

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4127—2015

非充满溶液型日用陶瓷铅镉溶 出量检测方法

Determination of the release of lead and cadmium from ceramic ware of
articles which cannot be filled

2015-02-09 发布

2015-09-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准修改采用 BS EN 1388-1:1996《与食品接触的材料和制品 硅酸盐表面 第 1 部分:陶瓷铅镉溶出量的测定》(英文版)。

本标准在采用 BS EN 1388-1:1996 时做了一些修改。有关技术性差异已编入正文中并在它们所涉及的条款的页边空白处用垂直单线标识。在附录 A 中列出了本标准章条编号与 BS EN 1388-1:1996 章条编号对照一览表。在附录 B 中给出了本标准与 BS EN 1388-1:1996 技术性差异及其原因一览表以供参考。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位:中华人民共和国广西出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:罗广生、黄冰冰、李厦、莫远波、高浩华。

非充满溶液型日用陶瓷铅镉溶 出量检测方法

1 范围

本标准规定了用于接触食物的非充满溶液型日用陶瓷制品的铅和镉溶出量的检测参考方法。
本标准适用于与食品接触的日用陶瓷器皿。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 12809 实验室玻璃仪器 玻璃量器的设计和结构原则(ISO 835-1:1981,ISO 835-2:1981,ISO 1042:1983,ISO 4788:1980,NEQ)

ISO 3585 玻璃生产、供应和安装—硼硅玻璃的性质 3.3(Glass plant, pipeline and fittings—Properties of borosilicate glass 3.3)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

日用陶瓷 domestic ceramics

用于日常生活使用的,接触食品的陶瓷制品,例如,有釉或无釉的陶器和瓷器制作的食用器皿。

3.2

非充满溶液型日用陶瓷 ceramic ware of articles which cannot be filled

日用陶瓷与食品接触的表面充满溶液后,溶液最深处与液面垂直距离不超过 6 mm 的视为非充满溶液型日用陶瓷。

3.3

试验溶液 test solution

用于从日用陶瓷表面萃取铅和镉的溶液。

3.4

萃取液 extract solution

用试验溶液浸泡日用陶瓷表面而获得的酸性水溶液。

3.5

样品测量溶液 sample measuring solution

用于测量分析物浓度的溶液,可能是萃取液或适当稀释的萃取液。

3.6

校准系列溶液 set of calibration solutions

含有不同分析物浓度的单一(或混合)的一系列的校准溶液。原则上,零号的校准溶液含分析物的

浓度为零。

3.7

最佳工作范围 optimum working range

溶液中分析物的浓度范围,其吸收和浓度呈线性相关或者十分接近线性,以致在该范围内任何浓度偏离不会对分析结果产生可辨别的影响。

3.8

直接测定方法;分析曲线法 direct method of determination; analytical-curve technique

把测量值代入分析函数中,推算出分析物浓度的方法。

3.9

分析函数;校准函数 analytical function; calibration function

通过校准系列浓度,获得的显示浓度值与特征值关系的函数。函数的曲线图称为分析曲线(校准曲线图)。

3.10

内插法 bracketing technique

通过对两个相邻浓度的校准溶液进行测量,得到吸收值或强度值,进行内插(而计算得到试样浓度值)的方法。

3.11

参考表面积; S_R reference surface area

可能与食品接触的面积。

4 原理

在避光条件下,陶瓷制品被置于4%(体积分数)的乙酸溶液中,在22℃下浸泡24h来萃取陶瓷制品表面溶出的铅和/或镉。

铅和镉的溶出量用火焰原子吸收光谱法(FAAS)进行测量。

5 试剂

除非另有说明,只采用公认的分析纯试剂和蒸馏水或相等纯度的水(符合GB/T 6682要求的三级水)。

注:允许成比例制备下列条款中更大量的试验溶液和分析溶液。

5.1 冰乙酸(CH_3COOH)

分析纯,密度 $\rho=1.05\text{ g/mL}$,贮藏于暗处或深色瓶子中。

5.2 试验溶液

4%(体积分数)乙酸溶液,用量筒(见6.8)量取40 mL \pm 1 mL冰乙酸(见5.1)于500 mL蒸馏水中并稀释至1 L。临用时制备足够数量的试验溶液,以便完成整组测试和整个分析。

5.3 分析储备液

5.3.1 铅储备液(1 g/L 铅)

