

## 实验技术与方法

## 离子色谱-直接紫外检测法测定食品接触材料中的六价铬迁移量

张立辉,张昊,霍宗利

(江苏省疾病预防控制中心,江苏 南京 210009)

**摘要:**目的 建立一种离子色谱-直接紫外检测法测定食品接触材料中六价铬迁移量的新方法。方法 样品经碱性食品模拟物(碳酸钠-盐酸,pH=8.5)浸泡后,使用氯化铵-氨水溶液为淋洗液, IonPacA S7(4 mm×250 mm)阴离子分析柱分离,以紫外检测器在350 nm波长直接检测。结果 本方法在0.001~0.5 mg/L范围内线性关系良好,线性方程为 $y=10.8554x+0.00472$ , $r=0.9999$ ,检出限为0.0003 mg/L,定量限为0.001 mg/L,样品加标回收率为88%~113%,相对标准偏差( $n=6$ )为1.9%~9.0%。结论 本方法具有灵敏度高、准确性好、检出限低、操作简便易行等特点,适用于日常样品检测。

**关键词:**离子色谱法;紫外检测;食品接触材料;包装材料;六价铬;迁移;食品污染物;检测

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2018)04-0387-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2018.04.010

**Determination for migration of hexavalent chromium in food contact materials  
by ion chromatography with direct ultraviolet detection**

ZHANG Li-hui, ZHANG Hao, HUO Zong-li

(Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Jiangsu Nanjing 210009, China)

**Abstract: Objective** To establish a new method for determination of migration of hexavalent chromium in food contact materials. **Methods** After immersion in food simulants, ammonium chloride-ammonia solution was used as the eluent. The IonPacAS7 (4 mm×250 mm) anion analysis column was used for separation, and directly detection was performed by the ultraviolet (UV) detector at 350 nm wavelength. **Results** This method showed a good linear in the range of 0.001-0.5 mg/L, the linear equation was  $y=10.8554x+0.00472$ ,  $r=0.9999$ . The detection limit was 0.0003 mg/L, the limit of quantification was 0.001 mg/L. The recovery rate was in the range of 88%-113%, and the relative standard deviation was in the range of 1.9%-9.0% ( $n=6$ ). **Conclusion** This method had the characteristics of high sensitivity, good accuracy, low detection limit and easy operation. It was suitable for routine sample detection.

**Key words:** Ion chromatography; ultraviolet detection; food contact material; packing material; hexavalent chromium; migration; food contaminant; test

在日常生活中,食品接触材料及制品在食品的包装储存、烹饪加工、生产运输的过程中被广泛使用。其材质多种多样,包括纸质、金属、塑料、玻璃等,用量也在快速增长。自然界中铬广泛分布于土壤、岩石中,其氧化态从二价到六价有多种不同价态。其中三价铬是在人肌体糖代谢和脂代谢中必不可少的有益微量元素,而六价铬毒性很大,可以对人体皮肤黏膜、呼吸道、消化道等内脏器官造成极大损害,被国际癌症研究中心列为一级致癌

物<sup>[1]</sup>。六价铬在自然界中十分稀少,主要是工业化产物。如电镀、不锈钢制造、皮革鞣制、纺织品制造、造纸和木材保存等行业,以及燃煤电站产生的工业废渣、设备冷却水中都会产生六价铬,造成环境污染,并且产生迁移。食品接触材料及制品的生产原料取自天然的植物纤维、金属和非金属的矿石原料等,生产过程中使用多种加工助剂、着色剂,产品成型后进行印刷包装,这些都有可能使得六价铬进入产品,从而使得食品接触材料和制品在使用过程中,六价铬迁移至食品中被食入,对消费者产生食品安全危害。

由于六价铬的危害巨大,对于食品接触材料及制品中六价铬迁移量的检测非常必要。

国内外已经对此类产品中的六价铬做出了规定,如欧洲委员会公共健康委员会食品接触材料专

收稿日期:2018-05-15

基金项目:江苏省青年医学人才项目(QNRC2016543)

