

超级微波消解-电感耦合等离子体质谱/发射光谱 法测定再生聚对苯二甲酸乙二醇酯瓶片中 31种元素含量

刘易焯¹, 吴序锋², 张海峰¹, 董 犇^{1*}, 银 娜¹, 谢苍昊¹,
李 丹^{1*}, 钟怀宁¹, 郑建国¹

(1. 广州海关技术中心, 广州 510070; 2. 惠州港海关, 惠州 516081)

摘 要: **目的** 建立超级微波消解-电感耦合等离子体质谱/发射光谱法测定再生聚对苯二甲酸乙二醇酯(recycled polyethylene terephthalate, rPET)瓶片中锑(Sb)、铬(Cr)、锌(Zn)等31种元素含量的筛查分析方法。**方法** 采用超级微波对瓶片样品进行消解, 采用电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)分别测定7种和24种元素含量, 并用建立的方法对从工厂收集的40批次rPET瓶片样品进行检测。**结果** 方法检出限为0.02~5.24 mg/kg, 相关系数高于0.997, 加标回收率为76%~118%, 其相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为0.7%~9.4%。40批次rPET样品都检出了Sb元素, 含量范围为126~208 mg/kg。有少量样品有Cr元素或Zn元素检出。**结论** 该方法能高效、准确、灵敏, 适用于rPET瓶片中31种元素含量的筛查, 也可为rPET的安全风险评估提供可靠的技术支持。

关键词: 再生聚对苯二甲酸乙二醇酯; 微波消解; 电感耦合等离子体; 元素含量

Determination of 31 kinds of elements in recycled polyethylene terephthalate bottle tablets by super microwave digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry/mass spectrometry

LIU Yi-Ye¹, WU Xu-Feng², ZHANG Hai-Feng¹, DONG Ben^{1*}, YIN Na¹, XIE Cang-Hao¹,
LI Dan^{1*}, ZHONG Huai-Ning¹, ZHENG Jian-Guo¹

(1. Guangzhou Customs District Technology Center, Guangzhou 510070, China;
2. Huizhou Port Customs, Huizhou 516081, China)

ABSTRACT: Objective To establish a screening method for the determination of total of 31 kinds of elements

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF0607202)、广州海关科研项目(2020GZCK-017)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2022YFF0607202), and the Scientific Research Program of Guangzhou Customs (2020GZCK-017)

*通信作者: 董犇, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料中高关注物质检测及安全评估。E-mail: dongb@iqtc-fcm.com

李丹, 硕士, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料检测及安全评估。E-mail: lid@iqtcnet.cn

*Corresponding author: DONG Ben, Ph.D, Senior Engineer, Guangzhou Customs District Technology Center, No.100, Xianliezhong Road, Yuexiu District, Guangzhou 510070, China. E-mail: dongb@iqtc-fcm.com

LI Dan, Master, Professor, Guangzhou Customs District Technology Center, No.100, Xianliezhong Road, Yuexiu District, Guangzhou 510070, China. E-mail: lid@iqtcnet.cn

including antimony (Sb), chromium (Cr) and zinc (Zn) in recycled polyethylene terephthalate (rPET) flakes by inductively coupled plasma optical emission spectrometry/mass spectrometry with super microwave digestion. **Methods** The bottle flakes were digested by super microwave, and 7 and 24 kinds of elements were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), respectively. The developed method was employed to determine the 40 batches of rPET flakes that collected from the factories. **Results** The limits of detection of method were in a range of 0.02–5.24 mg/kg, regression coefficient was greater than 0.997, the spike recoveries were 76%–118%, and relative standard deviations (RSDs) were 0.7%–9.4%. Sb was detected in 40 batches of rPET samples, and the content ranged from 126 to 208 mg/kg. Cr and Zn were also detected in some samples. **Conclusion** This method is efficient, accurate and sensitive, and it is suitable for the screening of 31 kinds of elements content in rPET samples, which provides technical assistance for safety risk assessment on rPET.

KEY WORDS: recycled polyethylene terephthalate; microwave digestion; inductively coupled plasma; element content

0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)广泛用于饮料瓶、矿泉水等食品包装材料, PET瓶已居塑料食品包装领域之首^[1-3]。将消费使用后的PET瓶回收,并再生用作食品包装材料,实现再生PET(recycled PET, rPET)的高值化应用,对于实现塑料食品接触材料可持续发展和减少塑料污染具有重要意义^[4-6]。然而不符合安全标准的rPET制品用于食品接触材料及制品时极易带来安全风险问题,尤其是制品中存在元素残留风险。PET瓶在生产、使用、废弃和回收过程中可能接触添加剂、油墨、土壤、农药、金属加工机械,有机金属、印染油墨、聚合催化剂、阻燃剂、金属碎屑等物质会引入多种元素,可能在PET中造成残留^[7-12]。过量元素残留的rPET用作食品接触材料时,会导致元素通过吸收、溶解、扩散等途径迁移到食品中,例如超量迁移的锑(Sb)、铬(Cr)、锌(Zn)等元素均会对人体产生较强的毒害作用,对消费者身体健康造成严重的危害^[13-17]。

