

微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定一次性纸杯中 7 种重金属元素的残留量

王志洪, 石朝晖, 蔡江帆, 吴庆洁

(桂林市疾病预防控制中心, 广西桂林 541001)

摘要: 建立了同时测定一次性纸杯中 Pb、Cr、Ni、As、Sb、Cd 和 Ba 7 种重金属元素的微波消解仪-电感耦合等离子体质谱仪法。样品以硝酸和双氧水为消解液, 通过微波消解仪消解样品, 采用动能歧视消除模式 (kinetic energy discrimination, KED) 和在线引入内标溶液进行检测。检测信号 (CPS) 与 7 种重金属元素含量之间呈现良好的线性关系, 相关系数 R^2 均 >0.9997 , 样品回收率在 85.0%~112.2% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 小于 6.46%。利用该方法分析了国家标准物质 GBW10045 中的 7 种重金属元素, 所得结果与标准值基本一致。该方法具有灵敏快速和定量准确的特点, 适用于一次性纸杯中 7 种痕量重金属元素的检测分析。

关键词: 一次性纸杯; 重金属元素; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; 在线内标

文章编号: 1673-9078(2017)8-276-281

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.8.040

Determination of Seven Heavy Metal Element Residues in Disposable Cups by Microwave Digestion-inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WANG Zhi-hong, SHI Zhao-hui, CAI Jiang-fan, WU Qing-jie

(Guilin Center for Disease Control and Prevention, Guilin 541001, China)

Abstract: A method for the determination of seven heavy metal element residues (lead, chromium, nickel, arsenic, antimony, cadmium, and barium) in disposable paper cups was established using microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Samples were digested by microwave digestion with nitric acid and hydrogen peroxide as the digestion solutions, and then analyzed with the kinetic energy discrimination model (KED) and an online internal standard solution. The detection signal (counts per second, CPS) showed a good linear relationship with the content of seven heavy metal elements; the correlation coefficient R^2 was >0.9997 , the recovery was in the range of 85.0%~112.2%, and the relative standard deviation (RSD) was less than 6.46%. This method was used to analyze the seven heavy metal elements in the national standard material GBW10045, and the results were consistent with the standard values. The method developed in this study is sensitive, rapid, and accurate, and it is suitable for the analysis and detection of seven trace heavy metal elements in disposable paper cups.

Key words: disposable paper cups; heavy metal elements; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; online internal standard solution

一次性纸杯方便携带、价格低廉, 在生活中使用广泛, 是公共场所和许多家庭常见的饮水工具。与塑料制品相比, 纸制品生产工艺相对简单, 能回收利用, 对环境的污染小^[1]。随着人们对食品安全和环境保护意识的提高, 一次性纸杯已经出现替代一次性塑料杯的趋势^[2]。目前, 使用最普遍的是纸塑杯, 即外面一层纸, 里面一层聚乙烯塑料膜 (淋膜纸)。通常, 采用

收稿日期: 2016-12-26

基金项目: 广西食品安全风险检测项目

作者简介: 王志洪 (1988-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事理化检验工作

食品级的聚乙烯塑料膜制造的一次性纸杯在使用过程中是安全的, 但是用再生聚乙烯、添加助剂、使用劣质纸张或废纸等生产出来的纸杯会含有许多对人体有害的物质, 比如双三嗪氨基二苯乙烯类荧光增白剂、饱和烃矿物油、致病菌、双酚 A、大肠杆菌及重金属元素等。铅、铬、钡、镍、砷、锑和镉等是生物毒性显著的重金属元素, 对人体的危害非常大, 它们不能被生物降解而在人体内和蛋白质及酶发生相互作用, 使其丧失活性, 也可以累积在人体的某些器官中, 造成慢性中毒^[3]。铅是重金属污染中毒性较大的一种,