作者简介:张立辉 女 副主任技师 研究方向为理化检验

E-mail:zhanglihui5710@sina.com

通信作者:霍宗利 男 副主任技师 研究方向为理化检验

E-mail:78850257@qq.com

家委员会《关于金属与合金的政策综述》附加的技术文件《关于用作食品接触材料的金属与合金指南》用以推算六价铬的迁移量,欧盟的《包装和包装废物法令》(EU 94/62)规定包装材料中的铅、镉、汞和六价铬的总量小于 100 mg/kg,德国《食品、烟草制品化妆品和其它日用品管理法》对有机涂层中六价铬的要求是不得检出<sup>[2-4]</sup>。我国颁布的 GB/T 10004—2008《包装用塑料复合膜、袋 干法复合、挤出复合》规定食品包装用塑料薄膜中铅、镉、汞和六价铬的总量 < 80 mg/kg<sup>[5]</sup>。新颁布的 GB 31604 和 GB 4806 规定了一系列食品接触材料及制品中铬迁移量的卫生标准和测定方法,对金属制品、纸制品及软木塞、高分子材料、含有机涂层等产品中的总铬进行了规定,而对于六价铬的检测目前还没有单独的限值规定和检测方法。

国内外对于六价铬的检测方法已经有了很多报道,主要有分光光度法、原子吸收光谱法、离子色谱-柱后衍生法、电感耦合等离子体质谱法等<sup>[6]</sup>。其中,二苯碳酰二肼分光光度法为我国生活饮用水的唯一国标方法,操作简便但检出限高,干扰物质多。原子吸收光谱法不能直接测定六价铬,需要通过减差法间接测定。ARAR 等<sup>[7]</sup>较早提出离子色谱-二苯碳酰二肼柱后衍生法测定水中六价铬,检出限可达到 0.000 3 mg/L,THOMAS 等<sup>[8]</sup>采用降低流速、增大柱后衍生体积和增大进样体积等方法改进,使得该法检出限降低 10 倍,但是该法存在操作过程繁琐复杂、重现性不理想的缺点。TIREZ 等<sup>[9]</sup>提出的离子色谱-电感耦合等离子体质谱法,可以分别测定三价铬和六价铬,灵敏度和检出限好,近年来不断被国内外采用,但仪器昂贵,不利于普及。这些都不是食品接触材料及制品日常监测的理想方法。

本试验研究了纸、不锈钢、塑料和玻璃 4 类产品,利用六价铬具有紫外吸收的特性<sup>[10]</sup>,按照各种类样品在实际使用中的情况取样,以碱性食品模拟物进行提取,以氯化铵-氨水为淋洗液,样品溶液经离子色谱柱分离后,直接采用紫外检测器进行定量测定。建立了一种快速、准确、简便的测定食品接触材料中的六价铬迁移量的新方法,满足了卫生标准的检测要求,适合推广普及。

## 1 材料与方 法

### 1.1 主要仪器与试剂

离子色谱仪(Dionex ICS-1500)、紫外可见检测器(UltiMate 3000 RS Variable Wavelength Detector)均购自美国戴安,电子分析天平,精密 pH 计,恒温

水浴锅。

六价铬标准储备溶液 [GBW (E) 080257, 100 mg/L,北京普天同创生物科技有限公司],氯化铵、氨水、碳酸钠、盐酸均为分析纯,试验用二级纯水[电导率(25 °C) < 1 μs/cm]。碱性食品模拟物(碳酸钠-盐酸,pH = 8.5):称取 2.12 g 碳酸钠,溶于 1 000 ml 纯水中,用盐酸溶液(1:9,V/V)调节溶液至 pH = 8.5。淋洗液:称取 5.35 g 氯化铵,溶于 1 000 ml 纯水中,此溶液浓度为 0.1 mol/L,用氨水(1:9,V/V)调节至 pH = 8.5。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 标准溶液的配制

六价铬标准使用溶液:准确吸取六价铬标准储备溶液 1 ml 至 100 ml 容量瓶中,以碱性食品模拟物定容至刻度,此溶液浓度为 1.0 mg/L。

#### 1.2.2 样品前处理

根据样品在实际使用情况下与食品接触情况,用碱性食品模拟物处理样品。空心制品注满至 4/5 体积,计算其接触面积;扁平形状制品按照实际接触面积 6 dm<sup>2</sup> 对应 1 L 溶液,制定试验溶液体积进行浸泡<sup>[11-12]</sup>;纸制样品制成 1 cm<sup>2</sup> 的小片,称取 10 g 样品,加入 200 ml 碱性食品模拟物溶液,进行处理。

