



中华人民共和国国家标准

GB 31604.49—2023

食品安全国家标准 食品接触材料及制品 多元素的测定和多元素迁移量的测定

2023-09-06 发布

2024-03-06 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 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》。

本标准与 GB 31604.49—2016 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品接触材料及制品 多元素的测定和多元素迁移量的测定”;
- 修改了第一篇的范围;
- 增加了电感耦合等离子体发射光谱法作为第一篇第二法;
- 第二篇中增加了铝、钡、钴、铜、铁、锂、锰、钼、锡迁移量的测定方法;
- 第二篇第一法中增加了橄榄油模拟物的检出限和定量限。

食品安全国家标准

食品接触材料及制品

多元素的测定和多元素迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品中砷、镉、铬、铅的测定和铝、砷、钡、镉、钴、铬、铜、铁、锂、锰、钼、镍、铅、锑、锡和锌迁移量的测定。

第一篇适用于食品接触用纸和纸板材料及制品、软木塞和竹木制品中砷、镉、铬、铅的测定。

第二篇适用于食品接触用塑料材料及制品、食品接触用涂料及涂层、食品接触用橡胶材料及制品、食品接触材料及制品用油墨、食品接触材料及制品用黏合剂、食品接触用纸和纸板材料及制品、奶嘴、搪瓷制品、陶瓷制品、玻璃制品、食品接触用塑料树脂、食品接触用金属材料及制品中铝、砷、钡、镉、钴、铬、铜、铁、锂、锰、钼、镍、铅、锑、锡和锌迁移量的测定。

第一篇 砷、镉、铬、铅的测定

第一法 电感耦合等离子体质谱法

2 原理

试样经粉碎后采用硝酸进行消解,所得溶液经水稀释定容后,采用电感耦合等离子体质谱仪测定,以元素特定质量数(质荷比, m/z)定性,采用外标法定量分析。

3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

3.1.1 硝酸(HNO_3):优级纯或更高纯度。

3.1.2 氩气(Ar):氩气($\geq 99.995\%$)或液氩。

3.1.3 氦气(He):氦气($\geq 99.995\%$)。

3.2 试剂配制

3.2.1 硝酸溶液(5+95):量取 50 mL 硝酸,缓慢加入到 950 mL 水中,混匀。

3.2.2 硝酸溶液(1+4):量取 1 L 硝酸,缓慢加入到 4 L 水中,混匀。

3.3 标准品

3.3.1 元素标准溶液(1 000 mg/L 或 100 mg/L):砷、镉、铬、铅采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准储备液,保存期 1 年。

3.3.2 内标元素溶液(1 000 mg/L 或 100 mg/L):钐、锆、铈、钆、铟、铪、铋采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准储备液,保存期 2 年。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 混合标准工作溶液:准确吸取适量单元素或多元素混合标准储备液,用硝酸溶液(5+95)逐级稀释配成混合标准系列溶液,各元素浓度见附录 A 中表 A.1。混合标准系列溶液配制后转移至棕色玻璃容器中常温避光保存,保存期 1 个月。

注:可根据仪器的灵敏度、线性范围以及试样溶液中各元素实际含量适当调整标准系列溶液中该元素的浓度和范围。

3.4.2 内标工作溶液:取适量内标单元素储备液或内标多元素储备液,用硝酸溶液(5+95)配制成合适浓度的多元素内标工作液,样液混合后的内标元素参考浓度见附录 A 中 A.5。内标工作液配制后转移至棕色玻璃容器中常温避光保存,保存期 1 个月。

注:内标溶液可在配制混合标准系列溶液和待测试样溶液中手动定量加入,亦可由仪器在线加入。内标浓度可以根据内标进样量和样品进样量比例进行调节。

4 仪器和设备

注:所有玻璃器皿及塑料器皿均需用硝酸溶液(1+4)浸泡过夜,用水冲洗干净备用。

- 4.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。
- 4.2 分析天平:感量 0.1 mg。
- 4.3 微波消解仪:配有聚四氟乙烯消解内罐。
- 4.4 压力消解罐:配有聚四氟乙烯消解内罐。
- 4.5 可控温电热板。
- 4.6 恒温干燥箱。
- 4.7 超声清洗机。
- 4.8 样品粉碎设备。