主要对神经、造血系统和肾脏产生危害, 损害骨骼造血系统引起贫血、脑缺氧和脑水肿, 直接伤害人的脑细胞, 并可导致儿童智力发育障碍和行为异常^[4], 对老年人造成痴呆、脑死亡; 铬会造成四肢麻木、精神异常, 对皮肤、粘膜、消化道有刺激和腐蚀性, 致使皮肤充血、糜烂、溃疡, 甚至患皮肤癌, 是强烈的致癌和致突变因子^[5]; 钡是一种银白色毒性金属, 吸入或吸收钡会损伤心脏、血管和神经^[6], 误服能够引起急性中毒, 会产生呕吐、绞痛、腹泻、心跳不规则、血压升高和肌肉麻痹等症状, 主要表现为胃肠道刺激症状和低钾症候群; 镍是人体必需微量元素但也是致敏反应和致癌作用的有毒化学元素^[7], 在长期皮肤接触会引起过敏性皮炎、慢性呼吸道疾病、免疫功能异常以及癌症的发生; 砷会引起皮肤病变、神经、消化和心血管系统障碍, 有累积毒性作用, 破坏人体细胞的代谢系统^[8]; 铊会抑制酶的活性, 主要破坏心脏和肝脏功能, 还能引起阿斯综合征, 同时对皮肤有放射性损伤^[9]; 镉不是人体所必需元素, 会引起急、慢性中毒, 极易通过食物链进入到人体, 破坏骨骼、致使骨痛、骨质疏松, 蓄积在肝脏、肾脏及生殖器官等部位可诱发机体病变^[10]。基于以上原因, 对我们日常生活中一次性纸杯中的重金属残留量进行监测有着重要意义。目前, 重金属的测定方法主要有原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)、比色法、原子荧光法(Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)等^[11]。比色法虽然经典, 但是检出限已经远远不能满足现代检测手段的要求。AAS 和 AFS 不能够同时进行多元素分析, 实验过程中有时还得加入基体改进剂或者还原剂等, 与色谱联用进行形态分析也比较复杂, 不适合重金属的多元素分析。ICP-AES 法虽然能同时对多元素进行检测, 但是部分元素的检出限不能满足要求。ICP-MS 技术是 20 世纪 80 年代发展起来的新的分析测试技术, 该技术能提供极低的检出限、极宽的动态线性范围, 谱线简单、干扰少、分析精密度高, 可对多个元素同时快速分析, 能适应于复杂体系的痕量或超痕量元素的分析, 已被广泛应用于重金属检测的研究。通过查阅相关文献, 将 ICP-MS 法应用于一次性纸杯中 7 种重金属残留量的检测尚未见报道。本文运用微波消解处理一次性纸杯样品, 通过在线引入内标, 利用 ICP-MS 的动能歧视消除模式(kinetic energy discrimination, KED)检测一次性纸杯中的铅、铬、钡、镍、砷、铊

和镉 7 种重金属, 为一次性纸杯的安全使用提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱仪(iCAPQc, 美国赛默飞世尔科技有限公司); 纯水制造仪(Milli-Q, Millipore); 电热消解仪(EHD-24, 北京东航科仪仪器有限公司); 微波消解仪(MARS6, CEM MATTHEWS.NC); 电子天平(METTLER TOLEDO ML503, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); 硝酸(HNO₃): 优级纯(Merck 公司); 双氧水(H₂O₂): MOS 级; 1000 μg/mL 单元素标准溶液(Pb、Cr、Cd、Ni 和 As, 中国计量科学研究院)和 1000 μg/mL 单元素标准溶液(Ba、Sb, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 100 μg/mL 内标溶液(Sc、Ge、Rh、In、Lu 和 Bi, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 调谐溶液 TUNE B: 1.0 ng/mL Ba、Bi、Ce、Co、In、Li 和 U 混合标准溶液(2% 硝酸和 0.5% 盐酸介质, 赛默飞世尔科技有限公司); 国家标准物质(GBW10045) 湖南大米(国家标准物质研究中心); 超纯水, 由 Milli-Q 纯水制造仪制取。