采用碱性食品模拟物提取样品。参照现有食品接触材料国标的处理方法<sup>[13-14]</sup>,纸、塑料、玻璃制品样品于(80 ± 2) °C 下,不断振摇 2 h,放冷至室温,如有浑浊,过滤后进样;不锈钢制品煮沸 30 min 后,冷却放置 24 h 后进样。

#### 1.2.3 仪器条件

色谱条件:IonPac AS7 分析柱(4 mm × 250 mm),IonPac AG7 保护柱(4 mm × 50 mm),淋洗液为 0.1 mol/L 氯化铵-氨水溶液(pH = 8.5),流速为 1.0 ml/min,进样环体积为 200 μl,紫外检测波长为 350 nm。

## 2 结果与分析

### 2.1 淋洗液的选择

IonPac AS7 分析柱对于测定六价铬,分离效果良好。美国国家环境保护署(EPA)采用 2 mm 内径的分离柱,以低流速 0.25 ml/min,配以较高浓度的 0.25 mol/L 硫酸铵-0.1 mol/L 氨水淋洗液进行分析<sup>[15]</sup>。采用硝酸铵、氯化铵溶液作为淋洗液<sup>[16]</sup>,浓度相同时,出峰时间小于硫酸铵。本试验使用 4 mm 内径的常规分离柱,选用 0.1 mol/L 氯化铵作为淋洗液,同时加快流速至 1.0 ml/min,出峰时间短,分离效果良好。

淋洗液的 pH 值对于检测结果影响较大。试验

表明,酸性条件下样品中的六价铬会被转换为三价铬,从而不能检出,因此需采用碱性淋洗液。试验表明,pH 值过高,出峰时间缩短,分离度受到影响,且峰面积减小。本试验选用 pH = 8.5。

## 2.2 检测波长的选择

以氯化铵-氨水淋洗液配制浓度为 10 mg/L 的六价铬标准溶液,进行扫描,结果表明六价铬在 350 ~ 390 nm 处有较大吸收(见图 1),均可以作为测定条件。试验中发现部分样品本底值随着波长增加而有所增高,本试验选择波长 350 nm 为测定条件。

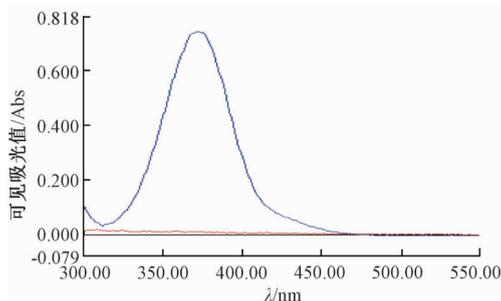


图 1 六价铬标准溶液( $\rho = 5.0$  mg/L)紫外吸收扫描图  
Figure 1 Ultraviolet absorption of hexavalent chromium standard solution ( $\rho = 5.0$  mg/L)

## 2.3 食品模拟物的选择

六价铬的水溶性很好,适合用水溶液提取。用于食品接触材料迁移试验的测试介质,需要根据实际使用情况来确定。目前,我国有关食品接触材料铬迁移试验的国标方法规定了石墨炉原子吸收法等四种方法<sup>[17]</sup>,为了适应此类检测仪器及方法的操作条件,采用酸性溶液提取和进样,在该条件下,国标中前三种仪器方法测定结果为总铬含量。二苯碳酰二肼比色法不适合含有还原性物质的样品。对于六价铬的测定,在酸性条件下,样品中的还原性物质会将六价铬还原为三价铬,造成结果偏低。而在碱性溶液中,六价铬状态最稳定,因此需要采用碱性溶液提取。但是食用碱性食物不符合人们实际饮食习惯,日常食物也多为酸性至中性<sup>[18]</sup>。各地区生活饮用水的 pH 值差异较大,参照生活饮用水的卫生限值,pH 值为 6.5 ~ 8.5,本试验采用碳酸钠-盐酸溶液(pH = 8.5)作为碱性食品模拟物提取样品。

