

doi : 10.3969/j.issn.1008-6145.2016.03.008

# ICP-AES 法快速测定不锈钢食具容器中重金属的迁移量

陈永康, 张笑旻, 张丽琪

(上海市计量测试技术研究院, 上海 201203)

**摘要** 采用 ICP-AES 法快速测定不锈钢食具容器中的重金属铅、铬、镍、镉和砷的迁移量。样品用 4% 乙酸溶液浸泡, ICP-AES 法测定浸泡液中铅、铬、镍、镉、砷的含量。铅、铬、镍、镉、砷的质量浓度分别在 0.03~0.30, 1.0~5.0, 0.3~2.0, 0.015~0.20, 0.020~0.30 mg/L 范围内与其光谱强度线性相关, 相关系数均大于 0.999 6。铅、铬、镍、镉、砷的检出限分别为 0.009, 0.000 5, 0.002, 0.000 5, 0.007 mg/L, 加标回收率分别为 100.0%~122.5%, 100.0%~115.0%, 99.0%~117.5%, 108.0%~115.0%, 60.0%~68.8%, 测定结果的相对标准偏差为 0.2%~5.0% ( $n=6$ )。结果表明, 该方法能够满足对不锈钢食具容器中重金属迁移量的快速测定要求, 可应用于食品相关产品的监管工作。

**关键词** 电感耦合等离子体原子发射光谱仪; 不锈钢食具容器; 重金属迁移

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1008-6145(2016)03-0030-04

## Rapid Determination of heavy metals migration from Stainless Steel Food Containers by ICP-AES

Chen Yongkang, Zhang Xiaomin, Zhang Liqi

(Shanghai Institute of Measurement and Testing Technology, Shanghai 201203, China)

**Abstract** A rapid determination of lead, chromium, nickel, cadmium and arsenic migration from stainless steel food containers by ICP-AES was established. Sample was soaked with 4% acetic acid solution, the contents of lead, chromium, nickel, cadmium and arsenic in soak solution were determined by ICP-AES. The mass concentration and their spectral intensity had good relationship in the range of 0.03–0.30, 1.0–5.0, 0.3–2.0, 0.015–0.20, 0.02–0.30 mg/L for lead, chromium, nickel, cadmium, arsenic, respectively, and the correlation coefficients were more than 0.999 6. The detection limits of lead, chromium, nickel, cadmium, arsenic were 0.009, 0.000 5, 0.002, 0.000 5, 0.007 mg/L, respectively. The recoveries of lead, chromium, nickel, cadmium, arsenic were 100.0%–122.5%, 100.0%–115.0%, 99.0%–117.5%, 108.0%–115.0%, 60.0%–68.8%, respectively. The relative standard deviations of determination results were 0.2%–5.0% ( $n=6$ ). The results show that the method can meet the requirements of rapid determination of the heavy metals migration in stainless steel food containers, it can be applied on the supervision of food related products.

**Keywords** ICP-AES; stainless steel food container; heavy metals migration

不锈钢器具具有良好的耐蚀性、加工性以及优良的表面特性, 广泛应用于制备食具容器、餐厨具以及食品机械。食具容器及食品生产经营工具、设备的主体部分应选用奥氏体型不锈钢、奥氏体·铁素体型不锈钢、铁素体型不锈钢等符合相关国家标准的不锈钢材料制造; 餐具和食品生产机械设备的钻磨工具等的主体部分也可采用马氏体型不锈钢材料。为保证不锈钢的耐蚀性能和加工性能, 不锈钢中需含有大量铬、镍元素, 另外在不锈钢餐厨具的加工过程中可能会引入焊料中的铅和镉等重金属<sup>[1-2]</sup>, 因此在餐厨具的使用过程中, 重金属会在接触介质的作用下, 从不锈钢表面迁移析出从而进入食品中, 在人体中缓慢积累, 当积累到一定程度时就会对人体的健康造成危害<sup>[3-4]</sup>。近几年来, 时有发生由食品接

触性材料引发的食品安全问题越来越受到国内外卫生组织、媒体和公众的广泛关注, 随着欧盟食品接触材料技术指令的出台, 有害物质迁移量成为食品进入欧盟国家主要的技术门槛<sup>[5-8]</sup>。根据国家标准方法<sup>[9-12]</sup>, 主要采用石墨炉原子吸收光谱法检测食品接触材料中有害物质迁移量<sup>[13-16]</sup>, 但目前主流的石墨炉原子吸收法只能逐个元素检测, 耗时较长, 工作效率低。

