包装技术与工程

食品接触材料高分子材料中钡、钴、铜、铁、锂、锰和锌的迁移量测定

方邢有[1]，路东琪[1]，马　青[1]，周明辉[2]，郑朝辉[1]
(1.顺德出入境检验检疫局，佛山 528303；2.广东出入境检验检疫局，广州 510623)

摘要：采用电感耦等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)，同时测定了食品接触材料高分子材料中钡、钴、铜、铁、锂、锰和锌的迁移量，并对 ICP-AES 法测定时分析线的选择和入射功率、泵速、载气压力的影响，以及基体和共存离子的干扰情况等进行了研究。研究表明，此方法简便快速，回收率为 85.9%～108%，相对标准偏差为 2.92%～6.78%。

关键词：电感耦等离子发射光谱仪；高分子材料；迁移量
中图分类号：TB487；TS206　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3563(2012)19-0127-03

Determination of Barium, Cobalt, Copper, Iron, Lithium, Manganese, and Zinc Migration Quantity in Food Contact Polymer

FANG Xing-you[1], *LU Dong-qi*[1], *MA Qing*[1], *ZHOU Ming-hui*[2], *ZHEN Chao-hui*[1]
(1. Shunde Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Foshan 528303, China; 2. Guandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

Abstract: Migration quantity of Barium, Cobalt, Copper, Iron, Lithium, Manganese, and Zinc was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The influence of analysis line, incident power, pump speed, and carrier gas pressure of ICP-AES, and matrix ion interference and coexistence were studied. The results showed that the method is simple and rapid; recovery for the elements determined is from 85.9% to 108%; and RSDs are in the range of 2.92%～6.78%.

Key words: ICP-AES; polymer; barium

食品在运输、存储和加工过程中都会接触到食品接触材料，食品因为接触到食品接触材料可能引入新的有毒有害物质，对食品接触材料安全的关注必须加强。食品接触材料中高分子材料具有价廉、轻便、易携、可冷藏、坚固等特点，被广泛用于盛放纯净水、各类饮料、果汁、食用油、酱油、醋、牛奶等，与人们的生活密切相关。高分子材料是出口比例最大的食品接触材料，也是被国外通报最多的食品接触材料。欧盟与食品接触塑料材料和制品的最新法规(EU)No. 10/2011，首次提出了塑料材料及制品中钡、钴、铜、铁、锂、锰和锌 7 种重金属迁移量限制要求。这些重金属及其化合物作为主要助剂，已广泛地应用在食品塑料包装材料中。

对高分子材料中上述 7 种重金属迁移量用 ICP-AES 同时进行检测，目前，国内外还没有相关标准方法，也未见相关文献报道。为了保障人们身体健康，提高食品质量安全，保障进出口产品的质量，破解外国“绿色贸易壁垒”，促进进出口贸易，建立快速准确地对食品接触材料高分子材料中钡、钴、铜、铁、锂、锰和锌迁移量进行同时检测的新方法迫在眉睫。

1　试验

1.1　仪器与试剂

热电公司 6300 型电感耦等离子体原子发射光谱仪；干燥恒温箱；电热板；微波消解仪；冰醋酸(1.05

收稿日期：2012-06-08
作者简介：方邢有(1977－)，男，安徽人，硕士，顺德出入境检验检疫局，主要从事化学分析工作。

g/mL);无水乙醇;精制橄榄油(亦可用符合要求的向日葵油和玉米油);硝酸(1.4 g/mL);过氧化氢(30%);氩气(≥99.99%);钡、钴、铜、铁、锂、锰和锌标准溶液(中国标准物质中心,1000 μg/mL)。

1.2 方法

1.2.1 迁移实验

根据待测样品可能与食品接触的条件,以及产品消费国的情况,按照 EN 13130-1:2004 或 GB/T 23296.1-2009 规定的迁移试验条件,根据(EU)No.10/2011 要求,用蒸馏水、20%或 50%乙醇、3%醋酸、精制橄榄油作为食品模拟物,再进行迁移试验后用于分析。

1.2.2 食品模拟物处理

1) 蒸馏水模拟物溶液和 3%醋酸模拟物溶液可直接测定。

2) 乙醇模拟物溶液。移取 25.00 mL 乙醇模拟物试液于烧杯中,置于电热板上微沸蒸至约 5 mL(除去乙醇),冷却后,将溶液转移至 25 mL 容量瓶中,合并洗液并用硝酸(1+99)定容至刻度,待测。

3) 精制橄榄油模拟物。移取 0.5 mL 精制橄榄油模拟物试液于微波消解罐中,加 5 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢。采用适当的消解程序进行消解。待消解罐冷却后,放置在电热板上赶酸至近干,用硝酸(1+99)定容至 2 mL,混匀待测。

1.3 仪器工作条件

光谱仪最优化工作参数:高频电源功率 1150~1250 W,冷却氩气流量一般,辅助气流量 0.6 L/min,雾化器压力 0.18 MPa,分析泵速 75 r/min,水平观测。

2 结果与讨论

2.1 微波消解仪消解程序

以样品完全消解,消解液无色澄清为消解完全,考虑消解温度、时间对消解效果的影响,分别采用不同的加热温度-时间程序进行多次试验,采用表 1 的程序可得到良好的消化效果。

