

磐诺色谱应对“食品药品用包装材料的有机溶剂残留量”

(常州磐诺仪器有限公司分析应用中心)

1 前言

现代食品和药品工业中,包装材料常常作为一种特殊的“食品添加剂”,在人们的日常生活中扮演着重要角色。包装材料的种类极为丰富,包括纸、有机玻璃、塑料薄膜、金属及复合材料等。这些材料在制造过程中,如印染、涂布等工艺环节,常常会使用大量的有机溶剂,如乙酸乙酯、乙酸丁酯及苯类化合物等。如果含有较高残留溶剂的包装材料进入到食品药品中,这将会严重危害人们的身体健康。因此,GB/T 10004-2008《包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合》、YBB00132002-2015《药用复合膜、袋通则》和 YBB00312004-2015《包装材料溶剂残留量测定法》等均对有机溶剂残留量做出了强制性规定:有机溶剂残留量总量 $5.0\text{mg}/\text{m}^2$,其中苯类溶剂不检出(苯类溶剂残留量 $<0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 视为不检出)。

本工作,主要采用静态顶空气相色谱法,基于高灵敏度氢火焰离子化检测器,对包装材料中 12 种常用有机溶剂残留量的测定进行了系统的方法学研究,建立了一种方便,快捷,高效的检测方法。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂

2.1.1 仪器

磐诺 A91 型气相色谱仪(配制 FID 检测器,顶空进样器)

2.1.2 试剂

乙酸乙酯、甲醇、苯、异丙醇、乙醇、甲基异丁基酮、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺均为分析纯。

2.2 实验方法

2.2.1 色谱条件的优化

在考察了弱极性色谱柱、中等极性色谱柱和极性色谱柱后,仅 WAX 强极性色谱柱能够使二甲苯中的对二甲苯和间二甲苯完全分离。但在 WAX 柱上,苯、异丙醇和乙醇的分离仍是一个难点,温度过高或者流速过快,极易造成色谱峰的重叠,通过条件优化,使苯、异丙醇和乙醇能够完全分离,确定色谱分析条件如下:

进样口:230,分流比 10:1

检测器:氢火焰离子化检测器,250;H₂:30ml/min;Air:300ml/min;尾吹(N₂):30ml/min

色谱柱：WAX 30m×0.32μm×0.50mm，恒流模式，流速 1.7ml/min

程序升温：初始 42 ，保持 9min，15 /min 至 230 ，保留 1min

顶空进样器条件：100 ，平衡 45min

完全分离的色谱图为：

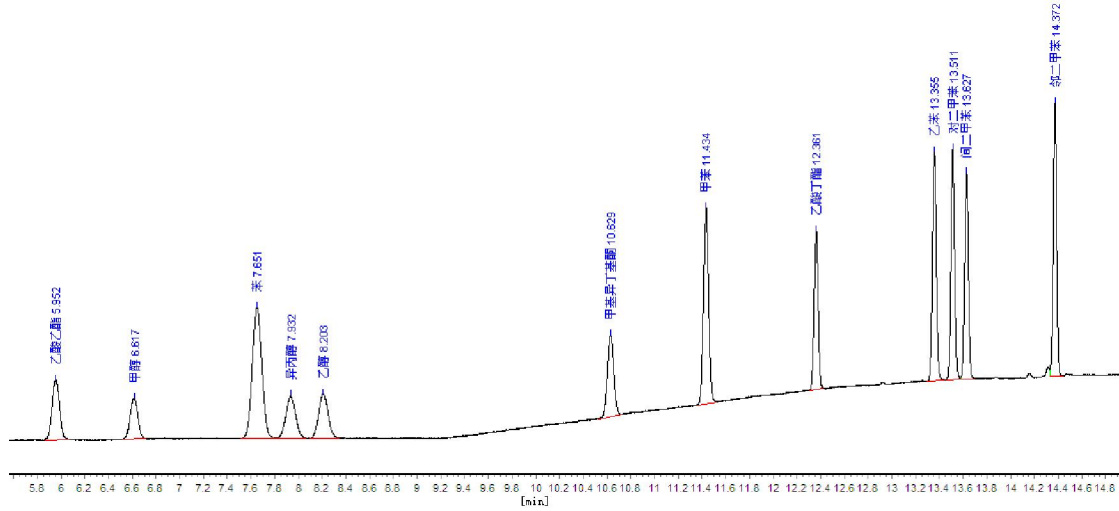


Fig 1 食品药品包装材料中 12 种常用有机溶剂残留量分析-色谱条件的优化

2.2.2 标准溶液储备液的配制

取 25ml 容量瓶，加入少量 N,N,-二甲基甲酰胺后，准确加入乙酸乙酯 4.5mg、甲醇 4.0mg、苯 3.3mg、异丙醇 4.0mg、乙醇 4.0mg、甲基异丁基酮 4.0mg、甲苯 4.4mg、乙酸丁酯 4.4mg、乙苯 4.3mg、对二甲苯 4.3mg、间二甲苯 4.3mg 和邻二甲苯 4.3mg，再加入 N,N-二甲基甲酰胺定容，得到标准溶液储备液。

