

ICPMS-2030 测定食品接触高分子材料中的硼酸和四硼酸钠

ICPMS-127

摘要： 本文参考标准《出口食品接触材料 高分子材料硼酸和四硼酸钠的测定 ICP-MS 法》（SN/T 3041-2011），使用岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定食品接触高分子材料中的硼元素含量，同时考察硼元素测试稳定性和记忆效应，并进行样品加标回收率验证。实验结果表明，通过有效的系统冲洗，可减缓硼元素的记忆效应，实现硼元素的准确定量和稳定测试，本方法灵敏度高，测试速度快，完全满足食品接触高分子材料中硼含量的测定要求。

关键词： 食品接触高分子 ICPMS-2030 硼元素

高分子材料被广泛应用于食品包装，其卫生质量状况直接影响到食品的安全。硼元素是人体的必须元素，通常以硼酸或硼砂（四硼酸钠）的形式存在，微量的硼对人体是有益的，过量摄入硼会引发多脏器累积性中毒，影响人体消化酶，引起呕吐、腹痛和腹泻等胃肠道症状。因此，必须把控食品接触高分子材料中硼的含量，如《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》（GB 9685-2016）中规定食品接触用塑料材料及制品中硼酸和硼砂的特定迁移总量限量均不能超过 6 mg/kg。

硼元素的检测可采用姜黄比色法，但需要用有机溶剂萃取，存在前处理复杂，测试过程费时费力和重现性差等缺点，电感耦合等离子体质谱可实现对硼元素的高灵敏度和快速测试，是分析硼元素的有力工具。

本文参考《出口食品接触材料 高分子材料硼酸和四硼酸钠的测定 ICP-MS 法》（SN/T 3041-2011），采用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定食品接触高分子材料中的硼元素含量，具有测试灵敏度高，定量准确，测试稳定等优点，可满足硼元素测定要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 仪器分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 1。

表 1. ICP-MS 分析条件

参数	参数设定	参数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	8.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz

1.3 实验器皿及试剂

实验所用器皿均使用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用超纯水冲洗，干燥后备用；实验所用硝酸纯度为电子级，实验用水为超纯去离子水。

■ 样品前处理

将食品接触用包装 PE 材料剪成约 5 mm×5 mm 的碎块，准确称取 0.5 g（精确至 0.1 mg）于聚四氟乙烯消解罐中，加入 5 mL 浓 HNO₃ 后静置预消解 2 h，然后再放入微波消解仪中，按标准推荐的升温程序进行消解后冷却至室温，将消解液转移至 50 mL 塑料容量管中，用纯水定容至刻度线，摇匀后收集上清液待测。

■ 结果与讨论

3.1 标准曲线溶液配制

使用塑料容量管配制介质为 2% HNO₃ 的 B 元素系列标准溶液，配制浓度如表 2 所示。内标元素为 ⁹Be，浓度为 50 μg/L。

表 2. 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度 (μg/L)				
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4
B	11	0	20	50	100	200

注：使用非气体碰撞模式。

3.2 硼元素标准曲线

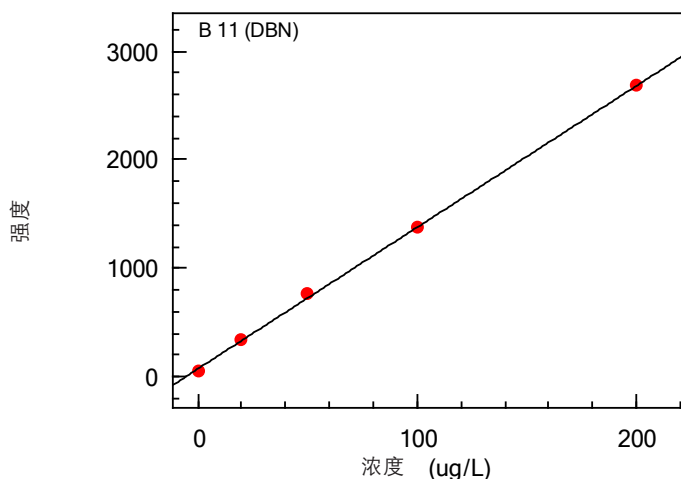


图 2. B 元素标准曲线 $r=0.99982$

3.3 方法检出限

按照实验方法对标准曲线空白的 B 元素进行 11 次测定，以 3 倍信号强度的标准偏差除以标准曲线斜率得到仪器检出限，按称样量 0.5 g，定容体积为 50 mL 计算方法检出限，仪器的检出限为 0.529 μg/L，方法检出限为 0.053 mg/kg（均以 B 计）。

