

电感耦合等离子体质谱法同时测定与食品接触陶瓷制品中 12 种元素溶出量

贺鹏*, 陈练, 吕小园, 颜鸿飞, 张志荣

(湖南出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 国家食品安全检测重点实验室, 食品安全科学技术湖南省重点实验室, 长沙 410004)

摘要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时快速测定与食品接触陶瓷制品铅、镉、镍、铬、砷、锑、锌、钴、铜、锰、铝、钡等 12 种元素溶出量的分析方法。**方法** 采用 4%醋酸溶液, 在 (22±2) °C 室温条件下避光浸泡样品 24 h±20 min, 以 ⁴⁵Sc、⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 作为内标, 优化仪器参数和试验条件, 用电感耦合等离子体质谱法同时测定浸泡液中 12 种元素溶出量, 内标法定量。**结果** 该方法的检出限为 0.10~10.0 μg/L, 样品的加标回收率为 90.0%~106.0%, 相对标准偏差 0.86%~4.31%。**结论** 方法操作简便, 准确度高, 灵敏度高。可适用于食品接触陶瓷多种痕量有毒有害元素溶出量的检测。

关键词: 食品接触; 陶瓷制品; 溶出量; 电感耦合等离子体质谱法

Simultaneous determination of 12 elements extraction from ceramic articles in contact with foodstuffs by inductively coupled plasma-mass spectrometry

HE Peng*, CHEN Lian, LV Xiao-Yuan, YAN Hong-Fei, ZHANG Zhi-Rong

(Technology Center of Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, State Key Laboratory of Food Safety Testing, Hunan Key Laboratory of Food Safety Science & Technology, Changsha 410004, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 12 elements extraction from ceramic articles in contact with foodstuffs by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** Samples were soaked in 4% acetic acid for 24 h±20 min at 20~24 °C. Then content of 12 elements in leaching solution were determined by ICP-MS under the optimized conditions, using ⁴⁵Sc, ⁷²Ge, ¹¹⁵In and ²⁰⁹Bi as internal standard. **Results** The limits of detection were 0.1~10.0 μg/L. The recoveries ranged from 90.0% to 106.0%, and the RSD were 0.86%~4.31%. **Conclusion** The established method has the advantages of simple operation, fine accuracy and high sensitivity. It can be applied for the detection of trace poisonous and harmful dissolubility elements from ceramic articles in contact with foodstuffs.

KEY WORDS: in contact with foodstuffs; ceramic articles; elements extraction; inductively coupled plasma-mass spectrometry

基金项目: 国家质检总局科技项目(2011IK094)

Fund: Supported by the Science and Technology Program of General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2011IK094)

*通讯作者: 贺鹏, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料。E-mail: hep@hnciq.gov.cn

*Corresponding author: HE Peng, Engineer, Technology Center of Hunan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410004, China. E-mail: hep@hnciq.gov.cn

1 引言

近年来食品安全事故频发,食品安全问题日益受到人们的关注,食品接触材料中有毒有害物质向食品的迁移成为食品安全科学领域的研究热点之一^[1]。日用陶瓷作为重要的传统食品接触材料之一,其重金属溶出特别是铅镉溶出量一直是我国检验检疫重点监管的安全卫生项目。早在1974年11月,世界卫生组织在日内瓦召开的关于陶瓷食具安全性的国际会议上,来自25个国家的130名与会代表表示已经意识到陶瓷食具中重金属释出的重要性。此后,世界各国相继制定了相关的法规、指令和技术标准对与食品接触陶瓷材料及制品的铅镉溶出量进行严格限制^[2]。近年来,在欧盟、美国、日本等国家对我国出口商品因质量安全进行的通报中,与食品接触陶瓷材料或制品重金属元素溶出量超标的案例时有发生。从通报情况看,除了铅镉溶出量,对与食品接触陶瓷材料或制品的钡、钴、锌等其他重金属元素溶出也提出了新的要求。

为适应国际新形势,加强产品质量检测,我国检验检疫也相继制定了相关标准^[3-5]。但现行技术标准对重金属迁移量的测定多采用原子吸收分光光度法,高通量低,难以满足现在快速通关的检验检疫工作新要求 and 与食品接触材料的有毒有害物质迁移限量标准渐趋严格的国际新形势。为增强检验检疫工作的主动性,进一步提高国内相关行业的国际竞争力,很有必要对相关的检测技术进行系统研究,寻找一种灵敏、准确、快速、能实现多元素同时测定的技术手段。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是20世纪80年代发展起来的新的分析测试技术,与传统的无机分析技术相比,具有灵敏度高、干扰少、超痕量检测限、多元素同时分析等诸多优点。自1984年第一台ICP-MS商品仪器问世以来,这项技术已广泛应用于地质、环境、医学、生物、冶金等领域,其在食品接触材料元素迁移研究方面也得到了较好应用^[6-12]。

