

# 基于 ICP-MS 法的包装用水基型胶粘剂中硼酸/硼砂 残留量的快速检测

成涛<sup>1</sup>, 胡奇<sup>1</sup>, 刘阡<sup>1</sup>, 侯世聪<sup>1</sup>, 刘曙光<sup>1</sup>, 赵乐<sup>2</sup>, 王洪波<sup>2</sup>

(1.江苏中烟工业有限责任公司南京卷烟厂, 南京 210012;

2.中国烟草总公司郑州烟草研究院, 郑州 450001)

**摘要:** **目的** 为保证包装用水基型胶粘剂产品质量安全, 研究建立一种包装用水基型胶粘剂中硼酸/硼砂的 ICP-MS 快速测定方法。**方法** 样品用稀硝酸溶液涡旋震荡, 使水基型胶粘剂完全分散破乳, 取上层溶液经高速离心后用 ICP-MS 进行测定, 优化了萃取硝酸溶液浓度和涡旋震荡萃取时间。**结果** 获得的最佳萃取硝酸溶液体积分数为 15%, 涡旋震荡萃取时间为 20 min。方法的检出限为 9.43  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 样品加标回收率为 97.0%~103.0%, 相对标准偏差小于 3.0% ( $n=6$ )。**结论** 建立的方法操作简便快速, 灵敏度高, 结果准确可靠, 可适合于包装用水基型胶粘剂中硼酸/硼砂含量的快速测定; 实际检测样品中有少量硼酸/硼砂残留, 但均符合 GB 9685 规定的最大迁移限量 6(mg/kg)的要求。

**关键词:** 硼酸/硼砂; 包装用水基胶粘剂; ICP-MS; 涡旋萃取

中图分类号: TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)07-0120-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.07.016

## Rapid Determination of Boric Acid or Borax Residual in Water-based Adhesive for Packaging Using ICP-MS

CHENG Tao<sup>1</sup>, HU Qi<sup>1</sup>, LIU Kan<sup>1</sup>, HOU Shi-cong<sup>1</sup>, LIU Shu-guang<sup>1</sup>,  
ZHAO Le<sup>2</sup>, WANG Hong-bo<sup>2</sup>

(1.Nanjing Cigarette Factory of China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Nanjing 210012, China;

2.Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China)

**ABSTRACT:** The paper aims to develop an analytical method inductively coupled plasma (ICP-MS) for rapid determining boric acid or borax in water-based adhesive to guarantee the quality of water-based adhesives for packaging. The water-based adhesives were completely dispersed and demulsified with nitric acid solution by the vortex oscillation. The solution was centrifuged at high speed and determined by ICP-MS, and the concentration of extracting nitric acid solution and the extracting time of vortex oscillation were optimized. The optimum concentration of nitric acid solution was 15% (volume fraction) and the extraction time of vortex oscillation was 20 minutes. The results showed that the detection limit of boron acid was 9.43  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The recoveries were in the range of 97.0% to 103.0% and the relative standard deviation was 3.0% ( $n=6$ ). This method is simple, rapid and accurate, and suitable for rapid determination of boric acid or borax in water-based adhesive for packaging. A small amount of boric acid/borax residual is found in the actual samples, but they all meet the requirement of specific migration limit of 6 mg/kg in GB 9685.

**KEY WORDS:** boric acid or borax; water-based adhesive for packaging; ICP-MS; vortex oscillation extraction

收稿日期: 2019-09-24

作者简介: 成涛 (1982—), 男, 工程师, 主要研究方向为烟用材料。

通信作者: 王洪波 (1975—), 男, 研究员, 主要研究方向为烟用材料安全性。

硼酸是食品接触材料及制品用粘合剂中允许使用的添加剂<sup>[1]</sup>。包装用水基型胶粘剂中硼酸/硼砂的羟基与 EVA 乳液在一定温度下发生交联作用，可以调节粘合剂的粘度、流变性、剪切性能和韧性，从而改善粘合剂的性能，是一种理想的、广泛应用的水基型胶粘剂交联剂。硼酸是有毒有害物质，禁止在食品中添加<sup>[2]</sup>。由于粘合剂可能会与食品相接触而发生迁移，存在一定安全风险，GB 9685 规定了胶粘剂中硼酸最大迁移限量为 6 mg/kg<sup>[1]</sup>，因此，测定包装用水基型胶粘剂硼酸/硼砂的残留量，对保证水基型胶粘剂产品质量安全具有重要意义。

