

ICP-MS 测定食品模拟物中的铅、砷、镉、镍、钴、锌

罗海英^{1,3}, 阮文红², 陈意光^{1,3}, 莫月香², 朱丽萍^{1,3}, 吴玉奎^{1,3}, 李吉龙¹

(1. 广州市质量监督检测研究院, 广东广州 510110)

(2. 中山大学化学与化学工程学院聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室, 广东广州 510275)

(3. 国家包装产品质量监督检验中心(广州), 广东广州 510110)

摘要: 建立了电感耦合等离子质谱(ICP-MS)测定食品模拟物中铅、砷、镉、镍、钴、锌的方法。分别用水、3% (V/V)乙酸水溶液、10% (V/V)乙醇水溶液、95% (V/V)乙醇水溶液在40℃下浸泡涂有内涂层的金属饮料罐两片罐和三片罐240 h, 得到食品模拟物样品。对于水、3% (V/V)乙酸水溶液、10% (V/V)乙醇水溶液三种食品模拟物样品, 用电热板将样品蒸发至近干, 用10%硝酸定容, 上机检测。对于95% (V/V)乙醇模拟物样品, 用电热板将样品蒸发至近干, 剩余液体过滤后用10% (V/V)硝酸定容, 上机测试。方法的检出限在0.5 ng/mL到15 ng/mL之间, 线性良好, 相关系数均 ≥ 0.999 ; 在两个浓度水平进行添加实验, 大部分回收率在92.3%~108%之间, 相对标准偏差在0.3%~13.3%之间。方法准确度高, 操作简单, 是检测食品模拟物中铅、砷、镉、镍、钴、锌的有效方法。

关键词: 金属涂层; 食品模拟物; ICP-MS; 测定

文章篇号: 1673-9078(2011)12-1527-1529

Determination of Heavy Metal Elements (Pb, As, Cd, Ni, Co and Zn) in Food Simulants by ICP-MS

LUO Hai-ying^{1,3}, RUAN Wen-hong², CHEN Yi-guang^{1,3}, MO Yue-xiang², ZHU Li-ping^{1,3}, WU Yu-luan^{1,3},
LI Ji-long¹

(1. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110) (2. Key laboratory for Polymeric Composites and Functional Materials of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275) (3. National Centre for Packaging Products Quality Supervision and Testing (Guangzhou), Guangzhou 510110)

Abstract: A method for determination of Pb, As, Cd, Ni, Co, Zn in food simulants by ICP-MS was established. Beverage cans were filled with different kinds of food simulants and kept in thermostat at 40℃ for 240 h. Food simulants of distilled water, 3% (V/V) acetic acid, 10% ethanol (V/V) were evaporated and then diluted with 4% nitric acid. Food simulants of 95% ethanol (V/V) were evaporated, and then filtered before diluted with 4% nitric acid. The detection limits were from 0.5 ng/mL to 15 ng/mL. The linear correlations were over 0.999. Most of the recoveries at two concentration levels were from 92.3% to 108%, while the RSD from 0.3% to 8.0%. The method was precise and simple for determining these elements in food simulants.

Key words: metallic coating; food simulants; ICP-MS; determination

食品包装的质量安全是影响食品安全的重要因素之一, 也是食品包装行业开展国际贸易的关键技术要求^[1]。覆盖内涂层的金属罐因其轻便, 价格较低, 密封性能好, 机械强度高而被广泛应用于各种饮料和罐头的包装。我国目前用年消费包装食品和饮料的金属罐超五百亿个, 已经成为食品包装用金属罐的生产与消费大国^[2-4]。

收稿日期: 2011-09-08

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2009BADB9B04); 广东省科技计划项目(2008B030303069; 2007B023001001)

作者简介: 罗海英(1976-), 女, 高级工程师

目前, 我国关于食品接触涂层的安全卫生标准包括《GB 9686-88 食品容器内壁聚酰胺环氧树脂涂料卫生标准》, 《GB 9685-2008 食品容器/包装材料用添加剂使用卫生标准》等^[5-6]。该类标准中关于重金属的指标以铅计, 采用显色检测法, 较难反映食品接触材料中所含有害元素的实际状况。由于涂料的生产和金属罐的生产过程中可能带入其他重金属的污染, 而这些重金属会迁移到食品中, 对人体健康造成一定的影响。因此, 建立食品模拟物中多元素同时测定的方法, 并应用于食品包装用金属罐安全性能的检测, 十分必要^[7-9]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

