

电感耦合等离子体质谱法测定聚丙烯(PP)餐盒中铅的总量

张彦波, 姜浩, 崔立华

(大连市产品质量监督检验所, 大连 116021)

摘要: 采用 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}_2$ 微波消解电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定 PP 餐盒中的铅含量, 测定结果显示相对标准偏差为 3.8%, 检出限为 0.05 mg/L, 结果表明该方法具有简便、快速、准确、灵敏度高等优点, 适合于 PP 餐盒中铅含量的测定。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法; PP 餐盒; 铅

中图分类号: TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)23-0041-03

Determination of Lead in PP Lunch Box by ICP-MS

ZHANG Yan-bo, JIANG Hao, CUI Li-hua

(Dalian Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Dalian 116021, China)

Abstract: Lead in PP lunch box was determined by ICP-MS after microwave digestion with a mixture of nitric acid and hydrogen peroxide. The result showed that the relative standard deviation (RSD) is 3.8% ($n=6$) and the detection limit is 0.05 mg/L. The method is accurate, simple, sensitive, and rapid for determination in PP lunch box.

Key words: microwave; ICP-MS; PP lunch box; lead

随着人们生活节奏的不断加快, 一次性可降解餐饮具也随之越来越多的被人们使用, 其中聚丙烯餐盒因具有价格低廉、使用安全、耗用原料(石油)及产生垃圾量少等特点而得到广大消费者的青睐, 是目前一次性餐饮具中最具规模的一种^[1]。然而, 为了改善聚丙烯的使用性能, 在餐盒生产加工中不可避免的会加入添加剂, 更有甚者, 部分企业为降低成本, 人为添加大量 CaCO_3 、工业滑石粉、工业石蜡等。这些有毒有害物质进入人体后会产生结石症状^[2-3], 并且这些工业原料中往往含有大量重金属, 特别是铅的摄入对人体神经系统、骨骼造血功能、消化系统等均有危害, 尤其是大脑处于神经系统敏感期的儿童, 对铅有特殊的敏感性^[4]。快餐盒作为人们日常生活中常见的一次性餐饮具, 曾在国际食品包装协会 2010 年度“中国食品包装行业十大隐忧问题”中被重点列出^[5]。可见, 餐盒的安全使用问题已刻不容缓。

国家食品包装用聚丙烯成型品卫生标准(GB 9688—1988)明确规定聚丙烯成型品中铅的迁移量不超过 1 mg/L^[6], 该标准仅对聚丙烯成型品中铅的迁移量作了要求, 对总量未作要求。同时标准中使用的

检测方法为比色法, 该方法具有准确度差、分析效率低、灵敏度差等弊端。电感耦合等离子体质谱法是 20 世纪 90 年代以来发展最快的痕量元素分析技术之一, 可以快速、多种元素同时测定, 同时具有线性范围宽、精密度高、准确性好、检出限低等优点被广泛使用^[7]。笔者建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定聚丙烯餐盒中铅的检测方法。该方法具有灵敏度高、操作简便、分析效率高等特点。

1 实验

1.1 仪器与试剂

实验仪器与试剂: 电感耦合等离子体质谱仪, Agilent 7500a, 美国安捷伦公司; 微波消解仪、密闭高压消解罐, MWS-3+, 德国 Berghof 公司; 冷冻粉碎机, Pulverisette 14, 德国 FRITSCH 公司; 硝酸、过氧化氢, 优级纯, 市售; 铅标准溶液, 质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$, 中国计量科学研究院; 铅标准储备液, 移取 1 mL 铅标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 用 2% (体积分数) HNO_3 溶液稀释至刻度, 制得 1 $\mu\text{g/mL}$ 铅标准溶液。分别获

收稿日期: 2013-06-30

作者简介: 张彦波(1981—), 男, 辽宁大连人, 硕士, 大连市产品质量监督检验所工程师, 主要从事食品包装检测方面的工作。

取 0.25,0.5,0.75,1,1.25 mL 上述溶液至 50 mL 容量瓶中,用 HNO₃(2%) 溶液稀释至刻度,制得标准溶液系列质量浓度依次为 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 μg/L; 实验用水为 Milli-Q 超纯水。聚丙烯(PP)餐盒样品,样品从企业送样中随机抽取。