5 分析步骤

5.1 试样制备

取适量样品,采用合适的粉碎设备将样品切割或研磨成粉末,混匀。

5.2 试样消解

5.2.1 微波消解法

5.2.1.1 试样溶液的制备

称取 0.5 g(精确至 0.1 mg)试样,置于聚四氟乙烯消解内罐中,加入 5 mL~8 mL 硝酸,加盖放置 1 h,将消解罐密封后置于微波消解系统中,按照微波消解仪标准操作步骤进行消解(消解参考条件见附录 B 中表 B.1)。消解结束后,将消解罐移出消解仪,待消解罐完全冷却后再缓慢开启内盖,用少量水分两次冲洗内盖合并于消解罐中。将消解罐放在控温电热板上于约 140 °C 加热 30 min,或置于超声清洗机中超声 5 min,将消解液全部转移至 25 mL 或 50 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,混匀,待测。

5.2.1.2 空白试验

除不加试样外,按照 5.2.1.1 进行处理,得到空白试验溶液。

5.2.2 压力罐消解法

5.2.2.1 试样溶液的制备

称取 0.5 g(精确至 0.1 mg)经粉碎的试样,置于聚四氟乙烯消解内罐中,加入 5 mL~8mL 硝酸,加盖放置 1 h,将消解内罐密封于不锈钢外罐中,放入恒温干燥箱中消解(消解参考条件见附录 B 中表 B.1)。消解结束后,待消解罐完全冷却后再缓慢开启内盖,用少量水分两次冲洗内盖合并于消解罐中。将消解罐放在控温电热板上于约 140 °C 加热 30 min,或置于超声清洗机中超声 5 min,将消解液全部转移至 25 mL 或 50 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,混匀,待测。

5.2.2.2 空白试验

除不加试样外,按照 5.2.2.1 进行处理,得到空白试验溶液。

5.3 仪器参考条件

5.3.1 仪器操作条件

仪器参考工作条件见附录 B 中表 B.2,元素参考分析模式见附录 B 中表 B.3。

注:对没有合适消除干扰模式的仪器,需采用干扰校正方程对测定结果进行校正,砷、镉、铅等元素干扰校正方程见附录 B 中表 B.4。

5.3.2 测定参考条件

在所选仪器工作条件下,编辑测定方法、根据待测元素的性质选择相应的内标元素,待测元素和内标元素质量荷比(m/z)见附录 B 中表 B.5。

5.4 标准曲线的制作

按浓度由低到高,测定含有内标元素的混合标准工作溶液中待测元素及内标元素的信号响应值,以待测元素的浓度为横坐标,待测元素与所选内标元素信号响应值的比值为纵坐标,绘制标准曲线。

5.5 试样溶液的测定

分别将空白试验溶液和试样溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中,测定待测元素和内标元素的信号响应值,根据标准曲线得到试样溶液中待测元素的浓度。若测定结果超出标准曲线的线性范围,以硝酸溶液(5+95)稀释后再进行测定。

6 分析结果的表述

试样中待测元素残留量按式(1)计算。

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X —— 试样中待测元素的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 试样溶液中待测元素的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- c_0 —— 空白试验溶液中待测元素的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V —— 试样溶液的定容体积,单位为毫升(mL);
- f —— 试样溶液的稀释倍数;

m —— 试样称取的质量,单位为克(g);

1 000—— 换算系数。

元素残留量 <0.100 mg/kg 时,计算结果保留 2 位有效数字;元素残留量 ≥ 0.100 mg/kg 时,计算结果保留 3 位有效数字。

7 精密度

食品接触材料及制品中各元素残留量 >1.00 mg/kg 时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%; 0.100 mg/kg $<$ 各元素残留量 ≤ 1.00 mg/kg 时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%;各元素残留量 ≤ 0.100 mg/kg 时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

8 其他

当称样量 0.5 g,定容至 50 mL 时,各元素检出限及定量限见表 1。

表 1 本方法各元素检出限和定量限

元素	As	Cd	Cr	Pb
检出限/(mg/kg)	0.01	0.000 5	0.02	0.02
定量限/(mg/kg)	0.04	0.002	0.05	0.05

第二法 电感耦合等离子体发射光谱法

9 原理

试样经粉碎后采用硝酸进行消解,所得溶液经水稀释定容后,采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定,以元素的特征谱线波长定性,采用外标法定量分析。

10 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

10.1 试剂

10.1.1 硝酸(HNO_3):优级纯或更高纯度。

10.1.2 氩气(Ar):氩气($\geq 99.995\%$)或液氩。

10.2 试剂配制

10.2.1 硝酸溶液(5+95):量取 50 mL 硝酸,缓慢加入到 950 mL 水中,混匀。

10.2.2 硝酸溶液(1+4):量取 1 L 硝酸,缓慢加入到 4 L 水中,混匀。

10.3 标准品

元素标准溶液(1 000 mg/L 或 100 mg/L):砷、镉、铬、铅采用经国家认证并授予标准物质证书的单

元素或多元素标准储备液,保存期1年。

10.4 标准溶液配制

混合标准工作溶液:精确吸取适量单元素或多元素混合标准贮备液,用硝酸溶液(5+95)逐级稀释配成混合标准系列溶液,各元素质量浓度见附录A中表A.2。混合标准系列溶液配制后转移至棕色玻璃容器中常温避光保存,保存期1个月。