目前关于硼酸/硼砂测定有多种分析方法，主要为分光光度法<sup>[2-4]</sup>、液相色谱法<sup>[5]</sup>、ICP-AES 法<sup>[6-8]</sup>、ICP-MS 法<sup>[8-14]</sup>、离子色谱法<sup>[15]</sup>等，其中分光光度法最为常用，并已制订标准分析方法 GB 5009.275—2016《食品安全国家标准 食品中硼酸的测定》<sup>[16]</sup>，其他材料可参考该方法进行测定。GB 5009.275—2016 规定了食品样品的前处理方法，固体或液体样品先经过预处理制备成试样，然后经过提取、分层、过滤后得到待测试样，再用比色法进行测定；方法样品前处理十分复杂，操作步骤多，对检测人员操作水平要求高，批次检测人员劳动强度大，且采用分光光度法检测效率低。文中研究建立一种 ICP-MS 法测定包装用水基型胶粘剂中的硼酸/硼砂，方法采用稀硝酸涡旋萃取样品中的硼酸/硼砂，离心后取上清液用 ICP-MS 进行硼元素的定量测定，从而实现包装用水基型胶粘剂中硼酸含量的快速测定。

## 1 实验

### 1.1 仪器、试剂与材料

主要仪器：涡旋振荡器（美国 Henry Troemner LLC 公司）；Agilent 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）（美国 Agilent 公司）；CEM 微波消解仪（美国 CEM 公司）；电子天平（电感 0.0001 g，Sartorius 公司）。

主要试剂：硼元素标准溶液（100 μg/mL）（中国计量科学研究院）；浓硝酸（体积分数为 65%，优级纯）（德国 Merck 公司）；过氧化氢（体积分数为 30%，优级纯）（德国 Merck 公司）；调谐溶液及内标元素溶液（美国 Agilent 公司）；实验用水为 Milli-Q 超纯水（18.2 MΩ·cm）。

主要材料：市售水基型胶粘剂，编号为 1<sup>#</sup>，2<sup>#</sup>，3<sup>#</sup>，4<sup>#</sup>，5<sup>#</sup>。

### 1.2 方法

涡旋萃取法：准确称取 2.0 g（精确到 0.0001 g）水基型胶粘剂样品于 50 mL 塑料离心管中，准确加入

25 mL 质量分数为 15% 的硝酸溶液，涡旋震荡萃取 20 min（5000 r/min），经转速 5000 r/min 离心后，取上层清液用 ICP-MS 进行硼元素的测定。

微波消解法：准确称取 2.0 g（精确到 0.0001 g）水基型胶粘剂样品于微波消解中，依次加入 5 mL 浓硝酸和 2 mL 过氧化氢，按照表 1 程序进行微波消解，消解完成后，经转移、洗涤，定容于 30 mL 的 PET 塑料瓶中，然后用 ICP-MS 进行硼元素的测定。

表 1 微波消解程序  
Tab.1 Procedure of microwave digestion

起始 温度/°C	升温 时间/min	终点 温度/°C	保持 时间/min
室温	5	100	5
100	5	130	5
130	5	160	5
160	10	190	20

ICP-MS 仪器经调谐后，达到最佳工作参数时，其射频功率为 1280 W，载气流速为 1.12 L/min，采样深度为 6.7 mm。检测时选择雾化器为 Babington，雾化室温度为 2 °C；蠕动泵采集转速和提升转速分别为 0.1，0.3 r/s，蠕动泵提升和稳定时间分别为 35，40 s，以提高样品检测效率，重复采集次数为 3 次；检测质量数为 <sup>11</sup>B，采用内标定量元素的质量数 <sup>45</sup>Sc，积分时间为 0.5 s。

## 2 结果与分析

### 2.1 质谱干扰及消除、内标的选择

自然界中硼的 2 种同位素丰度比分别为 19.9% (<sup>10</sup>B)，80.1% (<sup>11</sup>B)，因此测定时选择质量数为 11 的硼。参考 ISO 17294—1~2《水质感应耦合等离子体质谱法（ICP-MS）的应用》<sup>[17]</sup>，并根据仪器工作软件提示，BH 化合物对测定有干扰，但强度很小，可以忽略不计。通常用内标来消除仪器基线漂移和基体干扰。

