

顶空气相色谱法测定 复合包装膜、袋中的溶剂残留量

齐 峰,王滨生,邢 宇,郭丽娜

(黑龙江省质量监督检测研究院,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要 建立了静态顶空进样、气相色谱直接分析复合包装膜、袋中溶剂残留的方法。该方法有良好的重现性,丙酮、乙酸乙酯、丁酮、异丙醇、甲苯、乙酸正丁酯、二甲苯,连续测定 6 次的相对标准偏差分别为 1.19%、1.05%、1.02%、1.33%、1.36%、0.85%、3.29%。检测限分别为 0.0019、0.0036、0.0014、0.0023、0.0019、0.001、0.0025 mg·m⁻²。工作曲线的线性范围为 0~100 mg·m⁻²。加标回收率为 93%~103%。方法简便、快速、准确,适用于复合包装膜、袋中溶剂残留的同时、快速测定。

关键词 顶空气相色谱法;溶剂残留;复合包装膜;袋

中图分类号 X657.7

文献标识码 A

Determination of solvent residues in food packaging materials by headspace gas chromatograph

QI Feng, WANG Bin-sheng, XING Yu, GUO Li-na

(Quality Determination and Supervisory Research Institute of Heilongjiang Province, Haerbin 150001, China)

Abstract A direct method for the determination of solvent residues in laminated films and pouches for packaging by headspace gas chromatograph technique is established. The method has the virtue of good reappearance. The relative standard deviations of acetone, ethyl acetate, methyl ethyl ketone, isopropyl alcohol, toluene, *n*-Butyl acetate, xylene are 1.19% and 1.05%, 1.02%, 1.33%, 1.36%, 0.85%, 3.29% after six determination in succession. Respective detectability is 0.0019, 0.0036, 0.0014, 0.0023, 0.0019, 0.001, 0.0025 mg·m⁻². Linear range is 0 between 100 mg/m². The recovery was ranged between 93% ~103%. The method is simple rapid and accurate, can be applied to the determination of solvent residues in laminated films and pouches for packaging with good results.

Key words: headspace gas chromatograph; solvent residues; laminated films; pouches for packaging

复合包装材料中的有机溶剂残留(丙酮、乙酸乙酯、丁酮、异丙醇、甲苯、乙酸正丁酯、二甲苯)是由原料本身及后处理的加工和印刷时使用的油墨及粘接剂等带入的。残留溶剂会使卷烟包装材料产生不良气味,而且甲苯、二甲苯、丁酮等还是对人体有害的化合物,尤其是甲苯更为卫生和食品监督部门所严格控制。有机溶剂总残留测定参照国颁标准 GB/T10004-2008。顶空进样气相色谱分析是一种非常简便的分析方法,可直接把样品放入顶空瓶中分析而免除样品的前处理步骤,且干扰少,谱图简单,适用于液体或固体样品中痕量低沸点化合物的分析。笔者研究了复合包装材料中溶剂残留的顶空气相色谱的分析方法,探讨了样品的顶空条件和色谱条件,并对实际样品进行了分析测定,结果表明,该方法简便、快速、灵敏、重现性好。

收稿日期 2010-04-19

作者简介 齐 峰(1978-),男,工程师,毕业于哈尔滨工程大学,从事质检工作。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

GC-9800 气相色谱仪;FID 离子氢火焰检测器;色谱柱(5% PEG-20M 50m);10μL 微量进样器;5mL 顶空进样器;25mL 容量瓶,50mL 容量瓶。

丙酮、异丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯、丁酮,以上试剂均为分析纯,分别用 5A 分子筛(孔径为 5.0×10 nm)脱水后重蒸。

1.2 气相色谱条件

采用一级程序升温,柱温 40℃,保持 2min,升温速度 5℃·min⁻¹,升温 16min,保持 2min,汽化室 120℃、检测室 150℃,载气为 N₂ 流速 30mL·min⁻¹,H₂ 流速 30mL·min⁻¹,空气流速 300mL·min⁻¹,不分流进样。

1.3 标样的配制及测定

20℃的环境条件下,按照生产实际可能使用的

溶剂的种类,准确量取 1.00mL 丙酮、异丙醇、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲苯、二甲苯、丁酮,用二甲基甲酰胺(DMF)作为稀释剂,定容到 25mL 或 50mL,制成混合标样。用 5 μ L 注射器准确吸取 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 μ L 样品,换算成各标准溶剂的质量,以毫克记,注入用硅橡胶密封好的清洁干燥的 500mL 试验瓶中,送入(80 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C 恒温烘箱中放置 40min 后,用 5mL 注射器从瓶中取 5.0mL 气体,迅速注入色谱仪中,完成校正曲线。校正曲线平行测定 6 次,以保留时间定性,平均峰面积定量,绘制标准曲线。

