属元素,会影响到下游封装药品的质量,甚至还会影响人体的生命安全,特别是煅烧高岭土含有超标的重金属元素如铜、铅、锌会与病体血液中的蛋白质反应生成变性蛋白,出现凝固、沉淀现象,并且产生游离酸,破坏病体的酸碱平衡^[3]。为了保证药品封装的安全,国家医药技术监督局对药用橡胶使用的原料—煅烧高岭土中的重金属及有害金属元素的含量进行了严格限制^[4]。因此,测定煅烧高岭土中的微量金属元素非常有必要,而电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是目前公认的最好的多元素同时分析技术^[5-7]。煅烧高岭土中主要成分是SiO₂和Al₂O₃,传统的溶样方法一般采用湿法消化,需消耗大量的无机酸,极易带入污染物,导致空白值高,且对环境造成污染。而密闭溶样技术是近几年来发展起来的一种简单的样品消解技术^[8],具有快速、分解完全、元素无挥发损失、酸消耗少、环境污染小等优点日益受到青睐^[9-10]。本文采用HNO₃-HF混合酸—高压密闭溶样技术对煅烧高岭土样品进行消化,研究了密闭溶样和ICP-MS测定的条件,建立了密闭溶样-ICP-MS测定煅烧高岭土样品中铜、铅、锌、铬、镉和锰等6个微量重金属元素的方法,取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

X-Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Element 公司)。

密闭溶样罐(10 mL),烘箱,Milli-Q Gradient 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

射频功率、载气流量真空度和测量参数是 ICP-MS 最重要的工作参数,用质量浓度分别为 5 μg/L 的⁸⁹Sc、¹⁰³Rh、¹¹⁵In 的混合标准溶液对仪器条件最佳化选择,使 5 μg/L ¹¹⁵In 的计数大于 1.0 × 10⁵ cps,各元素变异系数最小,再将 5 μg/L ⁸⁹Sc、¹⁰³Rh 最佳化,以选择最佳仪器工作条件。仪器工作参数见表 1。

1.2 标准溶液和主要试剂

标准储备溶液:按常规方法用高纯试剂制备 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 和 Mn 浓度为 1.000 g/L 的标准

储备溶液,分别贮存于聚乙烯塑料瓶中。然后根据不同元素测定的需要,配制成适当浓度的混合标准溶液[含 φ = 1% (体积分数,下同)的 HNO₃]。

内标铍标准溶液(1.000 g/L):由国家标准物质研究中心提供,使用前用 1% 的 HNO₃ 逐级稀释为 5 μg/L。所有的空白溶液、标准溶液和样品溶液都通过仪器在线加入内标溶液。

基体铝标准溶液(2.0 mg/mL):用高纯铝箔,溶于 HNO₃ 配制而成(含 1% 的 HNO₃)。

HNO₃、HF(30%)均为优级纯。

所用器皿均用 20% 的 HNO₃ 浸泡过夜,然后用二次蒸馏水洗净,防尘贮藏备用。

表 1 ICP-MS 分析系统最佳参数

Table 1 Optimized parameters of ICP-MS system

| 等离子体参数 (ICP系统) | 测量参数 | 质谱仪参数 (MS系统) |
|-------------------|---------------|-----------------------------------|
| RF功率:1350 W | 分辨率(峰高):0.8 u | 四极杆区真空度:6.7 × 10 ⁻² Pa |
| 冷却气流量:15.0 L/min | 测量方式:跳峰 | 检测器区真空度:6.7 × 10 ⁻⁴ Pa |
| 辅助气流量:1.00 L/min | 观测点:3峰 | 分析时间:20 s |
| 雾化气流量:1.02 L/min | 重复测定次数:3次 | 采样深度:7.8 mm |
| 样品提升率:1.0 mL/min | | |