ICP-MS 法选择内标的原则：样品溶液中不含有该元素，与待测元素质量数接近，电离能与待测元素电离能相近以及元素化学特性相似，通常选择内标会以质量数接近为最直观的标准。硼的内标可以选择 Li<sup>6</sup> 和 Sc<sup>45</sup>。通过实验选择 Sc<sup>45</sup> 作为内标，质量浓度为 1.0 mg/L。

### 2.2 样品前处理

通常 ICP-MS 测定元素前处理方法有消解法、萃取法、灰化法等，其中消解法最为常用。由于水基型胶粘剂中加入硼酸交联剂是用于 EVA 乳液的交联，在一定作用下，可以使交联的—OH 断链，因此，实

验比较了微波消解法(5 mL 浓硝酸+2 mL 过氧化氢)和萃取法2种方法对样品前处理的效果,见表2。可以看出,2种方法对水基胶的测定结果没有显著差异(相对平均偏差),因此实验方法选择较为简单的稀硝酸涡旋震荡萃取法。

表2 样品前处理方法选择  
Tab.2 Selection of sample pretreatment methods

样品	硼酸含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )		相对平均偏差/%
	涡旋震荡萃取法	微波消解法	
1 <sup>#</sup>	0.82	0.85	1.79
3 <sup>#</sup>	1.39	1.34	1.83
4 <sup>#</sup>	1.06	1.05	0.47

## 2.3 涡旋萃取条件

### 2.3.1 硝酸体积分数

按照实验方法考察了硝酸萃取溶液体积分数对萃取效果的影响,结果见图1。从图1可以看出,选择体积分数15%的硝酸溶液涡旋萃取样品中的硼酸/硼砂是适宜的。

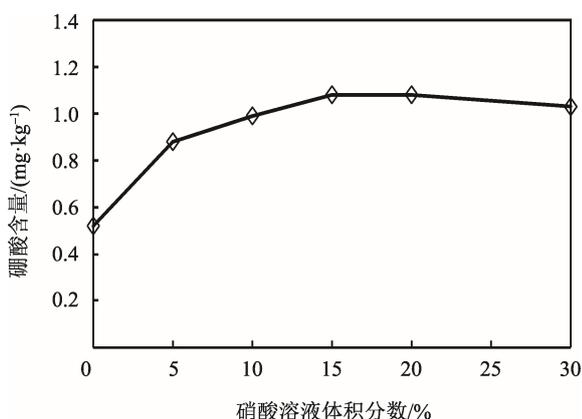


图1 硝酸体积分数的选择

Fig.1 Selection of nitric acid volume fraction

### 2.3.2 萃取时间

按照实验方法考察了萃取时间对硼酸/硼砂涡旋震荡萃取效果的影响,结果见图2。从图2可以看出,选择涡旋震荡20 min即可将水基型胶粘剂完全分散破乳,使样品中的硼酸/硼砂完全成为离子态。

## 2.4 方法评价

### 2.4.1 线性范围及检出限

ICP-MS 检测线性范围宽,检测样品中硼元素的含量时,应选择适宜的线性范围,使其相关系数  $r > 0.999$ 。配置不同浓度硼元素标准溶液,按照实验方法进行硼元素测定,结果表明硼元素在 0~200 μg/L 范围内呈线性,相关系数  $r = 0.9998$ ;用试剂空白溶液

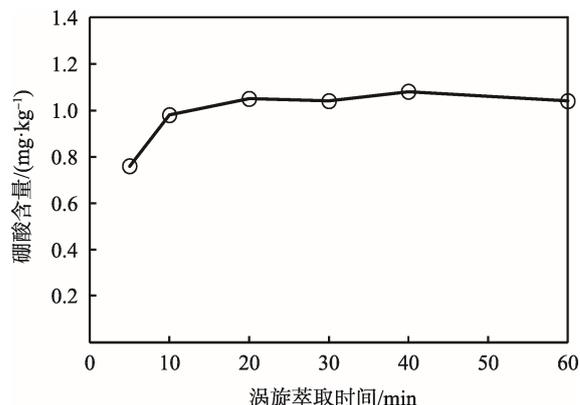


图2 萃取时间的选择

Fig.2 Selection of extraction time

的10次测定结果的3倍标准偏差计算方法检出限,以10倍标准偏差计算方法定量限,该方法检出限和定量限分别为0.0094 mg/kg和0.031 mg/kg(以硼酸计)。