## 2.4 干扰试验

以碱性食品模拟物配制溶液,加入 0.5 mg/L 的  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ 、 $\text{V}^{5+}$  等八种离子,配制成 0.01 mg/L 六价铬标准混合溶液,按照试验方法进行干扰试验。结果表明,这八种离子在试验条件下不产生紫外吸收,50 倍于六价铬浓度的该八种离子对于测定没有明显干扰,见图 2、3。

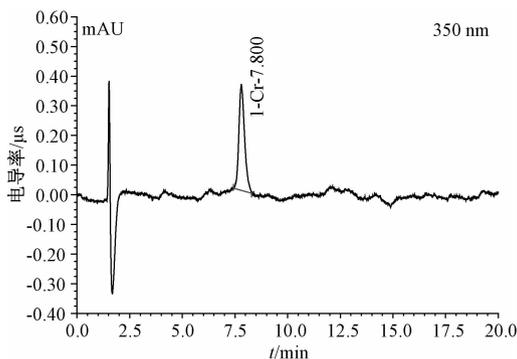


图 2 六价铬标准溶液色谱图(六价铬  $\rho = 0.01$  mg/L)  
Figure 2 Chromatogram of hexavalent chromium standard solution (hexavalent chromium  $\rho = 0.01$  mg/L)

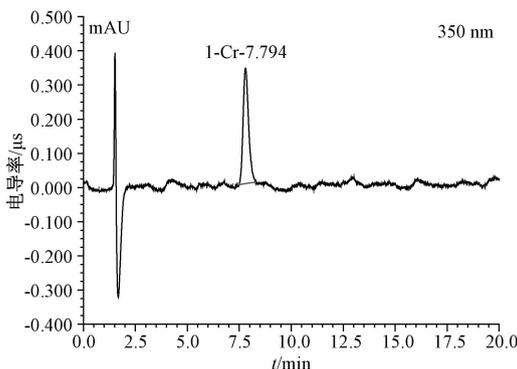


图 3 八种离子干扰试验色谱图(六价铬  $\rho = 0.01$  mg/L)  
Figure 3 Eight ion interference test chromatograms (hexavalent chromium  $\rho = 0.01$  mg/L)

## 2.5 标准曲线和检出限

以碱性食品模拟物配制 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5 mg/L 的六价铬标准系列,按色谱条件进样测定。结果表明:六价铬浓度在 0.001 ~ 0.5 mg/L 范围内线性良好,回归方程:  $y = 10.8554x + 0.00472$ ,相关系数( $r$ )为 0.999 9。根据三倍信噪比对应的浓度计算,得出该方法的检出限为 0.000 3 mg/L,根据十倍信噪比对应的浓度计算,得出该方法的定量限为 0.001 mg/L。试验条件下色谱图见图 4。

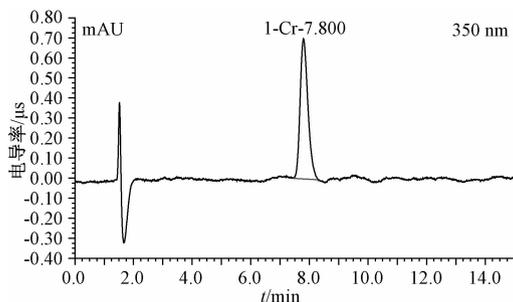


图 4 六价铬标准溶液( $\rho = 0.02$  mg/L)色谱图  
Figure 4 Chromatogram of hexavalent chromium standard solution ( $\rho = 0.02$  mg/L)

## 2.6 样品测定及加标回收率和精密度

选取纸质、不锈钢、塑料、玻璃等四类样品,以碱性食品模拟物分别配制六价铬浓度为 0.001、0.010、0.100 mg/L 的溶液,按照试验方法进行加标回收率和精密度试验,结果见表 1。结果显示样品加标回收率为 88% ~ 113%,相对标准偏差(RSD)为 1.9% ~ 9.0%,能满足食品接触材料及制品中六价铬迁移量的检测要求。测定了四类实际样品各 6 份,除一份不锈钢样品六价铬浓度为 0.002 8 mg/L,其他样品均小于检出限。