美国食品药品监督管理局法规FDA21CFR174.5和欧盟委员会法规EC No 282/2008均规定rPET必须满足安全指标要求才可用于制造食品包装^[18-20]。但国内对食品接触用rPET材料的研究才刚刚起步,钟怀宁研究团队和林勤保课题组近期发表了关于食品接触用rPET材料中污染物调查、rPET制品中有意添加物和非有意添加物等物质迁移量的分析检测及安全评估方面的研究^[21-23]。目前,暂无有关针对rPET中元素的安全风险评估研究。但是,美国包装有毒物质控制示范法规和欧盟94/62/EC及其修正指令规定了包装中铅、镉、汞和六价铬之和的含量限量。欧盟塑料类食品接触材料法规(EU) No 10/2011规定了塑料的19种元素的迁移量。同时,GB 4806.6—2016《食品安全国家标准 食品接触用塑料树脂》、GB 4806.7—2016《食品

安全国家标准 食品接触用塑料材料及制品》和GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》仅规定了食品接触用塑料树脂的铅提取量和塑料材料及制品的多种元素迁移量限量,没有元素含量的相关规定^[24-25]。如果rPET用于食品包装材料,也必须接受上述法规的管控。已有文献报道了原生PET食品包装材料中的多种元素含量和迁移量的检测方法,主要有原子荧光光谱法、原子吸收光谱法和微波消解-电感耦合等离子体质谱法等方法^[26-30],但是上述检测方法的检测元素较少,耗时长,效率较低,而且针对rPET中元素的检测方法尚未见报道。由于PET瓶在废弃、回收过程中可能残留的无机元素种类较多,已报道的方法难以满足同时对rPET中多种元素进行筛查的需求。因此,亟需建立一种简单高效、选择性好、准确度高并能同时测定rPET中多种元素残留量的检测方法。

超级微波消解化学平台采用单反应室和氮气预加压技术,提供高温高压的消解环境,反应时间短,能有效消解塑料材质样品。电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)可同时测量多种常量浓度的元素,具有选择性好、分析速度较快等优点;电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)可以同时分析多种痕量浓度的元素,使用的玻璃材质同心雾化器具有良好的元素检测灵敏度^[31-33]。为了排除氢氟酸对玻璃雾化器的损伤,消解试液需经过超声水浴除气和稀释,降低试液中氢氟酸浓度。

为了快速检测rPET样品中含有的元素,综合考虑尽可能更低的方法检出限和定量限,更好的加标回收率、更小的精密度、更多的目标元素,同时考虑PET瓶在废弃和回收过程中可能接触的油墨、土壤、金属加工机械等多种元素污染来源,参考中国添加剂类GB 9685—2016、欧盟

塑料类食品接触材料法规(EU) No 10/2011 和欧洲理事会决议的金属和合金类食品接触材料法规 CM/Res (2013) 9 来选择目标元素。因此,本研究采用超级微波消解的前处理技术,选择 ICP-OES 和 ICP-MS 共同进行测定,其中采用 ICP-OES 对铝(Al)、锌(Zn)、硒(Se)、锡(Sn)、锑(Sb)、钡(Ba)、钛(Ti) 7 种元素的含量进行检测,采用 ICP-MS 对锂(Li)、铍(Be)、钪(Sc)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、砷(As)、锶(Sr)、钇(Y)、钼(Mo)、银(Ag)、镉(Cd)、镧(La)、铈(Ce)、铂(Pt)、汞(Hg)、铊(Tl)、铅(Pb)、钍(Th)、铀(U) 24 种元素含量进行检测,目标元素共计 31 种,以期建立能够高效、准确地检测在 rPET 样品中元素的含量的方法,为 rPET 元素的样品检测和安全风险评估提供新的检测思路。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

40 批次 rPET 瓶片样品(样品分别标记为 R1-R40),购于中国北部、东部和南部从事 rPET 生产的 3 家工厂。

硝酸(痕量级,苏州晶瑞公司);氢氟酸(痕量级,美国 Fisher Chemical 公司);Li、Sn、Sr、Y、La、Ce、Hg、Pt、Sc、锗(Ge)、铑(Rh)、铼(Re)标准溶液(1000 mg/L,美国 AccuStandard 公司);26 元素混合标准溶液[钾(K)、硅(Si)、Co、Sb、Be、Tl、Ba、Mn、Cu、Cr、Ag、V、Cd、Pb、Ni、As、Mo、硼(B)、Se、Ti、钠(Na)、钙(Ca)、镁(Mg)、Fe、Zn、Al](1000 mg/L,美国 O2Si 公司)。

1.2 仪器与设备

Sartorius PT210 电子分析天平(精度 0.0001 g,北京赛多利斯天平有限公司);Ultrawave Ethos UP 超级微波消解化学平台(意大利 Milestone 公司);EXPEC 6000D 电感耦合等离子体发射光谱仪(配耐氢氟酸的可溶性聚四氟乙烯雾化器,杭州谱育公司);iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(配玻璃同心雾化器,美国安捷伦公司);Milli-Q IQ7010 水纯化系统(德国默克公司);AS7240BT 超声水浴锅(天津奥特赛恩斯公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 溶液配制

