

ICP-MS 测定食品接触用金属材料中重金属迁移量

ICPMS-162

摘要：参考食品安全国家标准《GB 4806.9 食品接触用金属材料及制品》征求意见稿和《GB 31604.49-2016 食品接触材料及制品 砷、镉、铬、铅的测定和砷、镉、铬、镍、铅、锑、锌迁移量的测定》，利用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列快速测定不锈钢和铝合金等食品接触材料中的 As、Cd、Pb、Sb、Al、Cr、Co、Cu、Mn、Mo、Ni、Sn 和 Zn 的迁移量。实验结果表明，该方法检出限为 0.00086 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，回收率在 94.0~110% 之间。该方法灵敏度高、线性范围宽、抗干扰能力强，适用于食品接触用金属材料中重金属迁移量测定。

关键词：ICP-MS 食品接触材料 不锈钢包材 铝合金包材 重金属 迁移量

金属制品是食品中常用的一种包装容器或接触容器，在酒类、饮料和罐头等食品包装中应用广泛。在金属的冶炼过程中，为达到拉伸强度、硬度、耐磨性、耐腐蚀性、电导率等性能要求，需要添加部分合金元素，比如铝、铜、铬、锰、钼、镍、锌、锡、钴以及硅等，这些金属离子可能迁移并进入食品中，影响消费者健康。因此，严格控制金属食品接触材料中有害金属的迁移至关重要。

食品安全国家标准《GB 4806.9 食品接触用金属材料及制品》征求意见稿中明确食品接触面使用的金属基材不应使用铅、镉、砷和锑等元素作为合金元素，

并且增加了金属制品中各种杂质、合金元素的限量要求。ICP-MS 不仅可同时检测多种重金属元素，与传统无机分析技术相比，具有更宽的动态线性范围、更高的分析精密度和更快的分析速度等优点。

本文参考《GB 31604.49-2016 食品接触材料及制品 砷、镉、铬、铅的测定和砷、镉、铬、镍、铅、锑、锌迁移量的测定》，使用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 系列测定了不锈钢和铝合金食品包材中的 As、Cd、Pb、Sb、Al、Cr、Co、Cu、Mn、Mo、Ni、Sn 和 Zn 的迁移量。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪。

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验用硝酸为优级纯；实验用水为去离子水。

多元素标准溶液 (20 mg/L)，美国 AccuStandard；钷、锆、铈、钇、铋混合标准溶液 (100 mg/L)，美国 AccuStandard。

4% 乙酸溶液：量取 20.0 mL 冰乙酸，加 480 mL 超纯水混匀待用。

1.3 样品前处理

取不锈钢食品包材、铝合金包材按重复使用的食品接触材料及制品迁移试验条件进行试验，迁移试验条件见表 1。

表 1 不同金属材料迁移试验条件

金属包材种类	食品模拟物	迁移试验条件	食品模拟物体积
不锈钢食品包材	4% 乙酸溶液	40°C, 10d	500
铝合金食品包材			500

1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

炬管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

池电压：-21 V

等离子体气流速：9.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5°C

高频频率：27.12 MHz

碰撞气流速：6.0 mL/min

能量过滤器电压：7.0 V

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用相应的食品模拟物分别配制 As、Cd、Pb、Sb、Al、Cr、Co、Cu、Mn、Mo、Ni、Sn 和 Zn 混合标准溶液，浓度见表 2。

表 2 分析元素质量数及标准溶液浓度

分析元素	内标元素	标准溶液浓度 (µg/L)									
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8	STD9	STD10
²⁷ Al	⁴⁵ Sc	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	40.0	100	200
⁷⁵ As	⁷² Ge	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	---	---	---
¹¹¹ Cd	¹⁰³ Rh	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	---	---	---
⁵⁹ Co	⁷² Ge	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	40.0	100	---
⁵² Cr	⁷² Ge	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	40.0	100	---
⁶³ Cu	⁷² Ge	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	---	---	---
⁵⁵ Mn	⁷² Ge	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	---	---	---
⁹⁵ Mo	¹⁰³ Rh	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	---	---	---
⁶⁰ Ni	⁷² Ge	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	40.0	100	---
²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	---	---	---
¹²¹ Sb	¹⁰³ Rh	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	40.0	100	---
¹¹⁸ Sn	¹⁰³ Rh	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	---	---	---
⁶⁶ Zn	⁷² Ge	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0	---	---	---