3.4 硼元素记忆效应和测试稳定性考察

(1) 记忆效应考察

B 元素在玻璃及石英材质上具有很强的记忆效应，而在 ICP-MS 分析中，由于雾化器、连接管和炬管等均为石英材质，因此在测定过程中易发生 B 元素的记忆保留，从而影响测试结果的准确度和稳定性。下图 3 为 10 mg/L 的 B 溶液进样 20 min 后，使用 5% HNO₃ 持续冲洗系统的 B 元素响应图。从图上可以明显发现，高浓度 B 溶液进样后系统 B 记忆效应严重，经 5% HNO₃ 冲洗近 1 h 后，仍能检测到 13.3 μg/L 的 B 含量。因此，在测试过程中必须避免被高浓度 B 污染进样系统，否则需要持续冲洗系统至 B 含量接近空白值。

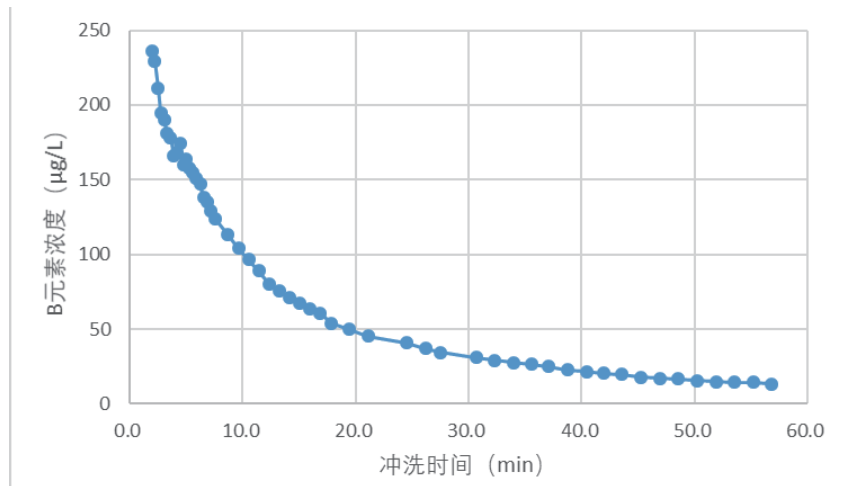


图 3. 10 mg/L B 溶液进样 20min 后记忆效应图

在一般测试过程中，不会长时间进样高浓度的 B 溶液，因此考察系列标准溶液浓度最高点进样后系统 B 元素的记忆效应情况。下图 4 为使用 200 µg/L 的 B 溶液持续进样 5 min 后，考察使用 5% HNO₃ 冲洗系统时 B 含量随冲洗时间的变化情况。从图中可以看到，随着 5% HNO₃ 的持续冲洗，B 元素浓度在 2 min 内就可以降低到空白值。