1%硝酸溶液:在 500 mL 一级水中加入 5.0 mL 硝酸,稀释成 1%硝酸溶液。

Hg 元素标准储备液(1.0 mg/L):取 0.1 mL Hg 元素标准溶液于 100 mL 玻璃容量瓶中,用 1%硝酸溶液定容。

Hg 标准工作液:准备 50 mL 玻璃容量瓶,使用 1%硝酸溶液逐级稀释成标准中间液,由中间液逐个稀释获得标准工作溶液:0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

标准混合储备液(1 mg/L):取 1.0 mL 26 种金属混合标准溶液(100 mg/L)和 0.1 mL Li、Sn、Sr、钽(Ta)、铌(Nb)、

铪(Hf)、锆(Zr)、Pt 标准溶液(1000 mg/L)于 100 mL 塑料容量瓶中,用 1%硝酸溶液定容。

多元素混合标准工作溶液:使用 1%硝酸溶液逐级稀释标准混合储备液成标准中间液,由中间液逐个稀释获得标准工作溶液:0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、40.0 $\mu\text{g/L}$ 。

内标元素混合标准储备液(5.0 mg/L):分别取 5 mL Ge、Rh、Re 标准溶液(1000 mg/L)至 100 mL 塑料容量瓶中,用 1%硝酸溶液定容。

内标工作溶液(20.0 $\mu\text{g/L}$):使用 1%硝酸溶液稀释成工作溶液。内标工作溶液现配现用。

1.3.2 样品前处理

(1)采样和试样制备

用剪刀将样品剪至小于 5 mm \times 5 mm。称量 0.2 g 样品于消解罐中,加入 1 mL 水、3 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸,封盖预反应 15 min。同过程不加样品,进行空白试验。

(2)消解、稀释和过滤

按照表 1 的消解程序进行超级微波消解,待消解结束后取出,在超声水浴锅中在 80 $^{\circ}\text{C}$ 超声 2 h,转移试液于洁净的容量瓶中,用水定容至 50 mL。

(3)过滤和稀释

试液过 0.45 μm 微孔滤膜后,用 ICP-OES 进行检测。为了完全排除氢氟酸对玻璃雾化器的损伤,滤液用水稀释 10 倍后,用 ICP-MS 进行检测。

表 1 微波消解程序
Table 1 Microwave digestion program

步骤	功率 /W	控制温度 / $^{\circ}\text{C}$	升温时间 /min	恒温时间 /min	设置压力 /bar
1	1200	110	10	5	120
2	1600	180	5	10	150
3	1600	230	5	40	150
4	1000	40	-	-	-

注:-表示无。

1.3.3 仪器条件

ICP-OES 的仪器工作条件:射频功率为 1150 W,水平观测,辅助气流量为 1.0 L/min,雾化气流量为 0.60 L/min,等离子体气流量为 12 L/min,冲洗泵速为 50 r/min,分析泵速为 40 r/min,分析时间为 25 s,样品冲洗时间为 60 s,重复次数为 3。

ICP-MS 的仪器工作条件:射频功率为 1550 W,辅助气流量为 0.80 L/min,雾化气流量为 1.0 L/min,等离子体气流量为 14 L/min,分析泵速为 40.0 r/min,水平观测方式,单个元素分析时间为 0.1 s,分析次数为 30。

1.3.4 方法验证和样品测定

为了获得检测方法的方法参数,进行空白试验。由于 rPET 样品都有 Sb 元素检出,因此进行 11 次过程空白试验,

用 ICP-OES 和 ICP-MS 仪器检测待测试液中 Sb 元素。同时, 对 rPET 样品 R1(不含有除 Sb 元素外的其他 30 种元素) 进行 11 次试验, 用 ICP-OES 和 ICP-MS 检测待测试液中的除 Sb 元素的其他 30 种元素浓度。同时计算。

为了验证检测方法的重复性和准确性, 选择加入 rPET 样品 R1 和不加入样品, 消解之前分别进行 3 种浓度水平的加标试验。水平 1 为方法定量限浓度水平, 水平 2 的设立参考了(EU) No 10/2011 和 CM/Res (2013) 9 的迁移限量, 水平 3 为仪器线性范围内尽可能高的仪器浓度推算得到的浓度水平, 反映了检测方法的最高浓度的检测能力。每个浓度水平各进行 6 次加标平行试验, 均满足 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的要求。