1.3 样品制备

称取 50 mg 样品(粒度小于 10 μm)于高压密闭聚四氟乙烯消化罐中,加入少量高纯水,润湿样品;再分别加入 2 mL HNO₃ 和 1 mL HF,用不锈钢外套密封后,置于烘箱中于 180 °C 分解 4 h。取出冷却后置于控温电热板上低温加热至近干,再补加 1 mL HNO₃,加热至近干;然后加入 1 mL 8.0 mol/L HNO₃、2 mL 水,并缓慢加热使盐类充分溶解,取下,冷却后移入 50 mL 聚乙烯瓶中,用超纯水定容至刻度,摇匀,同时做空白试验。按表 1 仪器工作参数条件直接用 ICP-MS 测定各元素含量。

1.4 标准溶液制备

吸取一定量的混合金属离子标准溶液,加入 5 mL 2.0 mg/mL 的 Al 标准溶液(相当于 Al₂O₃ 质量分数为 40%),使其与样品溶液中的基体杂质匹配。标准系列和元素浓度列于表 2。

表 2 基体匹配标准溶液

Table 2 Matrix-matched standard solution

| 元素 | 标准溶液 ρ _B /(ng · mL ⁻¹) | | | |
|-------------|---|----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Cr、Zn | 25 | 50 | 250 | 500 |
| Cu、Pb、Mn、Cd | 5 | 25 | 50 | 100 |

2 结果与讨论

2.1 同位素和内标元素的选择

ICP-MS 测定会受到同质异位素的干扰,许多元素具有多个同位素。本方法按照丰度大、干扰小、灵敏度高的原则来选择同位素。另外某些同位素还会受到 Ar 和 C、H、O、N 等结合形成的多种复合离子的质谱干扰,如⁵³Cr、⁵⁴Mn、⁶³Cu 等元素分别受到⁴⁰Ar¹³C、⁴⁰Ar¹⁴N、⁴⁰Ar²³Na⁺等多原子离子的干扰,实验中通过选择合适的同位素来消除这类干扰的影响,同位素的选择见表 3。

表 3 分析元素同位素选择

Table 3 Selection of measurement isotopes

| 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 |
|----|-----|----|-----|
| Cu | 65 | Cr | 52 |
| Pb | 208 | Cd | 114 |
| Zn | 66 | Mn | 55 |

在 ICP-MS 分析中,内标元素能有效地监控和校正分析信号的短期和长期漂移,并对基体效应具有明显的补偿作用^[11-13]。通过对 Sc、In、Rh 作内标元素的行为特征及其对基体补偿作用的对比实验研究,确定在线加入浓度为 5 μg/L 的 Rh 作为内标,效果较好,对改善测定精度的作用非常明显。

2.2 密闭溶样条件

煅烧高岭土采用敞口容器湿法消解,难以消化完全,被测元素 Pb、Cr 受热不稳定,极易挥发,容易造成结果偏低。密闭溶样法具有快速、节省试剂、空白值低等优点,广泛用于岩石矿物样品的处理。煅烧高岭土主要是由煤系高岭土在 850~950℃ 高温煅烧而成的,结构单元层仍然是由硅氧四面体与“氢氧铝石”八面体连接形成^[14],金属杂质离子如 Cu、Pb、Zn 等与 Al 形成类质同象置换赋存于矿物中,当样品中硅氧四面体被破坏后,Al 和待测元素就能有效溶出。故在对煅烧高岭土的溶样处理方面,本文考虑用 HF 分解。分别选择混合酸 HNO₃-HF、HNO₃-HCl-HF 和 HClO₄-HF 做对比试验。通过观察消解溶液的透明度和残留物的含量,发现 3 种混合酸消解试剂溶样效果均较好;但 HNO₃-HCl-HF、HClO₄-HF 体系中产生大量的氯对质谱测定有干扰,不宜使用。煅烧高岭土是煤系硬质高岭土经过 950℃ 煅烧的产品,已经去除了

有机质,因此以 HNO₃-HF 混合酸体系消解效果最佳,其 HNO₃ 用量为 2 mL, HF 用量 1 mL。

密闭溶解样品时最重要的参数是消解温度和时间。在消解安全限度内,对罐内温度、消解时间进行实验。选择温度 180℃、时间 4 h 的消解条件,可满足 0.0500 g 样品的消解,消化液无色透明、无残渣,消化完全,测定结果令人满意。