本文建立应用ICP-MS测定日用陶瓷铅、镉、镍、铬、砷、锑、锌、钴、铜、锰、铝、钡等12种元素溶出量的方法,可为检验监管部门快速检测与食品接触陶瓷多种痕量有毒有害元素溶出量合理进行产品风险评估提供一种高效可行的手段。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

Varian 820-MS 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Varian 公司); Elix 10 型纯水器(美国 Millipore 公司); Nanopure 超纯水器(美国 Thermo Electron 公司); 可控温电热板。

铅、镉、镍、铬、砷、锑、锌、钴、铜、锰、铝、钡单元素标准储备溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$): 国家标准物质研究中心研制。

铅、镉、镍、铬、砷、锑、锌、钴、铜、锰、铝、钡标准中间溶液: 用4%乙酸溶液将标准储备溶液逐级稀释成浓度均为1.00、0.10 $\mu\text{g/mL}$ 两种中间溶液。

内标溶液: Bi、In、Ge、Sc, 浓度不低于100 $\mu\text{g/mL}$ 。

质谱调谐液(内含 Li、Y、Tl、Co、In、Ba、U 等元素), 浓度不低于100 $\mu\text{g/mL}$, 使用前用4%乙酸溶液稀释至所需浓度。

实验用试剂均为优级纯, 实验用水应符合 GB/T 6682 规定的一级水的要求, 电阻率 $>18.2 \text{ M}\Omega$ 。

2.2 仪器工作条件

用质谱调谐液(5 $\mu\text{g/L}$)调试仪器至最佳状态。仪器工作参数为: 高频发射功率: 1400 W; 载气流速: 0.98 L/min; 辅助气流速: 1.70 L/min; 冷却气流速: 17.0 L/min; 雾化室温度: 3 $^{\circ}\text{C}$; 冷却水温度: 22 $^{\circ}\text{C}$; 炬管: 石英一体化, 1.5 mm 中心通道; 取样锥/截取锥: 1.0/0.4 mm(Ni)锥; 扫描方式: 跳峰; 通道数: 3; 样品提升速率: 5 r/min; 样品提升时间: 40 s; 稳定时间: 10 s; 采样深度: 7.5 mm; 测量次数: 5; 分析模式: 全定量。

2.3 样品制备

用弱碱性洗涤剂将试样洗涤干净, 然后用自来水反复冲洗, 再用蒸馏水或离子交换水漂洗干净、晾干、备用(经洗涤干净后的试样不得再沾污到其他有可能影响检测效果的物质)。距制品口沿(沿试样表面测量)5 mm 内有装饰颜色或容积小于20 mL 的试样, 用4%乙酸溶液注至溢出口沿; 其余制品注至离口沿5 mm 处。必要时测定浸泡液的体积, 准确到 $\pm 3\%$ 。在(22 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 室温条件下, 浸泡24 h ± 20 min, 用不含待测元素的器皿将试样遮盖, 以防溶液蒸发, 在浸泡时避免光照。用不含待测元素的玻璃棒将萃取液搅拌均匀, 搅拌时应避免萃取液的损失及测试表面的损伤。然后将

混匀后的萃取液部分移入容器中保存, 并尽快进行测定, 以避免溶液中的待测元素被器壁吸附。

2.4 试验方法

2.4.1 标准系列制备

准确移取不同体积的待测元素标准中间液至一系列塑料容量瓶中, 用 4% 乙酸溶液定容至刻度, 得到不同浓度标准工作溶液, 其浓度范围应覆盖试样中待测元素的预计含量。标准工作溶液的参考范围为: Pb、Ni、Cr、Zn、Mn: 0~200 $\mu\text{g/L}$; Cd、As、Sb、Co、Cu、Al、Ba: 0~100 $\mu\text{g/L}$ 。标准溶液中内标元素的浓度均保持为 10 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4.2 上机测定

仪器抽真空达到较佳真空状态时, 点火, 稳定后用调谐液调整仪器各项指标, 使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等指标达到测定要求后, 编辑方法, 选择合适的干扰方程, 测定元素及其质量数和内标, 调 P/A 因子。将试剂空白、标准系列、样品溶液、质控样品分别引入仪器, 由计算机采集数据、绘制标准曲线、计算回归方程及给出测定结果。

