

微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定钛白粉中8种杂质元素

李志朋*, 潘媛, 苏海涛, 孔涛, 罗兰, 毛颖, 李少华, 黄迪, 张林涛[#]

云南省产品质量监督检验研究院, 云南 昆明

收稿日期: 2025年9月19日; 录用日期: 2025年10月16日; 发布日期: 2025年10月30日

摘要

钛白粉应用领域的扩展使其杂质元素的要求越来越严苛。目前分析方法, 受检出限、光谱干扰等限制, 仅能检测部分微量元素, 且检出限远不能满足现今工业的更高需求。试验建立了一种通过微波消解进行前处理并通过电感耦合等离子体原子发射质谱法(ICP-MS)测定钛白粉中Ti、Al、In、Cu、Mo、V、Ba、Se八个元素含量的分析方法, 且考察了基体对这八个杂质元素的干扰情况。样品以HNO₃、HF微波消解, 标准溶液加入二氧化钛基体消除干扰, ICP-MS同时测定多元素。该方法检出限在1.6 µg/kg~42 µg/kg之间, 定量限在5.2 µg/kg~140.8 µg/kg之间; 相对标准偏差(n = 7)在1.83%~4.05%之间, 测试结果稳定可靠; 标准加入法测得加标回收率稳定在96%~110%之间。方法简便快捷, 适用于高纯度钛白粉原料的质量控制和检测。

关键词

钛白粉, 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 微波消解, 金红石型, 杂质元素

Determination of Eight Impurity Elements in Titanium Dioxide by Microwave Digestion and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Zhipeng Li*, Yuan Pan, Haitao Su, Tao Kong, Lan Luo, Ying Mao, Shaohua Li, Di Huang, Lintao Zhang[#]

Yunnan Institute of Products Quality Supervision and Inspection, Kunming Yunnan

Received: September 19, 2025; accepted: October 16, 2025; published: October 30, 2025

*第一作者。

[#]通讯作者。

文章引用: 李志朋, 潘媛, 苏海涛, 孔涛, 罗兰, 毛颖, 李少华, 黄迪, 张林涛. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定钛白粉中 8 种杂质元素[J]. 材料科学, 2025, 15(10): 1975-1987. DOI: 10.12677/ms.2025.1510210

Abstract

The continuous expansion of the application fields of titanium dioxide has led to increasingly strict requirements for its impurity elements. Currently, the analytical methods are limited by factors such as detection limits and spectral interference, and can only detect some trace elements. Moreover, the detection limits are far from meeting the higher quality demands of the titanium dioxide industry today. An analytical method was established for the pre-treatment by microwave digestion and the determination of the content of eight elements including Ti, Al, In, Cu, Mo, V, Ba, and Se in titanium dioxide by inductively coupled plasma atomic emission mass spectrometry (ICP-MS). The interference of the matrix on the impurity elements was also investigated. The samples were digested by microwave with HNO_3 and HF, and the standard solution was added to a titanium dioxide matrix to eliminate interference, then, multiple elements were simultaneously determined by ICP-MS. The detection limit of this method is between 1.6 $\mu\text{g/kg}$ and 42 $\mu\text{g/kg}$, and the quantification limit is between 5.2 $\mu\text{g/kg}$ and 140.8 $\mu\text{g/kg}$; the relative standard deviation ($n = 7$) is between 1.83% and 4.05%, and the test results are stable and reliable. The standard addition method showed that the recovery rate remained stable between 96% and 110%. The method is simple and fast, and is suitable for quality control and inspection of high-purity titanium dioxide raw materials.

Keywords

Titanium Dioxide, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Microwave Digestion, Rutile Type, Impurity Elements

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钛白粉是一种重要的工业基础材料和食品、化妆品等的添加剂[1][2], 已被广泛用于各种行业, 如: 油漆、塑料制品、造纸、化妆品、电子、合金、玻璃等, 但如果钛白粉中杂质元素的含量过高, 则会严重影响钛白粉相关产品的质量。如: 可能导致钛白粉颜色偏黄或偏灰, 降低其白度和色相纯度; 会减弱钛白粉的遮盖力, 增加使用量; 使钛白粉分散性变差, 难以均匀分散, 导致涂层表面出现颗粒、斑点等缺陷; 降低化学稳定性, 缩短使用寿命。同时, 杂质元素也会随样迁移进入食品、化妆品及生活饮用水中, 最终对人民群众的人身健康安全造成一定危害。