### 2.4.2 精密度

用实验方法考察了3个样品6次平行测定硼酸/硼砂含量的结果,见表3。从表3可知,方法精密度小于3.0%,表明方法适合于水基型胶粘剂中硼酸/硼砂含量的测定。

表3 方法的精密度(n=6)  
Tab.3 Method precision (n=6)

样品	硼酸含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )						平均值	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
1 <sup>#</sup>	0.85	0.83	0.79	0.82	0.85	0.84	0.83	2.7
3 <sup>#</sup>	1.37	1.32	1.35	1.34	1.38	1.33	1.35	1.7
4 <sup>#</sup>	1.06	0.99	1.05	1.08	1.04	1.06	1.05	2.9

### 2.4.3 回收率

用实验方法考察了样品的加标回收率,表4可见样品加标回收率为97.0%~102.5%。

表4 方法的回收率(以硼酸计)  
Tab.4 Method recovery (in boric acid)

样品	硼酸含量/μg	添加量/μg	测定量/μg	回收率/%
空白	0.00	0.10	0.097	97.0
		0.50	0.492	98.4
		1.00	0.985	98.5
1 <sup>#</sup>	1.66	1.00	2.67	101.0
		2.00	3.71	102.5
		5.00	6.68	100.4
3 <sup>#</sup>	2.70	1.00	3.68	98.0
		2.00	4.76	103.0
		5.00	7.78	101.6

## 2.5 样品分析

采用实验方法考察了市售包装用水基型胶粘剂中硼酸或硼砂的使用量，结果见表 5。从表 5 可知，试样样品中硼酸含量在 0.81~1.35 mg/kg 之间，表明试样样品中不同程度使用了硼酸/硼砂，假设硼酸/硼砂 100% 迁移，其符合 GB 9685 规定的最大迁移限量 6 mg/kg 要求。

表 5 实际样品硼酸或硼砂含量 ( $n=6$ )  
Tab.5 Content of boric acid or borax content  
in actual samples ( $n=6$ )

样品	样品类型	硼酸含量/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
1 <sup>#</sup>	聚乙酸乙烯酯乳液水基胶	0.81
2 <sup>#</sup>	VAE 乳液水基胶	1.25
3 <sup>#</sup>	改性 VAE 乳液水基胶	1.35
4 <sup>#</sup>	氧化改性淀粉胶	1.06
5 <sup>#</sup>	酯化改性淀粉胶	0.89

## 3 结语

建立了一种涡旋震荡萃取包装用水基型胶粘剂中硼酸/硼砂的 ICP-MS 方法，该方法样品前处理简便快速、灵敏度高、重复性好、结果准确可靠，可适用于包装用水基型胶粘剂中硼酸/硼砂含量的快速测定。

