

高压消解—ICP-AES测定木材及木制品中的铜铬砷

金献忠^{1, 2}, 陈建国², 朱丽辉², 曹国洲², 黄本立^{1*}

1 厦门大学化学化工学院化学系, 教育部现代分析科学重点实验室, 福建 厦门 361005

2 宁波出入境检验检疫局, 浙江 宁波 315012

摘要 研究了木材及木制品的制备, 样品被制成锯末, 过孔径为0.5 mm的筛, 在105 °C烘干4~5 h, 采用方差分析法进行样品均匀性试验。比较了湿法、干法、高压消解(包括密闭微波消解系统和钢衬聚四氟乙烯消解罐消解)样品的前处理方法。从比较结果来看, 湿法消解适用于测定样品中可溶性的铜铬砷, 干法消解和高压消解适用于测定样品中总的铜铬砷, 但干法消解使砷有挥发损失。探讨了酸度效应和基体效应。建立了高压消解—ICP-AES测定木材及木制品中铜铬砷总量的方法。铜铬砷的检出限(3 σ)分别为: 1.2, 0.2, 7.1 mg·kg⁻¹, 相对标准偏差为0.2%~1.5%, 回收率为92%~106%。该方法为控制木材、木制品及其废弃物中有害物质提供了更为合理的结果, 已应用于实际的检测工作。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 均匀性; 消解; 木材; 铜; 铬; 砷

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)09-1837-04

引言

木材防腐剂主要有四类: 油质防腐剂、油溶性防腐剂、水溶性防腐剂和复合防腐剂。铜铬砷复合防腐剂(chromated copper arsenate, 简称CCA), 由铜、铬和砷的化合物组成, 其中砷化合物对白蚁、真菌和蛀木虫等有很强的毒杀力, 铜化合物可以提高毒性增加抗流失性, 铬化合物可使CCA与木材有良好的固着作用, 所以CCA使用效果好, 性能稳定, 是目前世界上最常用的木材防腐剂之一。其他含砷木材防腐剂如氧化砷防腐剂、氟铬酚砷、氨溶磷酸铜, 由于价格便宜, 也还在广泛使用。木材、木制品及其废弃物中有害物质(主要是针对砷)产生的危害和污染问题已受到极大关注。现在用含砷防腐剂处理的木材及木制品已被越来越多的国家拒绝。欧盟2003/02/EC指令规定, 输往欧盟的木材及木制品在进行防腐处理时, 除CCA外, 不得使用其他含砷防腐剂。对CCA的使用也进行了明确的限定, 在防腐液未完全挥发前不应投放市场, 经工业罐装防腐液进行处理的木材, 可作特殊的和工业用途, 但必须保护人类或牲畜的安全, 保证在公共场所不被人的皮肤接触, 所有经过CCA处理的木材投入市场时应标注: “仅用于专业和工业用, 含有砒霜”等。该指令对竹、草等制品的防腐处理也将产生影响。

从文献查新来看, 国外对木材(木制品)及其废弃物产生

的危害和污染问题作了较多而深入的研究^[1-3], 分析方法有近红外光谱用于木材是否经防腐剂处理的鉴别^[4]以及可溶性铜铬砷的定量分析方法^[5], 未见测定木材及木制品中的铜铬砷总量的报道。

本文研究了样品的制备和前处理方法, 并充分利用密闭高压消解系统消解能力强, 组分不易挥发损失的优点, 在研究酸度效应和基体效应的基础上, 建立了ICP-AES法测定木材及木制品中铜铬砷总量的方法, 为控制有害物质产生的危害和污染提供了更为合理的结果, 已应用于实际的检测工作。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

美国Leeman Labs公司Prodigy ICP-AES: 中阶梯光栅分光系统, L-PAD检测器, 波长范围为170~1099 nm, 垂直炬管, 同心雾化器, 旋流雾室, 四通蠕动泵。工作条件: 频率为40.68 MHz, 入射功率为1.1 kW, 工作气体为氩气(99.996%), 冷却气流量为16 L·min⁻¹, 辅助气流量为0 L·min⁻¹, 载气压力为30 Psi(1 Psi=6890 Pa), 样品提升量为1.2 mL·min⁻¹, 观察高度为14 mm, 积分时间为45 s, 测定1次。各元素的分析线: Cr 267.716 nm, As 189.042 nm, Cu 327.396 nm。

收稿日期: 2006-04-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 国家质检总局项目(B213-2004)资助

作者简介: 金献忠, 1968年生, 宁波出入境检验检疫局高级工程师, e-mail: jinxz68@tom.com * 通讯联系人

美国 CEM 公司 MARS 5 密闭微波消解系统, 微波消解条件: 12 min 升至 120 °C, 维持 12 min; 然后 6 min 升至 180 °C, 维持 30 min。