用试验溶液(见5.2)制备每升含1 000 mg \pm 1 mg铅的分析储备液。

也可以使用合适的市售铅储备液,假如该溶液的浓度在一个相当的准确度内。

1 mL 储备液 \approx 1 mg 铅。

5.3.2 镉储备液(1 g/L 镉)

用试验溶液(见 5.2)制备每升含 1 000 mg \pm 1 mg 镉的分析储备液。

也可以使用合适的市售镉储备液,假如该溶液的浓度在一个相当的准确度内。

1 mL 储备液 \approx 1 mg 镉。

5.4 分析用标准溶液

5.4.1 铅标准溶液(0.1 g/L 铅)

用单标吸管(见 6.5),移取 10 mL 铅储备液(见 5.3.1)于 100 mL 单标线容量瓶(见 6.4)中,用试验溶液(见 5.2)定容至刻度并充分混匀。每 4 周更新一次此溶液。

1 mL 标准溶液 \approx 0.1 mg 铅。

临用时,用滴定管(见 6.6)将溶液用试验溶液(见 5.2)稀释至适当范围作为校准溶液(见 8.6.1.2)。

5.4.2 镉标准溶液(0.1 g/L 镉)

用单标线吸管(见 6.5),移取 10 mL 镉储备液(见 5.3.2)于 1 000 mL 单标线容量瓶(见 6.4)中,用试验溶液(见 5.2)定容至刻度并充分混匀。每 4 周更新一次此溶液。

1 mL 标准溶液 \approx 0.01 mg 镉。

临用时,用滴定管(见 6.6)将溶液用试验溶液(见 5.2)稀释至适当范围作为校准溶液(见 8.6.1.2)。

5.5 石蜡

高熔点。

注:合适的石蜡在国家药典中有说明。

5.6 洗涤剂

正常稀释的市售非酸性手工洗洁精。

5.7 硅酮密封胶

在管子或瓶子中,能够按要求挤成直径约 6 mm 的硅酮密封胶带。

6 设备

6.1 仅使用符合国际或国家标准要求(如果有)的、用 ISO 3585 中提及的硼硅玻璃制作的实验室玻璃器皿。

6.2 火焰原子吸收光谱仪,检测极限不大于 0.1 mg/L 铅[在 4%(体积分数)乙酸溶液中]和 0.01 mg/L 镉[在 4%(体积分数)乙酸溶液中],检测极限是产生三倍于系统背景噪声标准偏差吸收值所对应的分析物浓度。

注:系统的背景噪声,可以通过测量明显高于可检测的铅或镉的浓度、但又接近空白成分的溶液的一系列吸光值而获得,或直接用合适的火焰原子吸收光谱仪对空白溶剂进行吸光值测量而获得。

6.3 铅和镉谱线源。

6.4 单标线容量瓶,容量 100 mL 和 1 000 mL,符合 GB/T 12809 中单标线容量瓶 B 级或以上的要求。可能也需要其他大小的单标线容量瓶。

6.5 单标线吸管,容量 10 mL 和 100 mL,符合 GB/T 12809 中单标线吸管 B 级或更高级别的要求。可

SN/T 4127—2015

能也需要其他大小的单标线吸管。

6.6 滴定管,容量 25 mL,分度值 0.05 mL,符合 GB/T 12809 中滴定管 B 级或更高级别的要求。

6.7 遮盖物,在检测过程中用来遮盖被测样品,例如大小不同的平板、表面皿、培养皿。如果没有暗室,则遮盖物必须是不透明的。

6.8 量筒,容量 50 mL 和 500 mL,符合 GB/T 12809 的要求。可能也需要其他大小的量筒。

6.9 金属或其他材料做的直边、条带,至少有一明显的直边,在 1 m 内偏离直线不会超过 1 mm。直边可以带水平尺。

6.10 深度测量尺或尺,带毫米刻度,与直边(见 6.9)配合使用。

7 取样

实验样品由相同材料、形状、尺寸、装饰和釉料的 6 件陶瓷器皿组成。

8 分析步骤

8.1 样品准备

8.1.1 确定非充满溶液型日用陶瓷样品中没被覆盖的将被萃取的表面的参考表面积, S_R

把样品倒扣于有平方毫米标记的坐标纸上,围绕边缘画下轮廓。计算或测量轮廓围住的面积,记录为参考表面积 S_R ,用平方分米表示至两位小数。对圆形样品,参考表面积可以从它的直径计算出。

