

微波等离子体原子发射光谱仪在绿色印刷品环保检测中的应用

严 格^{1,2}, 欧阳昆³, 吴春华³

(1. 江西新闻出版职业技术学院, 南昌 330224; 2. 新闻出版总署出版产品质量监督检测中心江西分中心, 南昌 330038; 3. 安捷伦科技有限公司, 北京 100102)

摘要: 提出了 4100MP-AES 微波等离子体原子发射光谱仪测定绿色印刷品中 8 种重金属含量的方法。提出了样品取样方法, 优化了仪器测试参数, 给出了方法检出限。该方法适用于书报刊和包装装潢印刷品的绿色印刷环保检测。

关键词: 光谱仪; 印刷品; 重金属检测

中图分类号: TS802.5; TS805 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)03-0134-03

Application of Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometer in Environmental Protection Inspection of Green Printed Matter

YAN Ge^{1,2}, OUYANG Kun³, WU Chun-hua³

(1. Jiangxi Journalism and Publication College, Nanchang 330224, China; 2. Jiangxi Sub-centers of Publication Quality Supervision and Inspection of GAPP, Nanchang 330038, China; 3. Agilent Technologies Co., Ltd, Beijing 100102, China)

Abstract: Determination method of heavy metal elements in green printed matter by using 4100MP-AES microwave plasma atomic emission spectrometer was put forward. The sampling method was put forward; testing parameters of the apparatus were optimized, and detection limit was given. The method is applicable for environmental protection inspection of books, newspapers, magazines, packaging and etc.

Key words: spectrometer; printed matter; detection of heavy metals

书报刊印刷品中的重金属会通过与人体的接触迁移到人体表面或内部, 包装印刷品中的重金属会通过分子运动迁移至包装材料内部, 污染包装内容物^[1], 当印刷品中的重金属超标, 会对人体有致毒作用, 危害人体健康, 所以分析和测定印刷品中的重金属对保护消费者健康和控制产品质量有重要意义。印刷品的环保检测依据 HJ 2503.1—2011 环境标志产品技术要求印刷第 1 部分: 平版印刷^[2]。其中, 重金属检测依据 GB 6675—2003 国家玩具安全技术规范^[3]。该检测方法基于 2011 年底面世的 4100 MP-AES 微波等离子体原子发射光谱仪^[4], 以绿色课本环保检测为例, 提出样品取样方法, 优化仪器测试参数, 给出方法检出限, 为我国新兴的绿色印刷环保检测提供借鉴。

1 测试处理

1.1 测试样品

送样单位: 江西教育印刷厂(国家第一批绿色印刷认证企业)。

样品类型: 普通高中课程标准教科书(化学 1 册, 语文 1 册)。

测试样品数量: 化学课本 4 个测试样品; 语文课本 3 个测试样品。共计 7 个测试样品。

测试要求: As, Sb, Ba, Pb, Cd, Cr, Hg, Se 等 8 个元素的含量。

1.2 取样位置

化学课本取封面、内页、彩页、书背胶条 4 个位置的测试样品, 封面(封底)取油墨面积最大的部位(质

量大于 2 g),内页、彩页取版芯部位(质量大于 2 g),书背胶条取带有书背胶的部位(质量大于 2 g)。语文课本取封面、内页和胶条 3 个位置的测试样品,封面(封底)取油墨面积最大的部位(质量大于 2 g),内页取版芯部位(质量大于 2 g),书背胶条取带有书背胶的部位(质量大于 2 g)。

1.3 测试样品裁取

用裁纸刀或剪刀将测试样品裁碎成 1 mm×1 mm 状小方块,分别装入 7 个标号的容器,待称取。

2 实验条件

2.1 样品前处理

样品前处理按照 GB 6675—2003 方法规定进行,处理步骤如下。

用分析天平准确称取测试样品 1.0000 g,放入 250 mL 具塞锥形瓶中,准确加入 25 mL 温度为(37±2)℃的去离子水(Milli-Q Integral 超纯水),充分浸渍样品,均匀混合。再加入 25 mL 温度为(37±2)℃,浓度为 0.14 mol/L 的高纯 Tamapure 盐酸溶液,摇动 1 min,检查溶液 pH 值,并滴加盐酸溶液至 pH=1.0~1.5 之间。在恒温振荡器上温控(37±2)℃避光摇动 1 h,保持 1 h。然后用滤孔为 0.45 μm 的滤膜过滤器

过滤样品,同时做全程空白溶液,待测。

2.2 仪器参数

仪器:Agilent 4100 MP-AES 微波等离子体原子发射光谱仪。采用空气运行(N₂),无可燃及危险气体,无有害气体排放。因该仪器在我国是第一批装机设备,并且是第一次用于绿色印刷环保检测,所以对仪器的每一个参数都进行了精确的试验和优化设置,使仪器完全满足绿色印刷环保检测的要求。仪器优化参数设置见表 1。

表 1 仪器优化参数设置

Fig.1 Setting of optimized parameters for the instrument

参数	设定值	参数	设定值
雾化器	玻璃同心型	雾化室	玻璃旋流
蠕动泵	五通道	炬管	标准一体化炬管
重复读取	3 次	泵速/(r·min ⁻¹)	8
雾化气压力	200 kPa	仪器稳定延时/s	3~10
进样延时/s	30	积分时间/s	3~10
背景校正	Auto		

2.3 标准溶液

该方法采用外标法进行测定。标准试剂分别为 As,Sb,Ba,Pb,Cd,Cr,Hg,Se(分析纯),标准溶液采用多元素混合标准配置,根据元素性质以及含量范围,各标准溶液组及系列浓度见表 2。

表 2 标准溶液组及系列浓度

Fig.2 Standard solution group and series concentration (mg/L)

元素	Sb	As	Ba	Pb	Cd	Cr	Hg	Se
波长 nm	217.582	188.980	455.403	283.305	228.802	357.868	253.652	196.090
Standard 1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Standard 2	0.054	0.047	0.048	0.048	0.048	0.046	0.049	0.049
Standard 3	0.108	0.095	0.097	0.097	0.097	0.093	0.099	0.100
Standard 4	0.574	0.501	0.515	0.511	0.515	0.494	0.521	0.527
Standard 5	2.329	2.033	2.091	2.075	2.089	2.006	2,116	2.137
Standard 6	5.666	4.946	5.087	5.049	5.082	4.881	5.148	5.199

3 样品分析

3.1 样品定量分析结果

根据所设定的分析条件和优化参数,将测试样品的过滤样品逐一置入 Agilent 4100 MP-AES 微波等离子体原子发射光谱仪中定量分析,样品中各元素定量分析结果见表 3。

3.2 样品判定

HJ 2503.1—2011 中对 8 种重金属限值见表 4。

用样品中各元素定量分析结果表与重金属限值表比对,该次检测的 7 个测试样品重金属检出值均低于标准的重金属限值,判定为合格。

3.3 方法检出限

方法的检出限按照 GB 6675—2003 方法规定进行计算。样品称量为 1 g,加入去离子水 25 mL,0.014 mol/L 盐酸 25 mL,最终定溶体积为 50 mL,稀释倍数约为 50 倍,方法的检出限依此计算,连续测量 11 次空白样品,计算出测得各元素浓度的标准偏差 SD,方法检出限=3SD×稀释倍数。该方法检出限见表 5。

表3 样品中各元素定量分析结果表

Fig. 3 Results of quantitative analysis of each element of the sample								(mg/kg)
样品标签	Sb	As	Ba	Pb	Cd	Cr	Hg	Se
化学课本封面	2.951	低于检出限	2.961	低于检出限	低于检出限	低于检出限	2.154	30.23
化学课本彩页	4.261	低于检出限	1.784	低于检出限	低于检出限	低于检出限	2.920	27.75
化学课本内页	4.870	低于检出限	4.259	低于检出限	低于检出限	低于检出限	3.510	25.72
化学课本胶条	5.914	低于检出限	1.418	低于检出限	低于检出限	低于检出限	2.827	3.809
语文课本封面	5.532	低于检出限	7.978	低于检出限	低于检出限	低于检出限	3.185	23.36
语文课本内页	5.250	低于检出限	7.059	低于检出限	低于检出限	低于检出限	4.051	21.31
语文课本胶条	5.901	低于检出限	4.458	低于检出限	低于检出限	低于检出限	4.085	11.73

表4 重金属限值

Fig. 4 Limit of heavy metals								(mg/kg)
元素	Sb	As	Ba	Pb	Cd	Cr	Hg	Se
限值	60	25	1000	90	60	60	60	500

表5 方法检出限

Fig. 5 Detection limit of the method							
元素	Sb	As	Ba	Pb	Cd	Cr	Se
波长/nm	217.582	188.980	455.403	283.305	228.802	357.868	253.652
检出限/(mg·kg ⁻¹)	2.6	6.3	0.04	2.2	0.1	0.4	8.3

4 结果讨论

该方法的样品取样,原则要求取着墨面积最大的印刷部位,当版面设计不满足这一要求时,可以分段取样,最后以达到质量大于2 g 为准。对于复合到瓦楞纸或其它厚型包装材料上的包装装潢印刷品,要将承印物与瓦楞纸或其它厚型包装材料物理分离后再进行分析检测。

仪器优化参数设置表1中,该方法根据所测量元素及在样品中的含量,分别设定了不同的积分时间,以达到最佳灵敏度响应。当检测对象和检测环境发生变化时,应对参数进行适当的调节,以达到更高的检测精度。

该方法分析结果为样品中最终含量。方法的检出限表中数据已换算为样品中的检出限。该仪器的检出限远远高于方法的检出限,由于方法检出限受环境条件影响很大,应尽可能地减少环境条件影响。该方法检出限完全满足绿色印刷环保检测的要求。

该方法操作简便,所有元素检测一次完成,具有较好的精密度和准确性,适合As, Sb, Ba, Pb, Cd, Cr, Hg, Se 元素的分析,适用于书报刊和包装装潢印刷品

的绿色印刷环保检测。

参考文献:

[1] 韦莉.微波消解-电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定油墨中的铅、铬和钡[J].光谱实验室,2011,28(6):3284-3286.

WEI Li. Determination of Lead, Barium and Chromium in Printing Ink by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry with Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(6):3284-3286.

[2] HJ 2503.1—2011,环境标志产品技术要求 印刷第一部分:平版印刷[S].

HJ 2503.1—2011, Technical Requirement for Environmental Labeling Products Printing: Planographic Printing[S].

[3] GB 6675—2003,国家玩具安全技术规范[S].

GB 6675—2003, National Safety Technical Code for Toys[S].

[4] 严格,张红霞.绿色印刷的环保检测方法研究[J].包装工程,2012,33(9):150-152.

YAN Ge, ZHANG Hong-xia. Assessing and Testing Environmentally Positive Factors in Eco-friendly Printing[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(9):150-152.