综上所述, 钛白粉中杂质元素含量的检测就成为了行业的关注焦点。目前, 关于二氧化钛杂质元素的国家标准规定如下: 在《GB 1886.341-2021 食品安全国家标准食品添加剂二氧化钛》中, 规定了杂质元素铅(Pb)、砷(As)的消解方法和检测方法, 消解方法为: 加入酸液加热或压力消解, 不要求全部溶解, 取上清液即可, 这可能会导致目标元素被包裹溶解不完全; 检测方法为: 分别应用比色法或石墨炉原子吸收光谱法、比色法或氢化物原子荧光光度法; 其中: 比色法铅元素检出限为 0.25 mg/kg, 石墨炉原子吸收光谱法铅元素检出限为 5 $\mu\text{g/kg}$, 比色法砷元素检出限为 0.2 mg/kg, 氢化物原子荧光光度法砷元素检出限为 10 $\mu\text{g/kg}$ 。在《GB 27599-2011 化妆品用二氧化钛》中, 规定了杂质元素砷(As)、铅(Pb)、汞(Hg)的检测方法, 分别应用冷原子吸收分光光度法、分光光度法、火焰原子吸收分光光度法。同时, 多篇文献也报道了应用不同方法对钛白粉中杂质元素的检测进行了方法的开发和研究, 包括: (1) 应用 XRF 荧光光

谱法进行多种元素的分析检测[3]-[5]；(2) 原子荧光光谱法[6]；(3) 原子吸收光谱法[7]；(4) 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES) [8]-[13]；(5) 分光光度法[14]。

随着二氧化钛应用领域的不断扩展，对其杂质元素的要求越来越严格。上述文献报道的 TiO₂ 分析方法，如 AAS 和 ICP-AES 等会受检出限和光谱干扰等因素的限制，仅能检测部分微量元素，且检出限度远远不能满足现今工业更高质量水平的需求[15]。电感耦合等离子体原子发射质谱法(ICP-MS)作为一种超痕量元素检测技术，正逐步应用于有色金属领域的痕量元素分析[16]-[18]，不断适应和满足着新标准以及新技术对有色资源的更高要求。

本文拟做两项工作，一是采用微波消解方法对二氧化钛进行消解，提高消解效率，消除传统消解大量酸使用对检测结果的干扰，避免消解不完全导致的杂质元素被包裹而结果失真的可能；二是采用 ICP-MS 法检测杂质元素，共筛选出 8 种：Tl、Al、In、Cu、Mo、V、Ba、Se，筛选依据为：矿产中普遍存在的较大的杂质元素，如：Al、Cu、Ba；矿产尤其是云南矿产中可能存在的有害元素，如：Tl；矿产中可能痕量存在却会较大影响其晶体结构、应用性能等物理参数的杂质元素，如：In、Mo、V 等；进行检测方法的开发和研究，以考察 ICP-MS 法对杂质元素测定的广谱适用性，建立新检测方法，高效广泛的对钛白粉产品中存在的杂质元素进行准确定量，有效促进钛白粉产品的质量提升和广泛应用。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器与试剂

Multiwave 微波密闭消解系统：Anton Paar 公司。
NexION 350D 型电感耦合等离子体质谱仪：配备耐 HF 腐蚀的输入通道，美国 PE 公司。
MS204TS 型电子天平：感量为 0.01 mg，瑞士梅特勒-托利多仪器公司。
Aquinity E70 超纯水机：电阻率大于 18 MΩ·cm，德国曼默博尔公司。
氢氟酸、硝酸、高氯酸、盐酸、硫酸：优级纯，西陇化工股份有限公司。
Tl、Al、In、Cu、Mo、V、Ba、Se、Bi 九种标准储备溶液：浓度：1000 μg/mL；溶剂：1.0 mol/L HNO₃，国家有色金属及电子材料分析测试中心。
高纯二氧化钛标准品：上海麦克林生化科技有限公司。
二氧化钛标准物质：编号：GBW 06601；含量：98.21%，中信锦州金属股份有限公司。
钛白粉样品：本文共收集了 7 种不同来源和晶型的钛白粉成品，具体信息如表 1。

Table 1. Information of titanium dioxide sample
表 1. 钛白粉样品信息

编号	晶型	来源
T-1	金红石型	龙佰禄丰钛业有限公司
T-2	金红石型	昆明东昊钛业有限公司
T-3	锐钛型	龙佰禄丰钛业有限公司
T-4	锐钛型	昆明东昊钛业有限公司
T-5	锐钛型	云南泽昌钛业有限公司
T-6	金红石型	云南泽昌钛业有限公司
T-7	锐钛型	云南大互通钛业有限公司

2.2. 电感耦合等离子体质谱仪工作条件

等离子体射频功率：1400 W；雾化器气流量：0.90 L/min；辅助气流量：1 L/min；等离子体气流量：

15 L/min；雾化室温度：2.0℃；内标溶液：Bi，浓度：1.0 mg/L；未使用碰撞/反应池技术。

2.3. 钛白粉样品和二氧化钛基体的微波消解

称取 0.1 g 钛白粉样品，依次加入 6 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸，梯度升温至 190℃消解 60 min。结束后温度降到 50℃下取出，将消解罐置于 180℃下敞口赶酸约 30 分钟，维持消解罐中溶剂体积约 1~3 mL 时停止加热，自然冷却，转移至 100 mL 塑料容量瓶中，用纯化水稀释定容至标线，混合均匀，待测。