1.2 试剂

Cu, Cr 和 As 标准储备液: 单元素国家标准溶液, 浓度为 1.0 mg · mL⁻¹; 硝酸、硫酸为优级纯, 过氧化氢为分析纯, 水为二次去离子水。

1.3 实验方法

1.3.1 试样制备

将木材锯成碎屑后, 过孔径为 0.5 mm 的筛, 混合均匀, 再用网格法分样。在 105 °C 烘干 4~5 h 后, 放入干燥器冷却。

1.3.2 试样消解

(1) 密闭微波消解系统: 称取 0.400 0 g 试样(准确到 0.000 1 g)于 100 mL 高压微波消解罐内, 加入 10 mL 硝酸和 4 mL H₂O₂, 敞口放置至初始反应结束, 然后装好微波消解罐, 按选定的条件进行消解。消解结束后将试液转移至 100 mL 量瓶中, 用水定容。

(2) 钢衬聚四氟乙烯消解罐: 称取 0.400 0 g 试样(准确到 0.000 1 g)于 100 mL 聚四氟乙烯消解罐内, 加入 10 mL 硝酸和 4 mL H₂O₂, 敞口放置至初始反应结束, 然后装好不锈钢衬, 并放入鼓风干燥箱内, 在 180 °C 的条件下恒温 2 h 后关闭电源让它自然冷却。消解结束后将试液转移至 100 mL 量瓶中, 用水定容。

1.3.3 标准溶液配制

Cu, Cr 和 As 的标准溶液系列分别为 0.0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg · L⁻¹, 10% (Φ) 的硝酸介质。

1.3.4 测定方法

在选定的仪器工作条件下, 测定标准溶液中铜铬砷分析线处的净光强, 建立校准曲线, 然后测定试样溶液中铜铬砷分析线处的净光强, 计算出试样中铜铬砷的含量。

2 结果与讨论

2.1 样品的制备

由于木材防腐剂的性质、木材处理的工艺以及木材本身的渗透性等因素决定了制备代表性样品的难度。本标准采用

标准 BS EN 212 中所规定的方法制备代表性样品^[6]。为保证样品的均匀性, 样品须通过孔径为 0.5 mm 的筛, 并混合均匀。

分别在 4 个内径为 94 mm, 高为 50 mm 的铝制称量皿中加入约 5, 10, 15 和 20 g 的样品进行水份测定试验, 烘干温度设定在 105 °C, 每隔 1 h 测定一次, 至 8 h 结束。当烘干时间为 4~5 h 时, 样品质量已趋于恒定(如图 1)。四份样品的水份测定结果分别为 9.53%, 9.59%, 9.55% 和 9.52%, 可见称取不同量的样品进行烘干或水份测定对最终结果影响甚微。

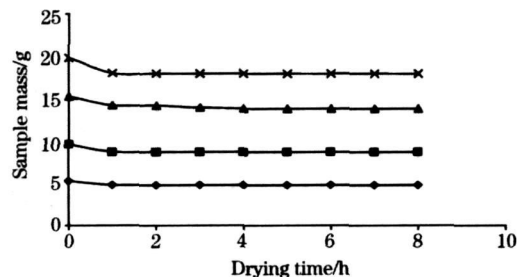


Fig 1 Effect of drying time on water determination in the sample

本文采用方差分析法的模式二进行样品均匀性检验^[7]。随机称取 9 个样品进行高压消解, 任取其中一个重复测定 5 次, 结果和标准偏差列于表 1; 其余 8 个样品各测定一次, 结果和标准偏差也列于表 1; F 统计量为: $F = S_1^2/S_2^2$ 。在选定的显著性水平 α ($\alpha = 0.05$), 自由度 $f_1 = 7$ 和 $f_2 = 4$ 的条件下, F 临界值为 $F(0.05, 7, 4) = 6.09$, 由于表 1 中铜铬砷的 F 值都小于 6.09, 则可以判定在此称样量下的样品为均匀的。

2.2 试样消解方法的选择

本文对同一试样采用不同的消解方法进行了测定比较, 两次平行测定的均值列于表 2。

其中湿法消解方法为称取 1 g 样品于 100 mL 锥形瓶中, 加 10 mL 硫酸 (2.5 mol · L⁻¹) 和 2 mL 过氧化氢 (10%, Φ), 75 °C 水浴 30 min, 过滤至 250 mL 烧杯中, 用少于 50 mL 水冲洗, 煮沸滤液, 冷却, 转移至 100 mL 量瓶并定容。