用该方法对从工厂收集的 40 批次 rPET 样品进行 31 种元素含量的测定, 每批次样品进行 3 平行试验, 外标法定量。

1.3.5 数据处理

确定仪器稳定后, 对标准工作溶液进样, 采用最小二乘法线性拟合法, 对系列浓度的标准工作溶液的仪器相应响应值和元素浓度进行线性拟合, 以元素浓度(X , mg/kg)为横坐标、仪器响应值(Y)为纵坐标, 通过 ICP-OES 的 Element V 软件和 ICP-MS 的 Qtegra ISDS 软件, 获得各元素标准曲线的线性范围、线性方程和相关系数(r^2)。待测元素选择对应的内标元素, 根据标准曲线获取试液中各元素的浓度。以 11 次过程空白试验的 Sb 元素浓度的标准偏差的 3 倍作为 Sb 元素的仪器检出限。以 11 次 R1 样品空白试验的除 Sb 元素的其他 30 种元素浓度的标准偏差的 3 倍分别作为各元素的仪器检出限。ICP-OES 检测的 rPET 样品的 7 种元素含量计算见式(1), ICP-MS 的 rPET 样品的 24 种元素含量计算见式(2):

$$X = \frac{(C - C_0) \times f \times V}{m} \quad (1)$$

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times f \times V}{m \times 1000} \quad (2)$$

式中, X 为样品的元素含量(mg/kg); C 和 C_0 分别为 ICP-OES 检测待测试液和空白待测试液的元素浓度仪器读数(mg/L); ρ 和 ρ_0 分别为 ICP-MS 检测待测试液和空白待测试液的元素浓度仪器读数($\mu\text{g/L}$); f 为稀释倍数, V 为定容体积(mL); m 为消解样品的质量(g)。

根据式(1)或式(2), 由各元素的仪器检出限计算得到相应的方法检出限。

2 结果与分析

2.1 仪器参数的优化

ICP-MS 仪器采用动能歧视模式引入一路氦气, 排除质荷比小于 40 的元素同位素干扰, 增加了元素检测的选

择性。所选待测元素的质荷比具有灵敏度高、同位素信号干扰低的特点。为了排除 ICP-MS 仪器在检测过程中的信号漂移影响以及待测试液的基质效应影响, 采用内标校正。各元素选择的内标元素均满足与待测元素的质荷比相近且不存在于待测试液的条件。具体优化后的仪器参数如表 2 所示。

ICP-OES 仪器由于光源稳定, 不进行内标校正。选择的待测元素波长具有灵敏度高、基质效应小的特点。

表 2 ICP-MS 仪器优化参数
Table 2 Optimized instrument parameters of ICP-MS

待测元素	内标元素	待测元素	内标元素
^7Li	^{73}Ge	^{89}Y	^{73}Ge
^9Be	^{73}Ge	^{95}Mo	^{103}Rh
^{45}Sc	^{73}Ge	^{107}Ag	^{103}Rh
^{51}V	^{73}Ge	^{111}Cd	^{103}Rh
^{52}Cr	^{73}Ge	^{139}La	^{103}Rh
^{55}Mn	^{73}Ge	^{140}Ce	^{103}Rh
^{56}Fe	^{73}Ge	^{194}Pt	^{185}Re
^{59}Co	^{73}Ge	^{202}Hg	^{185}Re
^{60}Ni	^{73}Ge	^{205}Tl	^{185}Re
^{63}Cu	^{73}Ge	^{208}Pb	^{185}Re
^{75}As	^{73}Ge	^{232}Th	^{185}Re
^{88}Sr	^{73}Ge	^{238}U	^{185}Re

2.2 方法定量限和线性范围

rPET 中各元素的线性方程、相关系数、检出限等 ICP-MS 方法参数见表 3, ICP-OES 方法参数见表 4。各元素的相关系数均高于 0.997, 说明该试验中 31 种化学元素的信号强度和浓度均呈现良好的线性关系。本研究元素种类覆盖了 GB/T 41010—2021《生物降解塑料与制品降解性能及标识》和 GB/T 38295—2019《塑料材料中镉、铅、六价铬、汞限量》这两个近几年实行的塑料检测标准中的目标元素。各元素含量的方法检出限为 0.02~5.24 mg/kg, 满足这两个标准的相应元素的限量要求。

2.3 方法验证结果及分析

采用样品加标方式来考察方法的精密度和准确度。分别在经相同处理过程的不同 rPET 空白样品中添加各元素的 3 种浓度水平的标准溶液, 加标结果见表 5。经过加标回收试验, 计算可得 31 种化学元素的加标回收率为 76%~118%之间, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 0.7%~9.4%, 符合 GB/T 27417—2017 的要求。以上结果表明, 该方法的准确度高、精密度好, 可用于 rPET 中 31 种元素含量的筛查。

表 3 ICP-MS 目标元素的线性参数和检出限
Table 3 Linear parameters and limits of detection of the ICP-MS target elements