微波消解仪的工作条件见表 2。

Table 2. Working conditions of microwave digestion instrument
表 2. 微波消解仪的工作条件

步骤	爬坡时间/min	保持时间/min	温度/℃	功率/W
1	10	10	160	1600
2	10	60	190	

二氧化钛基体的消解参考钛白粉样品的消解，称取 1 g 高纯标准品，消解定容至 10 mL，浓度为 100 mg/mL。

2.4. 系列混合标准工作溶液配制

分别精密量取浓度为 1000 µg/mL 的 Tl、In、Mo、V、Se 五种标准储备溶液各 20 µL 加入至 100 mL 的容量瓶中，用 1.0 mol/L HNO₃ 稀释定容，作为混合标准储备液 A。精密量取浓度为 1000 µg/mL 的 Al 标准储备溶液：1 mL 加入至 100 mL 的容量瓶中，用 1.0 mol/L HNO₃ 稀释定容，作为混合标准储备液 B。精密量取浓度为 1000 µg/mL 的 Cu 标准储备溶液：0.5 mL 加入至 100 mL 的容量瓶中，用 1.0 mol/L HNO₃ 稀释定容，作为混合标准储备液 C。精密量取浓度为 1000 µg/mL 的 Ba 标准储备溶液：100 µL 加入至 100 mL 的容量瓶中，用 1.0 mol/L HNO₃ 稀释定容，作为混合标准储备液 D。

再依据表 3 精密量取各混合标准储备液和二氧化钛基体溶液，分别置于 100 mL 容量瓶中，用 1.0 mol/L HNO₃ 定容至标线，摇匀，即得系列混合标准工作溶液。

Table 3. Configuration of series standard solutions
表 3. 系列标准溶液配制

	系列标准工作溶液					
	标准溶液 1	标准溶液 2	标准溶液 3	标准溶液 4	标准溶液 5	标准溶液 6
混合标准储备液 A 取样量(mL)	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
混合标准储备液 B 取样量(mL)	0	1.0	2.5	5.0	7.5	10.0
混合标准储备液 C 取样量(mL)	0	1.0	2.0	3.0	5.0	10.0
混合标准储备液 D 取样量(mL)	0	0.2	0.5	1.0	4.0	10.0
二氧化钛基体溶液 取样量(mL)	1	1	1	1	1	1

2.5. 样品测定

取系列混合标准工作溶液和样品溶液，按 1.2 仪器工作条件进样测定，以各成分质量浓度为横坐标，以对应响应面积为纵坐标，绘制标准工作曲线，采用标准曲线法计算样品中各成分的含量。

3. 结果与讨论

目前，已知二氧化钛主要有三种晶型：金红石型(Rutile)、锐钛矿型(Anatase)和板钛矿型(Brookite)，其中稳定晶型为前两种：金红石型和锐钛型，而金红石型的稳定性又优于锐钛型。本文通过研究 7 个不同来源的钛白粉样品，来验证本方法的广谱适应性。

3.1. 消解体系研究与优化

3.1.1. 加热消解体系研究

本文针对收集到的两种类型二氧化钛，先使用传统的消解方法进行了消解研究的摸索，结果见表 4。

Table 4. Research on digestion of different types of titanium dioxide by heating
表 4. 不同类型二氧化钛加热消解研究

样品编号	样品类型	酸类型	酸用量(V/m)c	消解时间 d	结果
T-3/a T-4	锐钛型	盐酸	100 eq	30 min	消解完全
		硝酸			
		硫酸			
		王水			
		氢氟酸			
		高氯酸			
T-1/b T-2/ GBW 06601	金红石型	盐酸	100 eq	30 min	消解不完全
		硝酸			
		硫酸			
		王水			
		氢氟酸			
		高氯酸			

备注 a: T-3、T-4 在一样的消解条件下消解结果一致；b: T-1、T-2 在一样的消解条件下消解结果一致；c: 酸用量的体积与二氧化钛的质量比，二氧化钛称样量为 0.1 g，100 eq 表示此时酸的体积为 10 mL；d: 石墨炉加热，温度设置为 180℃。

从表 4 中可以看出，传统的加热消解，对于锐钛型二氧化钛消解效果良好，但对于金红石型消解效果不理想。选择标准物质 GBW 06601 (金红石型)，控制消解温度为 180℃，考察酸类型、用量、消解时间三个条件，对样品进行消解和测定，以铝元素的测定值除以标准认定值计算得到回收率、样品消解残渣质量分数两个因素评价消解效果。结果见表 5。

试验表明，对于金红石型钛白粉，硝酸和氢氟酸混用、增加酸用量、延长消解时间消解效果更好，但酸用量大、耗时长，回收率均不理想，最终未摸索出完全消解的条件。

Table 5. Optimization of digestion conditions for rutile titanium dioxide by heating
表 5. 金红石型二氧化钛加热消解条件优化

