

微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)同时测定塑料包装材料中有毒有害元素

邱静¹, 郑平², 韩芳², 张志², 王勇霞²

(1. 安徽大学, 合肥 230039; 2. 安徽出入境检验检疫局技术中心, 合肥 230022)

摘要: 采用硝酸-过氧化氢消解体系, 及高压密闭微波技术处理塑料包装材料, 建立了电感耦合等离子体质谱法同时测定塑料包装材料中铅、镉、砷、铬、锑、汞、硒、钡、镍、锡、铈、钽多种有毒有害元素的方法。方法的检出限为 0.02~0.20 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差(RSD)小于 10%, 加标回收率为 88.0%~117.0%。该方法简单、快速、灵敏、准确度高。

关键词: 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 微波消解; 塑料包装材料; 元素

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)03-0009-03

Determination of Hazardous Elements in Plastic Packaging Materials by Microwave Digestion with ICP-MS

QIU Jing¹, ZHENG Ping², HAN Fang², ZHANG Zhi², WANG Yong-xia²

(1. Anhui University, Hefei 230039, China; 2. Anhui Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Technical Center, Hefei 230022, China)

Abstract: Plastic packaging materials were digested by mixed acids of nitric acid and hydrogen peroxide solution using high pressure and closed microwave digestion technology. A method for the determination of Pb, Cd, As, Cr, Sb, Hg, Se, Ba, Ni, Sn, Sr and Tl in packaging materials by ICP-MS was established. The detection limits are in the range of 0.02~0.20 $\mu\text{g/L}$; the relative standard deviations are less than 10%; the recoveries are in the range of 88.0%~117.0%. The results proved that this method is simple, accurate, and reliable.

Key words: inductive coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); microwave digestion; plastic packaging materials; elements

近年来,包装工业发展迅速,各种塑料包装材料,如 PE, PP, PS 和 PET 等,在食品、医药、电子、玩具、卷烟等领域的应用越来越广泛^[1],但这些以高分子材料为原料的塑料包装材料在给人们的生活带来便利的同时,也埋藏着安全隐患^[2]。在一定条件下,包装材料中的聚合物单体、添加剂、残留溶剂以及由催化剂带来的重金属元素会溶出,对人体健康构成严重危害,长期接触,会造成人体免疫功能下降,引起各类疾病^[3]。欧盟 94/62/EC 以及 2002/72/EC 指令明确规定了塑料类食品接触材料中有害物质的迁移限量^[4], EN-71-3 规定了可触及玩具材料中铅、镉、砷、铬、锑、汞、硒、钡的限量。

目前,国内外研究的重点主要集中在对塑料包装材料中的聚合物单体、添加剂以及溶剂残留的研究^[5],对于塑料包装材料中的有毒有害元素,特别是同时测定上述多种有毒有害元素的报道很少,采用的也是如分光光度法^[6]、原子吸收光谱法^[7]、原子荧光光谱法^[8]等分析效率低、灵敏度有待提高的传统方法。现代检测技术电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有灵敏度高、动态线性范围宽、多种元素可同时测定等优点,已在食品、土壤、生物和环境等领域得到广泛应用^[9-10]。

笔者介绍一种由微波消解法进行前处理,用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定塑料包装材料中的

收稿日期: 2010-11-08

基金项目: 国家质检总局行业标准制定项目(2010B009)

作者简介: 邱静(1986-),女,安徽人,安徽大学硕士生,主攻分析化学。

12种有毒有害元素的分析方法;讨论微波消解条件,优化 ICP-MS 工作参数,并采用外标法绘制标准工作曲线,并分别对 4 种塑料包装材料进行加标回收法考察。

1 实验

1.1 仪器与试剂

ELAN DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司);MARS Xpress 型微波消解仪(美国 CEM 公司);铅、镉、砷、铬、锑、汞、硒、钡、镍、锡、锑、铊单元素标准储备液(国家标准物质研究中心):1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$;浓硝酸质量分数为 65%;过氧化氢质量分数为 30%(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);高纯氩气(钢瓶),纯度大于 99.999%;实验用水为超纯水。实验器皿均用 40%(体积分数,后同)硝酸溶液浸泡 24 h 后使用。