元素	质荷比	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	线性方程	相关系数(r^2)	仪器检出限/($\mu\text{g/L}$)	方法检出限/(mg/kg)
Li	7	0.5~40.0	$Y=96.2104X+1.1546$	0.9996	0.23	0.58
Be	9	0.4~40.0	$Y=77.8968X+2.1815$	0.9998	0.07	0.18
Sc	45	0.4~20.0	$Y=1304.2709X+146.5525$	0.9979	0.07	0.16
V	51	0.4~40.0	$Y=4471.3329X+124.7322$	0.9996	0.06	0.16
Cr	52	0.4~40.0	$Y=7098.7700X+654.8272$	0.9989	0.06	0.15
Mn	55	1.0~20.0	$Y=3477.4027X+418.3624$	0.9993	0.31	0.79
Fe	56	40.0~400.0	$Y=6048.5564X+17786.2773$	0.9989	2.10	5.24
Co	59	0.2~40.0	$Y=12356.4572X+215.6448$	0.9998	0.04	0.11
Ni	60	0.4~40.0	$Y=3378.3800X+939.1861$	0.9993	0.07	0.18
Cu	63	2.0~40.0	$Y=8899.1553X$	0.9987	0.67	1.67
As	75	0.4~40.0	$Y=425.8087X+175.9449$	0.9998	0.05	0.13
Sr	88	1.0~40.0	$Y=3149.8912X+280.1238$	0.9996	0.27	0.67
Y	89	0.2~20.0	$Y=10405.3252X+127.9695$	0.9998	0.02	0.06
Mo	95	1.0~40.0	$Y=3191.3472X+8335.0286$	0.9987	0.16	0.39
Ag	107	0.2~40.0	$Y=25665.6348X+205.5168$	0.9999	0.01	0.02
Cd	111	0.2~40.0	$Y=3812.6203X+42.4319$	0.9999	0.02	0.06
La	139	0.2~20.0	$Y=42252.6735X+241.1815$	1.0000	0.03	0.07
Ce	140	0.2~20.0	$Y=52901.1977X+391.1560$	1.0000	0.03	0.08
Pt	194	0.5~40.0	$Y=31399.9626X+61.0004$	0.9987	0.07	0.17
Hg	202	1.0~20.0	$Y=18130.4801X+57.7575$	0.9994	0.11	0.27
Tl	205	0.2~10.0	$Y=100007.3285X+580.5874$	0.9999	0.02	0.04
Pb	208	0.5~40.0	$Y=64410.2738X+8462.9466$	0.9985	0.17	0.44
Th	232	0.5~10.0	$Y=75279.3581X+8616.8412$	0.9993	0.16	0.40
U	238	0.4~10.0	$Y=107334.6527X+90.0198$	0.9996	0.07	0.16

表 4 ICP-OES 目标元素的线性参数和检出限
Table 4 Linear parameters and limits of detection of the ICP-OES target elements

元素	波长/nm	线性范围/(mg/L)	线性方程	相关系数(r^2)	仪器检出限/(mg/L)	方法检出限/(mg/kg)
Al	396.152	0.02~1.00	$Y=1167000X+1709.69200$	0.99996	0.009	2.25
Zn	206.200	0.02~1.00	$Y=822055X+2233.06300$	0.99998	0.002	0.50
Se	196.090	0.02~1.00	$Y=18037X+99.49846$	0.99992	0.007	1.75
Sn	189.989	0.02~1.00	$Y=53302X-202.44880$	0.99997	0.002	0.50
Sb	217.581	0.02~1.00	$Y=65865X-687.90560$	0.99994	0.007	1.75
Ba	233.527	0.02~1.00	$Y=1715630X+6680.15800$	0.99988	0.001	0.25
Ti	336.121	0.02~1.00	$Y=7504400X+19605$	0.99994	0.005	1.25

2.4 实际样品测定

利用建立方法对收集的 40 批次 rPET 样品中 31 种元素含量进行测定。rPET 样品的元素检出情况详见表 6。检测结果显示, 40 批次的 rPET 样品都检出了 Sb 元素, Sb 元素含量范围为 126~208 mg/kg 。Sb 元素为 rPET 样品的主要检出元素。各批次样品的 3 平行试验的检出 Sb 元素含量 RSDs 均小于 20%, 有良好的重复性。Sb 元素主要来源于 PET 生产用的铈

系聚酯催化剂, 如三氧化二铈、乙二醇铈等^[34-35]。有 3 批次样品有 Cr 检出, Cr 元素含量范围为 1.9~2.5 mg/kg 。Cr 元素可能来源为 PET 生产和回收中不锈钢加工设备中的金属碎屑。Zn 元素可能来源为 PET 生产用的阻燃剂, 如硼酸锌等^[36]。其余元素未检出。上述实际样品的测定数据结果表明, 实际 rPET 样品中可能含有 Sb、Cr、Zn 元素, 这 3 种元素含量的风险值得关注。

表 5 rPET 中 31 种元素的 3 种浓度水平的加标回收率和相对标准偏差
 Table 5 Spike recoveries and RSDs of 3 kinds of concentration levels of 31 kinds of elements in rPET