注:这个测量方法可以修正样品弯曲部分的一些影响。

8.1.2 样品的清洗

用含量为 1 mL/L、温度在 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的洗涤剂(见 5.6)水溶液简单清洗样品。用自来水彻底冲洗样品,再用蒸馏水洗涤并晾干。然后用干净滤纸擦干。不使用有任何残留污染的样品。

如果样品的某一表面在通常使用情况下不会与食品接触,在最初的清洗和擦干后在这个表面涂上保护层,但盖子的内部与这不同(见 8.1.3.1 和 8.1.3.2),保护层将阻止试验溶液(见 5.2)对该表面的作用,同时在整个检测过程中不会释放出任何可检测的铅和镉至试验溶液(见 5.2)中。

不要触摸已经清洗或准备好的用于检测的表面。

8.1.3 非充满型样品的准备

8.1.3.1 除了参考表面(见 8.1.1)之外,在这些样品的所有表面仔细地涂上已熔解的石蜡(见 5.5),并按 8.3.1.1 中所述进行检测,或者

8.1.3.2 用 6 mm 宽的硅酮密封胶带(见 5.7),沿器皿边缘环绕整个釉面。检查密封胶并且确认密封胶带是完整的,与釉面在整个周边密封良好。核对密封胶带的高度大约为 4 mm 并且可以容纳加入足够体积的试验溶液(见 5.2)。将样品放置过夜,使硅酮密封胶凝固。按 8.3.1.2 中所述进行检测。

8.2 试样的萃取

8.2.1 当单独测定铅时,在实验室通常有光条件下进行萃取。当单独测定镉或者与铅一起检测时,则在无光条件下进行萃取。

8.2.2 萃取温度:在进行充液之前,将样品和试验溶液(见 5.2)置于 $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境条件下。

8.3 充液

8.3.1 非充满型日用陶瓷样品

8.3.1.1 当按照 8.1.3.1 准备时:把样品置于合适的容器中,例如适当大小的硼硅玻璃容器,用量筒(见 6.8)加入试验溶液(见 5.2)至完全覆盖样品。记录使用的试验溶液的体积 V (也就是接触体积),并精确至 2%。在容器上盖上合适的盖子(见 6.7),如果测定镉,把它置于暗处。

8.3.1.2 当按照 8.1.3.2 准备时:将带密封胶的样品,置于水平面上,用量筒(见 6.8)加入试验溶液(见 5.2)。记录使用的试验溶液体积 V (也就是接触体积),并精确至 2%。用合适的盖子(6.7)盖住样品和试验溶液,如果测定镉,把它置于暗处。

注:可将合规格的样品安装在合适的硅酮橡胶模具上,如此构成距样品边缘 6 mm 的不透水水封,浸泡于试验溶液(见 5.2)中,形成不超过 7 mm 的深度。

8.3.2 样品的盖

如果样品配带有盖子,盖子内表面也单独进行检测。

8.4 萃取的持续时间

在阻止蒸发损失的条件下,将装满或被浸的样品,保持在 $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $24\text{ h} \pm 30\text{ min}$ 。

为阻止从试验容器中蒸发损失,容器应使用塑胶槽配上紧密的盖。特别小心以保证试验溶液(见 5.2)的蒸发损失减到最少。如果需要,这样的损失可用称量来检查。

8.5 移取萃取液供分析(样品测量溶液)

在溶液没有损失或没有磨损测试表面的情况下,通过搅拌或其他方法使萃取液均匀。

注:一种使萃取液均匀的方法是,用吸管吸取一些萃取液然后再放入溶液中,重复几次,在整个过程中应避免稀释或蒸发损失。

将萃取液或部分萃取液转移到合适的容器中。这是样品测量溶液,应尽快进行分析。

8.6 校准和测定

8.6.1 校准

8.6.1.1 按照制造商使用说明书设置火焰原子吸收光谱仪,用波长 217.0 nm 测量铅,用 228.8 nm 测量镉,对背景吸收的影响进行适当的校正。

注:如果适合,波长 283.3 nm 也可用于铅的分析。

8.6.1.2 使用校准系列溶液的零号溶液[也就是试验溶液(见 5.2)]调零。使用试验溶液(见 5.2)对标准溶液(见 5.4)进行稀释,配制校准系列溶液。

建议范围:0.2 mg/L Pb 至 10.0 mg/L Pb
0.02 mg/L Cd 至 0.5 mg/L Cd

在每个校准溶液后吸入试验溶液(见 5.2)并记录获得的吸收值。

8.6.2 测定

8.6.2.1 按前面所述设置光谱仪(见 8.6.1.1)。吸入蒸馏水然后吸入试验溶液(见 5.2),并确认吸收值为零。吸入样品测量溶液(见 8.5),交替吸入试验溶液(见 5.2)。测量样品测量溶液的吸收值。