1.2 样品前处理

将样品剪至尺寸大小约为 5.0 mm \times 5.0 mm 的小碎片。准确称取剪碎的样品约 0.2~0.3 g(精确至 0.01 g)于聚四氟乙烯微波消解罐中,先加入 3 mL 硝酸,浸泡过夜。再加入 2 mL 过氧化氢,将消解罐晃动几次,使样品充分浸没,然后旋紧耐压外盖,置于高压密闭微波消解仪中,在设定的程序下进行微波消解。消解结束后冷却至室温,将消解液完全转移至 50 mL 容量瓶中,用超纯水洗涤内罐和内盖 3 次,将洗涤液并入容量瓶,用水稀释至刻度。同时做 2 份只添加试剂的空白对照组。

2 结果与讨论

2.1 消解条件的选择

2.1.1 消解方法的选择

塑料包装材料的前处理可以采用干式灰化、常压下的湿式消解以及高压密闭微波消解等方法,但干式灰化法容易造成元素的挥发损失,常压下的湿式消解则操作复杂,对试剂纯度、操作人员技术和熟练程度要求高,前处理时间长。采用微波法进行密闭消解,不仅消解过程损失小、消解时间短,而且操作简单,样品和试剂用量少,试剂用量小,方法重现性好。

2.1.2 消解剂及其用量的选择

消解塑料包装材料常选用硝酸-过氧化氢体系作

为消解剂,考虑到温度传感器测温的准确性,试剂的总量不能少于 5 mL,分别使用 5 mL 硝酸,4 mL 硝酸+1 mL 过氧化氢,3 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢,4 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢作为消解剂。试验表明,仅使用硝酸做消解剂,消解液呈浑浊状,随着过氧化氢的加入,消解液逐渐转为澄清。为降低消解液空白和延长消解罐寿命,应在样品消解完全的前提下,尽量减少酸的用量,最终选择 3 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢做消解剂。

2.1.3 微波消解程序的选择

CEM 微波消解仪可自动调节功率输出,根据功率平台和容积数目的匹配关系以及功率最小化原则,微波消解仪输出功率设为 800 W。分别采用不同的消解温度 160,170,180,190 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 进行实验,发现消解液在 190 $^{\circ}\text{C}$ 时呈无色澄清状态,并在此温度上分别保持 20,30 和 40 min,发现保持时间越长,消解反应也越完全,但考虑到消解罐的使用寿命,本实验保持时间设定为 30 min。确定的升温微波消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序

Tab.1 Microwave digestion procedure of packaging materials

步骤	功率 /W	升温时间 /min	到达温度 / $^{\circ}\text{C}$	保持时间 /min	压力 /MPa
1	800	5	120	3	20
2	800	4	160	3	20
3	800	3	190	30	20

2.2 ICP-MS 工作参数的优化

ICP-MS 射频功率、载气流量、离子透镜电位和测量参数是 ICP-MS 重要的工作参数,能直接影响测定的灵敏度和精密度。用 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的镁、铜、铊、镉、钡、铈、铅、铀多元素的混合标准溶液调试仪器,使灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项参数达到检测要求。调谐后的工作参数:射频功率 1 100 W;载气流量 0.85 L/min;辅助气流量 1.20 L/min;冷却气流量 15.00 L/min;样品提升率 1.00 mL/min;透镜电压 6.00 V;数据采集模式为跳峰;每个质量通道数为 3;扫描次数为 60。在选定的条件下,对 12 种元素的检测灵敏度高,仪器检出限低。

2.3 标准曲线和方法的检出限

直接使用有标准物质证书的有效期内的铅、镉、砷、铬、锑、汞、硒、钡、镍、锡、锑、铊单元素标准储备液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)配制成单元素质量浓度均为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$

混合标准储备液,并在此基础上用2%的硝酸溶液逐级稀释成为1,10,20,50和100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作溶液。在选定的ICP-MS测定条件下,测得各元素的线性回归方程和相关系数,见表2。同时用ICP-MS连续平行测定11个空白溶液,以测定结果3倍的标准偏差计算方法检出限。

2.4 精密度和样品回收率实验

为了考察方法的再现性和准确性,每组样品称取5份,统计相对标准偏差(RSD),同时做加标回收率实验,添加水平为0.80 $\mu\text{g}/\text{g}$,计算的加标回收率,见表3。各元素测定的相对标准偏差在0.4%~9.4%之间,回收率在88.0%~117.0%之间,说明该方法对包装材料中的有毒有害元素的测定准确可靠。