标准物质 编号 CRM No.	元素 Element	认定值 Certified (mg/kg)	消解条件			测定值 Found/ (mg/kg)	回收率 Recovery/%	不溶物 w/%
			酸类型	酸用量(V/m)	消解时间 a			
GBW 06601	Al	6500	王水	200 eq	60 min	2869	44.1	69.1
			氢氟酸	100 eq	60 min	3610	55.5	60.7
			硝酸:氢氟 酸 = 7:3	100 eq	30 min	4932	75.9	28.5
				100 eq	90 min	5717	88.0	19.1
				200 eq	180 min	6092	93.7	7.2

a: 石墨炉加热, 温度设置为 180℃。

3.1.2. 微波消解体系研究

由于金红石型是二氧化钛的常用晶型, 应用场景广泛, 也更难消解, 故采用微波消解对金红石型进行消解研究, 以编号 GBW 06601 的标准物质中的 Al 元素的回收率作为评判标准, 研究结果见表 6。

Table 6. Research on microwave digestion
表 6. 微波消解研究

标准物质 编号 CRM No.	元素 Element	认定值 Certified (mg/kg)	消解条件				测定值 Found/ (mg/kg)	回收率 Recovery/%	不溶物 w/%
			酸类型	酸用量(V/m)	消解时间	消解温度			
GBW 06601	Al	6500	盐酸				2577	39.6	65.1
			硝酸				5988	92.1	11.3
			氢氟酸	100 eq	60 min	190℃	6230	95.8	ND
			硝酸:氢氟酸 = 7:3				6432	99.0	ND
			硝酸:氢氟酸 = 9:1				6405	98.5	ND
			硝酸:氢氟酸 = 3:1	80 eq			6446	99.2	ND

从表 6 可以看出, 采用氢氟酸和硝酸的混合体系, 微波消解 Al 元素的回收率可达到 99%, 其中硝酸:氢氟酸 = 3:1 共 80 倍体积的酸用量效果最佳。

3.2. 消解温度及消解时间研究

选择标准物质 GBW 06601, 按照实验方法逐步提高消解温度、延长消解时间, 考察了不同消解温度和消解时间对测定结果的影响, 结果见图 1 和图 2。

从图 1、图 2 中可以看出, 提高消解温度、延长消解时间, 对微波消解 Al 元素的回收率起到正向促进作用。

综合表 6 和图 1、图 2 试验结果, 采用微波消解可以大大提高消解效率和消解完全程度, 通过系统研究, 拟决定条件: 硝酸:氢氟酸 = 3:1 共 80 倍体积的酸用量(即: 钛白粉称样量为 0.1 g, 酸体积为 8 mL), 190℃下消解 60 min。结束后温度降到 50℃下将消解罐取出, 将消解罐置于 180℃下敞口赶酸约 30 分钟, 维持消解罐中溶剂体积约 1~3 mL 时停止加热, 自然冷却, 转移至 100 mL 塑料容量瓶中, 用纯化水稀释定容, 混合均匀, 待测。

微波消解仪的具体工作参数及条件见表 2。

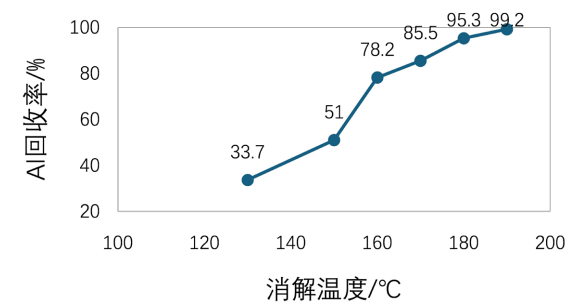


Figure 1. The influence of different digestion temperatures on the determination results of Al
图 1. 不同消解温度对 Al 测定结果的影响

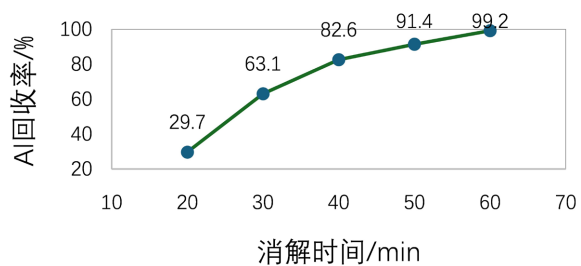


Figure 2. The influence of different digestion time on the determination results of Al
图 2. 不同消解时间对 Al 测定结果的影响

3.3. ICP-MS 检测目标元素的质量数选择

待测杂质元素适宜质量数的选择很大程度上决定了分析数据的正确度和精密度，而且极大地抵消被测元素受干扰的影响，因此量数的筛选是含量检测的首要考虑因素。质量数的选定需综合考虑，包括检测灵敏度、背景干扰等。实验中，在质量数库中每种元素皆选择了多条分析线，用混合标准溶液进行待测元素选择，最后以检出限低、灵敏度较高、干扰少、线性好的谱线作为被测杂质元素的质量分析线。待测元素的质量数选择见表 7。