笔者改用 ICP-AES 法同时测定不锈钢食具容器中铅、铬、镍、镉、砷 5 种元素的迁移量, 该方法便捷、准确、灵敏, 能满足不锈钢食具容器有害重金属迁移量的快速批量检测和质量技术监督管理部门的日

联系人: 陈永康; E-mail: ykchen@simt.com.cn

收稿日期: 2016-01-12

常监管需要。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪: Optima 8000 型,美国 Perkin Elmer 公司;

超纯水仪: Milli-QB 型,美国 Millipore 公司;

铅、铬、镍、镉、砷单元素标准溶液: 质量浓度均为 100 mg/L,上海市计量测试技术研究院;

冰乙酸: 分析纯;

实验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

高频功率: 1.5 kW ; 雾化气流量: 0.7 L/min ; 辅助气流量: 0.2 L/min ; 等离子气流量: 8 L/min ; 分析泵速: 1.0 mL/min ; 各元素的分析波长: Pb 220.4 nm, Cr 267.7 nm, Ni 231.6 nm, Cd 228.8 nm, As 189.0 nm。

1.3 样品处理

1.3.1 试剂及样品空白

量取 4 mL 冰乙酸至 100 mL 容量瓶,加水稀释至标线,混合均匀,作为试剂空白及样品空白。

1.3.2 样品溶液制备

根据国家标准,样品采用 4% 乙酸作为浸泡液。用肥皂水洗刷样品表面污物,自来水冲洗干净,再用超纯水冲洗,晾干备用。对于器形规则、便于计算表面积同时可以直接加热的食具容器,直接取其成品,计算浸泡面积并注入水测量容器容积(以容积的 2/3~4/5 为宜),记下面积、容积,把水倾去,滴干;对于器形不规则、容积较大或难以测量计算表面积的制品,可采用其原材料(板材)或成品裁割成一定面积板块作为试样,浸泡面积以总面积计,板材的总面积不要小于 50 cm<sup>2</sup>,放入合适体积的烧杯中,加浸泡液的量按 2 mL/cm<sup>2</sup> 计,如果两面都浸泡在液体中,总面积应乘以 2。把煮沸的 4% 乙酸倒入成品容器或盛有板材的烧杯中,加玻璃盖,在电热板上小心煮沸 30 min(在煮沸过程中因蒸发损失的 4% 乙酸浸泡液应随时补加)后取下,补充 4% 乙酸至原体积,室温放置 24 h,将以上试样浸泡液倒入洁净玻璃瓶中供分析用。

1.3.3 质控样品溶液的制备

根据各元素的限度浓度, Pb : 0.05 mg/L (0.01 mg/dm<sup>2</sup>) ; Cr : 2.0 mg/L (0.4 mg/dm<sup>2</sup>) ; Ni : 0.5 mg/L (0.1 mg/dm<sup>2</sup>) ; Cd : 0.025 mg/L

(0.005 mg/dm<sup>2</sup>) ; As : 0.04 mg/L (0.008 mg/dm<sup>2</sup>), 浸泡条件均为 2 mL/cm<sup>2</sup>(即 200 mL/dm<sup>2</sup>), 量取相应体积的各待测元素标准品溶液于 100 mL 容量瓶中,加 4% 乙酸稀释至标线,混合均匀,配制成 LQC(80% 限度浓度)、MQC(150% 限度浓度)、HQC(200% 限度浓度)3 种溶液,各浓度水平样品平行配制 3 份,如表 1 所示。

表 1 质控样品溶液质量浓度					mg/L
质控样品	Pb	Cr	Ni	Cd	As
LQC	0.040	1.6	0.40	0.02	0.032
MQC	0.075	3.0	0.75	0.0375	0.060
HQC	0.100	4.0	1.00	0.05	0.080

1.3.4 标准工作溶液的制备

量取相应体积的各元素标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,加超纯水稀释至标线,混合均匀,配制成系列标准工作溶液,各元素的系列浓度如表 2 所示。

表 2 系列标准工作溶液质量浓度					mg/L
标准曲线点	Pb	Cr	Ni	Cd	As
1	0.03	1.0	0.3	0.015	0.020
2	0.08	2.0	0.6	0.040	0.050
3	0.10	3.0	1.0	0.100	0.100
4	0.15	4.0	1.5	0.150	0.200
5	0.30	5.0	2.0	0.200	0.300