表2 方法的标准曲线和检出限

Tab.2 Standard curves and detection limits of the method

元素	回归方程	相关系数	检出限 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Pb	$Y=8\ 282.45X+3\ 506.86$	0.999 9	0.05
Cd	$Y=1\ 704.14X+135.911$	0.999 9	0.09
As	$Y=1\ 317.29X+6\ 025.78$	0.999 9	0.10
Cr	$Y=6\ 174.47X+3\ 004.49$	0.999 9	0.16
Sb	$Y=6\ 238.34X+613.458$	0.999 9	0.06
Hg	$Y=1\ 469.88X-752.407$	0.999 9	0.10
Se	$Y=125.739X+10.337\ 9$	1.000 0	0.20
Ba	$Y=12\ 174.6X+162\ 318$	1.000 0	0.03
Ni	$Y=30\ 125.9X+1\ 256.78$	0.999 9	0.02
Sn	$Y=3\ 156.02X+1\ 730.23$	0.999 7	0.05
Sr	$Y=18\ 965.2X+71\ 002.5$	0.999 8	0.07
Tl	$Y=12\ 668.6X-3\ 266.23$	1.000 0	0.02

表3 样品中12种元素的加标回收率

Tab.3 Recoveries of the 12 elements in samples

元素	PE				PP				PS				PET			
	样品值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测得值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%	样品值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测得值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%	样品值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测得值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%	样品值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	测得值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	回收率 /%	RSD /%
Pb	0.856	1.720	108	1.5	0.880	1.704	103	0.9	0.880	1.664	98	2.0	0.920	1.688	96	1.2
Cd	0.016	0.928	114	2.2	0.016	0.920	113	0.4	0.164	0.884	90	1.8	0.192	0.920	91	1.7
As	0.860	1.764	113	2.9	0.968	1.792	103	2.4	0.916	1.804	111	3.5	0.916	1.852	117	2.1
Cr	5.400	6.144	93	3.8	5.376	6.160	98	1.8	5.456	6.160	88	2.9	5.400	6.160	95	2.3
Sb	0.060	0.892	104	2.8	0.116	0.972	107	2.5	0.180	0.948	96	1.6	0.256	0.976	90	1.2
Hg	0.048	0.880	104	4.0	0.084	0.972	111	4.7	0.092	0.868	97	4.4	0.168	0.880	89	3.8
Se	0.788	1.572	98	3.5	0.792	1.552	95	2.9	0.768	1.608	105	3.0	0.764	1.652	111	2.7
Ba	1.848	2.720	109	1.3	1.924	2.780	107	1.1	1.976	2.712	92	1.0	1.972	2.764	99	1.7
Ni	1.235	2.043	101	5.6	1.698	2.842	98	5.4	2.354	3.122	96	4.9	1.985	2.817	104	6.0
Sn	0.012	0.860	106	8.0	0.056	0.896	105	8.6	0.041	0.785	93	7.2	0.032	0.808	97	9.4
Sr	0.056	0.856	100	3.8	0.085	0.877	99	3.2	0.098	0.954	107	4.6	0.075	0.827	94	2.9
Tl	0.115	0.923	101	3.3	0.258	1.074	102	2.5	0.850	1.642	99	2.8	0.369	1.193	103	3.7

3 结论

采用微波消解-ICP-MS同时测定塑料包装材料中砷、铬、铅、镉、锑、汞、硒、钡、镍、锡、锑、铊等多种有毒有害元素,具有方便、准确、快速等优点,克服了以前用化学、原子光谱法对上述元素检测的灵敏度不够高、分析时间长等缺点,完全满足包装材料中有毒有害元素的分析要求。

参考文献:

[1] 邱志隆. 塑料包装材料可持续发展与展望[J]. 中国包装

工业,2009(4):69.

- [2] 张烈银. 塑料包装材料对食品安全的影响[J]. 塑料包装,2005,15(6):7-10.
- [3] 王文枝,国伟,孙利,等. 食品包装材料中DEHP的危害及其在食品中的暴露评估食品科技[J]. 食品科技,2008(4):166-168.
- [4] 郭仁宏. 欧盟包装和包装废弃物法令有害重金属限量评析[J]. 包装工程,2004,25(1):128-130.
- [5] 毛希琴,郑顺利,于利军,等. 比较国内外塑料食品包材及溶剂残留管理现状[J]. 包装工程,2008,29(3):42-46.
- [6] 唐宏兵,曹毅,李群. 聚丙烯包装材料中铅测定前处理方法探讨[J]. 中国卫生检验杂志,2003,13(6):756.

