

HS-GCMS 法测定食品接触材料及制品中 25 种溶剂残留

GCMS-559

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，建立了食品接触材料及制品中 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，能够有效的测定食品接触材料及制品中溶剂残留的含量。

关键词： 气相色谱 - 质谱联用仪 食品接触材料及制品 溶剂残留

技术特点：

- ❖ 采用顶空分析方法，前处理过程简单易操作。
- ❖ 用 Wax 极性柱，25 种溶剂在 10 min 内完成分离，分析效率高。

食品接触材料和制品，是在食品生产、加工、包装、运输、贮存、销售和使用过程中可能与食品接触的或者其中成分可能转移到食品中的材料和制品，如果是有机溶剂如芳烃类、醇类、醚类、酮类、酯类等转移至食品，并超出一定范围，会对人体造成危害，因此，准确测定食品包装材料中残留溶剂的含量对于监测食品安全有着重要的意义。

本文参考 GB 31604.60-2024《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》中【第二法 气相色谱 - 质谱法】，采用顶空 - 气相色谱质谱联用仪，建立了一种同时检测食品接触材料及制品中 25 种溶剂残留的方法，以利乐包——一种常见的牛奶和饮料等液体食品的包装产品为检测对象，验证了食品接触材料及制品中溶剂残留的检测方法，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 $^{\circ}\text{C}$

样品流路温度：90 $^{\circ}\text{C}$

传输线温度：100 $^{\circ}\text{C}$

样品瓶恒温时间：30 min

导入时间：1 min

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

■ 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℃ 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

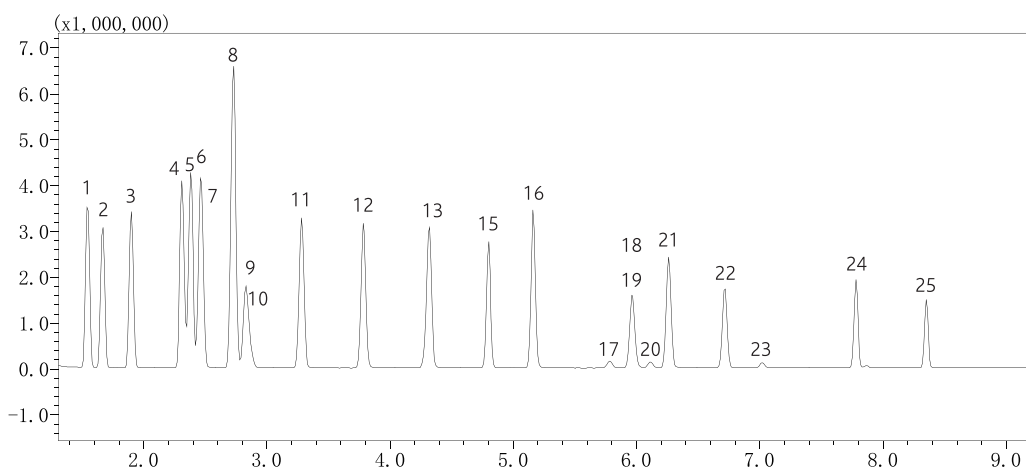
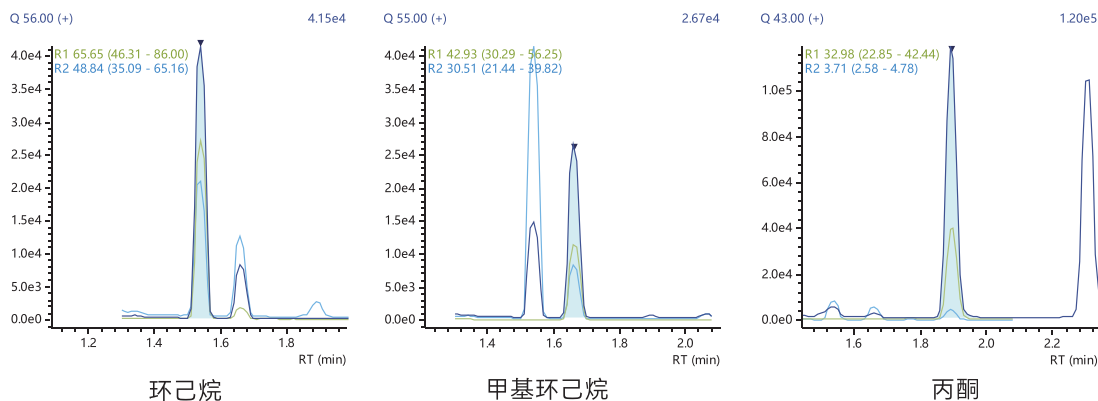
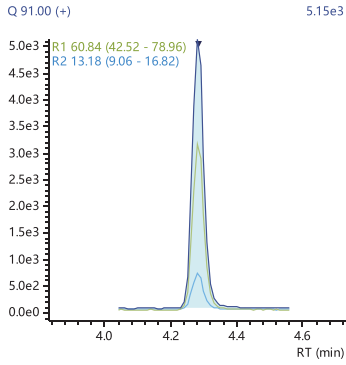


图 1 25 种残留溶剂基质标准溶液 TIC 图（芳烃类：2.5 μg、非芳烃类：25 μg）

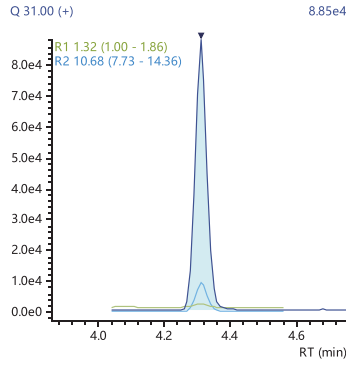
3.2 标准曲线与检出限

取若干 20 mL 的顶空瓶，以及利乐包卷材于 90℃ 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 cm²，裁成 10 mm×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。

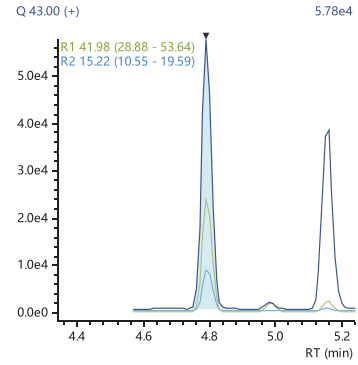




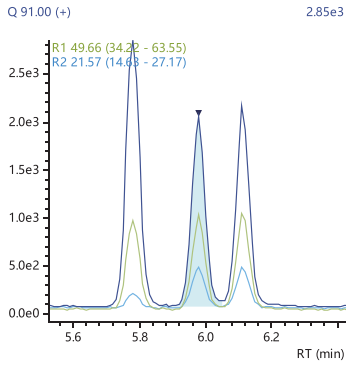
甲苯



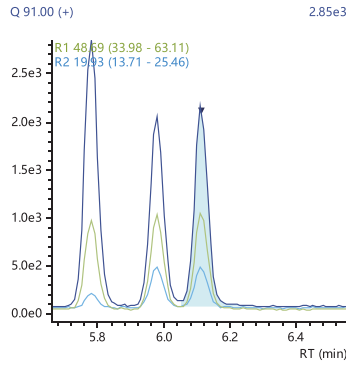
正丙醇



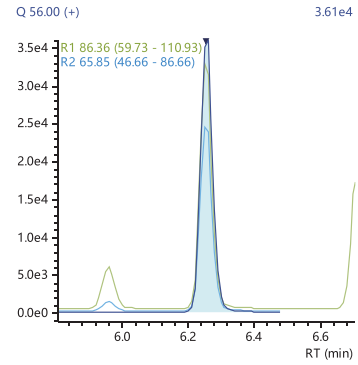
乙酸正丁酯



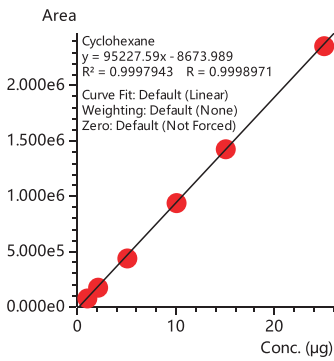
对二甲苯



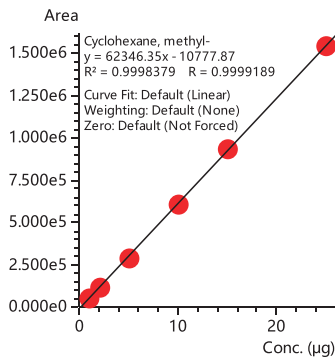
间二甲苯



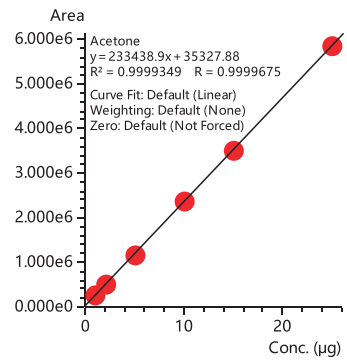
正丁醇



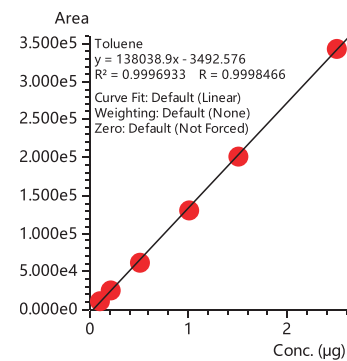
环己烷



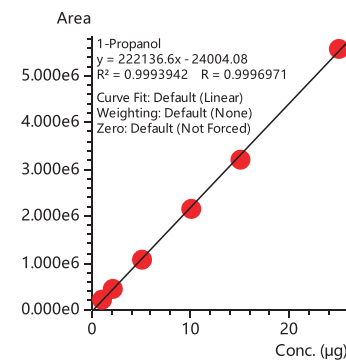
甲基环己烷



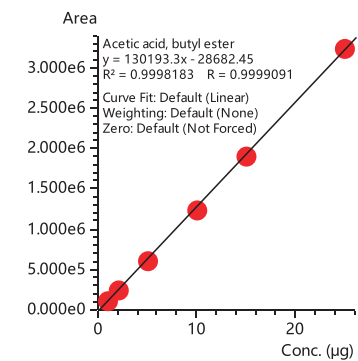
丙酮



甲苯



正丙醇



乙酸正丁酯

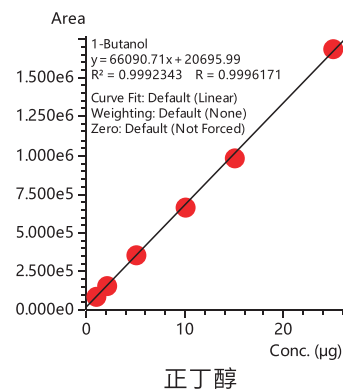
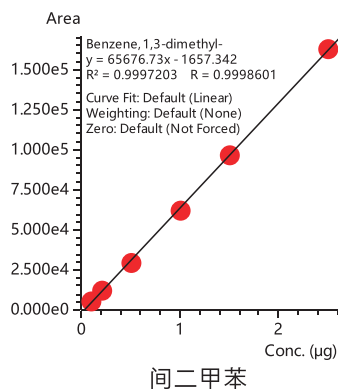
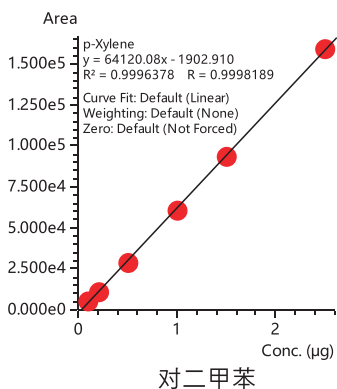


表 2 各组分相关系数及检出限

| No. | 组分名称 | 相关系数 (R) | 检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | No. | 组分名称 | 相关系数 (R) | 检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
|-----|--------------|----------|----------------------------------|-----|----------|----------|----------------------------------|
| 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 (n=6)

| No. | 组分名称 | RSD(%) | No. | 组分名称 | RSD(%) |
|-----|-------|--------|-----|-------|--------|
| 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 回收率测试

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/m²、非芳烃类浓度为 0.1 mg/m²，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 (n=3)

| No. | 组分名称 | 平均回收率 (%) | RSD (%) | No. | 组分名称 | 平均回收率 (%) | RSD (%) |
|-----|-----------|-----------|---------|-----|----------|-----------|---------|
| 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 实际样品中 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。样品中未检出 25 种有机溶剂残留，TIC 谱图如图 2 所示。

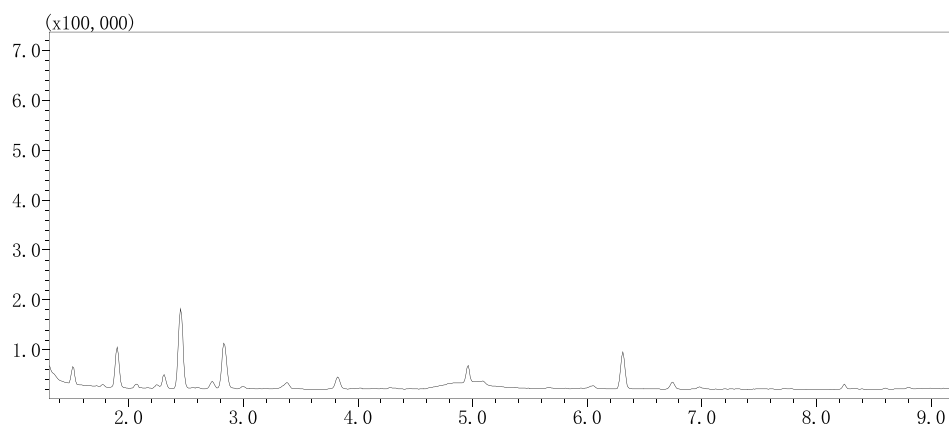


图 2 利乐包卷材样品 TIC 图

■ 结论

本方法采用岛津 HS-20 顶空进样器结合 GCMS-QP2020 NX, 建立了食品接触材料及制品中 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。当食品接触材料及制品为 100 cm^2 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 $0.035 - 19.048 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 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 $0.1 \text{ mg}/\text{m}^2$, 芳烃类浓度 $0.01 \text{ mg}/\text{m}^2$ 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, 能够用于测定食品接触材料及制品中 25 种残留溶剂的含量。

岛津应用云

