

气相色谱质谱法测定食品接触材料中二苯甲酮和 4- 甲基二苯甲酮含量

GCMS-140

摘要：本文利用岛津 GCMS-QP2010Ultra 仪器建立了一种快速测定纸、再生纤维材料中二苯甲酮和 4- 甲基二苯甲酮含量的方法。样品经丙酮超声波提取后进样分析。结果显示，方法在 0.1 ~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好，相关系数均大于 0.999，以 3 倍信噪比计算检出限为 3.4 和 5.9 $\mu\text{g/L}$ ，各组分峰面积 RSD < 4.2% (n=6)，样品加标平均回收率为 106%~ 120%。该方法前处理简单、成本较低、分析速度快，适合纸和再生纤维材料中二苯甲酮类光引发剂的实时监测。

关键词：气相色谱质谱联用仪纸再生纤维二苯甲酮

随着全社会对食品安全关注程度不断增加，由容器、包装材料等食品接触材料导致的问题也逐渐受到重视。二苯甲酮和 4- 甲基二苯甲酮常在生产纸制品、再生纤维材料制品的过程中作为光固化剂或光引发剂。当此类制品与食品接触时，其中残留的二苯甲酮类物质就可能迁移到食品中，进而危害食用者的健康。2011 年 6 月，德国因为面条包装上油墨所含有的二苯甲酮渗透到面条中，宣布召回从比利时进口的冷冻细面条。欧盟委员会于 2009 年规定食品接触材料所使用油墨中二苯甲酮类物质的含量不得超过 600 $\mu\text{g/kg}$ 。

目前我国还没有关于纸和再生纤维制品中二苯甲酮、4- 甲基二苯甲酮的检测标准。为了企业应对国外技术壁垒，急需制定相关的检测方法标准，这对提高产品质量，扩大贸易出口，保护人类健康和环境安全都具有重要的意义。

本文利用岛津 GCMS-QP2010Ultra 仪器建立了一种食品接触材料中二苯甲酮类物质的快速检测方法，该方法操作简单，灵敏度高。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱： Rtx-5 MS, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm
柱温程序： 50 $^{\circ}\text{C}$ (1min) _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (3min)
_50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (5min)

进样口温度： 280 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式： 恒线速度

线速度： 36.3 cm/sec

进样方式： 分流 (10 : 1)

接口温度：

离子源温度：

采集方式： 260 $^{\circ}\text{C}$

230 $^{\circ}\text{C}$

SIM (定量及定性离子见表 1)

1.3 样品前处理

取约 10 g 备测试样，将其制成 5 mm \times 5 mm 以下，混匀。准确称取 0.5 g 作为待测试样，平行称样两份。将试样置于顶空瓶中，加入 10 色谱纯丙酮，超声提取 30 min。提取完后将溶液过 0.45 μm 有机系微孔过滤器，GCMS 进样 1 μL 外标法定量。

结果与讨论

2.1 标准谱图

二苯甲酮和 4- 甲基二苯甲酮混标溶液 TIC 图如图 1 所示，特征碎片离子见表 1。

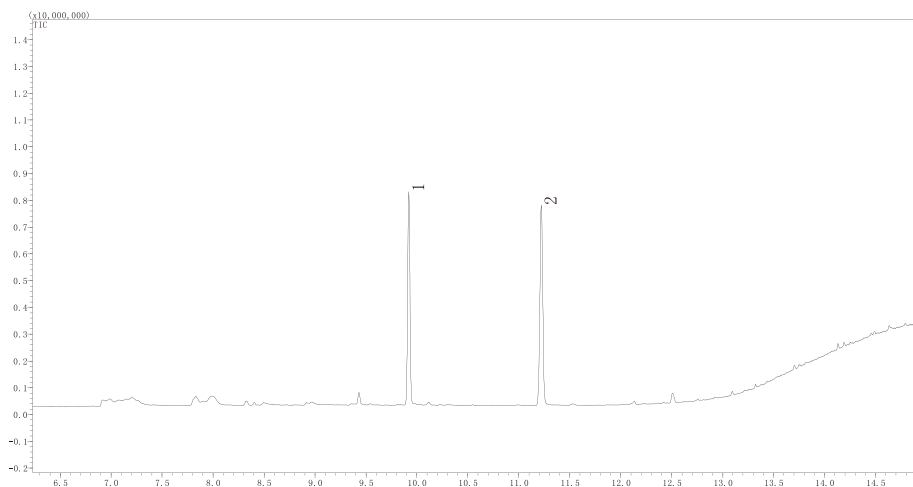


图 1 混合标液的 TIC 图 (10 µg/mL)

表 1 二苯甲酮和 4- 甲基二苯甲酮的特征碎片离子 (m/z)

No.	中文名称	英文简称	保留时间	定量离子	定性离子
1	二苯甲酮	BP	9.927	105	77,182,51
2	4-甲基二苯甲酮	MBP	11.227	119	196,91,105

2.2 标准曲线

以丙酮为溶剂，配制二苯甲酮和 4- 甲基二苯甲酮混合标准溶液，浓度分别为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 µg/mL。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。各组分标准曲线如下所示。根据 0.1 µg/mL 浓度点校准曲线数据，计算方法检出限（3 倍信噪比计算），检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示。

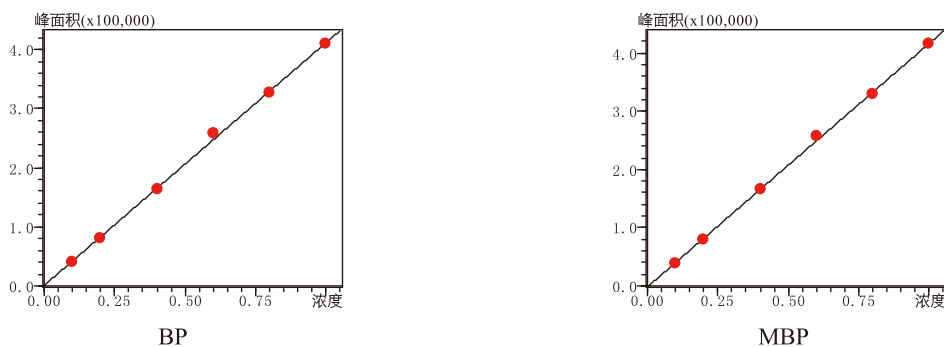


表 2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 (µg/L)
1	BP	0.9993	3.4
2	MBP	0.9995	5.9

2.3 重现性结果

取 0.1 µg/mL 的标准溶液，连续进样分析 6 次，各组分峰面积及 RSD% 见表 3

表 3 重现性结果 (n=6)

No.	组分名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	BP	39263	38722	40156	42951	41209	41567	3.9
2	MBP	36537	37897	39544	40151	40146	40874	4.2

2.4 回收率

选取市售某种纸杯进行回收率试验，加标浓度分别为 0.2、和 0.8 $\mu\text{g/mL}$ ，按照样品前处理方法平行制备 4 份，进样分析，各加标浓度 4 次平行平均回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果 (%)

No.	名称	加标浓度 ($\mu\text{g/mL}$)			
		0.2	0.8	0.2	0.8
		回收率 %	RSD %	回收率 %	RSD %
1	BP	119.5	5.6	112.8	5.5
2	MBP	109.4	1.5	106.1	4.8

■ 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析纸和再生纤维材料中二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮，方法操作简单，在 0.1~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准曲线范围内线性良好，方法检出限为 3.4 ~ 5.9 $\mu\text{g/L}$ (3 倍信噪比计算)，加标回收率平均值为 106%~ 120%。本方法可用于纸、再生纤维材料中二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮的快速检测。