8.6.2.2 如果样品测量溶液中的铅浓度高于 10 mg/L,或镉浓度高于 0.5 mg/L,用试验溶液以适当的整数倍稀释萃取液,得到铅的浓度低于 10 mg/L 和镉的浓度低于 0.5 mg/L 的样品测量溶液,使信号在

SN/T 4127—2015

最佳工作范围内。重复测量样品测量溶液至少三次,取其平均值进行计算。

8.6.2.3 为提高准确度,可使用内插法(见 3.10),重复测量最小偏差的平均金属浓度校准溶液。为此,通过初步测量样品测量溶液中铅和/或镉的浓度近似值,选择金属离子浓度与样品测量溶液尽可能接近的偏高或偏低的校准溶液。

9 结果计算

9.1 内插法

萃取溶液以 mg/L 表示的铅或镉的浓度, C_0 , 由式(1)给出:

$$C_0 = \left[\left(\frac{A_0 - A_1}{A_2 - A_1} \right) \times (C_2 - C_1) + C_1 \right] \times d \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A_0 ——样品测量溶液的铅或镉吸收值;

A_1 ——较低浓度内插溶液的铅或镉吸收值;

A_2 ——较高浓度内插溶液的铅或镉吸收值;

C_1 ——较低浓度内插溶液的铅或镉浓度,单位为毫克每升(mg/L);

C_2 ——较高浓度内插溶液的铅或镉浓度,单位为毫克每升(mg/L);

d ——当样品萃取液经过稀释时的纠正因子。

9.2 校准曲线法

从校准曲线直接读出样品测量溶液中铅或镉的浓度,以 mg/L 表示。

9.3 计算非充满型日用陶瓷的铅和镉溶出量

以 mg/dm^2 表示非充满型日用陶瓷单位表面积溶出的铅或镉, R_0 , 由式(2)给出:

$$R_0 = \frac{C_0 \times V}{S_R} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C_0 ——按 9.1 或 9.2 计算的样品萃取液铅或镉的浓度,以 mg/L 表示;

V ——用于萃取的试验溶液体积(见 8.3.1 和 8.3.2),以 L 表示;

S_R ——样品的参考表面积(见 8.1.1),以 dm^2 表示。

9.4 计算配盖容器的铅和镉溶出量

铅或镉溶出量由容器和盖里面所有表面计算而来,分别以 mg/容器和 mg/盖表示。两个结果相加,根据有关情况对总和进行描述,对表面积,以 mg/dm^2 表示,或仅使用容器的体积,以 mg/L 表示。

9.5 精度

铅结果精确到 $0.1 \text{ mg}/\text{dm}^2$, 镉结果精确到 $0.01 \text{ mg}/\text{dm}^2$ 。

如果样品为配盖容器,两个萃取结果之和的铅精确到 $0.1 \text{ mg}/\text{L}$ 或 $0.1 \text{ mg}/\text{dm}^2$, 镉结果精确到 $0.01 \text{ mg}/\text{L}$ 或 $0.01 \text{ mg}/\text{dm}^2$ 。

10 试验报告

检验报告应包括:

- a) 使用的本标准；
- b) 被测样品的识别,包括类型、产地和名称；
- c) 抽样地点和日期；
- d) 收到样品日期和检验日期；
- e) 对于非充满型日用陶瓷(见 3.2),记录接触体积(见 8.3.1)和参考表面积(见 8.1.1)；
- f) 检验样品的数量；
- g) 按照 9.5 报告每件样品或检验样品的每个结果和平均值,对于非充满型日用陶瓷以 mg/dm^2 表示铅和/或镉；
- h) 对于配盖容器,两个萃取值之和,也就是分别检测的容器和盖。

注:适用时,也可报告在检测期间记录下的任何异常情况。



附 录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 BS EN 1388-1:1996 章条编号对照情况