1.2 样品来源

样品主要采集桂林市城区中型规模超市陈列的一次性纸杯。

1.3 样品前处理

准确称取 0.2 g (精确到 0.001 g) 一次性纸杯试样(预先粉碎)于微波消解罐(30% HNO₃ 浸泡 12 h)中, 加入 7 mL HNO₃ 和 2 mL H₂O₂, 于电热消解仪中 60 °C 预消解 120 min, 放冷, 旋紧罐盖, 按照表 1 中参数进行设定消解。冷却后取出, 在通风橱内缓慢打开罐盖排气, 于电热消解仪上 120 °C 赶酸直至消解液剩余 0.5 mL 左右。消解罐取出放冷, 转移至 10 mL 比色管(泡酸处理), 用少量超纯水分 3 次洗涤微波消解罐, 合并洗液于比色管中并定容至刻度, 混匀备用, 同时作试剂空白。

表 1 微波消解仪工作条件

Table 1 Operating parameters of the microwave digestion instrument

步骤	控制温度/°C	升温时间/min	恒温时间/min
1	120	5	6
2	160	5	15
3	200	5	20

1.4 iCAPQc 工作条件

根据 iCAPQc 标准操作步骤对仪器工作条件进行调试以使氧化物($^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}/^{140}\text{Ce}<1\%$)和双电荷化合物达到实验要求。本次实验利用 iCAPQc 的动能歧视消除模式(kinetic energy discrimination, KED)测定一次性纸杯中 7 种重金属元素,以消除多原子离子干扰。仪器调谐如下:iCAPQc 进入“operate”状态,稳定 10~20 min,在标准模式(STD)下,使用调谐溶液 TUNE B 调谐仪器参数直至调谐灵敏度数据满足以下要求: $^7\text{Li}>50000$ cps/ppb, $^{59}\text{Co}>100000$ cps/ppb, $^{115}\text{In}>220000$ cps/ppb, $^{238}\text{U}>300000$ cps/ppb。切换至 KED 模式,稳定 15~20 min(此处开启 He)。TUNE B 调谐仪器参数直至调谐灵敏度数据: $^{59}\text{Co}>30000$ cps/ppb, $^{59}\text{Co}/^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}>18$ 。iCAPQc 电感耦合等离子体质谱仪优化工作参数如表 2 所示。

表 2 iCAPQc 工作条件

工作参数	设定值
功率(Power)/W	1550
辅助气(Ar)流量/(L/min)	0.800
冷却气(Ar)流量/(L/min)	14.00
雾化气(Ar)流量/(L/min)	1.046
进样时间/s	60
蠕动泵转速/(r/min)	40.0
雾化室温度/°C	2.70
采样深度/mm	5.00
重复次数/次	3
清洗时间/s	15

1.5 标准曲线的绘制

由标准使用液稀释配得含 Pb、Cr、Ni、As 和 Sb 梯度为 0、1.00、5.00、10.00、50.00、100.00 ng/mL,含 Cd 梯度为 0、0.10、0.50、1.00、5.00、10.00 ng/mL 和含 Ba 梯度为 0、10.00、50.00、100.00、200.00、500.00 ng/mL 的混合标准系列,介质为 5%硝酸;内标溶液(Sc、Ge、Rh、In、Lu 和 Bi): 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液,逐级稀释成 20 ng/mL,介质为 5%硝酸。在调谐仪器参数达到测定要求后,编辑测定方法及选择各待测元素同位素和内标元素,在线引入内标,将试剂空白、标准系列依次测定,仪器自动绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件和消解酸的选择