3 结果与讨论

3.1 质量素及内标元素的选择

在质谱测定中, 许多元素具有多个同位素, 试验按照灵敏度高、干扰小的原则进行选择, 结果见表 1。

表 1 同位素及内标元素的选择

Table 1 Qualitative and quantitative ions of plasticizer

元素	质量数	内标元素
Pb	208	²⁰⁹ Bi
Cd	111	¹¹⁵ In
Ni	60	⁷² Ge
Cr	53	⁴⁵ Sc
As	75	⁴⁵ Sc
Sb	121	¹¹⁵ In
Zn	66	⁷² Ge
Co	59	⁷² Ge
Cu	63	⁷² Ge
Mn	55	⁴⁵ Sc
Al	27	⁴⁵ Sc
Ba	137	¹¹⁵ In

3.2 干扰及消除

3.2.1 物理干扰

在电感耦合等离子体质谱法测定重金属元素时, 物理干扰主要由等离子体离子化温度、雾化效应、在采样锥接口和离子透镜处的空间电荷效应等因素引起, 其结果可导致信号的抑制或增强, 从而影响测定结果的准确性。物理性干扰可通过在线加入内标溶液加以克服。

3.2.2 质谱干扰

质谱干扰主要有同量异位素、多原子、双电荷离子等干扰, 常见质谱干扰可以通过选择干扰可忽略的质量数进行测定, 对单同位素元素 ⁷⁵As 只有采用干扰校正手段。试验中, ⁷⁵As 受 ⁴⁰Ar³⁵Cl 的干扰, 可以根据 ³⁵Cl/³⁷Cl 的离子丰度比值, 通过校正方程来加以校正: $\text{As}(75) = 1 \times \text{As}(75) - 3.127 \times \text{Se}(77) + 2.733 \times \text{Se}(82) - 2.757 \times \text{Kr}(83)$ 。

3.2.3 记忆干扰

记忆效应主要由于 ICP 炬管、采样锥、雾化器、泵管和进样管吸附过量分析物引起的, 一般源于连续分析高浓度的样品或标准。可通过延长冲洗时间、用 5% 硝酸溶液冲洗或彻底清洗进样系统等方法解决, 同时避免引入高浓度样品, 样品浓度过高可稀释后进行测定。与陶瓷接触材料重金属溶出量都较低, 一般不存在记忆效应。

3.2.4 基体效应

基体对 ICP-MS 的测定能带来很大的干扰。陶瓷浸泡液的基体干扰主要来自乙酸。杨振宇等^[13]考察了不同乙酸浓度下相同元素含量的测定值, 结果表明, 随着乙酸浓度的增加, 相同浓度溶液中检测出 As、Pb、Ni、Cd、Cr、Sb 的量也随之相应升高, 特别是 As, 变化达 4 倍。而相同浓度中检测出 Zn 的含量有所波动, 但没有明显升高。所以在测量和稀释时, 要注意样液和标准溶液的基体匹配。

克服基体效应最有效的方法是内标法, 即选择合适的内标元素, 使其信号的变化与分析元素信号变化相似, 也就是两元素被干扰的情况相似。用信号比作为定量分析的依据可达到校正基体干扰的目的。试验选用了 ⁴⁵Sc、⁷²Ge、¹¹⁵In 和 ²⁰⁹Bi 作为内标元素, 有效校正了基体干扰, 获取了理想的分析结果。

3.2.5 标准曲线的线性范围、相关系数和检出限

在仪器最佳工作条件下, 以标准溶液浓度对谱线强度进行线性回归, 12 种元素的相关系数都在

0.999 以上。连续测定空白溶液 11 次, 3 倍的标准偏差即为该元素检出限(见表 2)。

表 2 标准曲线的线性、相关系数和检出限($n=11$)
Table 2 The linearity, relative coefficient and detection limits ($n=11$)

分析元素	线性范围($\mu\text{g/L}$)	相关系数	检出限($\mu\text{g/L}$)
Pb	0~200	0.9992	0.5
Cd	0~200	0.9997	0.5
Ni	0~100	0.9991	1.5
Cr	0~100	0.9996	10.0
As	0~100	0.9990	0.1
Sb	0~100	0.9993	0.1
Zn	0~200	0.9996	5.0
Co	0~200	0.9993	0.1
Cu	0~200	0.9999	0.5
Mn	0~100	0.9995	0.5
Al	0~200	0.9993	5.0
Ba	0~200	0.9997	0.5

3.2.6 回收率与精密度试验

在待测样品中加入不同浓度的待测元素, 按试验方法进行萃取及测定, 回收率在 90.0%~106.0% 之间, RSD 不超过 4.31%(见表 3)。

表 3 回收率与精密度结果($n=6$)
Table 3 Results of recovery and RSD ($n=6$)