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

使用的 ICP-AES 是高灵敏度全谱直读型发射光谱仪,可以实现多元素同时测定。当仪器高频功率增加时,信号值明显增强的同时,也伴随着仪器噪音的显著增加,经过调试选择 1.5 kW 作为分析功率;辅助气流量的大小直接影响样品溶液的吸出速率,辅助气流量增大,可以使进入等离子体的待测元素量增大、强度增强,但辅助气流量过大,会稀释样品,经过调试选择 0.2 L/min 作为辅助气流量;增加雾化气流量会使待测元素强度下降,导致灵敏度降低,不利于低浓度元素的分析测定,经过调试选择 0.75 L/min 作为雾化气流量。

2.2 元素分析波长的选择

在分析测试之前,对待测的各元素选取 3 条谱线作为分析波长进行试验,通过测试混合标准溶液,从发射强度、共存元素干扰情况、峰形及稳定性等进行考察,选取响应强度值高、受共存元素干扰小、精密度高的谱线作为分析波长,各元素分析波长见 1.2。

2.3 方法的干扰及消除

ICP-AES 法测定不锈钢食具容器乙酸浸泡液

中的重金属,存在的干扰大致可分为光谱干扰和非光谱干扰两类。通过采用背景校正技术,可以很好地矫正测定过程中存在的背景干扰,经过试验,各元素的分析波长周围其它元素的谱线重叠干扰极少。非光谱干扰主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰及去溶剂干扰等,在实际分析过程中各类干扰很难截然分开。一般来说,非光谱干扰影响相对较小,如果浸泡液中重金属元素浓度较高,可以采用稀释的办法消除或者减少此类干扰<sup>[17]</sup>。

#### 2.4 线性范围、回归方程及相关系数

将系列标准使用溶液依次进样,以质量浓度  $x$  为横坐标,信号强度  $y$  为纵坐标,由仪器软件自动绘制各元素的标准曲线,各元素的线性范围、回归方程和线性相关系数见表3。由表3可知,各元素的线性范围较宽,线性拟合较好,相关系数均大于0.9996,均能满足分析要求。

表3 方法的线性范围、回归方程、相关系数

元素	线性范围/(mg·L <sup>-1</sup> )	回归方程	相关系数
Pb	0.03~0.30	$y=50\,948x-112$	0.99975
Cr	1.0~5.0	$y=911\,647x-57\,217$	0.99961
Ni	0.3~2.0	$y=340\,312x-2\,285$	0.99997
Cd	0.015~0.20	$y=777\,818x-305.88$	0.99999
As	0.020~0.30	$y=16\,738x+2.5908$	0.99991

#### 2.5 检出限及定量限

检出限和定量限是评价设备可以检测出试样中被测物的最低量的能力。检出限:  $LOD=3S$ ; 定量限:  $LOQ>10S$ ,  $S$  为空白溶液的标准偏差。测试11个空白溶液(4%乙酸溶液),计算出空白溶液中待测元素响应值标准偏差的3倍值,该值对应的浓度即为检出限;计算出空白溶液中待测元素响应值的标准偏差的10倍值,该值对应的浓度即为定量限。检出限及定量限数据列于表4。

表4 检出限和定量限

元素	空白溶液响应值	检出限/(mg·L <sup>-1</sup> )	定量限/(mg·L <sup>-1</sup> )
Pb	5697.3, 6085.1, 5836.3, 6036.3, 5807.1, 6195.7, 5912.5, 5802.5, 597.5, 5986.4, 5876.3	0.009	0.030
Cr	8525.2, 8879.1, 8724.6, 8727.0, 8758.1, 9084.0, 8953.0, 8874.3, 8696.3, 8940.9, 8917.9	0.0005	0.002
Ni	1388.2, 946.2, 1013.9, 821.8, 810.4, 1402.8, 948.1, 1221.5, 951.0, 1231.1, 1070.2	0.002	0.006
Cd	3949.6, 4071.6, 4204.3, 4019.8, 4118.9, 4000.7, 4349.0, 4220.3, 4262.9, 4110.9, 4017.0	0.0005	0.002
As	1213.1, 1227.6, 1283.8, 1278.8, 1285.3, 1321.2, 1270.6, 1299.2, 1304.0, 1329.8, 1338.9	0.007	0.024