元素	浓度水平/(mg/kg)	回收率/%	RSDs/%	元素	浓度水平/(mg/kg)	回收率/%	RSDs/%
Li	2.5	76~96	9.4	La	0.5	87~98	4.8
	5.0	92~107	6.0		2.5	91~106	6.4
	10.0	93~104	4.3		25.0	97~105	3.0
Be	1.0	94~105	4.8	Ce	0.5	87~101	5.6
	5.0	87~105	7.1		2.5	92~108	6.0
	10.0	87~103	6.6		25.0	97~105	2.9
Sc	1.0	79~93	5.0	Pt	2.5	85~91	2.5
	2.5	100~109	6.3		10.0	83~90	3.0
	10.0	94~107	4.8		25.0	77~93	7.3
V	1.0	88~98	4.5	Hg	5.0	90~96	1.9
	5.0	93~108	5.0		10.0	93~96	1.2
	10.0	99~106	2.2		25.0	99~101	0.7
Cr	1.0	92~103	4.2	Tl	0.5	92~100	2.7
	5.0	95~109	4.8		2.5	90~101	4.3
	10.0	99~107	2.7		25.0	90~103	5.3
Mn	5.0	98~110	5.1	Pb	2.5	93~108	5.9
	10.0	109~117	2.8		25.0	98~107	3.3
	25.0	96~103	2.7		100.0	100~112	4.6
Fe	100.0	81~85	2.1	Th	2.5	87~100	5.6
	250.0	91~110	6.7		5.0	96~108	5.8
	500.0	94~102	3.6		25.0	100~118	7.5
Co	0.5	86~106	7.4	U	1.0	82~94	5.0
	5.0	91~109	6.0		2.5	97~111	5.5
	25.0	97~104	2.5		25.0	98~109	3.7
Ni	1.0	95~106	4.7	Al	25.0	91~99	3.0
	5.0	96~109	5.6		50.0	86~93	4.5
	25.0	99~105	2.5		100.0	86~93	4.5
Cu	25.0	102~109	2.1	Zn	10.0	89~98	3.5
	50.0	104~111	2.6		25.0	83~92	2.4
	75.0	99~107	2.6		50.0	83~92	3.2
As	1.0	87~97	3.8	Se	10.0	90~101	5.3
	5.0	95~103	2.9		25.0	85~94	4.7
	25.0	100~108	3.1		50.0	85~94	3.6
Sr	5.0	102~114	4.2	Sn	5.0	89~97	3.7
	10.0	97~105	3.3		25.0	89~92	4.7
	25.0	95~101	2.5		50.0	89~92	1.4
Y	0.5	84~96	4.5	Sb	25.0	81~87	2.6
	2.5	86~106	7.5		50.0	81~94	4.0
	25.0	97~100	1.1		100.0	81~94	5.0
Mo	2.5	88~100	5.5	Ba	10.0	92~94	0.7
	5.0	92~108	6.9		25.0	94~99	2.0
	25.0	100~115	5.2		50.0	94~99	1.8
Ag	0.5	85~89	1.9	Ti	10.0	82~90	3.9
	5.0	102~117	4.6		25.0	89~96	5.6
	25.0	98~102	2.0		50.0	89~96	2.1
Cd	0.5	91~102	4.1				
	2.5	93~105	4.2				
	25.0	97~102	2.2				

表 6 rPET 样品的元素含量的试验结果($n=3$)
Table 6 Experimental results of element content of rPET samples ($n=3$)

检出元素	检出数/总数(检出率/%)	检出含量范围/(mg/kg)	检出含量平均值/(mg/kg)	检出含量的 RSDs 范围/%
Sb	40/40 (100.0)	126~208	168	8.2~16.4
Cr	3/40 (7.5)	1.9~2.5	2.11	13.2~18.4
Zn	2/40 (5.0)	12.1~16.0	14.0	9.8~14.3

3 结 论

本研究建立了 rPET 中 31 种元素含量的电感耦合等离子体质谱法/发射光谱检测方法, 并将建立的方法应用于 40 批次 rPET 样品中 31 种元素含量的测定, 有 Sb、Cr 和 Zn 3 种金属元素被检出。研究结果表明, 该方法操作简单、灵敏度高、检测元素种类多、结果准确可靠, 可用于 rPET 中 31 种元素含量的定性和定量检测。本研究结果可为 rPET 污染物调查和安全风险评估提供可靠的数据和技术支持, 推动 rPET 材料安全地应用于食品接触材料及制品领域。

本研究涉及的 rPET 样品的数量、产品种类、采样来源, 仍需进一步扩大, 筛查出更多种类的潜在的风险元素。样品中检出元素的残留溯源问题, 包括检出元素在 PET 的生产和回收过程中残留于样品的具体环节和产生原因, 需要联系上下游相关企业, 以及结合生产和回收工艺, 进一步进行深入研究。

