

气相色谱法测定食品工业抽提级正己烷中微量苯

卞文章

(中国石化金陵分公司质检中心, 南京 210033)

摘 要: 采用 Agilent7890A 气相色谱开发出分析食品工业抽提级正己烷中微量苯含量低于 100 mg/kg 的新方法, 完成一个样品分析只需 18 min。该方法工作曲线线性相关系数为 0.99998, 回收率为 94.93 % ~ 103.67 %, 使用条件要求样品终馏点不高于 70 , 在实际使用过程中, 分析结果准确、可靠、重复性好。
关键词: 气相色谱; 食品工业; 抽提级; 正己烷; 苯

正己烷广泛应用于食品、化工、医药等行业。在食品行业中采用正己烷对压榨后的正己烷作为食用油脂的抽提溶剂; 在化工行业中正己烷作为优良的溶剂; 在其它行业中作为优良的清洗剂、冷却剂。目前国内外生产正己烷的方法主要有吸附、加氢等方法, 我公司生产的食品工业抽提级正己烷由 6 号溶剂油经加氢后精馏而得。常压下苯与正己烷沸点相差 10 左右, 加工过程中由于苯的挥发性强, 多多少少有少量苯夹带。众所周知, 苯具毒性, 长期摄入可以引起造血系统和免疫系统损害为主的疾病, 表现为白细胞减少、血小板下降, 最终导致再生障碍性贫血等。食品级正己烷中苯含量必须严格控制, 我国目前指标小于 100 mg/kg, 而壳牌公司小于 3 mg/kg, 与国外相比质量指标明显宽松许多。目前工业正己烷中苯含量的测定方法有紫外分光光度法、色谱法^[1, 2], 测定的苯浓度范围为 0.01 % ~ 1 % (m/m), 本文参照 GB/T17474、UOP 方法 744-04 及 ASTM D4367 建立了用外标法测定食品工业抽提级正己烷中微量苯含量^[3, 4], 方法灵敏度高, 结果准确、可靠。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

色谱仪: Agilent7890A, Agilent Chemstation Rev. B.03.02; 自动进样器: Agilent7683B Series; 色谱柱: 迪马 CP7525 50 m × 250 μm × 0.4 μm; 试剂: 苯为色谱纯, 异辛烷为分析纯; 气体: 高纯氮、高纯氢, 纯度 99.999 %; 分析天平: 称准至 0.1 mg; 容量瓶: 50、100 mL; 移液管: 1、5、10 mL;

标样的配制: 浓度为 100 mg/kg 苯含量的母液的配制, 准确称取 0.0069 g 的苯于 100 mL 容量瓶, 再加入异辛烷到 69 g (精确到 0.0001 g) 于 100 mL 容量瓶中混匀。然后根据表 1 所示称取一定量的母液, 加异辛烷到 34.5 g (精确到 0.0001 g) 于 50 mL 容量瓶配制成苯含量为 2、10、30 mg/kg。

表 1 标样配制表

苯含量/(mg/kg)	2	10	30
母液质量 g (精确到 0.0001 g)	0.69	3.45	10.35

1.2 色谱分析条件

通过大量的实验, 确定分析抽提级正己烷中苯含量的最佳色谱条件如表 2。

根据上述色谱条件分析抽提级正己烷样品典型色谱图如图 1。

表 2 色谱分析条件

项目	进样口 温度/	FID 检测器 温度/	柱箱温度/			载气流量 /(mL/min)	氢气流量 /(mL/min)	空气流量 /(mL/min)	尾吹流量 /(mL/min)	分流比	进样量 /μL
			初始温度	升温速率	终温						
设定 条件	200	250	40 (10 min)	15 /min	80 (5 min)	1.2	30	300	10	30 1	0.2

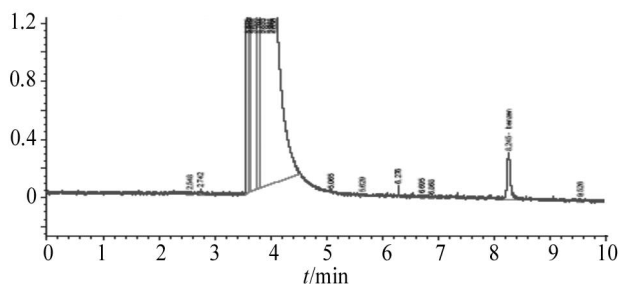


图 1 食品级正己烷苯含量测定色谱图

2 结果与讨论

2.1 色谱工作站积分条件选择

在色谱分析微量组分过程中, 色谱基线波动和噪声直接关系到信号积分值的大小, 也就是组

分浓度的高低, 色谱定量分析通常用组分信号的积分面积或峰高来定量, 表 3 为一系列正己烷样品用峰面积和峰高定量测得的苯浓度。

表 3 峰面积和峰高定量分析正己烷中苯含量对比

样品	峰面积定量					峰高定量				
	苯含量/(mg/kg)					苯含量/(mg/kg)				
1 [#]	2.82	2.19	2.59	2.53	0.63	2.72	2.57	2.68	2.66	0.15
2 [#]	2.31	2.05	2.17	2.18	0.26	2.54	2.43	2.41	2.46	0.13
3 [#]	4.92	3.63	3.53	4.03	1.39	4.12	4.04	3.92	4.03	0.20
4 [#]	7.42	7.40	7.92	7.58	0.52	7.91	7.73	7.65	7.76	0.26