Table 7. Mass of elements tested
表 7. 待测元素质量数

待测元素	Ba	In	Mo	Se	Tl	V	Al	Cu
分子量	138	115	98	82	205	51	27	63

3.4. 校准曲线检出限和定量限

利用基体空白溶液连续进行 11 次测定，计算各元素测定结果的标准偏差(SD)，以其 3 倍的标准偏差计算检出限，以 10 倍标准偏差(10 SD)计算定量限，结合实际需要，给出最终测定下限，结果见表 8。

Table 8. Determination results of detection limit and quantification limit
表 8. 检出限和定量限测定结果

元素	检出限		定量限	
	μg/L	μg/kg	μg/L	μg/kg
Ba	0.0250	25	0.0840	84

续表

In	0.0016	1.6	0.0054	5.4
Mo	0.0028	2.8	0.0092	9.2
Se	0.0420	42	0.1400	140.8
Tl	0.0016	1.6	0.0052	5.2
V	0.0079	7.9	0.0260	26.2
Al	0.0115	11.5	0.0385	38.5
Cu	0.0120	12.0	0.0400	40.0

表 8 显示: 所有元素的定量限都在 0.15 $\mu\text{g/L}$ (150 $\mu\text{g/kg}$)以下, 按样品称样 0.1 g, 消解后定容至 100 mL 计, 本法检出限在 1.6~42 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 定量限在 5.2~140.8 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 满足检验需求。

3.5. 样品分析

3.5.1. 系列混合标准溶液、基体干扰情况和样品检测

将浓度为 1000 mg/L 的钡(Ba)、铟(In)、钼(Mo)、硒(Se)、铊(Tl)、钒(V)、铝(Al)、铜(Cu)的标准贮存溶液按照表 9 浓度配制为目标浓度。

Table 9. Concentration of series standard solutions

表 9. 系列标准溶液浓度

元素	系列标准工作溶液浓度					
	溶液 1 ($\mu\text{g/L}$)	溶液 2 ($\mu\text{g/L}$)	溶液 3 ($\mu\text{g/L}$)	溶液 4 ($\mu\text{g/L}$)	溶液 5 ($\mu\text{g/L}$)	溶液 6 ($\mu\text{g/L}$)
Ba	0	2	5	10	20	100
In	0	2	5	10	20	100
Mo	0	2	5	10	20	100
Se	0	2	5	10	20	100
Tl	0	2	5	10	20	100
V	0	2	5	10	20	100
Al	0	2	5	10	20	100
Cu	0	2	5	10	20	100

将编号为 T-1、T-2、T-3、T-4、T-5、T-6、T-7 的 7 个二氧化钛样品按照 2.1 中确定的微波消解条件进行消解, 对于表 9 中配制的标准溶液进行线性相关系数研究和样品的初步检测, 结果如表 10:

Table 10. Linear correlation coefficient of standard solution and sample detection situation

表 10. 标准溶液线性相关系数和样品检测情况

元素 样品	Ba ($\mu\text{g/L}$)	In ($\mu\text{g/L}$)	Mo ($\mu\text{g/L}$)	Se ($\mu\text{g/L}$)	Tl ($\mu\text{g/L}$)	V ($\mu\text{g/L}$)	Al ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)
线性相关系数	0.9994	0.9997	0.9999	0.9999	0.9993	0.9991	0.9508	0.9999
T-1	15.187	0.005	0.158	0.370	0.003	1.956	9573.226	286.650
T-2	28.030	0.002	2.738	0.710	0.010	5.715	3875.612	396.576
T-3	25.366	0.003	2.481	0.509	0.009	6.971	5972.188	712.399

续表

T-4	17.177	0.002	0.424	0.003	0.156	0.101	7760.322	466.319
T-5	17.455	0.003	2.123	0.002	0.001	0.202	2875.610	562.103
T-6	93.877	0.003	5.985	0.609	0.008	3.444	5138.643	388.607
T-7	45.807	0.006	6.687	0.560	0.027	6.101	3329.561	759.613

从表 10 中可以看出, 每种元素的含量差别较大, Al 元素标准曲线的线性较差, 且 Al、Cu 两种元素显示含量过高, 远超工作曲线线性范围, 结果不可信; 对于 Al、Cu 两种元素含量过高, 分析有两种原因: 一是此两种元素本身含量较高, 需要稀释后进样, 二则是此两种元素受基体钛元素影响较大。

根据上述检测结果, 初步判断基体可能会对 Al、Cu 两种元素的检测造成干扰, 配制含基体的 Al、Cu 两种元素已知浓度的溶液, 使用上述标准溶液进行检测, 结果如表 11。