参考文献

- 李新芳, 涂志刚, 赵素芬. 废弃 PET 瓶的回收现状及研究进展[J]. 塑料包装, 2018, 28(6): 7-10.
LI XF, TU ZG, ZHAO SF. Recycling status and research progress of waste PET bottles [J]. Plast Packag, 2018, 28(6): 7-10.
- GROH KJ, BACKHAUS T, CARNEY-ALMROTH B, *et al.* Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards [J]. Sci Total Environ, 2019, 651: 3253-3268.
- NISTIC R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry [J]. Polym Test, 2020, 90: 106707-106724.
- BROUWER MT, ALVARADO CF, THODEN-VAN-VELZEN EU. Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part III: Modelling of repetitive recycling [J]. Packag Technol Sci, 2020, 33(9): 373-383.
- ZHANG R, MA X, SHEN X, *et al.* PET bottles recycling in China: An LCA coupled with LCC case study of blanket production made of waste PET bottles [J]. J Environ Manage, 2020, 260: 110062-110072.
- GOMES TS, VISCONTE LLY, PACHECO EBAV. Life cycle assessment of polyethylene terephthalate packaging: An overview [J]. J Polym Environ, 2019, 27(3): 533-548.
- WHITT M, VORST K, BROWN W, *et al.* Survey of heavy metal contamination in recycled polyethylene terephthalate used for food packaging [J]. J Plast Film Sheet, 2012, 29(2): 163-173.
- DUTRA C, FREIRE MTD, NER NC, *et al.* Migration of residual nonvolatile and inorganic compounds from recycled post-consumer PET and HDPE [J]. J Braz Chem Soc, 2014, 25(4): 686-696.
- WHITT M, BROWN W, DANES JE, *et al.* Migration of heavy metals from recycled polyethylene terephthalate during storage and microwave heating [J]. J Plast Film Sheet, 2015, 32(2): 189-207.
- 童彩虹. 食品用塑料包装材料的卫生安全性分析[J]. 食品安全导刊, 2022, 347(18): 27-29.
TONG CH. Analysis of hygienic safety of plastic packaging materials for food [J]. China Food Saf Magaz, 2022, 347(18): 27-29.
- 张涛. 食品塑料包装导致的食物安全问题及对策[J]. 中国食品工业, 2021, 338(24): 110-111.
ZHANG T. Food safety problems caused by food plastic packaging and countermeasures [J]. China Food Ind, 2021, 338(24): 110-111.
- 罗文婷, 胡亮, 谢艳芳, 等. 食品塑料包装对食品安全的影响及应对措施[J]. 食品安全导刊, 2021, 320(27): 24-25.
LUO WT, HU L, XIE YF, *et al.* Influence of food plastic packaging on food safety and countermeasures [J]. China Food Saf Magaz, 2021, 320(27): 24-25.
- 白国强. 食品用塑料包装产品质量与食品安全[J]. 食品安全导刊, 2021, 316(23): 4-5.
BAI GQ. Product quality of plastic packaging for food and food safety [J]. China Food Saf Magaz, 2021, 316(23): 4-5.
- EXLEY C, CHARLES LM, BARR L, *et al.* Aluminium in human breast tissue [J]. J Inorg Biochem, 2007, 101(9): 1344-1346.
- SOLIMAN M, POTLAKAYALA S, MILLAR D, *et al.* Comparing a review of heavy metal uptake and their toxicity on plant and human health [J]. Int J Plant Anim Environ Sci, 2019, 9(3): 182-189.
- LEYSSENS L, VINCK B, VANDERSTRAETEN C, *et al.* Cobalt toxicity in humans-A review of the potential sources and systemic health effects [J]. Toxicology, 2017, 387: 43-56.
- SUNDAR S, CHAKRAVARTY J. Antimony toxicity [J]. Int J Environ Res Public Health, 2010, 7(12): 4267-4277.
- 董犇, 吴雪峰, 郝天英, 等. 基于 UPLC-QTOF MS 的食品接触用回收 PET 中非挥发性有机物的非靶向筛查[J]. 分析测试学报, 2021, 40(11): 1545-1552.
DONG B, WU XF, HAO TY, *et al.* Untargeted screening of nonvolatile organic compounds in recycled PET flakes for food contact applications by ultra-performance liquid chromatography - quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2021, 40(11): 1545-1552.
- FRANZ R, MAUER A, WELLE F. European survey on post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET [J]. Food Addit Contam, 2004, 21(3): 265-286.
- WELLE F. Food additives and packaging [M]. Washiton: American Chemical Society, 2014.
- WU S, WU X, LI H, *et al.* The characterization and influence factors of semi-volatile compounds from mechanically recycled polyethylene terephthalate (rPET) by combining GC×GC-TOFMS and chemometrics [J]. J