2.2.3 精密度试验

用 10μl 微量注射器准确吸取 2.2.2 中标准溶液储备液 3μl 至 20ml 顶空瓶中，平行取样 5 份，密封，作为供试品。在 2.2.1 所述色谱条件下，进样分析，结果表明仪器精密度良好。测试结果见表 1 和图 2。

Table 1 食品药品包装材料中 12 种常用有机溶剂残留量分析-精密度试验

编号	化合物	t _R /min	A					RSD%
			1	2	3	4	5	
1	乙酸乙酯	5.952	5.61	5.50	5.62	5.61	5.67	1.110
2	甲醇	6.614	3.90	3.80	4.03	3.98	3.84	2.440
3	苯	7.652	14.63	15.05	15.11	15.10	15.04	1.343

4	异丙醇	7.936	4.88	4.92	5.18	5.09	5.02	2.442
5	乙醇	8.211	4.83	5.39	5.22	5.01	4.94	4.433
6	甲基异丁基酮	10.625	6.12	6.46	6.34	6.36	6.31	1.965
7	甲苯	11.428	11.86	12.32	12.12	12.13	12.25	1.447
8	乙酸丁酯	12.355	7.65	7.92	7.91	7.83	7.98	1.628
9	乙苯	13.347	10.90	11.15	10.98	10.82	11.02	1.137
10	对二甲苯	13.500	10.68	10.97	10.70	10.66	10.71	1.189
11	间二甲苯	13.618	9.40	9.72	9.54	9.47	9.56	1.255
12	邻二甲苯	14.364	11.03	11.20	11.19	11.38	10.99	1.393

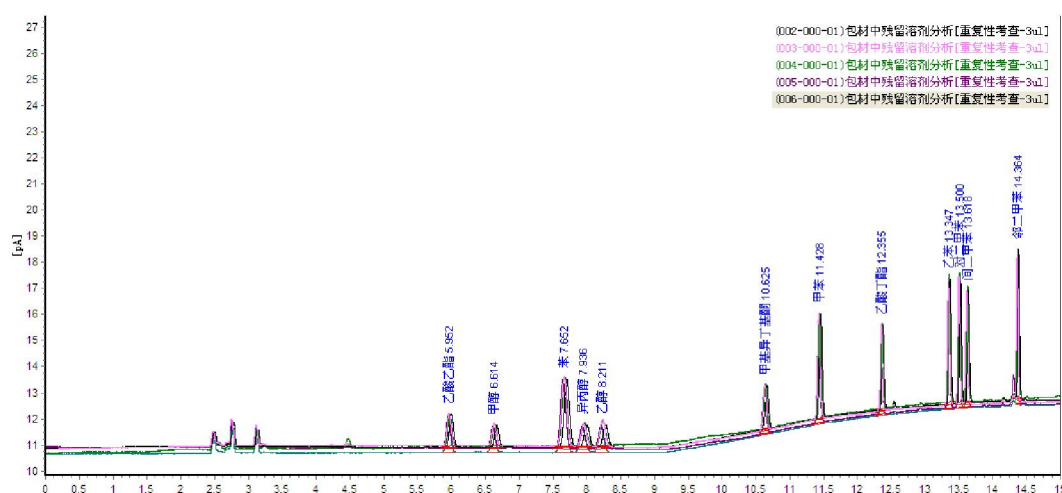


Fig 2 食品药品包装材料中 12 种常用有机溶剂残留量分析-精密度试验

2.2.4 标准曲线的绘制

用 10 μ l 微量注射器准确吸取 2.2.2 中标准溶液储备液 1、2、3、4、5 μ l 至 20ml 顶空瓶中，平行取样 2 份，密封，作为供试品。在 2.2.1 所述色谱条件下，进样分析。测试结果见表 2 和图 3。

Table 2 食品药品包装材料中 12 种常用有机溶剂残留量分析-标准曲线

化合物	t_R /min	A(n=2)					标准曲线	相关系数
		1	2	3	4	5		
乙酸乙酯	5.947	1.94	3.95	5.64	7.26	9.29	$y=10.003x+0.213$	0.9991
甲醇	6.604	1.42	2.67	3.91	5.16	6.19	$y=7.519x+0.261$	0.9994
苯	7.639	5.05	10.40	15.07	20.14	25.11	$y=37.777x+0.192$	0.9998
异丙醇	7.925	1.67	3.58	5.06	6.68	8.19	$y=10.088x+0.189$	0.9990

乙醇	8.198	2.07	3.93	4.98	6.85	8.27	$y=9.581x+0.619$	0.9971
甲基异丁基酮	10.616	2.24	4.41	6.34	8.41	10.25	$y=12.513x+0.321$	0.9996
甲苯	11.421	4.15	8.38	12.19	16.20	19.68	$y=22.085x+0.456$	0.9995
乙酸丁酯	12.347	2.70	5.43	7.91	10.30	12.39	$y=13.773x+0.472$	0.9988
乙苯	13.344	3.64	7.60	10.92	14.49	17.34	$y=19.933x+0.509$	0.9986
对二甲苯	13.500	3.61	7.48	10.69	14.05	16.94	$y=19.311x+0.586$	0.9988
间二甲苯	13.615	3.14	6.64	9.52	12.56	15.05	$y=17.285x+0.459$	0.9984
邻二甲苯	14.359	3.84	7.79	11.19	14.69	17.31	$y=19.677x+0.807$	0.9977