Table 11. Detection of matrix interference experiment
表 11. 基体干扰实验检测情况

元素	Al (μg/L)	Cu (μg/L)
线性相关系数	0.9467	0.9999
标准溶液 6a	101.003	100.599
配制溶液 b	4322.617	613.005

备注 a: C = 100 μg/L 标准溶液进样; b: 配制溶液 Al、Cu 浓度 = 100 μg/L, 基体 TiO₂ 浓度 1 mg/mL。

从表 11 基体干扰试验可以看出, Al、Cu 两种元素受基体 TiO₂ 的干扰很大, 结果不可信。
Al、Cu 两种元素受基体 TiO₂ 的干扰原因分析可能为: (1) 对于 Cu 元素, 选取丰度最高的 63 质量数作为选择离子, 而 Ti 有 5 个同位素: Ti(8.25%)⁴⁶、Ti(7.44%)⁴⁷、Ti(73.72%)⁴⁸、Ti(5.41%)⁴⁹、Ti(5.18%)⁵⁰, 其浓度值远高于各痕量待测元素。Ti 元素与消解试剂形成的 ⁴⁷Ti¹⁶O⁺、⁴⁶Ti¹⁶OH⁺至少两种离子可能会对 Cu 元素造成干扰; (2) 针对 Al 元素, 选取丰度最高的 27 质量数作为选择离子, Ti 元素形成的离子理不会对 Al 元素造成干扰, 但试验情况确实干扰较大, 具体原因还需进一步研究。

根据样品检测情况和基体干扰试验研究, 拟配制含基体的标准溶液, 选取高纯度 TiO₂ 作为基体来源, 此高纯度 TiO₂ 的杂质元素含量不对检测元素造成干扰。配制的标准工作溶液基体 TiO₂ 浓度为 1 mg/mL, 且确定标准溶液质量浓度为表 12:

Table 12. Concentration of series standard solutions
表 12. 标准系列溶液浓度

元素	系列标准工作溶液浓度					
	溶液 1 (μg/L)	溶液 2 (μg/L)	溶液 3 (μg/L)	溶液 4 (μg/L)	溶液 5 (μg/L)	溶液 6 (μg/L)
Ba	0	5	10	20	50	100
In	0	2	5	10	15	20
Mo	0	2	5	10	15	20
Se	0	2	5	10	15	20
Tl	0	2	5	10	15	20
V	0	2	5	10	15	20
Al	0	100	200	300	500	1000
Cu	0	20	50	100	200	500

新配制标准溶液对表 10 中 7 个二氧化钛样品进行检测，结果如表 13:

Table 13. Linear correlation coefficient of standard solution and sample detection situation
表 13. 标准溶液线性相关系数和样品检测情况

元素	Ba (μg/L)	In (μg/L)	Mo (μg/L)	Se (μg/L)	Tl (μg/L)	V (μg/L)	Al (μg/L)	Cu (μg/L)
线性相关系数	0.9995	0.9998	0.9999	0.9999	0.9996	0.9992	0.9991	0.9995
T-1	14.927	0.003	0.159	0.366	0.002	1.951	316.119	61.533
T-2	27.655	0.002	2.521	0.705	0.009	5.703	92.880	72.280
T-3	25.001	0.003	2.338	0.510	0.009	6.969	116.082	75.325
T-4	16.533	0.005	0.401	0.002	0.157	0.099	201.162	99.726
T-5	16.996	0.002	2.111	0.005	0.003	0.212	101.530	103.927
T-6	92.701	0.002	5.977	0.601	0.012	3.435	196.355	71.261
T-7	45.059	0.006	6.685	0.553	0.026	6.103	108.377	200.366
配制溶液 b	/	/	/	/	/	/	102.350	101.119

备注 b: 配制溶液 Al、Cu 浓度 = 100 μg/L，基体 TiO₂ 浓度 1 mg/mL。

表 13 的检测结果对比表 10，可以看出：加入基体对 Tl、In、Mo、V、Ba、Se 六种元素无明显影响，而又很清楚地规避了基体 TiO₂ 对 Al、Cu 两种元素的干扰，故选择含基体的标准溶液，具体浓度见表 11。

新配制标准溶液对标准物质 GBW 06601 进行检测，结果如表 14:

Table 14. Linear correlation coefficient of standard solution and sample detection situation
表 14. 标准溶液线性相关系数和样品检测情况

元素	Ba (μg/kg)	In (μg/kg)	Mo (μg/kg)	Se (μg/kg)	Tl (μg/kg)	V (μg/kg)	Al (mg/kg)	Cu (μg/kg)
检测值	539.6	ND	15.5	207.9	ND	69.7	6386.9	1327.3
证书值	550.0	/	/	/	/	/	6500.0	1300.0
RSD (%)	1.9	/	/	/	/	/	1.7	2.1