- Hazard Mater, 2022, 439: 129583.
- [22] 董犇, 黎梓城, 郑建国, 等. 食品接触用再生 PET 制品中非有意/有意添加物迁移量的筛查及安全评估[J]. 食品工业科技, 2021, 42(18): 252–260.
DONG B, LI ZC, ZHENG JG, *et al.* Identification and safety assessment of the migration of intentionally and non-intentionally added substances in food contact recycled PET product [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(18): 252–260.
- [23] 叶智康, 曾莹, 林勤保, 等. 基于 SPME/GC×GC-QTOF MS 法测定回收 PET 中的挥发性有机物[J]. 分析测试学报, 2021, 40(11): 1596–1603.
YE ZK, ZENG Y, LIN QB, *et al.* Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate by SPME/GC×GC-QTOF MS [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(11): 1596–1603.
- [24] 周迎鑫, 翁云宣, 黄志刚, 等. 国内外食品接触塑料材料及制品法规、标准分析[J]. 中国塑料, 2020, 34(12): 70–76.
ZHOU YX, WENG YX, HUANG ZG, *et al.* Analysis of regulations and standards for food packaging materials in domestic and foreign countries [J]. *China Plast*, 2020, 34(12): 70–76.
- [25] 任照芳, 李丹, 潘静静, 等. 可持续发展背景下我国食品接触用再生塑料的机遇与挑战[J]. 中国塑料, 2021, 35(8): 30–36.
REN ZF, LI D, PAN JJ, *et al.* Opportunities and challenges of recycled plastics used for food contact under background of sustainable development [J]. *China Plast*, 2021, 35(8): 30–36.
- [26] 张宜彩, 林勤保, 李忠, 等. PET 膜中 26 种化学元素向酸性食品模拟物的迁移[J]. 包装工程, 2019, 40(5): 53–63.
ZHANG YC, LIN QB, LI Z, *et al.* Migration of 26 chemical elements from PET films to acidic food simulants [J]. *Packag Eng*, 2019, 40(5): 53–63.
- [27] 乔兆华, 林勤保, 郭捷, 等. ICP-MS 法测定铝塑复合食品包装中的 9 种重金属[J]. 食品科学, 2015, 36(18): 186–189.
QIAO ZH, LIN QB, GUO J, *et al.* Determination of 9 heavy metals in aluminum-plastic composite packaging by ICP-MS [J]. *Food Sci*, 2015, 36(18): 186–189.
- [28] 鲁丹. PET 食品接触材料中痕量锑溶出量的测定方法研究[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(12): 105–107.
LU D. Study on the determination of the trace release of antimony from PET food contact material [J]. *Food Res Dev*, 2008, 29(12): 105–107.
- [29] 李波, 林勤保, 宋欢, 等. 微波消解-ICP-AES 测定食品塑料包装中钛、铅、铬和镉[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(2): 252–256.
LI B, LIN QB, SONG H, *et al.* Determination of titanium, lead, chromium, cadmium in plastics for food packaging by microwave digestion-ICP-AES [J]. *Chem Res Appl*, 2011, 23(2): 252–256.
- [30] WELLE F, FRANZ R. Migration of antimony from PET bottles into beverages: Determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data [J]. *Food Addit Contam A*, 2011, 28(1): 115–126.
- [31] 潘静静, 刘兆平, 卢倩, 等. 摩擦行为对食品接触用不锈钢制品中金属元素迁移影响研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2020, 32(3): 234–239.
PAN JJ, LIU ZP, LU Q, *et al.* The effect of friction behavior on the migration of metal elements from stainless-steel articles for food contact [J]. *Chin J Food Hyg*, 2020, 32(3): 234–239.
- [32] 谢苍昊, 陈燕芬, 刘易焯, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定食品接触用纸制品中 42 种无机元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 4602–4607.
XIE CH, CHEN YF, LIU YY, *et al.* Determination of 42 kinds of inorganic elements in food contact paper articles by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(11): 4602–4607.
- [33] 刘易焯, 谢苍昊, 陈燕芬, 等. 陶瓷制品口缘和器身中金属元素迁移的研究[J]. 包装工程, 2022, 43(3): 113–120.
LIU YY, XIE CH, CHEN YF, *et al.* Migration of metal elements in drinking rim and body of ceramic products [J]. *Packag Eng*, 2022, 43(3): 113–120.
- [34] 陈建荣, 刘艳丽, 朱伟锴, 等. 聚酯催化剂对聚酯产品性能的影响[J]. 合成纤维, 2019, 48(7): 1–4.
CHEN JR, LIU YL, ZHU WK, *et al.* Effects of polyester catalysts on properties of polyester products [J]. *Synth Fiber China*, 2019, 48(7): 1–4.
- [35] 曲俊峰. 用乙二醇锑替代乙酸锑作为聚酯催化剂的应用[J]. 聚酯工业, 2020, 33(6): 45–47.
QU JF. Application of ethylene glycol antimony instead of antimony acetate as polyester catalyst [J]. *Poly Ind*, 2020, 33(6): 45–47.
- [36] 马萌, 朱志国, 魏丽菲, 等. 磷系阻燃剂/硼酸锌复合阻燃 PET 的制备及性能研究[J]. 合成纤维工业, 2016, 39(3): 21–25.
MA M, ZHU ZG, WEI LF, *et al.* Preparation and properties of phosphorus flame retardant/zinc borate composite flame-retardant PET [J]. *Synth Fiber Ind*, 2016, 39(3): 21–25.

(责任编辑: 黄周梅 张晓寒)

作者简介



刘易焯, 助理工程师, 主要研究方向为食品接触材料。

E-mail: liuyyabc@163.com



董犇, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料中高关注物质检测及安全评估。

E-mail: dongb@iqtc-fcm.com



李丹, 硕士, 研究员, 主要研究方向为食品接触材料检测及安全评估。

E-mail: lid@iqtcnet.cn