表 A.1 本标准章条编号与 BS EN 1388-1:1996 章条编号对照情况一览表

本标准章条编号	对应的国际标准章条编号
1	1
2	2
—	3.1,3.2,3.3,3.4,3.5,3.6
3.1	—
3.2	—
3.3	3.7
3.4	3.8
3.5	3.9
3.6	3.10
3.7	3.11
3.8	3.12
3.9	3.13
3.10	3.14
3.11	3.15
3.12	3.16
3.13	3.17
3.14	3.18
3.15	3.19
4	4
5	5
6	6
7	7
8	—
—	8.1
8.1	8
8.1.1	8.2 第三句话内容
8.1.2	8.3
8.1.3	8.4
8.2	9
8.2.1	9.1

表 A.1 (续)

本标准章条编号	对应的国际标准章条编号
8.2.1.1	9.1.1
8.3	9.1.2
—	9.1.2.1
8.3.1	9.1.2.2
8.3.2	9.1.2.3
8.4	9.1.3
8.5	9.2
8.6	9.3
9	10
10	11
附录 A	—
附录 B	—
参考资料	附录 A

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 BS EN 1388-1:1996 技术性差异及其原因

表 B.1 本标准与 BS EN 1388-1:1996 技术性差异及其原因一览表

标准和章条编号	技术性差异	原 因
1	在范围的文字叙述上有所调整	根据我国标准编写规则进行编写
2	删除了部分国际标准文件,增加了我国规范性引用文件	以适合我国国情
3.1	增加了“日用陶瓷”的定义	以适合我国国情
3.2	增加了“非充满溶液型日用陶瓷”定义	增强本标准的可操作性
3.3	将 BS EN 1388-1:1996 中“硅酸盐”更改为“日用陶瓷”	以适合本标准的内容要求
3.4	将 BS EN 1388-1:1996 中“硅酸盐”更改为“日用陶瓷”	以适合本标准的内容要求
3	删除了 BS EN 1388-1:1996 中的 3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6	这些定义在本标准中非涉及
3	删除了 BS EN 1388-1:1996 中的 3.10、3.11、3.12、3.14	该部分的术语定义已广为人知,在本部分中不再重复
4	用“4%(体积分数)的乙酸溶液”代替“40 mL/L 的醋酸溶液”	与我国的 GB/T 3534 标准表述一致
5	用 GB/T 6682 代替 ISO 3696	以适合我国国情
5.2	用“4%(体积分数)的乙酸溶液”代替“40 mL/L 的醋酸溶液”	与我国的 GB/T 3534 标准表述一致
6	用 GB/T 12809 代替 ISO 1042, ISO 648, ISO 385-2, ISO 4788	以适合我国国情
7	标题改为“取样”,样品数改为“6 件”	与我国的 GB/T 3534 标准表述一致
8	增加了一个标题“分析步骤”	按照 GB/T 20001.4 要求,把 BS EN 1388-1:1996 中的第 8 部分和第 9 部分合并
8.1	删除了 BS EN 1388-1:1996 中的 8.1	本标准不涉及该内容
8.1.1	将 BS EN 1388-1:1996 中的 8.2 第三句话的内容进行充分表述	以适合本标准的内容要求
8.1.3	对应 BS EN 1388-1:1996 中的 8.4,并将其第一段话提及的内容作为非充满溶液的定义进行表述	以适合本标准的内容要求
8.2	1.删除了 BS EN 1388-1:1996 中的 9.1.2.1; 2.将“9 程序”改为“8.2 试样的萃取”	1.本标准不涉及该内容; 2.与我国的 GB/T 3534 标准表述一致
8.2.1.1	将小标题改为“萃取温度”	与我国的 GB/T 3534 标准表述一致

表 B.1 (续)

标准和章条编号	技术性差异	原 因
8.3	将小标题内容改为“充液”	与我国的 GB/T 3534 标准表述一致
9.5	小标题内容改为“精度”,文中内容相应改为“精确到”	与我国的 GB/T 3534 标准表述一致
9.6	删除本节	与我国的 GB/T 3534 标准表述一致

参 考 文 献

[1] EC Council Directive, dated 15 October 1984, on the approximation of the laws of the member states relating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs(84/500/EEC). Official Journal of the European Communities, No.L 277/12.

[2] ISO 6486-1:1981 Ceramic ware in contact with food —Release of lead and cadmium—Part 1:Method of test.