备注：ND 表示小于检出限；/表示证书中未做明确规定。

表 14 的检测结果表明：本检测方法测定标准物质的结果与证书值基本吻合。

3.5.2. 精密度试验

本研究在确定的试验条件下，针对标准中每一种元素测定范围内的不同元素含量，进行了精密度试验。此次共涉及钛白粉样品 1 个，具体试验结果见表 15。

Table 15. Results of precision experiment
表 15. 精密度试验结果

元素	质量分数(μg/kg)	平均值(μg/kg)	RSD (%)
	测定值		
Ba	5551.2, 5400.5, 5255.8, 5472.5, 5367.7, 5316.9, 5442.2	5401.0	1.83
In	4660.9, 4604.8, 4458.9, 4634.8, 4464.6, 4551.4, 4767.8	4591.9	2.41

续表

Mo	1366.3, 1306.0, 1277.4, 1333.6, 1275.1, 1292.4, 1382.1	1319.0	3.24
Se	5053.5, 4967.0, 4721.7, 5141.6, 5076.9, 4981.6, 5400.6	5049.0	4.05
Tl	4477.8, 4372.0, 4225.6, 4430.1, 4238.4, 4264.3, 4496.8	4357.9	2.64
V	3223.9, 3252.5, 3102.0, 3279.5, 3117.9, 3205.4, 3296.9	3211.2	2.36
Al	105374.4, 103512.0, 100263.6, 104532.0, 100680.3, 101861.3, 107309.0	103361.8	2.50
Cu	66230.3, 65536.1, 3915.3, 65754.7, 63770.3, 64149.3, 67556.9	65273.3	2.15

备注：(1) 精密度的试验结果以质量分数($\mu\text{g/kg}$)呈现，计算过程为：以 Ba 元素第一个检测结果为例，称样 0.1103 g，消解定容至 100 mL，按表 8 标准溶液检测，本样品溶液中 Ba 元素的浓度为 6.1230 $\mu\text{g/L}$ ，在标准溶液浓度 0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内，折算为质量分数为 5551.2 $\mu\text{g/kg}$ 。

结果表明：各分析元素测定精密度均较好，相对标准偏差在 1.83%~4.05%之间，均小于 5%。

3.5.3. 样品加标回收试验

本研究用表 15 测定的样品进行加标回收试验，试验取三个加标点：加入待测组分本底量的 0.5 倍、1.0 倍、2.0 倍，在样品消解阶段前加入定量的单元素标准溶液，加标实验结果见表 16：

Table 16. Experimental results of spiked recovery rate

表 16. 加标回收试验结果

元素	测定含量 ($\mu\text{g/kg}$)	0.5 当量加标			1.0 当量加标			2.0 当量加标		
		加入量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定量 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)	加入量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定量 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)	加入量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定量 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)
Ba	5400.9863	3000	8329.7211	97.6	6000	11237.2167	97.3	12000	17660.1302	102.2
In	4591.8987	2500	7109.2766	100.7	5000	9772.1336	103.6	10000	15003.2711	104.1
Mo	1318.9787	700	2086.5193	109.6	1400	2806.7361	106.3	2800	4103.5102	99.4
Se	5048.9601	2500	7619.3257	102.8	5000	10132.1916	101.7	10000	15039.1807	99.9
Tl	4357.8478	2000	6328.1765	98.5	4000	8297.6239	98.5	8000	12105.3163	96.8
V	3211.1716	1500	4782.2655	104.7	3000	6117.0517	96.9	6000	9311.2708	101.7
Al	103361.8149	52000	153892.76	97.2	104000	209450.3056	102.0	208000	309752.113	99.2
Cu	66230.2810	33000	100006.5171	102.4	66000	129731.2702	96.2	132000	200053.6419	101.4

从表 16 中可以看出，测定结果各元素的加标回收率在 96%~110%之间。

4. 结论

(1) 本文优化了钛白粉消解程序，采用微波消解，既克服了传统方法耗时长又消解不完全的弊端，又极大地降低了消解不完全导致杂质元素检测数据存疑的风险，提高了钛白粉杂质元素的检测水平和能力。

(2) 采用 ICP-MS 对钛白粉中钡(Ba)、铟(In)、钼(Mo)、硒(Se)、铊(Tl)、钒(V)、铝(Al)、铜(Cu)共 8 种元素进行含量测定，该方法操作简便，检测效率高。同时，该方法检出限在 1.6 $\mu\text{g/kg}$ ~42 $\mu\text{g/kg}$ 之间，定量限在 5.2 $\mu\text{g/kg}$ ~140.8 $\mu\text{g/kg}$ 之间；准确度和精密度较高，相对标准偏差在 1.83%~4.05%之间，测试结果稳定可靠；样品加标回收率在 96%~110%之间。