Table 1 Test of sample homogeneity

元素	每个样品各测一次结果/(mg · kg ⁻¹)	S_1 / %	一个样品测定五次结果/(mg · kg ⁻¹)	S_2 / %	F
Cu	1 200, 1 198, 1 188, 1 195, 1 187, 1 190, 1 182, 1 186	0.53	1 214, 1 208, 1 206, 1 217, 1 211	0.37	2.05
Cr	1 992, 1 970, 1 973, 1 978, 1 964, 1 974, 1 965, 1 968	0.46	1 986, 1 996, 1 966, 1 979, 1 992	0.60	0.59
As	1 619, 1 609, 1 607, 1 612, 1 599, 1 592, 1 596, 1 596	0.59	1 617, 1 621, 1 603, 1 606, 1 619	0.50	1.39

干法消解方法为称取 1 g 样品于 100 mL 烧杯中, 置于电热板上低温炭化至不再冒烟后, 转移到马弗炉中, 450 °C 恒温炭化 2 h。冷却, 加 2 mL 硫酸、6 mL 硝酸, 加热至溶液澄清。冷却, 转移至 100 mL 量瓶并定容。

从表 2 可以看出, 采用密闭微波消解系统和钢衬聚四氟

乙烯消解罐消解的结果趋于一致, 并且各元素的结果最高。用湿法消解的铬结果偏低, 说明铬的化合物不是完全可溶性的。干法消解中砷结果明显偏低, 说明试样在 450 °C 恒温炭化 2 h 时砷有挥发损失。

2.3 酸度效应

加入不同酸量的溶剂(微波消解系统要求至少有8 mL溶剂)消解同一试样,两次平行测定的均值列于表3。

Table 2 Effect of digest methods on analytical results

消解方式	Cr	As	Cu
	$/(mg \cdot kg^{-1})$	$/(mg \cdot kg^{-1})$	$/(mg \cdot kg^{-1})$
密闭微波消解系统	1 978	1 612	1 195
钢衬四氟消解罐	1 968	1 596	1 186
湿法	1 794	1 594	1 181
干法	1 903	1 365	1 134

Table 3 Acidity effect

溶剂	Cr	As	Cu
	$/(mg \cdot kg^{-1})$	$/(mg \cdot kg^{-1})$	$/(mg \cdot kg^{-1})$
8 mL 硝酸, 4 mL H ₂ O ₂	1 993	1 604	1 221
10 mL 硝酸, 4 mL H ₂ O ₂	1 978	1 612	1 195
12 mL 硝酸, 4 mL H ₂ O ₂	1 949	1 581	1 181

从表3可以看出,酸度越高对结果影响越明显,在此酸度范围内会有2%的影响。

2.4 基体效应

将试样溶液和其稀释2倍、2.5倍、5倍和10倍的溶液,在控制酸度基本一致的情况下进行线性拟合,Cu、Cr和As的线性相关系数分别为0.9998、0.9999和0.9999,说明基体效应很小,对结果的影响可以不予考虑。典型的拟合曲线如图2的As线性拟合曲线。

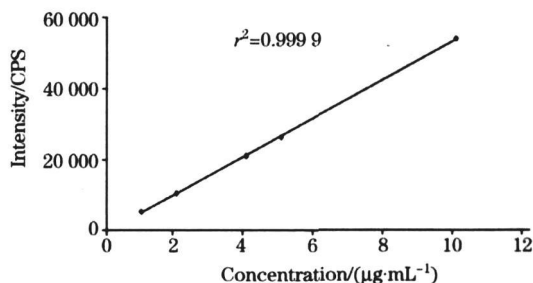


Fig 2 Arsenic linear fitted calibration curve

由此可以说明称样量在0.05~0.4g变化时对结果是没有显著性的差异;按本方法测定铜铬砷当浓度超过10.0 mg·L⁻¹时,可稀释测定。

Table 4 Relative standard deviations and recoveries

消解方式	元素	样品 1					样品 2				
		原测定值	加入量	加标后测定值	RSD	回收率	原测定值	加入量	加标后测定值	RSD	回收率
		$/(μg \cdot mL^{-1})$	$/(μg \cdot mL^{-1})$	$/(μg \cdot mL^{-1})$	/%	/%	$/(μg \cdot mL^{-1})$	$/(μg \cdot mL^{-1})$	$/(μg \cdot mL^{-1})$	/%	/%
密闭微波消解	Cu	4.78	1.00	5.79	0.6	101	1.14	5.00	6.20	0.7	101
	Cr	7.91	1.00	8.97	0.6	106	1.90	5.00	7.07	0.4	103
	As	6.45	1.00	7.41	0.4	96	1.63	5.00	6.70	1.5	101
钢衬聚四氟	Cu	4.75	1.00	5.72	0.4	98	1.14	5.00	6.14	0.8	100
乙烯罐消解	Cr	7.87	1.00	8.83	0.3	95	1.87	5.00	6.92	0.9	101
	As	6.39	1.00	7.31	0.2	92	1.59	5.00	6.53	1.5	99