### 参考文献：

- [1] GB 9685—2016, 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[S].  
GB 9685—2016, National Food Safety Standard, Standards Additives for Food Contact Materials and Products[S].
- [2] 黄忠意, 张学英, 陈茵, 等. 食品中硼酸(硼砂)快速测定方法研究[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(2): 80—82.  
HUANG Zhong-yi, ZHANG Xue-ying, CHEN Yin, et al. Research on the Fast Determination of B Oric Acid (Borax) in Food[J]. Cereals & Oils, 2019, 32(2): 80—82.
- [3] 池卫廷, 谢少斌, 杨贵彬, 等. 姜黄素分光光度法测定食品中硼的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(12): 2824—2826.  
CHI Wei-ting, XIE Shao-bin, YANG Gui-bin, et al. Curcum in Spectrophotometric Determination of Boron in Food[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2009, 19(12): 2824—2826.
- [4] 刘诗健, 王玉林, 刘云, 等. 硼铋钼(蓝)-丁基罗丹明 B 四元络合体系分光光度法测定硼[J]. 烟草科技, 2001(6): 18—20.  
LIU Shi-jian, WANG Yu-lin, LIU Yun, et al. Spectrophotometric Determination of Boron with Boron, Antimony, Molybdenum (blue)-Butyl Rhodamine B Quaternary Complex System[J]. Tobacco Science and Technology, 2001(6): 18—20.
- [5] 周示玉, 蒋健, 周国俊, 等. 柱前衍生-高效液相色谱法测定香精香料中硼酸和硼砂[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(2): 219—221.  
ZHOU Shi-yu, JIANG Jian, ZHOU Guo-jun, et al. HPLC Determination of Boric Acid and Borax in Essence and Perfume with Precolumn Derivatization[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2012, 48(2): 219—221.
- [6] 望秀丽, 卫碧文, 张烨雯. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水晶泥玩具中硼酸和硼酸盐[J]. 化学分析计量, 2018, 27(6): 103—105.  
WANG Xiu-li, WEI Bi-wen, ZHANG Ye-wen. Determination of Boric Acid and Salts of Boric Acid in Slime by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(6): 103—105.
- [7] 黄子伟, 王世平, 汤大鹏. 微波消解-等离子体发射光谱法测定腐竹中硼砂[J]. 食品科技, 2012, 37(7): 298—300.  
HUANG Zi-wei, WANG Shi-ping, TANG Da-peng. Determination of Borax in Yuba by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Microwave Digestion[J]. Food Science and Technology, 2012, 37(7): 298—300.
- [8] 张秀芹, 王敏, 樊祥, 等. 食品接触材料中硼酸盐的 ICP-AES 法和 ICP-MS 法比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2013(11): 2423—2425.  
ZHANG Xiu-qin, WANG Min, FAN Xiang, et al. Comparison of Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry for Determination of Borate in Food Contact Materials[J]. Chinses Journal of Health Laboratory Technology, 2013(11): 2423—2425.
- [9] 王文元, 者为, 夏建军, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定烟用水基胶中硼酸[J]. 理化检验-化学分册, 2013, 49(8): 928—930.  
WANG Wen-yuan, ZHE Wei, XIA Jian-jun, et al. ICP-MS Determination of Boric Acid in Water-Based Glue Used for Cigarettes[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2013, 49(8): 928—930.
- [10] 江志刚, 刘淇, 赵梦醒, 等. 高压液相色谱-等离子体质谱联用技术测定水产品中的硼酸[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(1): 47—52.  
JIANG Zhi-gang, LIU Qi, ZHAO Meng-xing, et al. Determination of Boric acid in Aquatic Products by High Pressure Liquid Chromatography Coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2014, 5(1): 47—52.

- [11] 刘潇潇, 杨德忠, 李华. ICP-MS 法测定清开灵系列制剂中 17 种元素的含量[J]. 药物分析杂志, 2015, 35(11): 2018—2023.  
LIU Xiao-xiao, YANG De-zhong, LI Hua. Content determination of 17 Elements in Qingkailing Preparations by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2015, 35(11): 2018—2023.
- [12] 李宝升, 缪璐, 干宁军, 等. ICP-MS 测定醋酸酯淀粉中 7 种元素含量[J]. 广州化学, 2016, 41(1): 10—14.  
LI Bao-sheng, MIAO Lu, GAN Ning-jun, et al. Determination of 7 Kinds of Elements in Starch Acetate by ICP-MS[J]. Guangzhou Chemistry, 2016, 41(1): 10—14.
- [13] 杨瑞春, 梁瑞玲, 刘吉起. ICP-MS 测定化妆品中硼[J]. 现代预防医学, 2012, 39(18): 4801—4802.  
YANG Rui-chun, LIANG Rui-ling, LIU Ji-qi. Determination of Boron in Cosmetics by ICP-MS[J]. Modern Preventive Medicine, 2012, 39(18): 4801—4802.
- [14] 叶萌祺, 岳田利, 高振鹏, 等. 基于 ICP-MS 法的苹果酒发酵过程矿质元素的动态分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(1): 229—233.  
YE Meng-qi, YUE Tian-li, GAO Zhen-peng, et al. Analysis of Changes in Minerals Contents during Cider Fermentation Process by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(1): 229—233.
- [15] 霍宗利, 潘广文, 何世伟, 等. 离子色谱分离柱后衍生法测定面粉制品中的硼酸[J]. 中国无机化学分析, 2012, 2(9): 61—62.  
HUO Zong-li, PAN Guang-wen, HE Shi-wei, et al. Determination of Boric Acid in Flour Products by Ion Chromatography with Post-Column Derivatization[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(9): 61—62.
- [16] GB 5009. 275—2016, 食品安全国家标准 食品中硼酸的测定[S].  
GB 5009. 275—2016, National Food Safety Standard Determination of Boric Acid in Food[S].
- [17] ISO 17294.1—2007, 水质感应耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的应用[S].  
ISO 17294.1—2007, Water Quality Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)-Part1: General Guidelines[S].