注:可根据仪器的灵敏度、线性范围以及试样溶液中各元素实际含量适当调整标准系列溶液中该元素的浓度和范围。

11 仪器和设备

注:所有玻璃器皿及塑料器皿均需用硝酸溶液(1+4)浸泡过夜,用水冲洗干净备用。

11.1 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

11.2 天平:感量为0.1 mg。

11.3 微波消解仪:配有聚四氟乙烯消解内罐。

11.4 压力消解罐:配有聚四氟乙烯消解内罐。

11.5 可控温电热板。

11.6 恒温干燥箱。

11.7 超声水浴箱。

11.8 样品粉碎设备。

12 分析步骤

12.1 试样制备

同5.1。

12.2 试样消解

12.2.1 微波消解法

同5.2.1。

12.2.2 压力罐消解法

同5.2.2。

12.3 仪器参考条件

优化工作条件,使待测元素的灵敏度等指标达到分析要求,编辑测定方法、选择各待测元素合适分析谱线,仪器操作参考条件见附录B中B.3.1,待测元素推荐分析谱线见附录B中表B.6。

12.4 标准曲线的制作

将混合标准工作溶液注入电感耦合等离子体发射光谱仪中,按浓度由低到高测定待测元素分析谱线的强度信号响应值,以待测元素的浓度为横坐标,其分析谱线强度响应值为纵坐标,绘制标准曲线。

12.5 试样溶液的测定

将空白试验溶液和试样溶液分别注入电感耦合等离子体发射光谱仪中,测定待测元素分析谱线强

度的信号响应值,根据标准曲线得到试样溶液中待测元素的浓度。若测定结果超出标准曲线的线性范围,以硝酸溶液(5+95)稀释后再进行测定。

13 分析结果的表述

试样中待测元素残留量按式(2)计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times f \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- X —— 试样中待测元素的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 试样溶液中待测元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- c₀ —— 空白试验溶液中待测元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V —— 试样溶液的定容体积,单位为毫升(mL);
- f —— 试样溶液的稀释倍数;
- 1 000 —— 换算系数;
- m —— 试样称取的质量,单位为克(g)。

元素残留量<0.100 mg/kg 时,计算结果保留 2 位有效数字;元素残留量≥0.100 mg/kg 时,计算结果保留 3 位有效数字。

14 精密度

同第 7 章。

15 其他

当称样量 0.5 g,定容至 50 mL 时,各元素检出限及定量限见表 2。

表 2 本方法各元素检出限和定量限

元素	As	Cd	Cr	Pb
检出限/(mg/kg)	1	0.1	1	1
定量限/(mg/kg)	3	0.3	3	3

第二篇 铝、砷、钡、镉、钴、铬、铜、铁、锂、锰、钼、镍、铅、锑、锡、锌迁移量的测定

第一法 电感耦合等离子体质谱法

16 原理

食品接触材料及制品进行迁移试验后,浸泡液经过前处理,采用电感耦合等离子体质谱仪测定,以元素特定质量数(质荷比, *m/z*)定性,采用外标法定量分析。

17 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

17.1 试剂

17.1.1 硝酸(HNO_3):优级纯或更高纯度。

17.1.2 氩气(Ar):氩气($\geq 99.995\%$)或液氩。

17.1.3 氦气(He):氦气($\geq 99.995\%$)。

17.1.4 配制食品模拟物所需试剂:按照 GB 5009.156 的规定。

17.2 试剂配制

17.2.1 食品模拟物:4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇、95%(体积分数)乙醇、1 g/L 柠檬酸、5 g/L 柠檬酸、人造自来水按照 GB 5009.156 的规定配制。

17.2.2 硝酸溶液(5+95):量取 50 mL 硝酸,缓慢加入到 950 mL 水中,混匀。

17.2.3 硝酸溶液(1+4):量取 1 L 硝酸,缓慢加入到 4 L 水中,混匀。

17.3 标准品

17.3.1 元素标准溶液(1 000 mg/L 或 100 mg/L):铝、砷、钡、镉、钴、铬、铜、铁、锂、锰、钼、镍、铅、锑、锡和锌采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准储备液,保存期 1 年。

17.3.2 内标元素溶液(1 000 mg/L 或 100 mg/L):钪、锆、铈、铟、铪、铪采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准储备液,保存期 2 年。