2.5 方法的精密度和回收率

同一试样采用密闭微波消解系统和钢衬聚四氟乙烯消解罐消解后进行3次平行测定,方法的精密度和回收率见表4。

2.6 检出限和测定范围

把试样空白当作样品进行测定计算检出限($n=5$, $k=3$),铜铬砷的检出限分别为:1.2, 0.2, 7.1 mg·kg⁻¹。

检出限的5倍作为测定下限,按校准曲线的最高点计算测定上限,则本方法铜铬砷的测定范围分别为:6.0~2500, 1.0~2500, 35.5~2500 mg·kg⁻¹。

3 结论

本文采用密闭微波消解系统和钢衬聚四氟乙烯消解罐消解样品,建立了一种快速、准确的检测方法,为木材和木制品的顺利出口以及进口木材和木制品的质量把关提供技术支持,并为控制木材、木制品及其废弃物中有害物质产生的危害和污染提供了更为合理的结果,已应用于实际的检测工作。

参 考 文 献

- [1] Tame N W, Dlugogorski B Z. *Chemosphere*, 2003, 50(9): 1261.
- [2] Helsen L, Van den Bulck E. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, 68-69(1): 613.
- [3] Tait Chirenje, Ma L Q. *Environmental Pollution*, 2003, 124(3): 407.
- [4] Roger Feldhoff, Thomas Huth Fehre, Karl Cammann. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1998, 6(A): 171.
- [5] C Methods of Analysis of Wood Preservatives Treated Timber Part 3. Quantitative Analysis of Preservatives and Treated Timber Containing Copper, Chromium, Arsenic Formulations, BS 5666, Part 3: 1991.
- [6] Wood Preservatives-General Guidance on Sampling and Preparation for Analysis of Wood Preservatives and Treated Timber. BS EN 212: 2003.

- [7] JIN Xiar zhong, ZHENG Shir zhao, QIU Yin(金献忠, 郑曙昭, 丘 寅). Ptca TCA(Part B: Chem. Anal.)(理化检验: 化学分册), 2004, 40(11): 654.
- [8] LIU Hur sheng, WANG Nai fen, WANG Xiaoyan(刘虎生, 王耐芬, 王小燕). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(4): 522.
- [9] LI Li, ZHANG Weir dong, LONG Jur biao(李 莉, 张文东, 龙军标). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(中山大学学报·自然科学版), 2002, 41(3): 125.
- [10] WANG Xiaoping, MA Yr jin, Mitso itoh(王小平, 马以瑾, 伊藤光雄). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1703.
- [11] YI Xing ping, LIU Jiar ping, LI Ge(易新萍, 刘建平, 李 革). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(7): 890.
- [12] WANG Xiaoping(王小平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 563.
- [13] ZHENG Yong jun, ZHAO Bin, YOU Jir mao(郑永军, 赵 斌, 尤进茂). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1155.
- [14] LI Fan, YE Xiaoying(李 帆, 叶晓英). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1174.
- [15] ZHANG Sheng bang, ZHANG Xue jun, GUO Yr sheng(张胜帮, 张学俊, 郭玉生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1260.

Determination of Copper, Chromium and Arsenic in Wood and Its Products by High Pressure Digest ICP-AES

JIN Xiar zhong^{1, 2}, CHEN Jiar guo², ZHU Li hui², CAO Guo zhou², HUANG Bei li^{*}

1. Department of Chemistry and the Ministry of Education Key Laboratory of Analytical Sciences, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China
2. Ningbo Entry Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China

Abstract Sample preparation was studied, samples were sawn to be sawdust, screened by a 35 mesh sieve, dried 4-5 h at 105 °C, and its homogeneity was tested by variance analysis. Sample pretreatment methods were investigated with wet decomposition, dry ashing, high pressure digest (including microwave assisted closed digestion and steel liner PTFE vessel digestion). According to the comparative results, wet decomposition is fit for testing soluble copper, chromium and arsenic. Dry ashing and high pressure digest are fit for testing total copper, chromium and arsenic, but arsenic is easy to lose in dry ashing. Acidity effect and matrix effect were discussed. A method was proposed for the determination of total copper, chromium and arsenic in wood and its products by high pressure digest ICP-AES. The detection limit of copper, chromium and arsenic was 1.2, 0.2 and 7.1 mg · kg⁻¹, respectively, RSDs were in the range of 0.2%-1.5%, and recoveries were between 92% and 106%. Using this method, more reasonable results will be given for controlling toxic substances from wood and its products and their wastes. This method has been applied to practical sample analysis.

Keywords Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Homogeneity; Digestion; Wood; Copper; Chromium; Arsenic

(Received Apr. 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)

* Corresponding author