2.3 基体干扰校正

经 X 射线荧光光谱半定量检测,煅烧高岭土填料的主要成分是 SiO₂ 和 Al₂O₃, 含量分别为 50%~56% 和 39%~45%。由于样品采用 HNO₃-HF 处理, Si 以 SiF₄ 挥发除去,可以忽略不计,所以待测元素不受 Si 的影响,待测溶液中基体成分主要是 Al(大约 0.2~0.24 mg/mL)。在 ICP-MS 分析中当测定溶液中可溶性固体总量(TDS) > 0.5 mg/mL 时,基体成分往往对分析离子信号产生抑制作用和信号漂移,导致测定结果出现误差^[15]。当测定溶液选择适当的稀释因子和内标元素,可以有效克服基体效应和降低信号漂移。本方法选择稀释因子为 1000,并用 Sc、In、Rh 作内标元素,另外保持试样溶液和标准溶液具有大致相同的基体,实现无基体干扰的测定。在配制标准工作溶液时,于 50 mL 容量瓶中加入 2.0 mg/mL 的 Al 标准溶液 5 mL(相当于煅烧高岭土中 Al₂O₃ 的质量分数为 40%),与样品溶液的基体溶液相匹配。

2.4 标准曲线和方法的线性范围

根据样品的半定量扫描,用 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 和 Mn 的标准溶液和 1% 的 HNO₃ 配制一系列浓度不同的混合标准溶液,并分别加入内标溶液和 5 mL 2.0 mg/mL 的 Al 标准溶液,用二次蒸馏水稀释至刻度。在上述选定的最优条件下,用 ICP-MS 进行测定,标准溶液进入 ICP-MS 后,仪器自动给出各元素的标准曲线及线性关系,Cu、Pb、Cd 和 Mn 元素在 0~100 ng/mL, Zn、Cr 元素在 0~500 ng/mL 浓度范围内呈线性关系,相关系数均在 0.999 以上。

2.5 检出限、回收率和精密度

称取煅烧高岭土样品 0.0500 g(平行 9 份),用 1.3 节和 2.2 节方法分别处理样品,测定微量元素,计算精密度(RSD);由于没有煅烧高岭土标准参考物质,故本法采用标准加入法测定各元素的回收率,考察方法准确度。按样品处理方法做试剂空白,在选定的工作条件下测量空白值 11 次,以 3 倍标准偏差计算检出限。由表 4 可见,Cu、Pb、Zn、Cr、Cd 和

Mn 这6种元素测定的检出限在0.008~0.120 ng/mL,回收率在98.0%~101.5%,相对标准偏差在0.96%~2.22%,表明建立的分析方法能满足煅烧高岭土中各元素的测定要求。

表4 方法检出限、回收率和精密度

Table 4 The detection limits, recovery and precision of the method

| 元素 | $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | | | 回收率 R/% | RSD/% (n=9) | 检出限 $L_D/$ (ng·mL ⁻¹) |
|----|---------------------------------------|------|-------|------------|----------------|--------------------------------------|
| | 测定值 | 加标量 | 测定总量 | | | |
| Cu | 5.18 | 2.00 | 7.21 | 101.5 | 1.43 | 0.011 |
| Pb | 13.26 | 1.00 | 14.25 | 99.0 | 1.36 | 0.016 |
| Zn | 28.4 | 50.0 | 78.5 | 100.2 | 0.61 | 0.120 |
| Cr | 3.94 | 2.0 | 5.96 | 101.0 | 0.96 | 0.027 |
| Cd | 0.37 | 0.50 | 0.86 | 98.0 | 2.22 | 0.008 |
| Mn | 4.18 | 4.00 | 8.17 | 99.8 | 0.34 | 0.018 |

3 样品测定

采用高压密闭溶样对煅烧高岭土样品进行分解,然后按仪器工作参数对试样溶液和空白溶液进行测定,分析结果见表5,煅烧高岭土样品中的重金属及有害金属元素含量均不是很高,含量甚微,符合药用橡胶行业原材料、辅料技术标准的要求。