元素标准溶液 (Pb, As, Cd, Ni, Co, Zn): 根据《GB/T 602-2002 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备》配制, 浓度各为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。Agilent ICP-MS 质谱内标液 (用 2%硝酸稀释至各内标元素浓度为 50 ng/mL), 浓硝酸 (GR), 超纯水 (电阻率 18.2 $\text{M}\Omega/\text{cm}$), 无水乙醇 (AR), 乙酸 (GR)。

超纯水仪; 控温电热板; 覆盖内涂层的三片罐、两片罐和罐盖; 金属罐封盖机; 恒温箱; 离心机; 电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent 7500)。

电感耦合等离子体质谱的仪器运行参数: 射频功率: 1500 W; 载气 (Ar) 流量: 1 L/min; 碰撞气 (He) 流量: 4.0 L/min; 雾化室温度: 2 $^{\circ}\text{C}$; 采样深度: 8 mm; 蠕动泵转速: 0.1 r/min; 进样稳定时间: 20 s; 重复取样次数: 3 次; 分析时间: 1 s。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备

配制四种食品模拟物: 水, 3% (w/v) 乙酸水溶液, 10% (v/v) 乙醇水溶液, 95% (v/v) 乙醇水溶液。分别将四种食品模拟物装入金属罐中, 封盖。将金属罐置于恒温箱中, 40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 240 h。取出样品罐, 将食品模拟物转入洁净玻璃溶剂瓶中。试剂瓶在 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.2.2 样品的前处理

对于水、3% (v/v) 乙酸水溶液和 10% (v/v) 乙醇水溶液, 量取 25 mL 样品溶液于高型烧杯中, 再加入 25 mL 超纯水, 盖上表面皿, 在控温电热板微沸蒸发至体积约剩余 5 mL, 将样品溶液完全转移到 25 mL 比色管中, 用 10%硝酸定容, 待测。

对于 95%乙醇水溶液, 量取 25 mL 样品溶液于高型烧杯中, 再加入 25 mL 超纯水, 加热蒸干至体积约剩下 5 mL 后, 将剩余溶液用 0.22 μm 滤膜过滤转移到 25 mL 比色管中, 用 10%硝酸定容, 待测。

1.2.3 标准溶液的配制

分别移取一定量体积的金属元素单标储备液于容量瓶中, 用 10%硝酸配制成浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的混标储备液。分别移取一定体积的混标储备液于 25 mL 比色管中, 用 10%硝酸定容, 配制成浓度分别为 0、10、20、50、100、200、500 ng/mL 的标准工作液。

1.2.4 测定

当仪器真空度达到要求时, 用调谐液调整仪器各项指标, 使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求后, 编辑测定方法、干扰方程

及选择各测定元素, 引入在线内标, 观测内标灵敏度、调 P/A 指标, 符合要求后, 将试剂空白、标准系列、样品溶液分别引入仪器。选择各元素内标, 选择各标准, 输入各参数, 各元素采集参数见表 1。由计算机绘制标准曲线、计算回归方程。根据线性回归方程 $Y=aX+b$, 所测样品的响应值, 计算出样品中六种元素的浓度。

表 1 各元素采集参数

Table 1 Acquisition parameter of the six elements

元素	检测同位素	积分时间/s	内标元素
Pb	208	1	Bi
As	75	1	Ge
Cd	111	1	In
Ni	60	1	Ge
Co	59	1	Ge
Zn	66	1	Ge

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数的优化和测量元素同位素的选择

以灵敏度、氧化物和双电荷产率为考察指标, 用质谱内标液 (Be、Ce、In、U) 调谐优化射频功率、采样深度和载气流量等参数, 优化后的参数参见 1.1。

测量元素的同位素选择时, 以选择测定同位素最大丰度值为原则, 采用碰撞池技术消除干扰。利用在线加入内标的方式, 消除基体效应和接口效应。

2.2 各元素的检出限, 线性方程和标准偏差

试剂空白溶液连续测定 7 次, 以其结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为检出限。100 ng/mL 加标样品平行测定 6 次, 统计方法的精密性。各元素的检出限, 线性方程和标准偏差见表 2。

表 2 六种金属元素的线性方程, 线性范围, 相关系数, 检出限和相对标准偏差

Table 2 The linear equations, linear ranges, correlation coefficients, detection Limits and relative standard deviations of the six metal elements

元素	线性方程	线性范围 /(ng/mL)	相关 系数	检出限 /(ng/mL)	相对标准 偏差/%
Pb	$Y=0.009784x+0.01778$	10~200	0.9999	2	1.0
As	$Y=0.01902x+0.02035$	10~200	0.9999	1	0.5
Cd	$Y=0.001833x+0.004355$	10~200	0.9999	0.5	1.1
Ni	$Y=0.02753x+0.1132$	10~200	0.9995	0.5	0.8
Co	$Y=0.1123x+0.3159$	10~200	0.9999	0.5	1.7
Zn	$Y=0.001284x+0.3306$	50~500	0.9997	15	3.9