#### 2.6 精密度试验

分别在不同时间检测同一LQC, MQC, HQC样品,计算质控样品各元素测量值的相对标准偏差,

数据列于表5。由表5可知, Pb, Cr, Ni, Cd, As元素测定结果的相对标准偏差为0.2%~5.0%,说明该方法具有良好的精密度。

表5 精密度试验结果

元素	测量值/(mg·L <sup>-1</sup> )	平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )	RSD/%
Pb	0.047, 0.048, 0.047, 0.049, 0.047, 0.048	0.048	1.9
	0.079, 0.080, 0.079, 0.079, 0.080, 0.080	0.080	0.7
	0.10, 0.11, 0.10, 0.11, 0.10, 0.10	0.10	5.0
Cr	1.60, 1.60, 1.61, 1.60, 1.61, 1.60	1.60	0.3
	3.38, 3.35, 3.40, 3.38, 3.35, 3.38	3.37	0.6
	4.34, 4.32, 4.33, 4.33, 4.34, 4.33	4.33	0.2
Ni	0.47, 0.47, 0.46, 0.48, 0.47, 0.47	0.47	1.3
	0.78, 0.78, 0.79, 0.77, 0.78, 0.77	0.78	1.1
	0.99, 0.99, 1.00, 0.99, 1.00, 0.98	0.99	0.8
Cd	0.023, 0.023, 0.023, 0.022, 0.024, 0.024	0.023	3.2
	0.042, 0.042, 0.042, 0.043, 0.042, 0.041	0.042	1.5
	0.054, 0.054, 0.055, 0.053, 0.056, 0.053	0.054	2.2
As	0.020, 0.022, 0.021, 0.023, 0.022, 0.021	0.022	4.9
	0.037, 0.038, 0.037, 0.038, 0.039, 0.038	0.038	2.0
	0.048, 0.049, 0.048, 0.049, 0.050, 0.050	0.049	1.8

#### 2.7 准确度试验

按实验方法测试LQC, MQC, HQC质控样品,计算回收率,结果列于表6。

表6 方法的准确度试验结果

元素	加标量/(mg·L <sup>-1</sup> )	测量值/(mg·L <sup>-1</sup> )	回收率/%
Pb	0.040	0.047, 0.049, 0.046	117.5, 122.5, 115.0
	0.075	0.079, 0.082, 0.083	105.3, 109.3, 110.7
	0.100	0.100, 0.110, 0.100	100.0, 110.0, 100.0
Cr	1.60	1.60, 1.62, 1.63	100.0, 101.2, 101.9
	3.00	3.38, 3.43, 3.45	112.7, 114.3, 115.0
	4.00	4.34, 4.32, 4.32	108.5, 108.0, 108.0
Ni	0.40	0.47, 0.47, 0.46	117.5, 117.5, 115.0
	0.75	0.78, 0.79, 0.79	104.0, 105.3, 105.3
	1.00	0.99, 0.99, 1.01	99.0, 99.0, 101.0
Cd	0.020	0.023, 0.023, 0.023	115.0, 115.0, 115.0
	0.0375	0.042, 0.042, 0.042	112.0, 112.0, 112.0
	0.050	0.054, 0.054, 0.055	108.0, 108.0, 110.0
As	0.032	0.020, 0.022, 0.021	62.5, 68.8, 65.6
	0.060	0.037, 0.038, 0.037	61.7, 63.3, 61.7
	0.080	0.048, 0.049, 0.048	60.0, 61.2, 60.0

由表6可知,3种浓度质控样品中, Pb的回收率为100.0%~122.5%, Cr的回收率为100.0%~115.0%, Ni的回收率为99.0%~117.5%, Cd的回收率为108.0%~115.0%, As的回收率为60.0%~68.8%,结果表明本方法准确度良好。

#### 3 结论

采用ICP-AES法测定不锈钢食具容器中重金属铅、砷、镉、铬和镍溶出量。该方法能够满足对不锈钢食具容器中重金属迁移量的测定,与国家标准中所使用的石墨炉原子吸收法相比,显著提高了工作效率。需要注意的是,该方法中由于As元素的



信号强度弱,质控样的回收率最低为 60%,所以当检测结果在最大允许限量值附近时,对于产品合格与否的判定,需持谨慎态度,应采取标准方法作进一步的验证。

### 参考文献

- [1] 庞晋山,曾勤,彭晓俊,等.三种不锈钢在食品接触模拟溶液中的耐腐蚀性能及重金属迁移行为[J].机械工程材料,2013,37(5): 62-65.
- [2] 庞晋山,宋传旺,李建新.不锈钢食具容器重金属逸出迁移量的机理研究[J].包装工程,2009,29(9): 56-60.
- [3] Herting G, Odneval W I, Leygraf C. Corrosion-induced release of chromium and iron from ferritic stainless steel grade AISI 430 in simulated food contact[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 87(3): 292-296.
- [4] Sridhara, Kamala C T, Samuel D, et al. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, 69(9): 513-524.
- [5] 戴宏民,戴佩华,刘彦蓉.我国包装应对绿色壁垒的对策研究[J].包装工程,2006,27(6): 338-340.
- [6] 商贲芹,赵敏,王文烨.国内外不锈钢食品接触材料法规研究[J].食品安全质量检测学报,2014,5(8): 2602-2608.
- [7] ISO 8442-1: 1997 Materials and articles in contact with