1.4 样品的测定

裁取 0.1m² 样品,将样品裁成 10mm $\times$ 10mm 碎片,放入清洁的、在 80 $^{\circ}$ C 条件下预热的 500mL 三角瓶中,用硅胶塞密封,送入(80 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C 恒温烘箱中加热 40min 后,用 1mL 注射器取 0.5mL 瓶中气体注入色谱柱中,色谱分析出峰图,同时作空白试验。

1.5 注意事项

1.5.1 注标样和试样的注射器,二者要标识好,不可混用。

1.5.2 为了使分析结果更准确,注射器应放在纸盒中与标样或待测样一起放入烘箱中烘,为了防烫,操作时戴上棉线手套。

1.5.3 未检测的样品要封装在无异味的铝箔袋内或带橡胶塞的玻璃瓶中。检测时,打开袋子或瓶子后要立即取样,薄膜不能在空气中长期放置,动作要快,手法必须规范一致。

1.5.3 测定时发现取样部位的不同,溶剂残留检测值相差很大,因此,同一样品至少要做 5 次平行试验,最后取平均值。若检测值相差较大,应重新取样检测。

1.5.4 硅胶塞使用前应在热水中煮沸 5~10min,自然晾干,试验瓶试验前后应清洗烘干。测试前应作空白试验。

2 结果与讨论

2.1 方法原理

在密闭容器和一定温度下试样的挥发性组分(溶剂残留)在气相(顶空)和基质(液相或固相)之间存在分配平衡,达到平衡时,将气相部分注入气相色谱进行分离,经基准物质校正后,可测定出各挥发性组分在试样中的含量。

2.2 各溶剂出峰顺序的确定

在本色谱图中,各种溶剂的出峰顺序为丙酮、

乙酸乙酯、丁酮、异丙醇、甲苯、乙酸丁酯、二甲苯。出峰顺序与色谱柱的极性、溶剂的极性及其沸点有关,一般来说,沸点低的先出峰,但不同极性的色谱柱,当溶剂的沸点接近时,出峰顺序不同。因此,使用混合标样绘制标准工作曲线时,应先定性。可采用两种方法,一是配制单一标准样品,各取 5.0mL 气体注入色谱仪中,保留时间定性,确定出峰顺序。二是配制具有浓度梯度的混合标样,例如配置标样的同时,准确量取 1.00mL 丙酮、2.00mL 乙酸乙酯、3.00mL 丁酮、4.00mL 异丙醇、5.00mL 甲苯、6.00mL 乙酸正丁酯、7.00mL 二甲苯,用二甲基甲酰胺(DMF)作为稀释剂,定容到 25 或 50mL,制成混合标样。各取 5.0mL 气体注入色谱仪中,由于各溶剂的峰面积与待测物质的量呈正比关系,因此,丙酮峰面积不变,乙酸乙酯、丁酮、异丙醇峰面积分别是原来的 2 倍、3 倍、4 倍,以此类推,用以确定各溶剂的出峰顺序。

2.3 气相色谱条件的选择

本实验对柱温、载气流速、检测器温度及气化室温度进行了多次优化,最终确定最佳色谱条件(见 1.2)。在本条件下,丙酮、异丙醇、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲苯、二甲苯、丁酮能得到完全分离,并且可获得理想的色谱图(见图 1)。

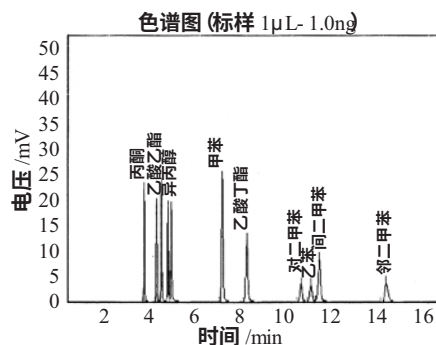


图 1 最佳色谱条件下的色谱图

Fig.1 Chromatogram under best conditions

2.4 标准工作曲线

分别以丙酮、乙酸乙酯、丁酮、异丙醇、甲苯、乙酸丁酯、二甲苯列标准溶液含量 mg (x) 对峰面积值 LV $\cdot$ s (y) 绘制标准工作曲线:

(1) 丙酮回归方程式 $\hat{y} = 1.9156E6x + 2312$, $R = 0.9995$;