元素	本底值($\mu\text{g/L}$)	添加水平($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)	精密度(RSD, %)
Pb	122.5	10.0~100.0	94.0~99.9	0.86~3.35
Cd	45.7	10.0~100.0	90.0~98.0	1.67~2.36
Ni	ND	5.0~50.0	92.0~94.3	2.33~3.59
Cr	ND	5.0~50.0	95.0~97.2	1.92~4.16
As	ND	5.0~50.0	90.0~95.4	2.13~4.31
Sb	ND	5.0~50.0	90.0~99.6	1.77~3.68
Zn	30.5	10.0~100.0	90.8~106.0	2.55~3.76
Co	93.3	10.0~100.0	92.9~96.2	2.04~3.92
Cu	1.45	10.0~100.0	92.4~95.8	0.92~2.25
Mn	ND	5.0~50.0	94.0~102.4	3.03~4.08
Al	2.56	10.0~100.0	94.0~102.8	1.89~2.56
Ba	103.4	10.0~100.0	96.2~98.1	1.56~2.56

ND 表示未检出

4 结 论

建立了同时测定日用陶瓷中 12 种元素溶出量的 ICP-MS 方法。与现行标准方法相比, 具有操作简单、灵敏度高、准确度好、线性范围宽、可同时测定等优点, 可以有效弥补现行标准方法的不足。

参考文献

- [1] 付善良, 贺鹏, 丁利, 等. 微波条件下陶瓷食品接触材料中有害重金属迁移行为的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, (4): 987-992.
Fu SL, He P, Ding L, *et al.* Study on migration of hazardous heavy metals from ceramic food contact material during microwave heating [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, (4): 987-992.
- [2] 陈再辉. 陶瓷铅镉安全控制技术[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2010.
Chen ZH. Safety control technology of lead and cadmium released from ceramic [M]. Changsha: Hunan Science & Technology Press, 2010.
- [3] SN/T 2510-2010 进出口日用陶瓷铅、镉溶出量的测定方法[S].
SN/T 2510-2010 Test method of lead and cadmium extracted from export and import domestic ceramicware [S].
- [4] SN/T 4131-2015 日用陶瓷器钡溶出量的测定方法[S].
SN/T 4131-2015 Determination of barium extracted from domestic ceramicware [S].
- [5] SN/T 4130-2015 日用陶瓷钴溶出量的测定方法[S].
SN/T 4130-2015 Determination of cobalt extracted from domestic ceramicware [S].
- [6] HJ 700-2014 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法[S].
HJ 700-2014 Water quality-determination of 65 elements-inductively coupled plasma-mass spectrometry [S].
- [7] 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: 842-844.
Zhu TY, Zheng YM, Luo HY, *et al.* Determination of the soluble Pb, Cd, As and Hg in food contact materials by ICP-MS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2008, 8: 842-844.
- [8] 陈旻实, 郑洁, 许才明, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定塑料食品接触材料原料和成型品中 11 种元素溶出量[J]. 食品科学, 2015, 8: 236-239.
Chen MS, Zhen J, Xu CM, *et al.* Simultaneous determination of eleven elements released from plastic food contact materials and articles by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2015, 8: 236-239.
- [9] 罗婵, 禄春强, 左莹, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品

- 接触塑料的迁移金属[J]. 检验检疫学刊, 2014, 1: 38-40.
- Luo C, Lu CQ, Zuo Y, *et al.* Determination of 7 migratory metals in food contact plastics by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Inspect Quarant*, 2014, 1: 38-40.
- [10] 黄杰, 梁旭锋, 阎萍萍, 等. 乙酸萃取-电感耦合等离子质谱法检测纸质食品接触材料中重金属的溶出量[J]. 检验检疫学刊, 2014, 5: 44-46, 8.
- Huang J, Liang XF, Yan PP, *et al.* Acetic acid extraction-ICP-MS method to detect the dissolubility of heavy metals in paper-based food contact material [J]. *J Inspect Quarant*, 2014, 5: 44-46+8.
- [11] 林立, 周诣非, 王朝晖, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品包装材料中有害金属元素[J]. 食品工业科技, 2011, 11: 457-458+513.
- Lin L, Zhou YF, Wang ZH, *et al.* Determination of harmful metals in food simulants by ICP-MS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2011, 11: 457-458, 513.
- [12] 谢华林, 李爱阳. 电感耦合等离子体质谱测定陶瓷器皿中微晶溶出铅镉的研究[J]. 中国陶瓷工业, 2004, 4: 36-38.
- Xie HL, Li AY. Study on the determination of trace lead and cadmium domestic ceramic simultaneously by ICP-MS [J]. *China Ceramic Ind*, 2004, 4: 36-38.
- [13] 杨振宇, 杨克成, 黄俊. ICP-MS 法快速测定食品容器浸出元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(12): 1454-1456.
- Yang ZY, Yang KC, Huang J. Rapid determination of elements released from food containers by ICP-MS [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2005, 15(12): 1454-1456.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



贺 鹏, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料。

E-mail: hep@hnciq.gov.cn