17.4 标准溶液配制

17.4.1 混合标准工作溶液:准确吸取适量单元素或多元素混合标准储备液,用 4%(体积分数)乙酸溶液[适用于 4%(体积分数)乙酸试样溶液]、1 g/L 柠檬酸溶液和 5 g/L 柠檬酸溶液(分别适用于不同浓度柠檬酸试样溶液)、硝酸溶液(5+95)(适用于人造自来水、酒精类、异辛烷和橄榄油试样溶液)逐级稀释配成混合标准系列溶液,各元素浓度见附录 A 中表 A.3。混合标准系列溶液配制后转移至棕色玻璃容器中常温保存,保存期 1 个月。

注:可根据仪器的灵敏度、线性范围以及食品模拟物迁移试样溶液中各元素实际含量适当调整标准系列溶液中该元素的浓度和范围。

17.4.2 内标工作溶液:取适量内标单元素或多元素储备液,用硝酸溶液(5+95)配制合适浓度的多元素内标使用液,样液混合后的内标元素参考浓度见附录 A 中 A.5。内标工作液配制后转移至棕色玻璃容器中常温保存,保存期 1 个月。

注:内标溶液可在配制混合标准系列溶液和待测试样溶液中手动定量加入,亦可由仪器在线加入。内标浓度可以根据内标进样量和样品进样量比例进行调节。

18 仪器和设备

注:所有玻璃器皿及塑料器皿均需用硝酸溶液(1+4)浸泡过夜,用水冲洗干净备用。

18.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

18.2 分析天平:感量分别为 0.01 g 和 0.1 mg。

18.3 可控温电热板。

18.4 旋转蒸发仪。

18.5 微孔滤膜:亲水 PTFE,0.45 μm 。

19 分析步骤

19.1 试样制备

19.1.1 食品模拟物种类

本标准迁移实验采用 4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇、95%(体积分数)乙醇、1 g/L 柠檬酸、5 g/L 柠檬酸、人造自来水、橄榄油和异辛烷作为食品模拟物。

19.1.2 迁移试验

根据待测样品的预期用途和使用条件,按照 GB 5009.156、GB 31604.1 和相关产品标准规定的迁移试验方法及试验条件进行迁移试验。食品模拟物浸泡液经充分混匀后,取部分浸泡液用于分析。

19.1.3 试样溶液的制备

19.1.3.1 4%(体积分数)乙酸和柠檬酸试样溶液

4%(体积分数)乙酸浸泡液、1 g/L 柠檬酸和 5 g/L 柠檬酸浸泡液经微孔滤膜过滤后直接进样测定。

19.1.3.2 人造自来水试样溶液

取 2.5 mL 硝酸置于 50 mL 容量瓶中,用经微孔滤膜过滤所得的人造自来水浸泡液滤液定容,混匀备用。

19.1.3.3 酒精类试样溶液

准确称取 10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇和 95%(体积分数)乙醇浸泡液 10 g(精确至 0.01 g)于消解管或 100 mL 三角烧瓶中,置于可控温电热板上,于约 150 $^{\circ}\text{C}$ 将试样溶液蒸发至近干,然后加入 5 mL 硝酸溶液(5+95),继续加热 5 min~10 min,防止蒸干,取出冷却至室温后用硝酸溶液(5+95)转移并定容至 10 mL,混匀备用。

19.1.3.4 橄榄油试样溶液

称取 0.5 g(精确至 0.1 mg)橄榄油浸泡液,按照 5.2 的规定进行前处理。

19.1.3.5 异辛烷试样溶液

准确称取异辛烷浸泡液 10 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 梨形蒸馏瓶中,在常温水浴中减压旋转蒸发至干,然后用硝酸溶液(5+95)分 3 次冲洗梨形蒸馏瓶,合并冲洗液,用硝酸溶液(5+95)定容至 10 mL,混匀备用。

19.1.3.6 空白试验溶液

未与食品接触材料及制品接触的食品模拟物按照 19.1.2 和 19.1.3 处理即得空白试验溶液。

19.2 仪器参考条件

同 5.3。

19.3 标准曲线的制作

按浓度由低到高,测定含有内标元素的混合标准工作溶液中待测元素及内标元素的信号响应值,以待测元素的浓度为横坐标,待测元素与所选内标元素信号响应值的比值为纵坐标,绘制标准曲线。

19.4 试样溶液的测定

分别将空白试验溶液和试样溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中,测定待测元素和内标元素的信号响应值,根据标准曲线得到食品模拟物试样溶液中待测元素的浓度。若测定结果超出标准曲线的线性范围,以 17.4.1 中相应的食品模拟物稀释后再进行测定。

