

顶空气相色谱 – 质谱法测定食品包装材料中的丙烯腈含量

GCMS-114

摘要： 本文采用顶空自动进样器与气相色谱质谱仪联用，建立了测定食品包装材料中丙烯腈含量的测定方法。在 1 μg ~40 μg 的范围内建立丙烯腈的标准曲线，相关系数为 0.9997，丙烯腈的加标回收率在 100.3% ~ 106.3%，平行 6 次测定峰面积的相对标准偏差为 2.53%，方法最低检出限为 0.009 mg/kg，定量限为 0.03 mg/kg，可用于食品包装材料中丙烯腈含量的快速测定。

关键词： 顶空进样 气相色谱质谱仪 食品包装材料 丙烯腈

丙烯腈共聚塑料是一类含有丙烯腈单体的化工材料，它常作为食品包装材料。在使用过程中，残留的丙烯腈单体会向食品迁移。丙烯腈单体是高毒性危险品，对眼睛有严重的刺激作用，可造成角膜损伤。经呼吸道和皮肤接触吸收，引起脉搏增快，喉部充血，最后惊厥造成死亡。

GB 4806.1-1994《食品用橡胶制品卫生标准》、GB 17326-1998《食品容器、食品材料用橡胶改性的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯成型品卫生标准》、GB 17327-1998《食品容器、食品材料用丙烯腈-苯乙烯成型品卫生标准》规定残留丙烯腈的最高限量分别为 ≤ 11 mg/kg、 ≤ 11 mg/kg、 ≤ 50 mg/kg。食品包装材料中残留丙烯腈的测定标准是 GB/T 5009.127-2003，该标准规定了食品包装材料中丙烯腈单体的气相色谱法，采用填充柱进行。

本文将自动顶空进样器与气相色谱质谱仪联用，对测定条件进行优化，建立了测定食品包装材料中残留丙烯腈单体的方法。该方法简便、快速、灵敏、准确，可方便应用于食品包装材料中丙烯腈含量的测定。

实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：GCMS-QP2010 Ultra
带 AOC-5000 自动进样器

1.2 分析条件

GCMS 条件

色谱柱：Stabilwax, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm
进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$
柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)_80 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_ (20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)_200 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)
恒线速度方式：40 cm/sec
进样方式：分流进样

分流比：10:1

离子源：200 $^{\circ}\text{C}$ 传输线：230 $^{\circ}\text{C}$

溶剂切割时间：2 min

采集方式：SIM (53、52、51、26)

AOC-5000 条件

平衡温度：90 $^{\circ}\text{C}$ 平衡时间：30 min

进样针温度：100 $^{\circ}\text{C}$ 进样体积：1 mL

1.3 样品制备

1.3.1 标准溶液配制：

称取一定量的丙烯腈标准品，用 N,N- 二甲基甲酰胺稀释至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 作为使用液备用。

1.3.2 样品处理方法：

称取 1 g 剪碎后的样品，放于 20 mL 顶空瓶中，加入 5 mL N,N- 二甲基甲酰胺后，封盖，于顶空条件下分析。

结果与讨论

2.1 标准样品的色谱图

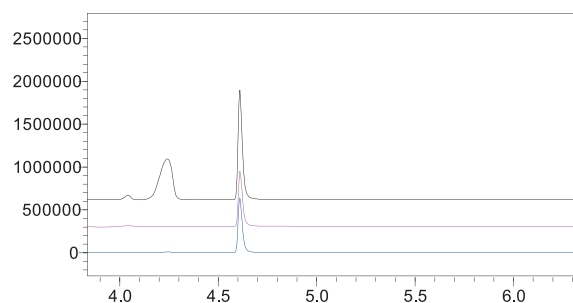


图 1 丙烯腈标准样品 SIM 图 (10 μg)

2.2 标准曲线

在 20 mL 顶空瓶中分别加入 10、20、50、100、200、400 μL 的 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 丙烯腈使用液，用 N,N- 二甲基甲酰胺稀释至 5 mL，封盖后于顶空条件下分析，此时各顶空瓶中的标样浓度分别为 1、2、5、10、20 和

40 μg 。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线如图 2 所示，相关系数为 0.9997。以三倍噪音计算丙烯腈检出限为 0.009 mg/kg，以十倍噪音计算丙烯腈的定量限为 0.03 mg/kg。

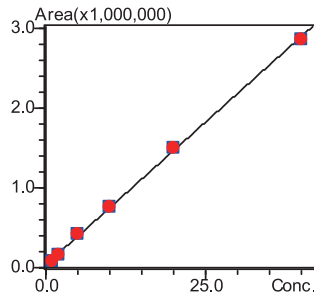


图 2 丙烯腈标准工作曲线

2.3 重复性测试

在 20 mL 顶空瓶中加入 100 μL 的 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 丙烯腈使用液，用 N,N- 二甲基甲酰胺稀释至 5 mL，封盖后于顶空条件下分析，此时各项空瓶中的标样浓度为 10 μg ，平行处理 6 次，重复性结果见表 1。

表 1 丙烯腈标准品重复性结果

	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
峰面积	757620	764435	764412	747789	718977	750647	2.53
保留时间	4.608	4.609	4.611	4.608	4.609	4.608	0.03

2.4 回收率测试

称取包装材料 1 g，加入丙烯腈标准样品，加标量分别为 2 μg 和 20 μg ，平行处理 3 份，回收率结果见表 2。

表 2 丙烯腈加标回收率

加标量 (μg)	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
	1	2	3		
2	100.4	100.6	100.3	100.3	0.15
20	101.2	106.3	105.5	104.3	2.63

结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 结合 AOC-5000 自动进样器，对食品包装材料中丙烯腈含量进行定性定量分析，方法操作简单，重复性好，灵敏度高，回收率在 100.3% ~ 106.3% 之间，完全满足食品包装材料中对丙烯腈检测的要求。