温度对微波消解起着决定性作用,温度过低或过高会引起样品消解不完全、消解罐内压力过大而导致易挥发元素损失等现象,采用梯度升温的方式能够获得满意的消解效果。样品内加入弱氧化剂双氧水,能够减少酸的添加量,有助于样品的氧化,使样品消解彻底。样品在电热消解仪中 60 °C 预消解 120 min,防止因反应剧烈而引起罐压过大的问题,也有利于样品的消解。HCl 中 Cl 可以和 O、Ar 等形成多原子离子干扰;浓热的 HClO₄ 具有高危险性,与有机物反应易爆炸,引入的 Cl 很难蒸发出去造成多原子离子干扰;H₂SO₄ 与 Ca、Ba、Pb 等形成不溶或微溶于水的盐,不利于样品测定,引入的 S 元素易形成多原子离子干扰,且 H₂SO₄ 腐蚀采样锥和截取锥;HF 会腐蚀雾化室、矩管;H₃PO₄ 的粘性影响样品传输速度,从而影响离子化效应,P 也会引入多原子离子化效应干扰。HNO₃ 是一种溶解能力极强的强氧化性酸,硝酸盐的溶解度高,在 ICP-MS 分析中是样品分解前处理最常用试剂,可与其他酸混合使用。在 ICP 所夹气体成分中已含 HNO₃ 的组成元素,加入 HNO₃ 介质,由 H、N 和 O 形成的一些多原子离子并不显著增加,形成的干扰影响较少。经过混合酸消解样品实验对比,7 mL HNO₃ 与 2 mL H₂O₂ 混合使用,样品消解完全,能够获得澄清的样品,空白值比较低且有利于 ICP-MS 对样品中重金属元素的测定。

2.2 分析同位素及内标的选择

质谱分析中质谱干扰非常复杂,选择丰度高的同位素能够保证获得更好的灵敏度,但 ICP-MS 测定重金属元素存在双原子离子、双电荷、同量异位素等干扰和浓度差异现象,因此在选择同位素时尽量避开多种质谱干扰,选择干扰小的同位素,提高分析结果的准确性。本文遵循丰度高、干扰小和灵敏度高的三大原则,所选目标待测元素的同位素及其丰度如下: $^{52}\text{Cr}(83.79\%)$ 、 $^{60}\text{Ni}(26.10\%)$ 、 $^{75}\text{As}(100\%)$ 、 $^{111}\text{Cd}(12.80\%)$ 、 $^{121}\text{Sb}(57.30\%)$ 、 $^{137}\text{Ba}(11.23\%)$ 和 $^{208}\text{Pb}(52.40\%)$ 。实验室环境的变化或样品基体的变化会造成待测元素的响应信号发生漂移,产生基体效应,内标元素的加入可以校正多样品测定过程中信号的稳定,内标元素应选择样品中不包含的元素且与待测元素有相近的电离能、分子量、化学性质和熔沸点以补偿电离过程、扩散过程、原子化过程和蒸发过程的影响,对于多元素的测定单一内标不能去均衡所有待测目标元素的质谱行为,应当至少使用 3 个内标元素,分别检测低质量、中质量、高质量区段的同位素信号漂移。本文选择低、中、高三个质量段的 ^{45}Sc 、 ^{72}Ge 、

¹⁰³Rh、¹¹⁵In、¹⁷⁵Lu 和 ²⁰⁹Pb 为混合内标，对 7 种重金属元素质谱行为监测，为分析结果的准确性和精密度的提高提供保障。内标和同位素测定选择如表 3 所示。

表 3 同位素和内标的选择

Table 3 Selection of isotopes and internal standards

分析元素	内标元素	分析元素	内标元素
⁵² Cr(83.79%)	⁴⁵ Sc	¹²¹ Sb(57.30%)	¹¹⁵ In
⁶⁰ Ni(26.10%)	⁴⁵ Sc	¹³⁷ Ba(11.23%)	¹⁷⁵ Lu
⁷⁵ As(100%)	⁷² Ge	²⁰⁸ Pb(52.40%)	²⁰⁹ Pb
¹¹¹ Cd(12.80%)	¹⁰³ Rh		

