

储存容器对重金属检测样品的影响研究

张 丽¹, 卢立新^{1,2}, 董占华¹, 刘志刚^{1,2}, 唐亚丽^{1,2}

(1. 江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122;
2. 江南大学 中国包装总公司食品包装技术与安全重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 采用电感耦合等离子体光谱法 (ICP-OES), 在一定条件下、不同的储存容器中, 同时测定铅、镉、铬、镍、钴、锑、锌、砷 8 种有害物质的检测量与初始量的变化率。试验结果表明, 不同材质的容器中, 相同种类重金属的检测值和初始值的变化率不同; 相同材质的容器中, 不同种类重金属的检测值与初始值的变化率也不相同。综合分析, 较适宜储存重金属溶液的容器材质为氟化乙烯丙烯共聚物。

关键词: 储存容器; ICP-OES; 重金属

中图分类号: TB485.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)03-0028-03

Effect of Storage Containers on Detection of Heavy Metal Samples

Zhang Li¹, Lu Lixin^{1,2}, Dong Zhanhua¹, Liu Zhigang^{1,2}, Tang Yali^{1,2}

(1. Mechanical Engineering College, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122, China;
2. Key Laboratory of Food Packaging Techniques and Safety of China National Packaging Corporation, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122, China)

Abstract: The influence of storage containers on hazardous substances of sample was evaluated. Hazardous substances of heavy metal (lead, cadmium, chromium, nickel, cobalt, antimony, zinc and arsenic) were found in synthetic samples detected by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) in different storage containers. The effect of materials of containers was evaluated by the change of detection value and initial value of hazardous substances. Results showed that the variation of the same type of hazardous substances was different when stored in different containers. Different kinds of materials of container were suitable for different kinds of hazardous substances. The most suitable material was Fluorinated ethylene propylene produced by foreign.

Key words: storage container; ICP-OES; heavy metal

1 研究背景

食品包装与食品直接或间接接触, 会影响食品的卫生和安全^[1]。塑料类、纸类、陶瓷类、金属类包装材料中, 都可能含有重金属等有害物质, 会通过包

装材料迁移到食品中, 从而对人体健康造成危害^[2-4]。国内外标准对包装材料中重金属有害物质的含量有严格的规定, 同时制定了相应的检测标准^[5]。但对于不同材质的储存容器对重金属检测样品的影响研究还不多见。

收稿日期: 2011-03-18

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划基金资助项目 (2009BAD9B04)

作者简介: 张 丽 (1986-), 女, 河北廊坊人, 江南大学硕士生, 主要研究方向为食品包装;

通信作者: 卢立新 (1966-), 男, 江苏宜兴人, 江南大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事食品包装技术与安全, 运输包装方面的教学和研究, E-mail: luxl@jiangnan.edu.cn

大多数痕量重金属的检测,由于取样与检测大多不可能同时进行,受检样品将受到保存条件的制约^[6]。准确的检测结果取决于有效的、具有代表性的、无污染的分析样本。对于许多痕量金属检测样品,由于待测物质的含量很低,污染的引入量极有可能超过样品中的含量,这样会导致不准确的分析结果^[7]。存放样品的容器是主要的潜在污染源,样品检测结果的准确度大部分取决于容器的材料及清洗方法^[8-9]。

目前,用于痕量金属检测样品储存的容器材质种类繁多,如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、玻璃、聚氯乙烯、聚碳酸酯等^[7]。这些材料不但本身含有很多杂质,而且在加工成型过程中,表面往往被金属或其它杂质污染,这些杂质的来源为聚合反应催化剂的残留^[10]。

本文以氟化乙烯丙烯共聚物(fluorinated ethylene propylene copolymer, FEP)离心管、乙烯-四氟乙烯共聚物(ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, ETFE)离心管、共聚型聚丙烯离心管、均聚型聚丙烯离心管、高硼硅质玻璃试管5种材质的储存容器为研究对象,采用电感耦合等离子体光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)测定样品中铅、镉、铬、镍、钴、铈、锌、砷8种有害物质的检测量与初始量的变化率,研究储存材质对重金属检测样品的影响,从而为重金属检测样品储存容器材质的选择提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料