1.2 样品消解

为使 PP 餐盒消解完全,实验前先使用冷冻粉碎机将样品粉碎成粉末状,再进行消解。具体步骤为:先将 PP 餐盒剪成 5 mm×5 mm 碎片,随后把碎片加入液氮中冷冻处理 30 s,最后把经过冷冻处理的 PP 碎片加入冷冻粉碎机中粉碎,制成 PP 粉末。准确称取 PP 粉末 0.15 g 左右(精确到 0.1 mg)于高压消解罐(聚四氟乙烯)中,加入 6.5 mL 硝酸和 1.5 mL 质量分数为 30% 过氧化氢,再将高压消解罐放入微波消解仪中按设定消解条件消解,微波消解条件见表 1。消解完毕后,取出冷却,开罐,驱除样品中多余的氮氧化物,自然冷却至室温后,用超纯水将消解液移至 50 mL 容量瓶,定容至刻度,摇匀备用,同时做空白实验。

表 1 微波消解条件

Tab.1 Experimental conditions for microwave digestion

功率 /W	初始温度 /℃	升温速率 /(℃·min ⁻¹)	到达温度 /℃	保持时间 /min
1600	25	10	160	0
1600	160	0	160	5
1600	160	10	190	0
1600	190	0	190	10
1600	190	10	210	0
1600	210	0	210	15

1.3 仪器工作条件

ICP-MS 仪器工作参数见表 2。

表 2 ICP-MS 仪器工作参数

Tab.2 Parameters for ICP-MS

仪器参数	参数值
等离子体氩气流速/(L·min ⁻¹)	15.0
载气流速/(L·min ⁻¹)	1.20
RF 功率/W	1350
样品提升速度/(r·s ⁻¹)	0.10
重复次数	3
雾化室温度/℃	2
采样深度/mm	8.1
检测方式	自动

2 结果与讨论

2.1 干扰消除

ICP-MS 分析样品时,存在 2 类干扰:质谱型干扰(同质异位素干扰、多原子离子干扰、双电荷干扰)和非质谱型干扰(总固体溶解量过高、空间电荷效应等)。铅元素相对原子质量为 208,属于高质量数,分析结果表明同质异位素干扰、多原子离子干扰、双电荷干扰等质谱型干扰影响较少。同时,该试验通过稀释样品浓度可以有效降低非质谱型干扰。

2.2 记忆效应

记忆效应主要是由雾化室和玻璃用具及矩管壁上过量分析物的挥发引起的,铅、镉、锂或碘的化合物的记忆效应较严重,而较难挥发成分的记忆效应较轻。在样品测定之前进行充分的冲洗可减少记忆效应干扰^[8]。为消除仪器记忆效应,实验前将雾化器、连接管、矩管、采样锥、截取锥均拆开进行清洗,最大程度消除仪器记忆效应。

2.3 标准曲线方程及检出限

将利用铅标准溶液配制质量浓度为 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 μg/L 的系列标准工作溶液,按最佳试验条件进行测定,铅元素含量与响应强度呈现良好线性关系。连续测定试样空白溶液 11 次,以空白溶液 3 倍标准偏差计算出检出限。回归方程及相关系数及检出限见表 3。

表 3 方法线性回归方程和检出限

Tab.3 Linear equation of elements and detection limits of the method

元素	回归方程	相关系数	线性范围 /(μg·L ⁻¹)	检出限 /(μg·L ⁻¹)
Pb	y=26.11x+0.003 181	0.9998	0~2.5	0.05

注:y 为待测元素离子计数率与内标元素离子计数率比值;x 为待测元素浓度。

2.4 精密度试验

取 4#PP 餐盒样品 6 份,按实验方法处理后进行测定,测定结果见表 4。由表 4 可知,测定结果的相对标准偏差为 3.8%。

2.5 回收试验

取 2#样品 3 份,按样品处理方法处理后,进行测定,然后进行 3 个水平的加标回收试验,各水平添加质量浓度和回收率见表 5。从表 5 中可以看出,铅的加标回收率在 90.8%~100.8% 之间,说明方法

表 4 精密度试验结果 (n=6)

Tab.4 The precision of the experiment

元素	测定值/(mg·kg ⁻¹)			平均值	RSD
				/(mg·kg ⁻¹)	/%
Pb	3.448	3.472	3.501	3.464	3.8
	3.463	3.500	3.399		