2.3 方法的回收率和精密性

在浸泡马口铁三片罐得到的食品模拟物样品中加

入一定浓度的金属元素标准溶液，测定样品加标回收率 (n=6)，大部分回收率结果在 92.3%到 108%之间，相对标准偏差在 0.3%到 13.3%之间，具体结果列于表 3。

表 3 四种食品模拟物中六种元素的平均加标回收率 (n=6)
Table 3 The average recoveries of the six elements in the four food simulants

食品模拟物	金属元素	加标浓度/(ng/mL)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
水	Pb	20/100	149/101	9.9/2.0
	As	20/100	95.9/101	1.6/1.1
	Cd	20/100	102/103	1.0/1.1
	Ni	20/100	98.9/100.4	0.8/0.8
	Co	20/100	107/100.7	0.5/1.1
	Zn	100/400	94.9/98.8	6.7/3.7
10% (V/V) 乙醇水溶液	Pb	20/100	128/101	6.5/1.0
	As	20/100	95.8/103	1.2/1.0
	Cd	20/100	100/103	1.4/1.3
	Ni	20/100	98.6/100.4	0.7/0.7
	Co	20/100	106/100.4	0.3/1.8
	Zn	100/400	94.2/96.0	10.5/2.5
3% (V/V) 乙酸水溶液	Pb	20/100	143/99.5	5.1/2.5
	As	20/100	171/163	4.4/1.7
	Cd	20/100	103/102	2.0/0.8
	Ni	20/100	101/100.4	0.8/1.1
	Co	20/100	106/102	0.4/1.7
	Zn	100/400	92.2/104	4.3/1.4
95% (V/V) 乙醇水溶液	Pb	20/100	148/101	13.3/1.7
	As	20/100	100.2/101	1.4/1.8
	Cd	20/100	106/101	1.0/1.1
	Ni	20/100	101/100.8	3.3/1.7
	Co	20/100	108/100.7	0.5/2.4
	Zn	100/400	92.3/93	8.0/6.1

表 3 结果表明，铅在加标浓度较低时(20 ng/mL)，回收率结果偏高。砷在 3% (V/V) 乙酸水溶液样品中回收率偏高。用未浸泡过金属罐样品的 3% (V/V) 乙酸水溶液进行相同的加标实验，砷的回收率仍然偏高，可见砷的回收率的影响主要来源于乙酸水溶液，而非金属罐样品。

用相同的方法处理浸泡铝两片罐得到的食品模拟

物，回收率实验结果与马口铁三片罐实验得到结果基本相同。

试验中尝试使用浓硝酸对食品模拟物样品进行湿法消解，实验结果发现各元素的回收率偏低，且实验费时，直接蒸发定容的方法更加简便，回收率更高，因而采用蒸发定容的前处理方法 95%乙醇食品模拟物的样品蒸发至近干后出现混浊，经 0.22μm 滤膜过滤后，得澄清滤液。

2.4 样品检验结果

所检测的一批两片罐和一批三片罐样品未检出该六种元素。

3 结论

本文采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 同时检测食品模拟物中的铅、砷、镉、镍、钴、锌。方法简单，准确，是检测食品模拟物中铅、砷、镉、镍、钴、锌的有效方法。

参考文献

- [1] 编译组.欧盟食品接触材料法规与指南[M].北京:中国轻工业出版社,2009
- [2] 王润如.饮料包装市场格局及发展态势[J].中国包装工业, 2003,6:17-20
- [3] 林兵辉.我国食品金属罐用内涂料的现状与发展[J].包装工程,2003,24(1):106
- [4] 胡建华.中国金属包装行业现状与未来[J].包装世界,2006, 3:36-43
- [5] GB 9686-88 食品容器内壁聚酰胺环氧树脂涂料卫生标准[S]
- [6] GB 9685-2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]
- [7] 刘丽萍,张妮娜,周珊,等.电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)测定饮用水及水源水中 31 种元素[J].中国卫生检验杂志,2005,15(8):932-934
- [8] 刘丽萍,毛红,张妮娜,等.电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定运动员食品中铅、砷、镉、铜[J].质谱学报,2006,27(2):90-93
- [9] 魏振林,申琳,芮玉奎,等.应用 ICP-MS 检测转基因大豆油中 22 种元素含量[J].光谱学与光谱分析,2008,28(6):1398-1399