2.3 质谱干扰及校正

质谱干扰严重影响目标待测元素分析结果的准确度和精密度，引起元素质量数发生变化的因素即可归

类于质谱干扰。如同量异位素干扰、双电荷离子干扰、氧化物干扰和氢氧化物干扰等。同位素选择和仪器优化工作参数能降低以上几种干扰，但是质谱中不容忽视的多原子离子干扰，必须利用碰撞/反应池质谱干扰消除技术。iCAPQc 的动能歧视消除模式 (kinetic energy discrimination, KED) 就是池内通入高纯 He，He 与横截面积大的多原子干扰离子发生碰撞反应的次数会比目标同位素的单原子离子更多，阻止多原子离子进入质量分析器，从而达到消除干扰的目的。本实验中样品基体复杂，在标准模式 (STD) 下，质谱干扰非常复杂，除 ¹²¹Sb、¹³⁷Ba、²⁰⁸Pb 和 ¹¹¹Cd 存在轻微的干扰外，⁵²Cr、⁶⁰Ni 和 ⁷⁵As 均存在不容忽视的质谱干扰 (如表 4 所示)，采用 KED 模式可以大大降低多原子离子所产生的质谱干扰。

表 4 质谱干扰多原子离子

Table 4 Interfering polyatomic ions in mass spectrometry

分析元素	可能的干扰多原子离子	分析元素	可能的干扰多原子离子
⁵² Cr	³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ³⁵ Cl ¹⁷ O ⁺ 、 ⁴⁰ Ar ¹² C ⁺ 、 ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺	¹²¹ Sb	¹⁰⁶ Cd ¹⁴ N ¹ H、 ⁴⁰ Ar ⁸¹ Br ⁺
⁶⁰ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ O ⁺ 、 ⁵⁹ Co ¹ H ⁺ 、 ²³ Na ³⁷ Cl、 ²³ Na ³⁶ Ar ¹ H ⁺	¹³⁷ Ba	¹²¹ Sb ¹⁶ O、 ¹⁰⁵ Pd ¹⁶ O ¹⁶ O
⁷⁵ As	⁴⁰ Ca ³⁵ Cl ⁺ 、 ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ 、 ³⁹ K ³⁶ Ar ⁺ 、 ¹⁵⁰ Nd ²⁺ 、 ¹⁵⁰ Eu ²⁺ 、 ¹⁵⁰ Sm ²⁺ 、 ⁵⁹ Co ¹⁶ O ⁺	²⁰⁸ Pb	¹⁹² Os ¹⁶ O
¹¹¹ Cd	⁹⁵ Mo ¹⁶ O ⁺ 、 ³⁶ Ar ⁷⁵ As ⁺ 、 ⁷⁹ Br ³² S、 ⁷¹ Ga ⁴⁰ Ar		

2.4 线性和检出限

分别配置 0~100.00 ng/mL 的 Pb、Cr、Ni、As 和 Sb，0~10.00 ng/mL 的 Cd，0~500.00 ng/mL 的 Ba 的混合标准溶液系列，优化仪器工作条件，各待测元素与内标计数值的比值以及各待测元素的浓度进行线性回归。在相同条件下，样品空白溶液重复测定 11 次，计

算各元素的标准偏差 SD，根据公式得方法检出限 (LOD)=3SD，取样品空白重复 11 次的标准偏差的 10 倍 (10SD) 作为各元素的测定下限。各元素的线性范围、线性相关系数 R²、方法检出限和测定下限如表 5 所示。从表 5 可以看出，在相应的浓度范围内，Pb、Cr、Ni、As、Sb、Cd 和 Ba 均表现出良好的线性关系。

表 5 待测元素线性范围、线性相关系数、方法检出限和测定下限

Table 5 Linearity range, linear correlation, method detection limits, and quantitation limits of the analytical elements