20 分析结果的表述

20.1 4%(体积分数)乙酸、1 g/L 柠檬酸、5 g/L 柠檬酸和人造自来水试样溶液中元素的含量按式(3)计算。

$$X = \frac{(c - c_0) \times V_2}{1\,000 \times V_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- X ——食品模拟物试样溶液中待测元素的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- c ——食品模拟物试样溶液中待测元素的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- c_0 ——空白试验溶液中待测元素的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V_2 ——食品模拟物试样溶液的定容体积,单位为毫升(mL);
- 1 000 ——换算系数;
- V_1 ——食品模拟物试样溶液的取样体积,单位为毫升(mL)。

元素含量 <0.100 mg/kg 时,计算结果保留 2 位有效数字;元素含量 ≥ 0.100 mg/kg 时,计算结果保留 3 位有效数字。

20.2 酒精类、橄榄油和异辛烷试样溶液中元素的含量按式(4)计算。

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{1\,000 \times m} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- X ——食品模拟物试样溶液中待测元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c ——食品模拟物试样溶液中待测元素的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- c_0 ——空白试验溶液中待测元素的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- V ——食品模拟物试样溶液的定容体积,单位为毫升(mL);
- 1 000 ——换算系数;
- m ——食品模拟物试样溶液的取样量,单位为克(g)。

元素含量 <0.100 mg/kg 时,计算结果保留 2 位有效数字;元素含量 ≥ 0.100 mg/kg 时,计算结果保留 3 位有效数字。

20.3 各元素迁移量的计算

由 20.1 和 20.2 得到的金属元素含量按照 GB 5009.156 进行迁移量的计算。

21 精密度

食品模拟物试样溶液中各元素含量 >1.00 mg/kg时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%; 0.100 mg/kg $<$ 各元素含量 ≤ 1.00 mg/kg时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的15%;各元素含量 ≤ 0.100 mg/kg时,在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

22 其他

当称样量 0.5 g,定容至 25 mL时,橄榄油食品模拟物中各元素检出限和定量限见表3,其他食品模拟物中各元素的检出限和定量限见表4。

表3 橄榄油食品模拟物中各元素检出限和定量限

序号	元素	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg	序号	元素	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg
1	Al	0.5	2	9	Li	0.1	0.3
2	As	0.01	0.04	10	Mn	0.1	0.4
3	Ba	0.1	0.3	11	Mo	0.1	0.3
4	Cd	0.005	0.02	12	Ni	0.1	0.4
5	Co	0.003	0.01	13	Pb	0.02	0.05
6	Cr	0.05	0.2	14	Sb	0.01	0.04
7	Cu	0.1	0.3	15	Sn	0.1	0.3
8	Fe	2	7	16	Zn	0.5	2

表4 食品模拟物(橄榄油除外)中各元素检出限和定量限

序号	元素	检出限 mg/L 或 mg/kg	定量限 mg/L 或 mg/kg	序号	元素	检出限 mg/L 或 mg/kg	定量限 mg/L 或 mg/kg
1	Al	0.006	0.02	9	Li	0.002	0.005
2	As	0.0002	0.0006	10	Mn	0.001	0.003
3	Ba	0.002	0.005	11	Mo	0.002	0.005
4	Cd	0.0001	0.0003	12	Ni	0.002	0.005
5	Co	0.0003	0.001	13	Pb	0.0003	0.001
6	Cr	0.002	0.005	14	Sb	0.002	0.005
7	Cu	0.002	0.005	15	Sn	0.002	0.005
8	Fe	0.01	0.03	16	Zn	0.006	0.02

第二法 电感耦合等离子体发射光谱法

23 原理

食品接触材料及制品进行迁移试验后,浸泡液经过前处理,采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定,以元素的特征谱线波长定性,采用外标法定量分析。

24 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为优级纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

24.1 试剂

24.1.1 硝酸(HNO_3):优级纯或更高纯度。

24.1.2 氩气(Ar):氩气($\geq 99.995\%$)或液氩。

24.1.3 配制食品模拟物所需试剂:按照 GB 5009.156 的规定。

24.2 试剂配制

24.2.1 食品模拟物:4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇、95%(体积分数)乙醇、1 g/L 柠檬酸、5 g/L 柠檬酸、人造自来水按照 GB 5009.156 的规定配制。

24.2.2 硝酸溶液(5+95):量取 50 mL 硝酸,缓慢加入到 950 mL 水中,混匀。

24.2.3 硝酸溶液(1+4):量取 1 L 硝酸,缓慢加入到 4 L 水中,混匀。

24.3 标准品

元素标准溶液(1 000 mg/L 或 100 mg/L):铝、砷、钡、镉、钴、铬、铜、铁、锂、锰、钼、镍、铅、锑、锡和锌采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素标准储备液,保存期 1 年。