表 1 优化的功率-时间程序

Tab.1 Optimization of power-time program table

步骤	Step1	Step2	Step3
升温速率/(℃·min^{-1})	5	3	3
温度/℃	120	150	190
保留时间/min	3	5	15

2.2 仪器条件

光谱仪最优化工作参数:固定其他参数,由 750~1500 W 改变功率观察检测情况,大多数元素随功率增加谱线强度增强,但是功率大到一定时信背比反而下降,所以高频电源功率 1150 W 较合适,但是对于 3%醋酸浸泡液样品,醋酸是有机溶剂,它在等离子体中解离比在水溶液中消耗更高的能量,需要较高的功率,试验结果表明高频电源功率等于 1250 W 时,各个待测元素谱线强度最强;雾化器压力太低影响检测元素的灵敏度,雾化器压力太高,影响雾化效果,综合考虑取 0.18 MPa 最合适;通常较低辅气流量使等离子更稳定,而较高的辅气流量所测得的检出限更好,实验中用 0.5 μg/mL 各待测元素标准溶液进行了辅气流量的优化试验,结果表明在辅气流量为 0.6 L/min 时信背比最大,故选择雾化气流量为 0.6 L/min。

2.3 分析线的选择

通常根据仪器中分析谱线数据库的谱线干扰中,被测元素谱线的强度及存在的干扰线进行筛选,把待测元素加入到制备好的样品溶液,得到相应的扫描峰形图。从所示的谱线及背景的轮廓和强度值进行比较,考察了各待测元素的多条灵敏线,综合比较后,选择的最佳分析线见表 2。在所选的分析波长下,相互间无谱线干扰。

表 2 各待测元素分析波长

Tab.2 Each analyte analysis wavelengths

元素	Ba	Co	Cu	Fe
波长/nm	455.403	228.616	324.745	259.940
元素	Li	Mn	Zn	
波长/nm	670.784	259.373	213.856	

2.4 校准曲线、线性方程及相关系数

取不同质量浓度的待测元素混合标准溶液(见表 3,可根据仪器的灵敏度及样品中被测元素的实际含量确定标准溶液系列中元素的具体浓度),按本方法

表 3 标准溶液系列质量浓度

Tab.3 Concentration of standard solution series

元素	标准溶液系列质量浓度(μg·mL^{-1})			
Ba	0.10	0.50	1.0	5.0
Co	0.010	0.050	0.10	0.50
Cu	0.10	0.50	1.0	5.0
Fe	0.10	0.50	1.0	5.0
Li	0.10	0.50	1.0	5.0
Mn	0.10	0.50	1.0	5.0
Zn	0.10	0.50	1.0	5.0

所确定的仪器条件分别进样，以各元素的发射净强度对浓度作线性回归，其浓度与发射净强度有良好的线性关系，相关系数 γ 均大于 0.9999。

2.5　方法的回收率和精密度实验

根据关于回收率、精密度的规定要求，在 4 种食品模拟物（蒸馏水、醋酸、乙醇、精制橄榄油）中添加不同浓度 3 个浓度水平的各待测元素，采用添加法在本底不含待测元素的样品中添加 3 个不同浓度水平的标样，进行回收率和精密度测定，每个浓度水平单独测定 8 次，回收率和相对标准偏差实验结果见表 4。

表 4　回收率和精密度

Tab.4 Recovery and precision

元素	回收率/%	相对标准偏差 RSD/%
Ba	88.5～103	3.72～5.12
Co	85.9～108	3.242～6.78
Cu	90.5～104	2.92～4.12
Fe	88.9～105	3.32～5.14
Li	87.5～106	3.44～6.03
Mn	88.6～105	3.77～6.04
Zn	87.7～104	2.99～5.01

3　结论

方法可满足蒸馏水、醋酸、乙醇、精制橄榄油 4 种食品模拟物中钡、钴、铜、铁、锂、锰和锌迁移量的同时检测，ICP-AES 分析线性范围宽、快速准确，方法的检测低限，回收率及精密度等各项技术指标均符合欧盟与食品接触塑料材料和制品的最新法规（EU）No. 10/2011 的要求。

参考文献：

[1]　10 on Plastic Materials andArticles Intended to Come into Contact with Foo，Regulation (EU) No. 2011.

[2]　寇海娟，商贵芹，邵晨杰. 我国和欧盟食品接触材料迁移试验方法的分析比较[J]. 包装工程，2012，33(3)：44－47.
KOU Hai-juan，SHANG Gui-qin，SHAO Chen-jie. Analysis and Comparison of Migration Test Method of Food Contact Material in Our Country and European Union [J]. Packaging Engineering，2012，33(3)：44－47.

[3]　王志伟，孙彬青，刘志刚. 包装材料化学物迁移研究[J]. 包装工程，2004，25(5)：1－4.
WANG Zhi-wei，SUN Bin-qing，LIU Zhi-gang. On Migration of Constitutes of Packaging Materials[J]. Packaging Engineering，2004，25(5)：1－4.

[4]　王朝晖，孙树国，刘金昱，等. 欧盟 No 10/2011《关于预期与食品接触的塑料材料和制品的委员会法规》解读[J]. 中国塑料，2011(7)：89－94.
Wang Chao-hui，Sun Shu-guo，Liu Jin-yun，et al. Understanding of Commission Regulation(EU) No 10/2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food[J]. China Plastics，2011(7)：89－94.

[5]　刘能盛，沈文洁，黄金凤，等. 食品接触材料、高分子材料、橡胶制品中提出物的测定条件的探讨[J]. 广东化工，2010(11)：159－160.
LIU Neng-sheng，SHEN En-jie，HUANG Jin-feng，et al. Food Contact Materials—Polymer Materials—Investigation of Determination Conditions of the Extractives from Rubber Articles[J]. Guangdong Chemical Industry，2010(11)：159－160.

[6]　朱桃玉，郑艳明，罗海英，等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品接触材料中可溶性铅、镉、砷、汞[J]. 现代食品科技，2008(8)：110－112.
ZHU Tao-yu，ZHENG Yan-ming，LUO Hai-ying，et al. Determination of the Soluble Pb，Cd，As and Hg in Food Contact Materials by ICP-MS[J]. Modern Food Science andTechnology，2008(8)：110－112.