

聚丙烯包装材料中铅测定前处理方法探讨

唐宏兵 曹毅 李群

(常州市疾病预防控制中心, 江苏 213003)

随着中国加入 WTO, 日美等国对我国出口产品实行技术贸易壁垒, 对于聚丙烯 (PP) 类高分子食品包装聚合材料, 我国只要求测定浸泡液中 (4% 乙酸) 重金属^[1-2], 标准要求 $\leq 1\text{mg/L}$ (以铅计), 而日美标准中, 不仅要求测定 4% 乙酸浸泡液中重金属, (以铅计 $\leq 1\text{ppm}$) 还要求检测材料 (Material Test) 中铅、镉铅镉含量^[3-4], 日本 JETRO 要求铅镉均 $\leq 100\text{ppm}$, 美国 21CFR177.1520 要求铅镉均 $\leq 30\text{ppm}$ 。对于 PP 类聚合包装材料, 不同于普通食品、化妆品、其耐酸、抗氧化剂, 很难用常规方法破坏, 对于此类物质前处理方法, 目前国内未见报道, 为此我们建立了微波消解法、马弗炉高温灰化法两种前处理方法, 用原子吸收分光光度法测定, 获得满意结果。

1、 材料与方法

1.1 仪器与设备

AA-6800 原子吸收分光光度计 (日本岛津), MK-III 型光纤压力自控密闭微波溶样系统、DPK-I 电子温控加热板 (上海新仪微波化学科技有限公司, 原上海新科微波溶样测试技术研究所), FB1310M 马弗炉 (美国 THERMOLYNR 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 马弗炉高温灰化法

将 PP 包装材料用去离子水浸泡 2h 后, 反复冲洗, 105℃ 烘干, 恒重, 剪碎, 取样 0.5g, 精确到 0.001g, 缓慢灼烧至基本炭化, 放入马弗炉中, 480℃ \pm 5℃, 灼烧灰化 24h, 用 0.5mol/L 硝酸将灰分溶解, 少量多次过滤在 10~20ml 容量瓶中, 并定容至刻度, 同时作空白试验, 原子吸收分光光度法测定。

1.2.2 微波消解法

取样 0.5g, 置入聚四氟乙烯溶样杯中, 加入 2mL 硝酸, 1.0mL 过氧化氢, 在电子温控加热板上 110℃ 预处理 30min, 放冷后, 盖上内盖, 将溶样杯放入消解罐内, 按表 1 进行消化, 至样品完全溶解, 转移定容, 同时作空白试验, 原子吸收分光光度法测定。

表 1 微波消解条件

| 压力 (MPa) | 时间 (min) | 消解结果 |
|----------|----------|------|
| 0.5 | 2 | |
| 1.0 | 2 | 微黄 |
| 1.5 | 2 | 样品溶解 |
| 2.0 | 2 | |

2、 讨论

2.1 马弗炉高温灰化法灰化温度与时间的选择

对于铅的测定应控制在 500℃ 以下, 过高温, 铅容易损失, 在 480℃ 下回收率在 94.5%, 而 510℃ 时为 78.6%, 本法采用 480℃。在 480℃ 情况下, 20h 以后外观观察基本灰化完全, 本法灰化时间采用 24h。

2.2 回收试验

将两种不同含量的包装材料，用上述两种方法分别作加标准回收试验，结果见表 2。

表 2 两种方法回收试验结果

| 样品铅含量(mg/kg) | 马弗炉高温灰化法(%) | 微波消解法(%) |
|--------------|-------------|----------|
| 424.6 | 94.5 | 101.7 |
| 32.5 | 106.4 | 105.2 |

2.3 方法的精确度试验

将同一份样品用两种方法，在不同时间内检测 6 次，结果见表 3。

表 3 方法的精确度试验

| 方法 | 测得值(mg/kg) | | | | | | X(mg/kg) | RSD(%) |
|-------|------------|------|------|------|------|------|----------|--------|
| 高温灰化法 | 33.4 | 35.2 | 31.7 | 32.3 | 32.4 | 32.6 | 32.6 | 4.4 |
| 微波消解法 | 31.4 | 32.4 | 37.8 | 36.1 | 34.3 | 30.5 | 33.8 | 7.7 |

2.4 方法比对试验

采用两种方法分别对 6 种出口包装材料进行试验，结果见表 4，用统计学检验， $P > 0.05$ ，两种方法无显著性差异。

表 4 方法比对试验

| 方法 | 样品 1 | 样品 2 | 样品 3 | 样品 4 | 样品 5 | 样品 6 |
|-------|-------|------|-------|-------|------|------|
| 高温灰化法 | 424.6 | 32.5 | 604.4 | 559.2 | 10.3 | 18.6 |
| 微波消解法 | 430.1 | 33.4 | 597.1 | 551.6 | 11.2 | 19.3 |

2.5 铅存在原因分析

本地厂家 2002 年初曾因为重金属超标而出现贸易争端，我们采用上述方法对其生产原料各个环节进行检测，发现由于使用了含有铬黄 (Yellow 34) 的色母造成，其基本结构为 $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$ ，但如果不加铬黄的色母，产品性状很难达到客户要求。通过测试，使其控制在 20mg/kg 以下，这样达到日本和美国要求，又不对产品性状造成影响。

3、 结论

本文建立了聚合包装材料中金属测量的前处理方法，两种方法简单易行，马弗炉高温灰化法不需特殊设备，但费时，微波消解法速度快而准确。

参考文献

- [1] Gb9691 - 88 食品包装用聚乙烯树脂卫生标准
- [2] Gb9696 - 88 食品包装用聚丙烯树脂卫生标准
- [3] Specification and Standards for Food、 Food Additives, etc.Under the Sanitation Law(abstracts). JETRO January, 2002: 199-204
- [4] 21 CFR177. 1520. Code of Federal Regulations 269 - 284 April 1, 2001. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES.