

HS-GCMS 法测定利乐包卷材中 25 种溶剂残留

GCMS-349

摘要：本文利用岛津公司的 HS-20 结合 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了一种利乐包卷材中 25 种溶剂残留量的测定方法。25 种溶剂混合标准品中芳烃类组分在 0.1 – 2.5 μg 、非芳烃类组分在 1 – 25 μg 质量范围内建立标准曲线，各组分线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上。最低浓度点混合标准溶液连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 7.52%。在添加水平为芳烃类组分浓度 0.01 mg/m^2 、非芳烃类组分浓度 0.1 mg/m^2 的条件下，平均加标回收率分布在 80.44%-119.15% 之间。该方法简单方便，能够有效的检定食品接触材料及制品利乐包卷材中溶剂残留的含量。

关键词：气相色谱 - 质谱联用仪 利乐包卷材 溶剂残留

利乐包是一种常见的牛奶和饮料等液体食品的包装产品，它主要以“砖型包”和“枕型包”的形式广泛地存在于我们的生活中。利乐包卷材的内层和外层为塑料层，可以阻挡外部湿气和内部产品的渗出，紧贴外表面有纸张及印刷层，可以为包装提供足够的稳定性，并提供良好的印刷表面，中间有铝箔层，能够阻挡外部光线、氧气和气味的渗透。因此，包装内的食品可以在无需冷藏的情况下储存。作为一种食品接触材料，其生产过程中使用的原料、加入的添加剂等，生产后的运输等过程都有可能造成有害物质的引入。

包括使用有机溶剂如芳烃类、醇类、醚类、酮类、酯类等，这些残留溶剂如果超出一定范围，会对人体造成危害。因此，需要准确测定食品包装材料中残留溶剂的含量。

本文参考《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 溶剂残留量的测定》（初稿）采用顶空 - 气相色谱质谱联用仪，建立了一种同时检测利乐包卷材中 25 种溶剂残留的方法，该方法操作简单，具有良好的重复性，回收率好，能够有效的监测食品接触材料及制品利乐包卷材中溶剂残留的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空进样器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

HS-20 条件：

恒温炉温度：80°C

样品流路温度：90°C

传输线温度：100°C

样品瓶恒温时间：30 min

导入时间：1 min

GCMS-QP2020 NX 条件：

色谱柱：Stabiwax (30 m \times 0.32 mm \times 0.5 μm)

柱温程序：50°C (3 min)_{10°C /min} 70°C

(1 min)_{12°C /min} 160°C (3 min)

流速控制方式：色谱柱流量方式

色谱柱流量：1.3 mL/min

进样方式：分流进样

导入平衡时间：0.05 min

进样时间：0.50 min

进样针冲洗时间：3 min

GC 循环时间：26 min

分流比：15: 1

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：250°C

检测器电压：调谐电压

采集模式：FASST，离子信息见表 1

表 1 溶剂组分信息表

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	1.538	56	84, 41, 69
2	甲基环己烷	Cyclohexane, methyl-	108-87-2	1.661	55	98, 56, 69
3	丙酮	Acetone	67-64-1	1.893	43	58, 39, 44
4	乙酸乙酯	Ethyl Acetate	141-78-6	2.306	70	88
5	乙酸异丙酯	Isopropyl acetate	108-21-4	2.378	87	41
6	甲醇	Methyl Alcohol	67-56-1	2.443	33	-
7	丁酮	2-Butanone	78-93-3	2.462	72	57
8	异丙醇	Isopropyl Alcohol	67-63-0	2.723	45	43, 29, 39
9	乙醇	Ethanol	64-17-5	2.822	31	45, 29, 42
10	苯	Benzene	71-43-2	2.864	78	77
11	乙酸正丙酯	n-Propyl acetate	109-60-4	3.274	43	61, 73, 41, 59
12	4-甲基-2-戊酮	Methyl Isobutyl Ketone	108-10-1	3.776	43	58, 85, 100
13	甲苯	Toluene	108-88-3	4.282	91	92, 65, 39
14	正丙醇	1-Propanol	71-23-8	4.310	31	45, 42, 39
15	乙酸正丁酯	Acetic acid, butyl ester	123-86-4	4.791	43	56, 73, 61
16	异丁醇	1-Propanol, 2-methyl-	78-83-1	5.155	43	31, 39, 55
17	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	5.780	91	106, 51, 65
18	丙二醇甲醚	2-Propanol, 1-methoxy-	107-98-2	5.959	45	47, 31, 29
19	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	5.977	91	106, 105, 51
20	间二甲苯	Benzene, 1,3-dimethyl-	108-38-3	6.111	91	106, 105, 77
21	正丁醇	1-Butanol	71-36-3	6.256	56	31, 41, 43
22	丙二醇乙醚	2-Propanol, 1-ethoxy-	1569-02-4	6.710	59	45, 32, 31
23	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	7.018	91	106, 105, 77
24	丙二醇甲醚醋酸酯	1-Methoxy-2-propyl acetate	108-65-6	7.774	43	72, 58, 29
25	乙二醇甲醚醋酸酯	Ethanol, 2-methoxy-, acetate	110-49-6	8.345	43	58, 45, 73