24.4 标准溶液配制

混合标准工作溶液:准确吸取适量单元素或多元素混合标准储备液,用 4%(体积分数)乙酸溶液[适用于 4%(体积分数)乙酸试样溶液]、1 g/L 柠檬酸溶液和 5 g/L 柠檬酸溶液(分别适用于不同浓度柠檬酸试样溶液)、硝酸溶液(5+95)(适用于人造自来水、酒精类、异辛烷试样溶液)逐级稀释配成混合标准系列溶液,各元素质量浓度见附录 A 中表 A.4。混合标准系列溶液配制后转移至棕色玻璃容器中常温保存,保存期 1 个月。

注:可根据仪器的灵敏度、线性范围以及食品模拟物迁移试样溶液中各元素实际含量适当调整标准系列溶液中元素的浓度和范围。

25 仪器和设备

注:所有玻璃器皿及塑料器皿均需用硝酸溶液(1+4)浸泡过夜,用水冲洗干净备用。

25.1 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

25.2 分析天平:感量分别为 0.01 g 和 0.1 mg。

25.3 可控温电热板。

25.4 旋转蒸发仪。

25.5 微孔滤膜：亲水 PTFE, 0.45 μm。

26 分析步骤

26.1 试样制备

4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇、95%(体积分数)乙醇、1 g/L 柠檬酸、5 g/L 柠檬酸、人造自来水和异辛烷试样溶液的制备同 19.1。

26.2 仪器参考条件

在所选仪器工作条件下,使待测元素的灵敏度等指标达到分析要求,编辑测定方法、选择各待测元素合适分析谱线,仪器操作参考条件见附录 B 中 B.3.1,待测元素推荐分析谱线见附录 B 中表 B.6。

26.3 标准曲线的制作

将混合标准工作溶液注入电感耦合等离子体发射光谱仪中,按浓度由低到高测定待测元素分析谱线的强度信号响应值,以待测元素的浓度为横坐标,其分析谱线强度响应值为纵坐标,绘制标准曲线。

26.4 试样溶液的测定

将空白试验溶液和试样溶液分别注入电感耦合等离子体发射光谱仪中,测定待测元素分析谱线强度的信号响应值,根据标准曲线得到食品模拟物试样溶液中待测元素的浓度。若测定结果超出标准曲线的线性范围,以 24.2.1 中相应的食品模拟物稀释后再进行测定。

27 分析结果的表述

27.1 4%(体积分数)乙酸、1 g/L 柠檬酸、5 g/L 柠檬酸和人造自来水试样溶液中元素的含量按式(5)计算。

$$X = \frac{(c - c_0) \times V_2 \times 1\,000}{V_1 \times 1\,000} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X ——食品模拟物试样溶液中待测元素的含量,单位为毫克每升(mg/L);

c ——食品模拟物试样溶液中待测元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c₀ ——空白试验溶液中待测元素的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V₂ ——食品模拟物试样溶液的定容体积,单位为毫升(mL);

1 000 ——换算系数;

V₁ ——食品模拟物试样溶液的取样体积,单位为毫升(mL)。

元素含量<0.100 mg/kg 时,计算结果保留 2 位有效数字;元素含量≥0.100 mg/kg 时,计算结果保留 3 位有效数字。

27.2 酒精类和异辛烷试样溶液中元素的含量按式(6)计算。

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

X ——食品模拟物试样溶液中待测元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——食品模拟物试样溶液中待测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_0 ——空白试验溶液中待测元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——食品模拟物试样溶液的定容体积,单位为毫升(mL);

1 000 ——换算系数;

m ——食品模拟物试样溶液的取样量,单位为克(g)。

元素含量 $<0.100\text{ mg/kg}$ 时,计算结果保留2位有效数字;元素含量 $\geq 0.100\text{ mg/kg}$ 时,计算结果保留3位有效数字。

27.3 各元素迁移量的计算

由27.1和27.2得到的金属元素含量再按照GB 5009.156进行计算。

28 精密度

同第21章。

29 其他

各元素检出限及定量限见表5。

表5 本方法各元素检出限和定量限

序号	元素	检出限 mg/L 或 mg/kg	定量限 mg/L 或 mg/kg	序号	元素	检出限 mg/L 或 mg/kg	定量限 mg/L 或 mg/kg
1	Al	0.03	0.1	9	Li	0.03	0.1
2	As	0.02	0.05	10	Mn	0.01	0.03
3	Ba	0.03	0.1	11	Mo	0.01	0.03
4	Cd	0.01	0.03	12	Ni	0.01	0.03
5	Co	0.01	0.03	13	Pb	0.01	0.03
6	Cr	0.01	0.03	14	Sb	0.03	0.1
7	Cu	0.03	0.1	15	Sn	0.2	0.5
8	Fe	0.03	0.1	16	Zn	0.03	0.1