表 5 加标回收试验结果

Tab.5 The recoveries of addition standard of the experiment

本底值	加标值	测定值	回收率	平均回收
/(μg·L ⁻¹)	/(μg·L ⁻¹)	/(μg·L ⁻¹)	/%	率/%
7.89	1.0	8.57	96.4	96.2
	1.0	8.69	97.8	
7.89	2.0	9.97	100.8	
	2.0	9.73	98.4	
7.89	3.0	10.15	93.2	
	3.0	9.89	90.8	

具有较好的准确度。

2.6 样品分析

1[#]~4[#]PP 餐盒样品中的铅总量测定结果见表 6。由表 6 可知,4 个 PP 餐盒样品铅总量在 0.407 ~ 3.474 mg/kg 之间。其中 1[#],3[#]样品为本色 PP 餐盒,经检测铅含量较低,安全性较好;2[#]样品带有颜色(餐盒内层为红色,外层为黑色),4[#]样品颜色发黑,与纯净 PP 餐盒相比表面粗糙,添加剂添加量较大。2[#],4[#]样品经检测铅含量较高,在特定条件下使用存在迁移的风险。

表 6 样品分析结果

Tab.6 The results of sample analysis mg/kg

PP 餐盒样品	Pb 测定值	平均值
1 [#]	0.416,0.391,0.413	0.407
2 [#]	3.166,3.115,3.136	3.139
3 [#]	0.433,0.442,0.471	0.441
4 [#]	3.448,3.472,3.501	3.474

3 结语

1) 建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定 PP 餐盒中铅的检测方法。结果表明,该方法操作简便,精密度好,准确度高,快速、灵

敏,适合于 PP 餐盒中铅含量的检测。

2) 经过对 4 种 PP 餐盒铅含量的检测,发现本色 PP 餐盒铅含量较低,安全性较高;同时,带有颜色或添加剂添加量较大 PP 餐盒铅含量较高,在高温、长时间储存食品等特定条件下存在迁移的风险。

参考文献:

[1] 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(15):1-3.
WANG Zhi-wei, SUN Bin-qing, LIU Zhi-gang. Migration of Chemical Substances of Packing Materials [J]. Packaging Engineering,2004,25(15):1-3.

[2] 曾舟华,李付亚,傅和青. 聚丙烯物理改性研究进展[J]. 塑料科技,2007,35(4):80-83.
ZENG Zhou-hua, LI Fu-ya, FU He-qing. Physical Modification of Polypropylene [J]. Plastic Technology,2007,35(4):80-83.

[3] 袁振华. 食品包装材料中化学物向食品迁移和安全评价[J]. 浙江预防医学,1999(11):29-31.
YUAN Zhen-hua. Food Packaging Materials and Chemical Migration into Food Safety Assessment [J]. Zhejiang Journal of Preventive Medicine,1999(11):29-31.

[4] 王仓钊,张遴. ICP-AES 法测定玻璃器皿中铅、镉、砷、锑溶出量的研究[J]. 化学分析计量,2012,21(4):50-52.
WANG Cang-zhao, ZHANG Lin. Simultaneous Determination of Pb,Cd,As,Sb Released from Glassware by ICP-AES [J]. Chemical Analysis and Meterage,2012,21(4):50-52.

[5] 赵威. 我国一次性餐饮具市场现状及建议[J]. 中国包装,2011,10(2):59-61.
ZHAO Wei. The Market Situation and Recommendations of Disposable Tableware in China [J]. China Packaging,2011,10(2):59-61.

[6] GB 9688—1988,中华人民共和国卫生部[S].
GB 9688—1988,Ministry of Health[S].

[7] BEAUCH E D. Inductively Coupled Plasmamass Spectrometry[J]. Analytical Chemistry,2008,80(12):4455-4486.

[8] 杨振宇,杨克成,黄俊. ICP-MS 法快速测定食品容器浸出元素[M]. 中国卫生检验杂志,2005,15(12):1454-1456.
YANG Zhen-yu, YANG Ke-cheng, HUANG Jun. Determination of Food Containers Leach Elements [M]. China Journal of Health Laboratory,2005,15(12):1454-1456.