2.2 元素标准曲线如下：

用 4% 乙酸溶液配制标曲线，部分元素标准曲线图如下。

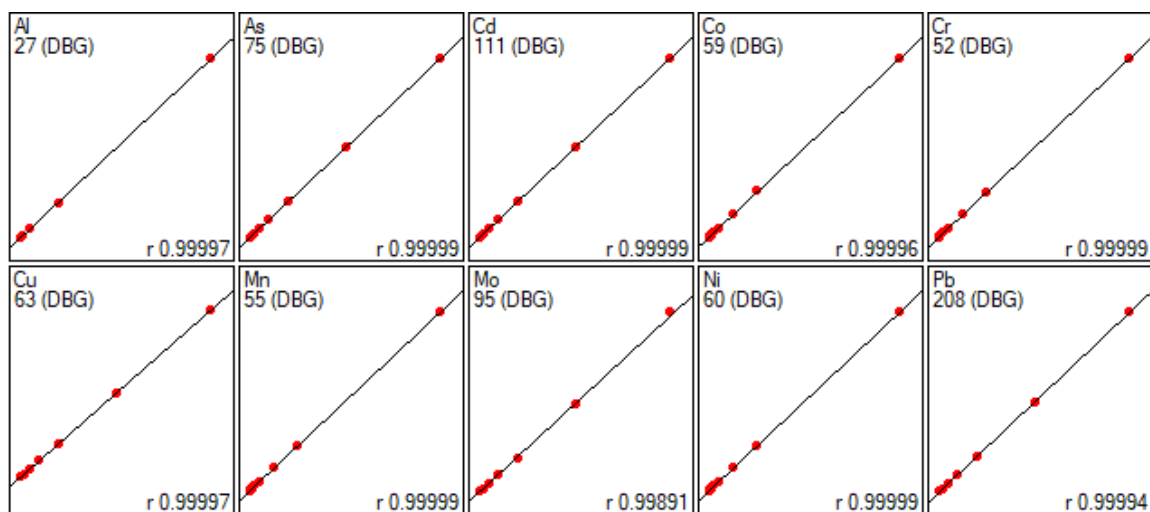


图 1 各元素的标准曲线图

2.3 方法检出限

按照实验对方法空白溶液进行 6 次测定，以测定结果的 3 倍标准偏差计算检方法检出限和定量限，结果见表 3。该方法各元素的检出限在 0.00086 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。

表 3 各元素的方法检出限和定量限

元素	方法检出限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	方法定量限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	标准限量 (mg/kg)
Al	0.15	0.50	1.00/5.00*
As	0.0015	0.0050	0.0020
Cd	0.00086	0.0029	0.0020
Co	0.0015	0.0049	0.020
Cr	0.022	0.074	0.25
Cu	0.029	0.10	4.00
Mn	0.0066	0.022	2.00
Mo	0.0087	0.029	0.12
Ni	0.025	0.085	0.14
Pb	0.0015	0.0051	0.010
Sb	0.16	0.55	0.04
Sn	0.087	0.29	100
Zn	0.10	0.34	5.00

备注：* 对无涂层铝及铝合金材料及制品，该项指标是 5.00 mg/kg 。

2.4 样品分析结果

取“1.3 样品前处理”处理后样品，使用 ICPMS-2030 系列依次测定标准溶液、迁移样品及加标样品，测定结果见表 4-5，各元素加标回收率在 94.0~110% 之间。

表 4 不锈钢和铝合金包材迁移实验结果

元素	不锈钢包材			铝合金包材			
	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (n=3)	迁移量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	稀释 倍数	RSD (n=3)	迁移量 ($\mu\text{g/kg}$)
Al	0.47	2.31	0.47	63.7	10.0	0.12	637
As	0.014	4.81	0.014	0.035	---	4.59	0.035
Cd	N.D.	---	---	N.D.	---	---	---
Co	0.72	1.23	0.72	N.D.	---	---	---
Cr	15.1	0.22	15.1	0.40	---	3.46	0.40
Cu	0.11	5.47	0.11	0.26	---	3.85	0.26
Mn	4.72	0.78	4.72	3.19	---	1.08	3.19
Mo	0.059	7.78	0.059	0.52	---	4.06	0.52
Ni	13.8	0.87	13.8	0.15	---	6.74	0.15
Pb	0.19	6.22	0.19	0.33	---	5.67	0.33
Sb	N.D.	---	---	N.D.	---	---	---
Sn	N.D.	---	---	N.D.	---	---	---
Zn	1.32	3.16	1.32	2.48	---	0.50	2.48

备注：N.D. 表示未检出。

表 5 加标回收率实验

元素	不锈钢包材			
	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	加标后结果 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
Al	0.47	2.00	2.66	110
As	0.014	2.00	1.98	98.0
Cd	N.D.	2.00	2.04	102
Co	0.72	2.00	2.79	104
Cr	15.1	10.0	24.7	96.0
Cu	0.11	2.00	2.15	102
Mn	4.72	10.0	14.6	98.8
Mo	0.059	2.00	2.07	101
Ni	13.8	10.0	23.2	94.0
Pb	0.19	2.00	2.22	102
Sb	N.D.	5.00	5.04	101
Sn	N.D.	2.00	1.97	98.5
Zn	1.32	2.00	3.41	105

备注：N.D. 表示未检出；

■ 结论

参考食品安全国家标准《GB 4806.9 食品接触用金属材料及制品》征求意见稿和《GB 31604.49-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 砷、镉、铬、铅的测定和砷、镉、铬、镍、铅、锑、锌迁移量的测定》，快速测定了不锈钢和铝合金食品接触材料中的 As、Cd、Pb、Sb、Al、Cr、Co、Cu、Mn、Mo、Ni、Sn 和 Zn 的迁移量。实验结果表明，该方法检出限为 0.00086 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，回收率在 94.0~110% 之间。仪器稳定性良好，灵敏度高、线性范围宽、抗干扰能力强，适用食品接触用金属材料中重金属迁移量检测。

岛津应用云