注：芳烃类组分包括苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯等 6 种，其余为非芳烃类组分

■ 样品前处理

裁取利乐包卷材试样 100 cm²，将其裁成 10 mm×30 mm 碎片，置于 20 mL 顶空瓶中（顶空瓶使用前于 90°C 烘烤 1 小时后放冷），加入 10 μL N,N-二甲基甲酰胺，迅速密封顶空瓶，上机分析。

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液谱图

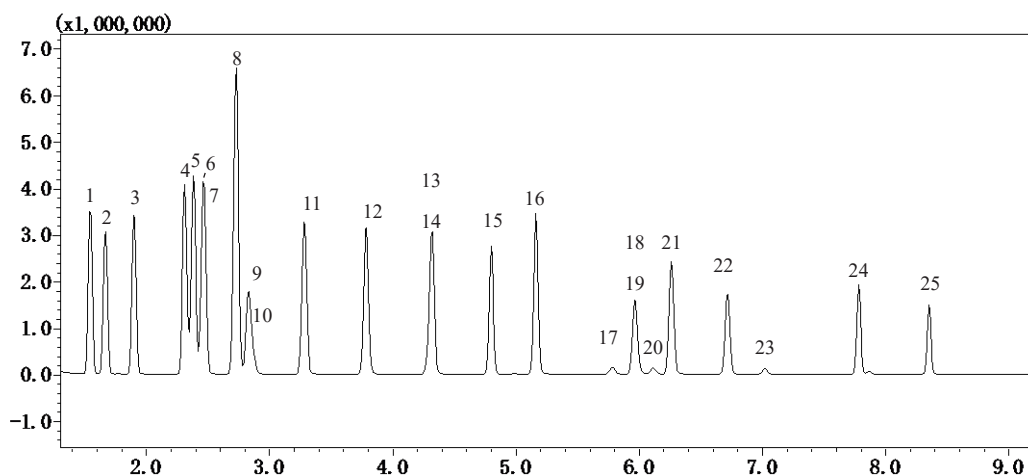
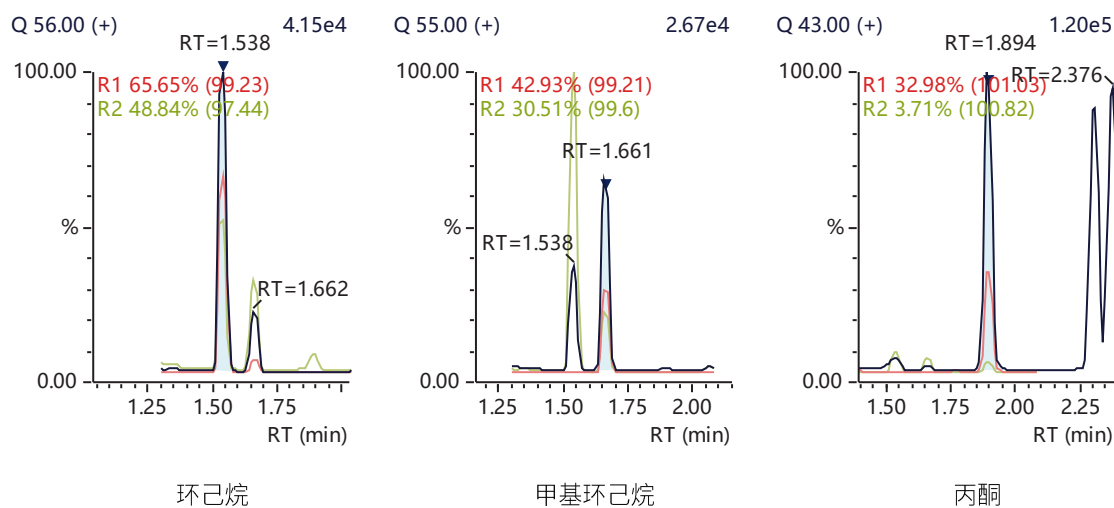
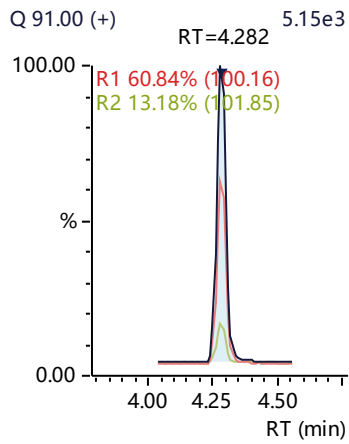


图 1 25 种残留溶剂基质标准溶液 TIC 图 (芳烃类: 2.5 μg 、非芳烃类: 25 μg)

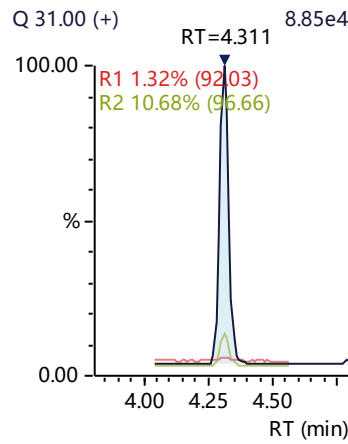
3.2 标准曲线和检出限

取若干 20 mL 的顶空瓶, 以及利乐包卷材于 90°C 烘烤 1 小时, 烘烤后的卷材作为空白基质, 取若干份, 每份为 100 cm^2 , 裁成 10 mm \times 30 mm 碎片置于顶空瓶中, 加入 10 μL 各浓度标准溶液, 立即盖上瓶盖。得到芳烃类质量为 0.1、0.2、0.5、1、1.5、2.5 μg , 非芳烃类质量为 1、2、5、10、15、25 μg 的残留溶剂混合标样, 上机分析。以各残留溶剂质量为横坐标, 峰面积为纵坐标做标准曲线, 由于篇幅有限, 部分化合物标准曲线如图 3 所示。根据最低点标样数据, 以 3 倍信噪比 (峰至峰) 计算 25 种残留溶剂检出限, 各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

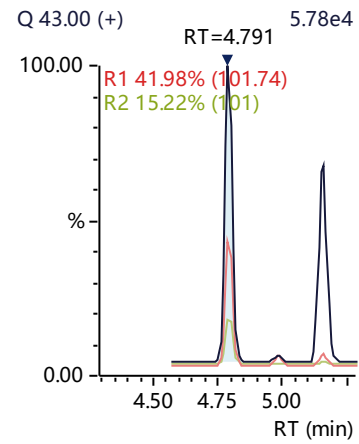




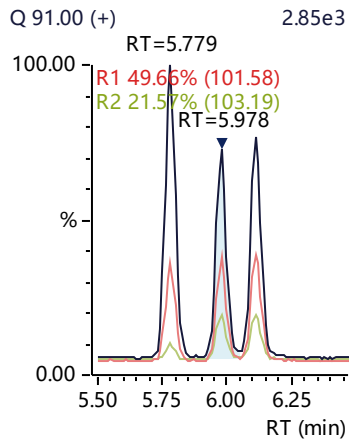
甲苯



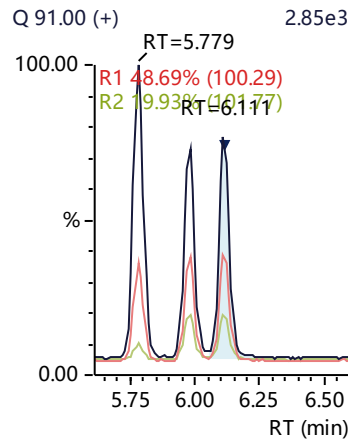
正丙醇



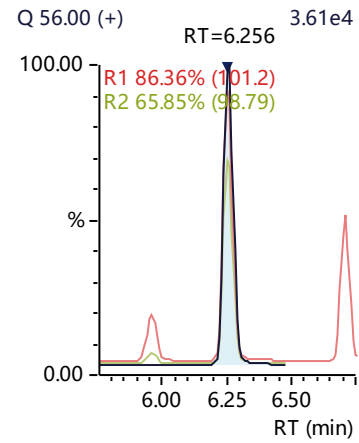
乙酸正丁酯



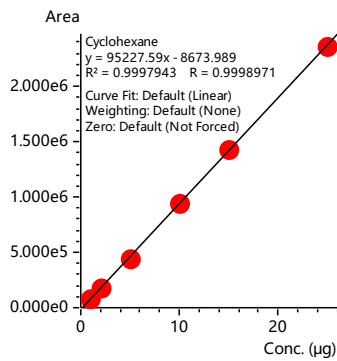
对二甲苯



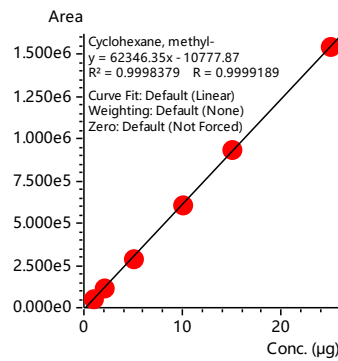
间二甲苯



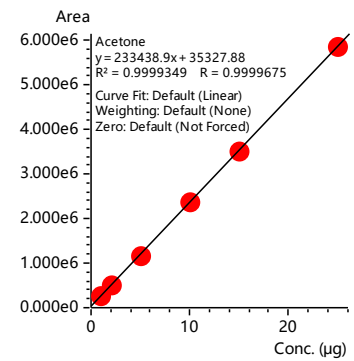
正丁醇



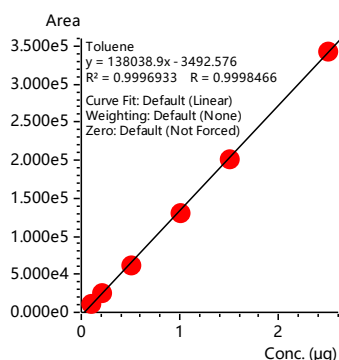
环己烷



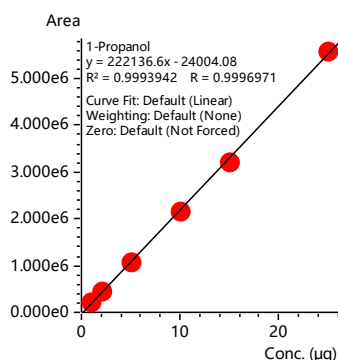
甲基环己烷



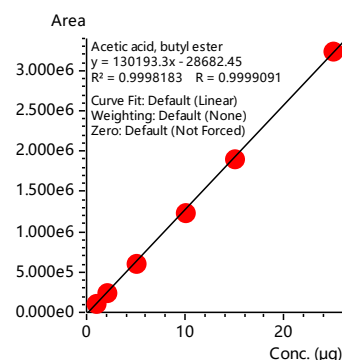
丙酮



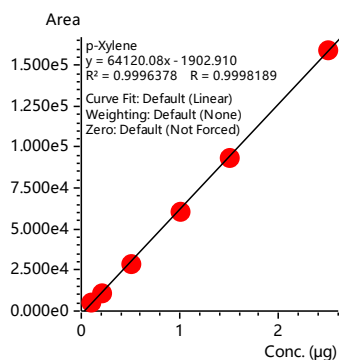
甲苯



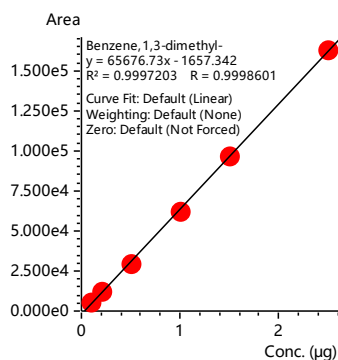
正丙醇



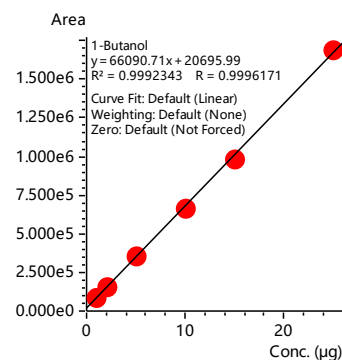
乙酸正丁酯



对二甲苯



间二甲苯



正丁醇

表 2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/m ²)	No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/m ²)
1	环己烷	0.9999	0.095	14	正丙醇	0.9997	0.058
2	甲基环己烷	0.9999	0.353	15	乙酸正丁酯	0.9999	0.827
3	丙酮	1.0000	0.117	16	异丁醇	0.9998	0.222
4	乙酸乙酯	1.0000	0.275	17	乙苯	0.9998	0.130
5	乙酸异丙酯	0.9999	0.446	18	丙二醇甲醚	0.9993	0.218
6	甲醇	0.9993	19.048	19	对二甲苯	0.9998	0.182
7	丁酮	1.0000	0.540	20	间二甲苯	0.9999	0.158
8	异丙醇	1.0000	0.196	21	正丁醇	0.9996	0.125
9	乙醇	0.9993	0.911	22	丙二醇乙醚	0.9996	0.198
10	苯	0.9998	0.035	23	邻二甲苯	0.9998	0.146
11	乙酸正丙酯	1.0000	0.088	24	丙二醇甲醚醋酸酯	0.9998	0.113
12	4-甲基-2-戊酮	0.9999	0.123	25	乙二醇甲醚醋酸酯	0.9995	0.171
13	甲苯	0.9998	0.036				

3.3 重复性实验

取 10 μL 标准品溶液 (芳烃类浓度为 10 mg/L、非芳烃类浓度为 100 mg/L) 加入装有空白基质的顶空瓶中, 同样方法制备 6 个平行样, 连续进样, 考察仪器峰面积的重复性, 测定结果见表 3。

表 3 25 种残留溶剂基质标样峰面积重复性结果

No.	组分名称	RSD(%) (n=6)	No.	组分名称	RSD(%) (n=6)
1	环己烷	4.45	14	正丙醇	3.37
2	甲基环己烷	4.48	15	乙酸正丁酯	4.38
3	丙酮	2.83	16	异丁醇	3.69
4	乙酸乙酯	3.83	17	乙苯	3.95
5	乙酸异丙酯	3.63	18	丙二醇甲醚	5.13
6	甲醇	7.52	19	对二甲苯	4.70
7	丁酮	4.04	20	间二甲苯	5.15
8	异丙醇	3.34	21	正丁醇	3.22
9	乙醇	3.94	22	丙二醇乙醚	5.52
10	苯	3.97	23	邻二甲苯	5.95
11	乙酸正丙酯	4.03	24	丙二醇甲醚醋酸酯	4.92
12	4-甲基-2-戊酮	4.00	25	乙二醇甲醚醋酸酯	5.95
13	甲苯	3.94			

3.4 加标回收率

取空白基质装入顶空瓶中, 添加待测残留溶剂混标, 添加水平是芳烃类浓度为 0.01 mg/m^2 、非芳烃类浓度为 0.1 mg/m^2 , 同样方法制备 3 个平行样, 连续进样, 考察加标回收率和相对标准偏差, 测定结果见表 4。

表 4 各组分添加回收率结果

No.	组分名称	平均回收率 (%) (n=3)	RSD(%) (n=3)	No.	组分名称	平均回收率 (%) (n=3)	RSD(%) (n=3)
1	环己烷	99.43	3.76	14	正丙醇	90.00	8.12
2	甲基环己烷	108.45	2.58	15	乙酸正丁酯	111.30	6.52
3	丙酮	98.34	7.22	16	异丁醇	98.94	8.76
4	乙酸乙酯	100.17	9.15	17	乙苯	119.15	0.85
5	乙酸异丙酯	101.53	8.25	18	丙二醇甲醚	93.10	9.90
6	甲醇	102.80	4.90	19	对二甲苯	118.87	0.34
7	丁酮	100.41	8.74	20	间二甲苯	117.85	1.23
8	异丙醇	81.53	8.45	21	正丁醇	103.75	2.26
9	乙醇	80.44	9.90	22	丙二醇乙醚	80.49	9.72
10	苯	115.64	5.01	23	邻二甲苯	118.32	0.41
11	乙酸正丙酯	105.18	8.41	24	丙二醇甲醚醋酸酯	96.80	9.66
12	4-甲基-2-戊酮	108.86	6.72	25	乙二醇甲醚醋酸酯	90.22	8.71
13	甲苯	117.39	2.75				