(2) 乙酸乙酯回归方程式 $\hat{y} = 2.0972E6x - 1647$, $R = 0.9985$;

(3) 丁酮回归方程式 $\hat{y} = 2.5875E6x + 2381$, $R = 0.9989$;

- (4) 异丙醇回归方程式 $\hat{y}=2.0543E6x+1236$,
 $R=0.9983$;
- (5) 乙酸正丁酯回归方程式 $\hat{y}=1.8956E6x+2312$,
 $R=0.9995$,
- (6) 甲苯回归方程式 $\hat{y}=3.5962E6x+2194$, $R=$
 0.9994 ;
- (7) 二甲苯回归方程式 $\hat{y}=1.4325E6x+2391$,
 $R=0.9992$ 。

2.5 方法的检测限

按 3 倍信噪比的要求,计算出本方法对丙酮、乙酸乙酯、丁酮、异丙醇、甲苯、乙酸正丁酯、二甲苯的检测限分别为 0.0019、0.0036、0.0014、0.0023、0.0019、0.001、0.0025mg·m⁻²。

2.6 工作曲线的相关性

本试验用二甲基甲酰胺 (DMF) 作为各种混合标准溶剂稀释剂,它能显著提高标准工作曲线的精度。因为配制无稀释剂混合标样后,制备气体标样时,时间跨度长,容量瓶密封性差,低沸点,挥发性的溶剂,例如丙酮、乙酸乙酯、丁酮挥发较多,在混合标准溶液中含量变化大,因此,影响标准曲线的精度。加入二甲基甲酰胺 (DMF) 后,此稀释剂沸点高,挥发性差,稀释后混合标液浓度降低,长期放置,浓度变化小。按本方法绘制的工作曲线的相关系数见表 1。

表 1 相关系数
Tab.1 Correlation coefficient

溶剂	有稀释剂 (R)	无稀释剂 (R)	溶剂	有稀释剂 (R)	无稀释剂 (R)
丙酮	0.9995	0.9912	乙酸正丁酯	0.9995	0.9914
乙酸乙酯	0.9985	0.9876	甲苯	0.9994	0.9903
丁酮	0.9989	0.9853	二甲苯	0.9992	0.9921
异丙醇	0.9983	0.9836			

所有目标化合物工作曲线的线性范围为 0~100mg·m⁻²。

2.7 方法的精密度和再现性

在选取的最佳实验条件下,取几类含丙酮、乙酸乙酯、丁酮、异丙醇、甲苯、乙酸正丁酯、二甲苯溶

剂残留的塑料食品包装袋连续测定 6 次,测定值相对标准偏差分别为 1.19% 和 1.05%、1.02%、1.33%、1.36%、0.85%、3.29%。

表 2 方法的精密度和再现性
Tab.2 Precision and reproducibility

溶剂	重复性			再现性		
	平均值 /mg·m ⁻²	相对标准 偏差 /%	重复性限 r	平均值 /mg·m ⁻²	相对标准 偏差 /%	再现性限 R
丙酮	0.49	1.19	0.02	0.57	5.3	0.36
乙酸乙酯	0.64	1.05	0.02	0.72	6.1	0.41
丁酮	0.52	1.02	0.02	0.63	4.9	0.33
异丙醇	0.48	1.33	0.02	0.55	6.2	0.27
乙酸正丁酯	0.59	1.36	0.03	0.65	7.5	0.31
甲苯	0.35	0.85	0.01	0.43	10.2	0.32
二甲苯	0.18	3.29	0.05	0.24	11.5	0.35

2.8 回收率

表 3 回收率
Tab.3 Recovery

溶剂	原含量 /mg·m ⁻²	加入标样 量 /mg·m ⁻²	测定值 /mg·m ⁻²	相对标准 偏差 /%	回收率 /%
丙酮	0.49	0.38	0.85	1.25	93.5
乙酸乙酯	0.64	0.75	1.35	1.17	94.7
丁酮	0.52	0.62	1.12	1.14	96.8
异丙醇	0.48	0.57	1.07	1.53	103.5
乙酸正丁酯	0.59	0.72	1.29	1.49	97.2
甲苯	0.35	0.51	0.84	1.05	96.1
二甲苯	0.18	0.30	0.49	3.45	103.3

3 结论

本研究建立了复合包装膜、袋中溶剂残留的静态顶空气相色谱测定法。方法简单、快速、直接,样品的基底干扰小,适用于复合包装膜、袋中溶剂残留的同时、快速测定。

参 考 文 献

[1] GB / T 10004- 2008 包装用塑料复合膜、袋 [S].