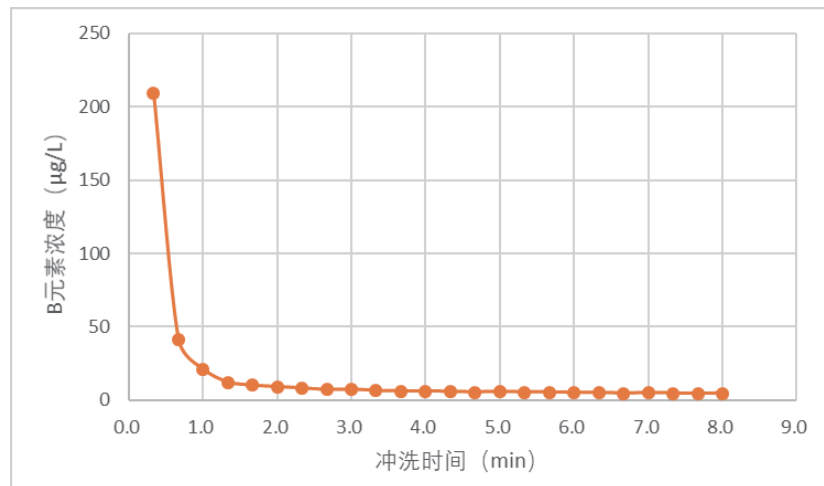


图 4. 200 µg/L B 溶液进样 5 min 后记忆效果图

从以上分析可知，B 元素在系统中的记忆效应消除时间与测试时它的浓度和进样时间长短有关，浓度越高，进样时间越长，其记忆效应越难以消除。但在本方法测试条件下，使用 5% 的 HNO₃ 持续冲洗系统，可在短时间内将进样系统的 B 残留恢复至空白值。

(2) 测试稳定性考察

将进样系统冲洗完毕后，分别持续进样 50 µg/L 和 100 µg/L 的 B 溶液 1 h（期间不用 5% 硝酸进行冲洗），每 1 min 读取一次浓度值，连续读取 60 次，其浓度情况如下图 5 所示。实验结果显示，1 h 时间里 50 µg/L 和 100 µg/L 的 B 溶液 60 次读数的 RSD 分别为 1.21% 和 1.07%，表明在该浓度条件下，测试的稳定性较好，B 元素的记忆效应影响不大。

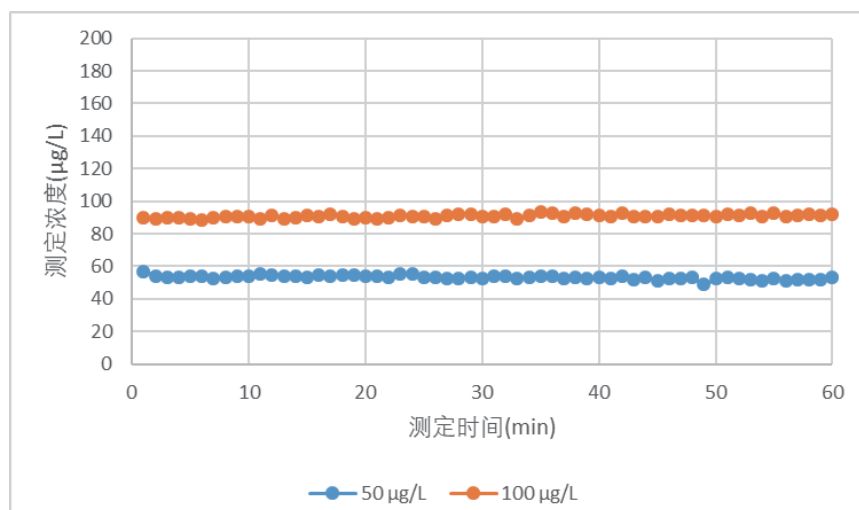


图 5. 1 h 内 B 元素测试稳定性考察

3.4 样品分析及加标回收率

使用 ICPMS-2030 直接测定食品接触高分子材料样品中的 B 元素含量，并进行加标回收实验，实验结果见表 3。

表 3. 食品接触高分子材料中 B 元素分析结果

元素	校正内标	测定结果 (µg/L)	样品 B 含量 (mg/kg)	加标浓度 (µg/L)	测定浓度 (µg/L)	RSD (%, n=5)	加标回收率 (%)
B	⁹ Be	50.8	4.84	50	101	1.45	100
				100	146	1.32	95.2

注：按照标准中硼与硼酸、四硼酸钠的换算方法，将硼含量结果分别乘以换算系数 5.72 和 18.61 即得到硼酸和四硼酸钠的含量。经换算，试样中硼酸或四硼酸钠的含量分别为 27.7 mg/kg 和 90.1 mg/kg。

结论

本文参考标准《出口食品接触材料 高分子材料硼酸和四硼酸钠的测定 ICP-MS 法》(SN/T 3041-2011)，使用岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定了食品接触高分子材料中的硼元素含量，并进行回收率测定及硼元素记忆效应和测试稳定性考察。实验结果表明，在本条件下，硼元素记忆效应可控，测试的标准曲线线性良好，方法检出限低，加标回收率好 (95.2%~100%)，测试精密度好 (RSD<1.50%)，完全满足食品接触高分子材料中硼元素的定量分析要求。

岛津应用云