选择如下5种常用材质的离心管为检测样品的储存容器:

FEP离心管(编号a),美国赛默飞世尔科技公司生产, Nalgene牌, 容积为10 mL, 管塞为螺旋塞;

ETFE离心管(编号b), 南京瑞尼克科技开发有限公司生产, 容积为10 mL, 管塞为螺旋塞;

共聚型聚丙烯离心管(编号c), 美国赛默飞世尔科技公司生产, Nalgene牌, 容积为10 mL, 管塞为螺旋塞;

均聚型聚丙烯离心管(编号d), AXYGEN生产, 容积为15 mL, 管塞为螺旋塞;

高硼硅质玻璃试管(编号e), 金坛市新航仪器厂生产, 容积为10 mL, 管塞为磨砂直插塞。

2.2 主要仪器与试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪, 型号为 optima5100DV, 美国PerkinElmer股份有限公司生产;

数显冷藏柜, 型号为 FYL-YS-138L, 北京福意电器有限公司生产, 温控范围为4~38 °C, 控温精度达 $\pm(0.5\sim 1)$ °C;

车载便携恒温保存设备, 型号 FYL-19MC-B4, 北京福意电器有限公司生产, 温控范围为-5~65 °C, 控温精度达 ± 2 °C。

铅、镉、铬、镍、铈、锌、砷、钴单元素标准溶液(国家标准物质研究中心)的质量浓度均为1 g/L, 所用试剂均为分析纯, 水为蒸馏水; 高纯氩气(钢瓶)的纯度大于99.999%; 乙酸体积分数为4%。实验中所用器皿均用体积分数为10%的HNO₃溶液浸泡48 h后使用^[9]。

2.3 试验方法

将储存一定时间后的样品, 装载到车载便携恒温保存设备中, 运输到检测机构, 用ICP-OES仪器测定其中8种重金属的含量。

1) 仪器的工作参数

冷却器流量为15.00 L/min, 辅助器流量为0.20 L/min, 雾化器流量为0.75 L/min, 功率为1 300 W, 读数延迟时间为25 s, 进样速度为1.50 mL/min。

2) 标准曲线的绘制

使用有标准物质证书的有效期内的铅、镉、铬、镍、铈、锌、砷、钴元素标准溶液, 质量浓度均为1 g/L, 配制成混合标准溶液, 用体积分数为4%的乙酸逐级稀释至0.1, 0.2, 1, 10, 20 mg/L。

3) 重金属的检出限和精密度

根据国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)的推荐, 检出限 q 可由最小检测信号值与空白噪声导出。测定10次体积分数为4%的乙酸平行空白溶液的结果, 并计算3倍标准偏差, 得出各元素的检出限和精密度, 如表1所示。

表1 8种重金属的检出限和精密度

Table 1 Limit of detection and degree of precision of 8 heavy metals

重金属种类	检出限/(mg·L ⁻¹)	相关系数	精密度
铅	0.004	0.9999	0.03
镉	0.001	0.9996	0.51
铬	0.004	0.9999	0.17
铈	0.007	0.9999	0.02
钴	0.040	0.9999	0.31
镍	0.002	0.9994	0.80
砷	0.030	0.9998	0.14
锌	0.005	0.9999	0.40

选取未经使用的5种材质的储存容器, 先用清水清洗6次, 再用去离子水清洗6次, 放在装有体积分

数为10%的硝酸溶液、容积为16 L的聚丙烯材质的储物箱中,浸泡48 h后取出,用去离子水清洗,干燥后使用。

根据文献[5]中部分国家对陶瓷中有害物质的严格限量以及国家标准中规定的限量,确定容器中加入的8种重金属溶液的质量浓度均为5 mg/L。混合重金属标准溶液用体积分数为4%的乙酸稀释至所需浓度,加入5种材质的离心管中,每个离心管重复3个试样,容器存放在22 ℃避光条件下储存11 d。

对仪器检测的结果,进行如下处理:

- a. 对每种有害物质在2个波长的检测结果进行对比,选取其中较小的值,用以消除物理干扰。
- b. 将平行样品中的3个最小值取平均值。
- c. 将平均值与初始值相比较,得到经过一定条件储存后测量值与真实值的差值。
- d. 对差值取平均值,再除以初始值,得到测量值与初始值的变化率。

3 结果与分析

以不同容器储存样品,经ICP-OES检测,得到铅、镉、铬、镍、锑、锌、砷、钴8种有害物质的检测值与初始值的变化率,如表2所示。

表2 不同储存容器内重金属检测值与初始值的变化率

重金属种类	检测值与初始值的变化率				
	a	b	c	d	e
铅	1.00	1.20	1.47	1.67	2.27
镉	4.33	4.47	4.67	5.13	5.47
铬	0.73	0.93	1.20	1.67	2.00
锑	0.67	0.77	1.31	1.79	2.34
钴	3.53	3.74	4.12	4.35	4.81
镍	3.01	3.37	3.57	4.17	4.49
砷	3.17	3.72	4.49	5.23	5.58
锌	2.80	2.67	2.84	2.31	2.52

由表2可知,重金属溶液样品的储存受储存材质的影响较大,不同材质的容器中,相同种类重金属的检测值和初始值的变化率不同;相同材质的容器中,不同种类重金属的检测值与初始值的变化率也不同。

对比5种材质的容器,储存在a, b, c材质容器的溶液样品,各种重金属的变化率均低于5%; d, e材质容器的溶液样品,除了镉和砷2种重金属的变化率高于5%,其余6种重金属的变化率均低于5%。铅、镉、铬、锑、钴、镍、砷7种重金属的变化率,在a材质

容器中储存时最小,只有锌的变化率在d材质容器中储存时最小。产生这种结果的原因,不同材质的容器对重金属的吸附量不同^[1]。综合分析, a材质容器中7种重金属的变化率在5种材质中最低,因此a材质为最适宜的重金属溶液储存容器材质。

4 结论

1) 在其他储存条件(重金属初始浓度、储存温度、储存时间、乙酸溶液的浓度)一定的条件下,重金属溶液样品的储存受储存材质的影响较大。

2) 不同材质的容器中,相同种类重金属的检测值和初始值的变化率不同;相同材质的容器中,不同种类重金属的检测值与初始值的变化率也不相同。

3) 对比FEP, ETFE, 共聚型聚丙烯, 均聚型聚丙烯, 高硼硅质玻璃试管5种材质容器的储存效果,可得知,最适宜储存铅、镉、铬、镍、锑、钴、锌、砷8种重金属的容器材质为FEP。对于其他储存条件对重金属样品的影响,还需要进一步的研究。本研究为完善重金属样品储存设计提供了必要的参考,也为陶瓷食品包装容器中有毒有害物质的溶出检测研究提供了技术基础。

参考文献:

- [1] 许嘉龙, 李莉, 郑怡. 国内外陶瓷食品包装材料中有毒有害物质安全限量标准现状研究[J]. 包装工程, 2009, 30(10): 78-80.
Xu Jialong, Li Li, Zheng Yi. Present Situation of the Safety Limitation Standard of Hazardous and Noxious Substances in Ceramic Food-Contact Packaging Products at Home and Abroad[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(10): 78-80.
- [2] 王菁, 刘文. 国内外食品包装材料与容器标准对比分析研究[J]. 食品科技, 2009(4): 226-229.
Wang Jing, Liu Wen. Contrast and Analysis of Indexes in Standards of Packaging Containers and Materials for Food Both in China and Abroad[J]. Food Science and Technology, 2009(4): 226-229.
- [3] 钟泽辉, 李婷, 杨辉, 等. 数字印刷油墨及食品接触包装材料的迁移研究进展[J]. 包装学报, 2011, 3(1): 40-43.
Zhong Zehui, Li Ting, Yang Hui, et al. Development in the Migration of Digital-Printing Inks and Food-Contacted Packaging Materials[J]. Packaging Journal, 2011, 3(1): 40-43.
- [4] 李婷, 钟泽辉, 邵杰, 等. 食品抗菌包装材料的研究进展[J]. 包装学报, 2011, 3(2): 34-36.

(下转第35页)