本方法与文献报道的关于钛白粉中杂质元素的其他检测方法的检出限等参数比较如表 17：

Table 17. Comparison of method's parameters
表 17. 方法参数比较

方法名称	检出限($\mu\text{g/kg}$)	定量限($\mu\text{g/kg}$)	精密度(%)	样品加标回收率(%)
X 射线荧光光谱法[4]	2200~12,100	/	0.29~10.03	/
原子荧光法[6]	0.048	/	3.08~4.10	86.8~106.0
石墨炉原子吸收光谱法[7]	10	/	1.9~3.2	98~100
ICP-AES [9]	2500~23,500	/	0.20~5.75	94.6~104.7
ICP-OES [10]	/	/	2.43~4.11	99.33~102.02
ICP-AES [13]	10,000~800,000	/	0.69~1.4	90.0~105
ICP-MS (本法)	1.6~42	5.2~140.8	1.83~4.05	96~110

从表 17 中可以看出, 虽然每种方法研究的元素不同, 但本法即 ICP-MS 法检出限水平较高, 对于测定痕量杂质元素具有明显优势, 而精密度和样品加标回收率各方法基本持平。

(3) 本方法选取的八种检测元素既包括矿产中普遍存在的较大的杂质元素: Al、Cu、Ba, 又包括痕量的: Tl、In、Mo、V, 实验数据证明该方法的广谱适用性高。

(4) 下一步研究将依托本检测方法纳入更多的杂质元素, 优化验证, 从而提高钛白粉产品杂质元素检测的便利性。

钛白粉在日化、食品等领域中的重要作用正日益凸显, 该方法能为市售钛白粉的优良鉴别、更高规格的使用提供重要的技术支撑, 同时也对高质量产品的企业起到了保护和证明作用, 维护了钛白粉市场的良序运行, 为市场监管该产业检验检测体系的更加完善提供了重要技术参考, 从而促进钛白粉行业的良性健康、可持续发展。

基金项目

云南省市场监督管理局科技项目(编号 2022YSJK06)。

参考文献

- [1] 陈朝华, 刘长河. 钛白粉生产及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 李文兵, 杨成砚, 黄文来, 等. 钛白粉材料历史、现状与发展[J]. 现代化工, 2002, 22(12): 5-9.
- [3] 唐佳瑜. X 射线荧光光谱法测定钛白粉中特定氧化物的含量[J]. 冶金管理, 2019(9): 67-68.
- [4] 寸凤妹, 李小莉. X 射线荧光光谱法测定钛白粉样品中 10 种微量元素[J]. 现代仪器与医疗, 2013, 19(6): 63-65.
- [5] 陈雯, 龙翔, 金娅秋, 等. 粉末压片-X 荧光法测定无机包膜钛白粉主含量[J]. 无机盐工业, 2021, 53(5): 93-95.
- [6] 柴刚, 王俊杰, 未敏, 等. 原子荧光法测定钛白粉中可溶性砷及总砷[J]. 有色冶金设计与研究, 2023, 44(3): 23-26.
- [7] 田春秋, 邵坤. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定钛白粉中钒[J]. 冶金分析, 2014, 34(12): 48-51.
- [8] 蒋永金, 崔庆雄, 毛禹平. 磷酸氢二铵分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛白粉中痕量铜和钒[J]. 冶金分析, 2015, 35(6): 40-43.
- [9] 戴丽明, 耿晓红, 刘静, 赵娜, 刘贞敏. ICP-AES 法测定伪劣钛白粉中钙镁钡硅铝锌[J]. 无机盐工业, 2015, 47(12): 63-66.
- [10] 郭传华, 李化全, 董文戎. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定高钛渣中的铁、钴、镍的含量[J]. 山东化工, 2017, 46(24): 89-90, 93.
- [11] 宋帅娣, 杨旭龙, 高杨. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钛白粉尾渣中钛含量[J]. 化学工程师, 2023, 37(12): 35-37.

-
- [12] 杨倩倩, 王继龙, 彭霞. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛白粉中的微量元素[J]. 中国冶金, 2014, 24(12): 114-117.
- [13] 任玲玲. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛白粉中的微量元素[J]. 理化检验-化学手册, 2017, 53(7): 796-799.
- [14] 周礼先. 钼磷钼蓝分光光度法测定钛白粉中磷[J]. 冶金分析, 2016, 36(9): 57-61.
- [15] 王佳林, 杨振, 李海艳, 等. 仪器分析在钛白粉产品研发中的应用研究[J]. 云南冶金, 2018, 47(3): 89-93.
- [16] 王海涛, 杜瑶芳, 花晓月, 任义广, 吴文昊. 电感耦合等离子体质谱法测定深海鱼中的钪[J]. 化学分析计量, 2025, 34(1): 83-87.
- [17] 唐娜, 陈统华, 苏超男, 王嫦鹤. 电感耦合等离子体质谱法测定人促红素注射剂中 13 种杂质元素[J]. 化学分析计量, 2024, 33(3): 12-16.
- [18] 秦洋, 张曼茹, 刘春月, 李福金, 沈永. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定 UHMWPE 中铝、钙、钛[J]. 化学分析计量, 2023, 32(9): 48-52.