元素	线性范围/(ng/mL)	相关系数(R ²)	方法检出限/(ng/mL)	测定下限/(ng/mL)
⁵² Cr	0~100.00	0.9997	0.040	0.133
⁶⁰ Ni	0~100.00	1.0000	0.029	0.097
⁷⁵ As	0~100.00	0.9999	0.020	0.067
¹¹¹ Cd	0~10.00	0.9998	0.004	0.013
¹²¹ Sb	0~100.00	0.9999	0.024	0.080
¹³⁷ Ba	0~500.00	0.9998	0.010	0.333
²⁰⁸ Pb	0~100.00	0.9990	0.018	0.060

2.5 质控样验证

在测定一次性纸杯样品的同时，以湖南大米 GBW10045 作为质控样，验证此检测方法的准确性。对 GBW10045 大米中 Pb、Cr、Ni、As、Sb、Cd 和

Ba7 中重金属元素重复测定 11 次，取分析结果的平均值，质控样实测值和标准值见表 6。

GBW10045 大米中 7 种重金属元素的测定值与标准物质的参考值范围基本相一致，表明该检测方法的结果准确可靠。

表6 标准物质 GBW10045 分析结果 (mg/kg)

Table 6 Analytical results of standard material GBW10045

GBW10045					
元素	标准值	测定值	元素	标准值	测定值
Cr	0.13±0.005	0.13	Sb	0.011±0.002	0.011
Ni	0.29±0.057	0.34	Ba	0.48±0.055	0.53
As	0.13±0.034	0.10	Pb	0.072±0.013	0.086
Cd	0.21±0.015	0.20			

2.6 加标回收率和精密度实验

为了进一步验证本方法的准确度,同时考察该检测方法的精密度,控制加标量在样品本底值的 0.5~2 倍之间,向样品中添加一定量的 Pb、Cr、Ni、As、Sb、Cd 和 Ba 的标准溶液,采用微波消解处理、赶酸、定

容 10 mL,在相同实验条件下对样品连续分析 7 次,计算精密度和加标回收率,结果见表 7。从表 7 可以看出,Pb、Cr、Ni、As、Sb、Cd 和 Ba 等 7 种元素的加标回收率在 85.0%~112.2%之间,相对标准偏差(RSD)小于 6.46%,表明该方法具有良好的精密度和准确度。

表7 加标回收率和精密度

Table 7 Recoveries of spiked standards and precision

元素	Pb	Cr	Ni	As	Sb	Cd	Ba
添加量/ng	10.00	20.00	5.00	10.00	5.00	0.50	100.00
本底值/ng	10.50	22.59	3.55	ND	ND	0.25	68.12
测定值/ng	21.72	40.56	8.96	9.62	4.25	0.72	168.54
回收率/%	112.2	90.0	108.2	96.2	85.0	94.0	100.4
RSD/%(n=7)	3.98	2.68	4.65	1.97	6.46	2.54	4.36

表8 KED 模式和 STD 模式比较

Table 8 Comparison of KED mode and STD mode

元素	标准值	KED 模式测定值	STD 模式测定值
Cr	0.13±0.005	0.13	0.20
Ni	0.29±0.057	0.34	0.32
As	0.13±0.034	0.10	0.16
Cd	0.21±0.015	0.20	0.21
Sb	0.011±0.002	0.011	0.010
Ba	0.48±0.055	0.53	0.54
Pb	0.072±0.013	0.086	0.085

2.7 KED 模式和 STD 模式比较

为了进一步说明 KED 模式可以大大降低多原子离子的干扰,分别采用 KED 模式和 STD 对质控样湖南大米 GBW10045 连续测定 11 次,取平均值,KED 模式和 STD 模式下 Pb、Cr、Ni、As、Sb、Cd 和 Ba 等 7 种重金属元素含量如表 8 所示。