foodstuffs Cutlery and table holloware-Part 1: Requirements for cutlery for the preparation of food [S].

- [8] ISO 8442-2: 1997 Materials and articles in contact with foodstuffs Cutlery and table holloware-Part 2: Requirements for stainless steel and silver-plated cutlery [S].
- [9] GB 9684-2011 食品安全国家标准不锈钢制品[S].
- [10] GB/T 5009.81-2003 不锈钢食具容器卫生标准的分析方法[S].
- [11] GB/T 5009.62-2003 陶瓷制食具容器卫生标准的分析方法[S].
- [12] GB/T 5009.72-2003 铝制食具容器卫生标准的分析方法[S].
- [13] 张宁,牛承辉,秦朝秋.石墨炉原子吸收法测定食品接触材料制品中有害重金属迁移量[J].食品安全质量检测学报,2015,6(12): 4762-4766.
- [14] 冷进松,高雪梅,王磊鑫.食品中重金属污染的危害及其检测技术研究进展[J].农产品加工,2015(23): 50-53.
- [15] 张丽丽,霍杰标,叶蔚云,等.浊点萃取-GFAAS 测定不锈钢制品中食品模拟物中六价铬[J].中国卫生检验杂志,2015,25(1): 24-26.
- [16] 朱绍华,李莉,丁利,等.食品接触材料中纳米银迁移行为研究[J].食品安全质量检测学报,2016,7(1): 113-118.
- [17] 徐国津,樊颖果,赵倩.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定电镀污泥浸出液中的重金属[J].化学分析计量,2014,23(3): 32-34.

(上接第 7 页)

- [14] Innocente N, Biasutti M, Padovese M, et al. Determination of biogenic amines in cheese using HPLC technique and direct derivatization of acid extract [J]. Food Chemistry, 2007, 101:

1285-1289.

- [15] Sato M, Takeuchi M, Kanno N, et al. Determination of octopine by pre-column fluorescence derivatization using benzoin [J]. Biochem Int, 1991, 23(6): 1035-1039.

(上接第 22 页)

- [14] 姜波,姜国斌,刘长建,等.微波消解-AAS 法分析银杏叶中金属元素[J].光谱学与光谱分析,2010,30(3): 812-813.
- [15] 辛仁轩.离子体发射光谱分析[M].2版.北京:化学工业出版社,2011: 273,158.
- [16] 姜波,杨鸿慧.直接进样原子吸收光谱法测定润滑油中铅含量[J].润滑油,1999,14(2): 47-49.

- [17] 周天泽,邹洪.原子光谱样品处理技术[M].北京:化学工业出版社,2006: 33-35.

- [18] 何佩雯,杜钢,赵海誉,等.微波消解-原子吸收光谱测定 9 种中药材中重金属含量[J].药物分析杂志,2010,30(9): 1707-1712.

- [19] 李超龙.原子吸收分析理论基础(上部)[M].北京:高等教育出版社,1988: 21.

(上接第 25 页)

- [11] 王丽,申兰慧,陈国清.浅谈样品溶剂对高效液相色谱行为的影响[J].中国药事.2013,27(2): 163-166.
- [12] 纪洁,卢晓华.标准物质溶剂差异性对检测结果产生影响的探讨[J].中国计量,2010(5): 80-81.
- [13] 纪洁,卢晓华.标准物质溶剂对马拉硫磷气相色谱响应的影响[J].化学分析计量,2009,2(18): 7-9.

- [14] 于交远,张雪丹,刘立刚,等.溶剂效应对有机氯农药的影响研究[J].黑龙江科技信息,2014(11): 76.

- [15] 张晓然.PAHs 标准物质的时效性及典型有机标准物质的溶剂效应研究[D].北京:中国地质大学,2008.

- [16] 王美飞,胡恩宇,杨丽莉,等.气相色谱法测定邻苯二甲酸酯结果的影响因素[J].化学分析计量,2015,24(1): 94-96.