由表 3 测定的一系列苯浓度可以明显地看出峰高定量测定苯浓度精密度明显优于峰面积定量, 但这种情况一定在使用自动进样器的情况下峰高定量才有可操作性。

2.2 食品工业抽提级正己烷中苯含量定量工作曲线的建立

在上述色谱条件下, 对 2、10、30、100 mg/kg 4 种标样二次进样, 由平均峰高 (Height) 对苯含量 (Amount) 制作外标定量工作曲线, 外标定量工作曲线见图 2。

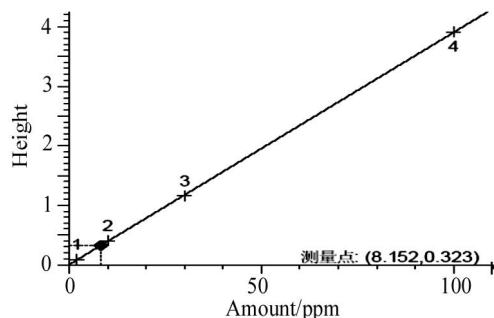


图 2 抽提级正己烷中苯含量测定工作曲线

图 2 中的工作曲线由化学工作站自动绘制, 其中横坐标为苯含量 (Amount), 纵坐标为平均峰高 (Height) :

一元线性回归公式:

$$y = 0.0390599x + 0.00485368$$

x - 苯含量; y - 平均峰高; 相关系数 r : 0.99998。

工作曲线建立后, 在相同的分析条件下分析抽提级正己烷样品, 化学工作站软件通过检测保留时间为 8.270 min, 3 % 时间范围的最大信号, 然后通过图 2 中的计算公式自动计算出苯含量。

2.3 方法的重复性考察

将 4 批抽提级正己烷样品 6 次按照本方法确定的色谱条件进行重复试验, 具体结果见表 4。

表 4 表明, 本方法用于测定抽提级正己烷苯含量结果稳定, 方法具有较好的重复性, 满足重复性试验分析相对偏差小于 5 % 的要求。

表 4 抽提级正己烷苯含量重复性检测结果

样品	苯含量/(mg/kg)						平均值/(mg/kg)	标准偏差	RSD/ %
1	2.54	2.43	2.41	2.46	2.43	2.48	2.46	0.047	1.9
2	1.20	1.25	1.19	1.27	1.20	1.24	1.22	0.033	2.7
3	0.95	1.07	1.02	0.95	0.98	1.01	1.00	0.046	4.6
4	3.27	3.31	3.40	3.28	3.37	3.40	3.34	0.061	1.8

2.4 方法的准确性考察

在 50 mL 容量瓶中依次加入 10 mL 配制的不同含量的苯标样，然后加入 A、B、C、D 4 批食品级正己烷样品稀释至刻度，混合均匀后分析 3 次，结果如表 5 所示。

表 5 抽提级正己烷准确性考察结果

样品	加入前	加入 2 mg/kg		加入 10 mg/kg		加入 30 mg/kg		加入 100 mg/kg	
	苯含量 /(mg/kg)	苯含量 /(mg/kg)	转化率 / %	苯含量 /(mg/kg)	转化率 / %	苯含量 /(mg/kg)	转化率 / %	苯含量 /(mg/kg)	转化率 / %
A	2.58	2.46	99.00	4.09	101.30	7.76	94.93	21.21	95.73
B	1.36	1.47	95.50	3.01	96.10	6.98	98.20	20.19	95.51
C	4.21	2.95	103.67	5.33	98.10	9.23	97.78	23.23	99.31
D	1.55	1.62	95.83	3.25	100.33	7.18	99.06	21.03	98.93

由表 5 可以看出，A、B、C、D 四批抽提级正己烷样品加标回收率在 94.93 % ~ 103.67 % 之间，完全满足抽提级正己烷中微量苯含量的分析要求，为我公司生产抽提级正己烷提供质量保证。

2.5 我分公司抽提级正己烷产品苯含量检测结果

方法建立好后，对我分公司生产的抽提级正己烷产品进行实际检测。具体结果见表 6。

表 6 金陵分公司食品级正己烷苯含量分析

日期	苯含量/(mg/kg)
08.10.15	1.35
08.10.16	2.46
08.10.18	3.21
08.10.20	1.96
08.10.22	2.61
08.10.23	4.26
08.10.25	1.01
08.10.26	2.21
08.10.27	1.23
08.10.28	2.01

对 2008.10.15-2008.10.28 这段时间的正己烷

产品检测结果表明，本方法完全可以满足我公司抽提级正己烷苯含量检测要求。

3 结论

- (1) 用 Agilent7890A 气相色谱开发出分析抽提级正己烷中微量苯含量的分析方法，分析一次样品只需 18 min，该方法完全满足我公司抽提级正己烷苯含量不高于 10 ppm (内控指标) 的分析要求，在实际应用过程中，分析结果准确、可靠，重复性好。
- (2) 仪器需配备自动进样器，分析抽提级正己烷中微量苯含量时尽可能使用峰高来进行定量。
- (3) 该方法在分析抽提级正己烷、高纯度正己烷或其它抽提溶剂油时，要求馏分终馏点不高于 70 。

参考文献

[1] 苗凤琴，于世林. 分析化学实验(第二版). 2006. 147

[2] GB/T 17474-1998 烃类溶剂中苯含量测定法

[3] ASTM D4367-1994 气相色谱法测定烃类溶剂中苯的试验方法

[4] UOP 方法 744-2004 气相色谱法测定烃中芳烃含量