从表 8 中可以看出,iCAPQc 在 KED 模式下,GBW10045 大米中 Pb、Cr、Ni、As、Sb、Cd 和 Ba 7 种重金属元素的测定值与标准物质的参考值范围基本一致,而在 STD 模式下,Cr 的测定值已经超出标准值范围。从表 4 中可以得知, ^{52}Cr 受到 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ 、 $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 和 $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 等多原子离子的干扰,

STD 模式已经不能够满足样品中痕量 Cr 的测定要求。仪器条件优化和选择干扰较少且满足灵敏度的同位素,基本消除了同量异位素、双电荷离子、氧化物和氢氧化物等因素的干扰,在两种模式下测定基质不太复杂的大米样品,绝大多数元素测定值相差不大,但是针对基质十分复杂的纸样和低含量 Cr 的测定时,需采用碰撞技术来消除多原子离子的干扰,本实验也说明 iCAPQc 在 KED 模式下能够更好地消除质谱干扰。

2.8 样品分析

应用上述方法分别对桂林市城区中型规模超市陈列的几大品牌的一次性纸杯进行分析,结果如表 9 所示。

由表 9 可知, 其中有两个品牌的纸杯中含有 Pb, 所有品牌的纸杯均含有 Cd、Ni、Cr 和 Ba。为了能更好地了解纸杯的质量, 本实验用适量室温超纯水和煮沸的超纯水分别倒入品牌一次性纸杯中, 浸泡 1 h, 转移至消解罐内蒸发水分至约 0.5 mL, 定容至 10 mL, 上机测定后发现 Cd、Ni、Cr、Sb 和 As 均未检出, 而

其中 Ba 的含量基本与超纯水一致。由此可见, 虽然纸杯中检测出了有 Cd、Ni、Cr 和 Ba 等元素的残留, 但如果保证纸的质量, 采用食品级的聚乙烯塑料膜制备淋膜纸, 能够保证广大消费者使用一次性纸杯健康饮水。

表 9 样品分析结果

Table 9 Results of sample analysis (ng/mL)

元素	纸杯 1	纸杯 2	纸杯 3	纸杯 4	纸杯 5	纸杯 6	纸杯 7	纸杯 8	纸杯 9	纸杯 10
Cr	10.26	21.72	30.80	17.94	15.80	25.78	23.06	19.87	23.54	18.95
Ni	4.35	10.76	8.85	3.93	6.54	2.30	3.25	9.97	6.62	10.55
As	1.03	ND	0.47	ND	ND	0.19	ND	ND	ND	ND
Cd	0.097	0.106	0.134	0.220	0.057	0.075	0.228	0.365	0.203	0.089
Sb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ba	98.37	74.35	123.50	129.88	448.31	107.35	67.68	188.65	156.68	105.34
Pb	ND	ND	1.56	ND	ND	ND	10.48	ND	ND	ND

注: ND 表示未检测出。

此外, 纸质样品基体复杂, 实验一般要求在线内标回收率在 80%~110%之间, 如果低于 80%, 一般考虑样品盐分过高或者酸度过高, 为保证数据准确可靠, 应当适当稀释样品后重测。如果回收率非常高, 考虑样品本身含有较多的内标元素, 重新选择合适内标后进行测定。本实验中应尽量少使用玻璃器皿, 使用的玻璃器皿必须经过泡酸处理, 最好购买进口优级纯及以上试剂, 从而减少试剂和器皿对结果的影响, 减少污染。

3 结论

本文应用微波消解和 ICP-MS 的 KED 技术对一次性纸杯中 Pb、Cr、Ni、As、Sb、Cd 和 Ba 7 种重金属元素进行了检测。实验证明加入 7 mL HNO₃ 和 2 mL H₂O₂ 混酸, 样品微波消解即可获得满意效果, 利用 KED 模式校正了多原子离子的质谱干扰, 选择多元素内标溶液有效克服了基体效应, 对国家标准物质 GBW10045 大米成分的分析验证了方法的准确性, 通过样品加标回收论证了方法的精密度和回收率。结果表明, 该法方便快捷、线性好、检出限低、准确度高, 适用于一次性纸杯中痕量重金属元素的快速测定。