附 录 A
标准溶液系列质量浓度

A.1 ICP-MS 方法(第一篇 第一法)中元素标准溶液系列质量浓度见表 A.1。

表 A.1 ICP-MS 方法(第一篇 第一法)中元素的标准溶液系列质量浓度

序号	元素	标准系列浓度/($\mu\text{g/L}$)					
		系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
1	As	0	0.200	1.00	5.00	10.0	20.0
2	Cd	0	0.020 0	0.100	0.500	1.00	2.00
3	Cr	0	0.500	1.00	5.00	10.0	20.0
4	Pb	0	0.500	2.0	10.0	20.0	50.0

A.2 ICP-OES 方法(第一篇 第二法)中元素标准溶液系列质量浓度见表 A.2。

表 A.2 ICP-OES 方法(第一篇 第二法)中元素的标准溶液系列质量浓度

序号	元素	标准系列浓度/(mg/L)					
		系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
1	As	0	0.100	0.500	1.00	2.00	5.00
2	Cd	0	0.050 0	0.100	0.500	1.00	2.00
3	Cr	0	0.050 0	0.100	0.500	1.00	2.00
4	Pb	0	0.100	0.500	1.00	2.00	5.00

A.3 ICP-MS 方法(第二篇 第一法)中元素标准溶液系列质量浓度见表 A.3。

表 A.3 ICP-MS 方法(第二篇 第一法)中元素的标准溶液系列质量浓度

序号	元素	标准系列浓度/($\mu\text{g/L}$)					
		系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
1	Al	0	20.0	50.0	100	200	400
2	As	0	1.00	5.00	10.0	50.0	100
3	Ba	0	5.00	10.0	50.0	100	200
4	Cd	0	0.500	1.00	5.00	10.0	50.0
5	Co	0	1.00	5.00	10.0	50.0	100
6	Cr	0	5.00	10.0	50.0	100	200
7	Cu	0	5.00	10.0	50.0	100	200
8	Fe	0	30.0	50.0	100	200	400
9	Li	0	5.00	10.0	50.0	100	200
10	Mn	0	5.00	10.0	50.0	100	200

表 A.3 ICP-MS 方法(第二篇 第一法)中元素的标准溶液系列质量浓度(续)

序号	元素	标准系列浓度/($\mu\text{g/L}$)					
		系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
11	Mo	0	5.00	10.0	50.0	100	200
12	Ni	0	5.00	10.0	50.0	100	200
13	Pb	0	1.00	5.00	10.0	50.0	100
14	Sb	0	5.00	10.0	50.0	100	200
15	Sn	0	5.00	10.0	50.0	100	200
16	Zn	0	20.0	50.0	100	200	400

A.4 ICP-OES 方法(第二篇 第二法)中元素标准溶液系列质量浓度见表 A.4。

表 A.4 ICP-OES 方法(第二篇 第二法)中元素的标准溶液系列质量浓度

序号	元素	标准系列浓度/(mg/L)					
		系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
1	Al	0	0.100	0.500	1.00	2.00	5.00
2	As	0	0.100	0.500	1.00	2.00	5.00
3	Ba	0	0.100	0.500	1.00	2.00	5.00
4	Cd	0	0.050 0	0.100	0.500	1.00	2.00
5	Co	0	0.050 0	0.100	0.500	1.00	2.00
6	Cr	0	0.050 0	0.100	0.500	1.00	2.00
7	Cu	0	0.500	1.00	2.00	5.00	10.0
8	Fe	0	0.500	1.00	5.00	20.0	50.0
9	Li	0	0.100	0.500	1.00	2.00	5.00
10	Mn	0	0.100	0.500	1.00	2.00	5.00
11	Mo	0	0.100	0.500	1.00	2.00	5.00
12	Ni	0	0.100	0.500	1.00	2.00	5.00
13	Pb	0	0.100	0.500	1.00	2.00	5.00
14	Sb	0	0.100	0.500	1.00	2.00	5.00
15	Sn	0	1.00	5.00	20.00	50.00	100
16	Zn	0	0.500	1.00	5.00	20.0	50.0

A.5 ICP-MS 方法(第一篇 第一法和第二篇 第一法)中内标元素使用液参考浓度。

当在线加入内标或手动定量加入内标时,需考虑使内标元素在样液中的浓度,样液混合后的内标元素参考浓度为 $25 \mu\text{g/L} \sim 100 \mu\text{g/L}$,低质量数内标元素可以适当提高使用液浓度。