表5 煅烧高岭土样品分析

Table 5 Analytical results of elements in calcinated kaoline samples

| 样品产地 | $w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | | | | | |
|------|---------------------------------------|------|------|-----|-------|----|
| | Cu | Pb | Zn | Mn | Cd | Cr |
| 湖北宜昌 | 8.9 | 17.6 | 23.3 | 4.2 | 0.013 | 29 |
| 内蒙古 | 43 | 71 | 42 | 31 | 0.021 | 36 |
| 山西大同 | 57 | 63 | 19 | 20 | 0.16 | 41 |
| 安徽淮北 | 81 | 57 | 39 | 18 | 0.23 | 26 |
| 河南某地 | 11 | 34 | 44 | 6.2 | 0.017 | 56 |

4 结语

建立了一种快速测定煅烧高岭土样品中重金属元素含量的分析方法。采用HNO₃-HF混合酸溶解样品,最后以1%的HNO₃为溶解介质;在标准溶液中加入一定含量的Al标准溶液与基体进行匹配,ICP-MS法测定其中的铜、铅、锌、铬、镉和锰。方法试剂用量小,克服了敞开湿法消解样品用酸量大、环境污染重、易挥发元素易损失、空白值高的缺点。建立的方法具有操作简单、灵敏度高、线性范围宽、重现性好等优点。

5 参考文献

- [1] 袁树来. 中国煤系高岭岩(土)及加工利用[M]. 北京:中国建材出版社,2001.
- [2] 程先忠,沈上越,徐世伦,彭轩明,冉松林,赵欣. 煅烧高岭土在CIIR药用瓶塞中的应用[J]. 橡胶工业, 2004,51(6):315-319.
- [3] 王夔,慈云祥. 生命科学中的微量元素分析与数据手册[M]. 北京:中国计量出版社,1991:173-201.
- [4] GB/T 19381—2003,丁基橡胶通用试验方法[S].
- [5] 胡净宇,王海舟. ICP-MS在冶金分析中的应用进展[J]. 冶金分析,2001,21(6):27-32.
- [6] Zbinden P, Andrey D. Determination of trace element contaminants in food matrices using a robust, routine analytical method for ICP-MS [J]. *Atomic Spectroscopy*, 1998,19(6):214-219.
- [7] 阙松娇,曾惠芳. 有机螯合沉淀剂富集-感耦等离子体质谱法测定地球化学样品中痕量元素[J]. 岩矿测试,1995,14(1):26-30.
- [8] 何红蓼,李冰,韩丽荣,孙德忠,王淑贤,李松. 封闭压力酸溶-ICP-MS法测定地质样品中47个元素的评价[J]. 分析试验室,2002,21(5):8-12.
- [9] Diegor W, Longerich H, Abrajano T, Horn I. Applicability of a high pressure digestion technique to the analysis of sediment and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001,431(2):195-207.
- [10] Borszéli J, Halmos P, Gegus E, Kárpáti P. Application of pressurized sample preparation methods for the analysis of steels and copper alloys[J]. *Talanta*, 1994, 41(7):1089-1093.
- [11] 宋小平,冯天培. 电感耦合等离子体发射光谱法测定高纯金属锡中痕量杂质元素[J]. 岩矿测试, 2006,25(3):282-284.
- [12] Schonberg G. Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS [J]. *Geostandards Newsletter*, 1993,17:81-97.
- [13] 胡圣虹,陈爱芳,林守麟,袁洪林,高山. 地质样品中40个微量痕量超痕量元素的ICP-MS分析研究[J]. 地球科学:中国地质大学学报,2000,25(2):186-190.
- [14] 潘兆棹. 结晶学与矿物学(下册)[M]. 北京:地质出版社,1994:164-173.
- [15] 张勤,刘亚轩,吴健玲. 电感耦合等离子体质谱法直接同时测定地球化学样品中镉、铊元素[J]. 岩矿测试,2003,22(1):21-27.