备注: 表 2 标准曲线方程中, x 代表组分含量, μg ; y 代表组分峰面积。

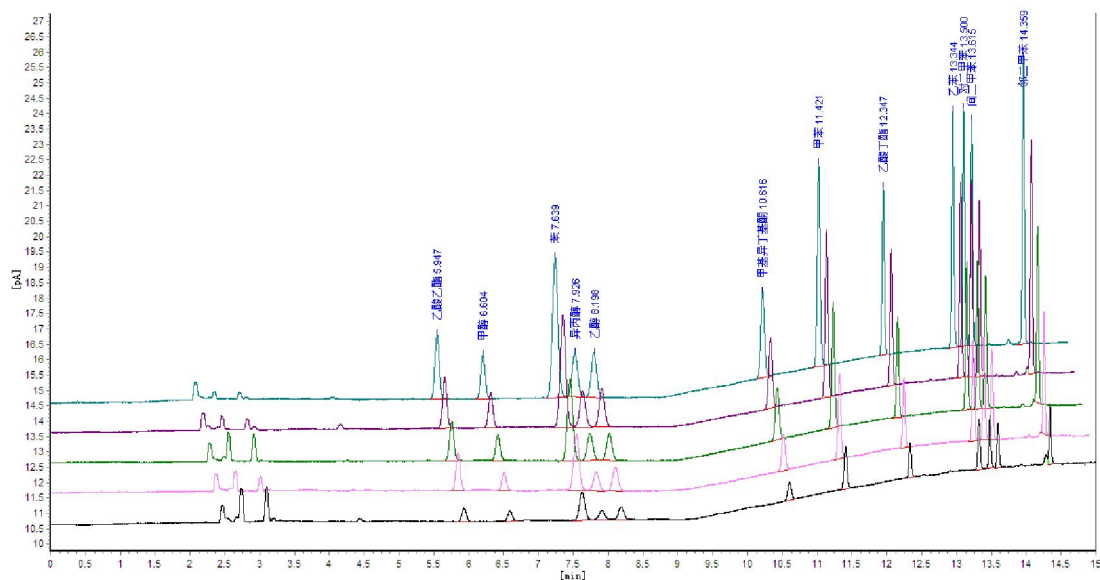


Fig 3 食品药品包装材料中 12 种常用有机溶剂残留量分析-标准曲线

2.2.5 检出限与定量限

依据噪声的十倍 (10N) 作为定量限, 三倍 (3N) 作为检出限的原则, 该分析方法对于 12 种溶剂的检出限和定量限计算值见表 3。

Table 3 食品药品包装材料中 12 种常用有机溶剂残留量分析-检出限与定量限

	DL(3N)/ μg	QL(10N)/ μg		DL(3N)/ μg	QL(10N)/ μg
乙酸乙酯	0.032	0.11	甲苯	0.0099	0.033
甲醇	0.041	0.14	乙酸丁酯	0.012	0.040
苯	0.011	0.037	乙苯	0.0080	0.027
异丙醇	0.041	0.14	对二甲苯	0.0080	0.027
乙醇	0.034	0.11	间二甲苯	0.0090	0.030

甲基异丁基酮	0.021	0.069	邻二甲苯	0.0067	0.022
--------	-------	-------	------	--------	-------

2.2.6 样品测试

参考 GB/T 10004-2008 《包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合》和 YBB00312004-2015 《包装材料溶剂残留量测定法》，裁取 0.02m² 待测样品(某酸奶包装膜)，并将样品迅速裁成 10mm×30mm 的碎片，放入 20ml 顶空瓶中，密封，100℃ 下平衡 45min 后，于 2.2.1 中色谱条件下，进样分析。测试结果见表 4。

Table 4 食品药品包装材料中 12 种常用有机溶剂残留量分析-样品测试

编号	化合物	A			含量 mg/m ²
		1	2	Aver	
1	乙酸乙酯	197.44	184.75	191.10	9.55
2	甲醇	1.14	0.90	1.02	0.05
3	苯	----	----	----	<0.005
4	异丙醇	1.67	1.62	1.65	0.73
5	乙醇	----	----	----	<0.017
6	甲基异丁基酮	----	----	----	<0.012
7	甲苯	----	----	----	<0.005
8	乙酸丁酯	3.74	3.17	3.46	0.11
9	乙苯	----	----	----	<0.004
10	对二甲苯	----	----	----	<0.004
11	间二甲苯	----	----	----	<0.005
12	邻二甲苯	----	----	----	<0.004

备注: ----代表未检出。

3 结果与讨论

采用顶空进样器，结合 GC-FID，在优化的色谱条件下，12 种有机溶剂色谱峰能够完全分离。仪器设备使用维护简单，经济可行，有利于食品药品包装材料中残留有机溶剂量的监控。