附录 B
仪器参考条件

B.1 纸和纸板材料及制品、软木塞和竹木制品样品消解参考条件见表 B.1。

表 B.1 样品消解参考条件

消解方式	步骤	控制温度/°C	升温时间/min	恒温时间
微波消解	1	120	5	5 min
	2	150	5	10 min
	3	190	5	20 min
压力罐消解	1	80	—	2 h
	2	120	—	2 h
	3	160	—	4 h

B.2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

B.2.1 仪器操作参考条件见表 B.2。

表 B.2 电感耦合等离子体质谱仪参考工作条件

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1500 W	雾化器	同心雾化器/高盐
等离子体气流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍锥或铂锥
雾化气流量	0.97 L/min	采集模式	跳峰
辅助气流量	1.2 L/min	每峰测定点数	1个~3个
氦气流量	3.0 mL/min~4.5 mL/min	检测方式	脉冲模式和模拟模式
雾化室温度	2 °C	重复次数	2次~3次

B.2.2 元素分析模式见表 B.3。

表 B.3 电感耦合等离子体质谱仪元素分析模式

序号	元素名称	元素符号	分析模式	序号	元素名称	元素符号	分析模式
1	锂	Li	普通/碰撞反应池	9	锌	Zn	碰撞反应池
2	铝	Al	普通/碰撞反应池	10	砷	As	碰撞反应池
3	铬	Cr	碰撞反应池	11	钼	Mo	碰撞反应池
4	锰	Mn	碰撞反应池	12	镉	Cd	碰撞反应池
5	铁	Fe	碰撞反应池	13	锡	Sn	碰撞反应池
6	钴	Co	碰撞反应池	14	铋	Sb	碰撞反应池
7	镍	Ni	碰撞反应池	15	钡	Ba	普通/碰撞反应池
8	铜	Cu	碰撞反应池	16	铅	Pb	普通/碰撞反应池

B.2.3 元素干扰校正方程见表 B.4。

表 B.4 电感耦合等离子体质谱仪元素干扰校正方程

同位素	推荐的校正方程
^{75}As	$[^{75}\text{As}] = [75] - 3.1278 \times [77] + 1.0177 \times [78]$
^{111}Cd	$[^{111}\text{Cd}] = [111] - 1.0728 \times [108] + 0.7638 \times [106]$
^{208}Pb	$[^{208}\text{Pb}] = [206] + [207] + [208]$
注 1: $[X]$ 为质量数 X 处的质谱信号强度——离子每秒计数值(CPS)。 注 2: 对于同量异位素干扰能够通过仪器的碰撞/反应模式得以消除的情况下,除铅元素外,可不采用干扰校正方程。 注 3: 低含量铬元素的测定需采用碰撞/反应模式。	

B.2.4 待测元素和内标元素同位素(m/z)见表 B.5。

表 B.5 待测元素推荐选择的同位素和内标元素

序号	元素	m/z	内标	序号	元素	m/z	内标
1	Li	7	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	9	Zn	66	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
2	Al	27	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	10	As	75	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
3	Cr	52/53	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	11	Mo	95	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
4	Mn	55	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	12	Cd	111	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
5	Fe	56/57	$^{45}\text{Sc}/^{72}\text{Ge}$	13	Sn	118	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
6	Co	59	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$	14	Sb	123	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
7	Ni	60	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$	15	Ba	137	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
8	Cu	63/65	$^{72}\text{Ge}/^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$	16	Pb	208	$^{185}\text{Re}/^{209}\text{Bi}$

B.3 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

B.3.1 仪器操作参考条件如下:

- 观测方式:轴向观测,若仪器具有双向观测方式,可根据元素灵敏度和干扰的影响选择轴向观测或者径向观测。
- RF 功率:1.20 kW。
- 等离子气流量:12.0 L/min。
- 辅助气流量:1.0 L/min。
- 雾化气流量:0.70 L/min。
- 分析泵速:12 r/min。

B.3.2 待测元素推荐的分析谱线见表 B.6。

表 B.6 待测元素推荐的分析谱线

序号	元素	分析谱线波长/nm	序号	元素	分析谱线波长/nm
1	Al	396.152	9	Li	670.783
2	As	188.980	10	Mn	257.610
3	Ba	455.403	11	Mo	202.032
4	Cd	226.502	12	Ni	231.604
5	Co	228.615/238.892	13	Pb	220.353
6	Cr	267.716	14	Sb	206.834
7	Cu	324.754	15	Sn	189.925/283.998
8	Fe	239.563/259.940	16	Zn	206.200/213.857