表 1 样品加标试验回收率的测定结果( $n=6$ )

Table 1 Determination of recovery rate of sample addition test

样品种类	加标量/(mg/L)	加标回收率/%	回收率 RSD/%
纸质	0.001	91 ~ 110	7.0
	0.010	91 ~ 106	5.4
	0.100	90 ~ 102	4.4
不锈钢	0.001	89 ~ 112	9.0
	0.010	91 ~ 113	8.5
	0.100	90 ~ 105	5.1
塑料	0.001	93 ~ 111	7.5
	0.010	95 ~ 105	3.9
	0.100	98 ~ 101	1.9
玻璃	0.001	88 ~ 104	6.4
	0.010	96 ~ 105	3.2
	0.100	95 ~ 103	3.1

## 3 小结

本试验研究了一种离子色谱-直接紫外检测法测定的新方法。通过对纸质、不锈钢、塑料和玻璃等四类食品接触材料试验,确定经碱性食品模拟物(碳酸钠-盐酸, pH = 8.5)提取,采用 0.1 mol/L 氯化铵-氨水溶液(pH = 8.5)淋洗液,1.0 ml/min 流速,200  $\mu$ l 进样,经 IonPac AS7 分析柱(4 mm  $\times$  250 mm)分离,直接在 350 nm 波长紫外检测定量的分析方法。本方法在六价铬浓度范围为 0.001 ~ 0.5 mg/L 间,线性、精密度和准确度均良好,检出限低,干扰少,而且操作简便,仪器配置简单,非常适合普及推广。本研究也为制定食品接触材料中六价铬迁移量的标准提供了依据。

## 参考文献

[1] 陈志蓉,张庆生.六价铬的危害性评价及其检测回顾[J].中国药事,2012,26(7):683-688.  
 [2] 戴岳,段敏,李强,等.基于 RASFF 通报分析我国食品接触用金属材料及制品安全[J].食品安全质量检测学报,2017,8

(12):4865-4869.

[3] 张玉霞,王洪涛.食品接触塑料材料中重金属的现状分析[J].上海塑料,2012(3):18-23.  
 [4] 方那有,邵秋荣,马青,等.食品接触材料有机涂层中六价铬溶出量测试[J].山东化工,2015,44(13):63-64.  
 [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合:GB/T 10004—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.  
 [6] 王国琴,江俊,袁荣辉,等.六价铬的分析方法研究进展[J].理化检验-化学分册,2017,53(4):494-496.  
 [7] ARAR E J, PFAFF J D. Determination of dissolved hexavalent chromium in industrial wastewater effluents by ion chromatography and post-column derivatization with diphenylcarbazide[J]. Journal of Chromatography A, 1991, 546(546):335-340.  
 [8] THOMAS D H, ROHRER J S, JACKSON P E, et al. Determination of hexavalent chromium at the level of the California Public Health Goal by ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 956(1/2):255-259.  
 [9] TIREZ K, BRUSTEN W, CLUYTS A, et al. Determination of hexavalent chromium by species specific isotope dilution mass spectrometry and ion chromatography-1, 5-diphenylcarbazide spectrophotometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(8):922-932.  
 [10] 张昊,张立辉,霍宗利,等.离子色谱-非柱后衍生紫外法测定水样中六价铬[J].江苏预防医学,2018,44(7):42-44.  
 [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则:GB 5009.156—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.  
 [12] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则:GB 31604.1—2015[S].北京:中国标准出版社,2015.  
 [13] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品接触用纸和纸板材料及制品:GB 4806.8—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.  
 [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品:GB 4806.9—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.  
 [15] U. S. EPA Method 218.6: Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwater, and industrial wastewater effluents by ion chromatography, rev. 3.3[S]. 1994.  
 [16] 喻春春,邓小文,曾铭,等.离子色谱-电感耦合等离子体质谱法测定纸质食品接触材料中六价铬的溶出量[J].中华纸业,2017,38(12):43-46.  
 [17] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品接触材料及制品 铬迁移量的测定:GB 31604.25—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.  
 [18] 邓育红,马宏佳.食物酸碱性的检测-科学探究活动案例一则[J].化学教育,2003,24(9):22,31.