参考文献

- [1] 陈金娥, 菅晓霞, 张海容. 电感耦合等离子体发射光谱法检测一次性纸杯中微量元素[J]. 日用化学工业, 2015, 45(10): 593-595
CHEN Jin-e, JIAN Xiao-xia, ZHANG Hai-rong. Determination of trace elements in disposable cups by

- inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2015, 45(10): 593-595
[2] 李霞, 谢利, 于江, 等. 一次性纸杯中重金属铅的含量测定[J]. 包装与食品机械, 2013, 31(3): 63-65
LI Xia, XIE Li, YU Jiang, et al. Determination of heavy metal Pb in paper cups [J]. Packaging and Food Machinery, 2013, 31(3): 63-65
[3] 张宏康, 王中瑗, 蔡斯斯. ICP-MS 测定食品及相关产品中重金属等元素的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(17): 195-200
ZHANG Hong-kang, WANG Zhong-yuan, CAI Si-si. Research progress of ICP-MS in determination of heavy metal elements in food and relative products [J]. Food Research and Development, 2016, 37(17): 195-200
[4] 任婷, 赵丽娇, 曹珺, 等. 高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铅、镉和铬含量[J]. 光谱学和光谱分析, 2012, 32(9): 2566-2571
REN Ting, ZHAO Li-jiao, CAO Jun, et al. Determination of Pb, Cd and Cr in food by high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(9): 2566-2571
[5] 刁玉华. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定大米中铬[J]. 中国酿造, 2016, 35(1): 149-151
DIAO Yu-hua. Determination of chromium in rice by microwave digestion and graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [J]. China Brewing, 2016, 35(1): 149-151
[6] 张桂芳, 陈金东, 隋红波, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定塑

- 料食品包装材料中的钡[J].预防医学论坛,2011,17(7):629-630
- ZHANG Gui-fang, CHEN Jin-dong, SUI Hong-bo, et al. Determination of barium in plastic products used in food packaging by graphite atomic absorption spectrometry [J]. Preventive Medicine Tribune, 2011, 17(7): 629-630
- [7] 赵丽杰,赵丽萍,白晓琳,等.微波消解催化光度法测定食品中的痕量镍[J].食品科学,2011,32(12):204-208
- ZHAO Li-jie, ZHAO Li-ping, BAI Xiao-lin, et al. Determination of trace Nickel in food by microwave digestion followed by inhibitory catalytic kinetic spectrophotometry [J]. Food Science, 2011, 32(12): 204-208
- [8] 赵方红,秦顺义,姚婉,等.氢化物发生-原子荧光光度法测定动物性食品中砷的含量[J].黑龙江畜牧兽医,2016,9:276-278
- ZHAO Fang-hong, QIN Shun-yi, YAO Wan, et al. Determination of arsenic in animal foodstuff using hydride generation-atomic fluorescence spectrophotometry [J]. Heilongjiang Animal Science and Veterinary Medicine, 2016, 9: 276-278
- [9] 高向阳,韩帅,王莹莹,等.微波消解-氢化物原子荧光光谱法同时测定赋小豆中的砷、硒、锑[J].食品科学,2013,34(10): 215-218
- GAO Xiang-yang, HAN Shuai, WANG Ying-ying, et al. Simultaneous determination of Arsenic, Selenium and Antimony in vigna minima (Roxb.) ohwi et ohashi seeds by microwave digestion-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Science, 2013, 34(10): 215-218
- [10] 杨葵华.黑芝麻、黑米中痕量镉的测定[J].西南科技大学学报,2016,31(2):67-71
- YANG Kui-hua. Determination of trace cadmium in black sesame and black rice [J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2016, 31(2): 67-71
- [11] Naeem Khan, In Seon Jeon, In Min Hwang. Analysis of minor and trace elements in milk and yogurts by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2014, 147(4): 220-224