(下转第15页)

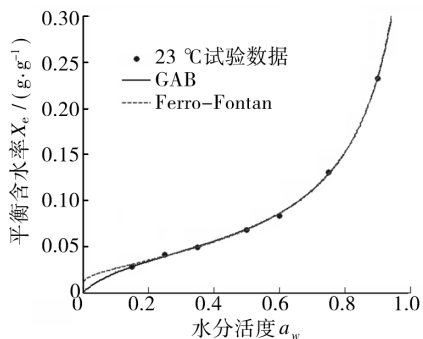


图3 30 °C下 GAB 与 Ferro-Fontan 模型对比

Fig. 3 Comparison of GAB and Ferro-Fontan model at 30 °C

分活度一般低于 0.5, 因此选择 GAB 模型为饼干的等温吸湿模型, 见图 4。

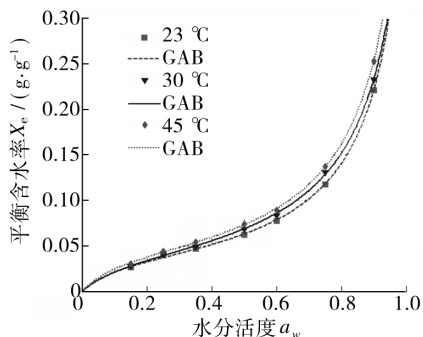


图4 3 个温度下 GAB 模型的拟合曲线

Fig. 4 Fitting curves of GAB model at 3 temperatures

4 结论

韧性饼干的等温吸湿曲线呈反 S 型, 当温度一定时, 随着水分活度的升高, 平衡含水率则增加; 当水分活度一定时, 随着温度的升高, 平衡含水率也增加, 这与大多数食品的等温吸湿曲线相反。在湿度与温度 2 个条件中, 湿度条件对平衡含水率的影响更大。GAB 模型最适合拟合韧性饼干的等温吸湿曲线。

参考文献:

- [1] LABUZA T P, MIZRAHI S, KAREL M. Mathematical Models for Optimization of Flexible Film Packaging of Foods for Storage[J]. Transactions of the American Society of Agricultural Engineering, 1972(15): 150-155.
- [2] 文友先, 张家年, 张声华. 稻谷吸附与解吸等温线研究[J]. 华中农业大学学报, 1999, 18(3): 286-289.
- [3] 刘力桥, 奚德昌. 烟草包装保存期预测的数学模型[J]. 包装工程, 2004, 25(2): 45-48.
- [4] 原琳, 卢立新. 酥性饼干防潮包装保质期预测模型的研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(10): 206-208.
- [5] McMINN W A M, McKEE D J, MAGEE T R A. Moisture Adsorption Behaviour of Oatmeal Biscuit and Oat Flakes[J]. Journal of Food Engineering, 2007(79): 481-493.
- [6] VULLIQUOD M, MÁRQUEZ C A, De MICHELIS A. Desorption Isotherms for Sweet and Sour Cherry[J]. Journal of Food Engineering, 2004(63): 15-19.
- [7] MAROULIS Z B, TSAMI E, MARINOS-KOURIS D, et al. Application of the GAB Model to Sorption Isotherm of Fruits[J]. Food Engineering, 1988(7): 63-78.
- [8] GUILLARD V, BRODYART B, BONAZZI C, et al. Moisture Diffusivity in Sponge Cake as Related to Porous Structure Evaluation and Moisture Content[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(2): 555-562.
- [9] WEISSER H, WEBER J, LONCIN M. Water Vapour Sorption Isotherms of Sugar Substitutes in the Temperature Range 25 to 80 °C[J]. Inter Zeits Lebens Technol, 1982; 33-89.
- [10] AL-MUHTASEBA A H, McMINNA W A M, MAGEE T R A. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products: A Review [J]. Institution of Chemical Engineers, 2002(80): 118-128.

(上接第 11 页)

- [7] 张芳芳, 范国荣. 药品包装材料中锡迁移量的石墨炉原子吸收光谱法测定[J]. 中国医药工业杂志, 2009, 40(3): 209-212.
- [8] 陈明岩, 徐立明, 马书民, 等. 微波消解-氢化物发生原子荧光法测定塑料原料及其制品中的砷、汞[J]. 化学分析计量, 2005, 14(4): 19-21.

- [9] 林光西, 徐霞, 张静梅. ICP-MS 测定土壤样品中的有效锰、铜和锌[J]. 光谱实验室, 2006, 23(6): 1267-1270.
- [10] 李宁涛, 卢立新, 王利兵, 等. 微波消解-电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)测定木制食品接触材料中有害重金属[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 50-52.