3.5 利乐包卷材中 25 种溶剂残留的测定

取利乐包卷材样品, 按第 2 部分所述方法进行处理, 上机检测。样品 TIC 谱图如图 2 所示, 检测结果如表 5 所示。

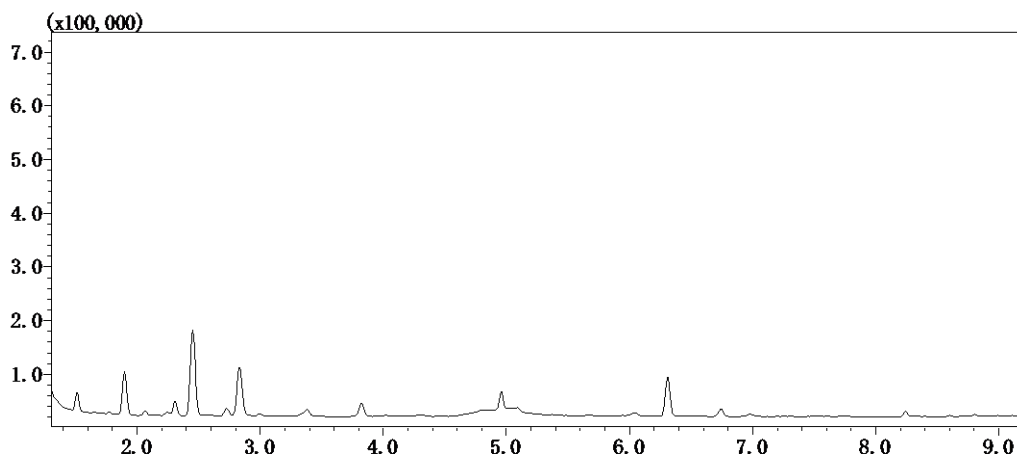


图 2 利乐包卷材样品 TIC 图

表 5 利乐包卷材样品中残留溶剂含量

No.	组分名称	溶剂残留量 (mg/m ²)	No.	组分名称	溶剂残留量 (mg/m ²)
1	环己烷	N.D	14	正丙醇	N.D
2	甲基环己烷	N.D	15	乙酸正丁酯	N.D
3	丙酮	N.D	16	异丁醇	N.D
4	乙酸乙酯	N.D	17	乙苯	N.D
5	乙酸异丙酯	N.D	18	丙二醇甲醚	N.D
6	甲醇	N.D	19	对二甲苯	N.D
7	丁酮	N.D	20	间二甲苯	N.D
8	异丙醇	N.D	21	正丁醇	N.D
9	乙醇	N.D	22	丙二醇乙醚	N.D
10	苯	N.D	23	邻二甲苯	N.D
11	乙酸正丙酯	N.D	24	丙二醇甲醚醋酸酯	N.D
12	4-甲基-2-戊酮	N.D	25	乙二醇甲醚醋酸酯	N.D
13	甲苯	N.D			

注：N.D 表示未检出

结论

本方法采用岛津 HS-20 顶空进样器结合 GCMS-QP2020 NX，建立了利乐包卷材中 25 种残留溶剂的测定方法，目标组分在配制浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。当利乐包卷材为 100 cm² 时，25 种目标溶剂的方法检出限（按照 3 倍信噪比计算方法检出限）在 0.035 - 19.048 μg/m² 范围。标准曲线最低浓度点标样连续进 6 次平行样，峰面积 RSD 均小于 7.52%，精密度良好。在添加水平为非芳烃类浓度 0.1 mg/m²，芳烃类浓度 0.01 mg/m² 的条件下，平均加标回收率分布在 80.44% - 119.15% 之间。该方法简单方便，能够用于测定利乐包卷材中 25 种残留溶剂的含量，也可以推广于其它食品接触类材料中残留溶剂的测定。

岛津应用云

