

# 顶空 - 气相色谱法测定食品包装材料中挥发性有机物

GC-097

**摘要：**本文利用岛津公司 HS-10 顶空自动进样器和 GC Smart 气相色谱仪，建立了食品包装材料中挥发性有机物的测定方法。在标准曲线浓度范围 1~50 $\mu\text{g}/\text{m}^2$  内，各组分线性关系良好，相关系数 R 大于 0.9998，峰面积重复性良好，RSD% 小于 5.02%，该方法灵敏度高，操作简单，可用于食品包装材料中挥发性有机物的测定。

**关键词：**HS-10 GC Smart 挥发性有机物 食品包装材料

近年来，随着食品科技和包装工业的迅速发展，许多新型的包装材料和包装形式不断出现，这给人们的生活带来很大的便利，同时也对食品带来不安全因素。由于复合、印刷等工艺过程的存在，食品包装材料中可能残留着一些挥发性有机物 (VOCs)，主要包括苯类溶剂 (苯、甲苯、二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯等) 和其他溶剂 (异丙醇、丙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯等)，这些残留的溶剂有害物质在包装材料存放过程中，可以与食品发生接触，最终迁移至食品，影响食品安全，故需对其进行监测。

国家标准 GB/T 10004-2008《包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合》对溶剂残留限量作出了强制性规定：溶剂残留总量  $\leq 5.0\text{mg}/\text{m}^2$ ，其中苯类溶剂不得检出 (小于  $0.01\text{mg}/\text{m}^2$  视为不得检出)。

由于国标中的检测方法步骤较为繁琐，实验结果受环境因素影响较大。本文将自动顶空进样器与气相色谱仪联用，对测定条件进行优化，建立了测定食品包装材料中 VOCs 的测定方法。该方法简便、快速、灵敏、准确，可满足日常食品包装材料中 VOCs 量的测定。

## 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱仪：GC Smart 气相色谱仪

顶空仪：HS-10 顶空进样器

### 1.2 分析条件

HS-10 条件：

顶空瓶平衡温度：80 $^{\circ}\text{C}$

定量环温度：140 $^{\circ}\text{C}$

传输线温度：150 $^{\circ}\text{C}$

恒温时间：20 min

顶空瓶加压用气压：60 kPa

GC Smart 分析条件：

色谱柱：Rtx-624, 60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1.8  $\mu\text{m}$

进样口温度：220 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$  (3 min)\_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_180 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)\_

10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_200 $^{\circ}\text{C}$  (3 min)

进样方式：分流，分流比：10:1

FID：250 $^{\circ}\text{C}$

## 样品制备

取市售食品包材，将其用裁纸刀裁成 10 cm $\times$ 10 cm 正方形，放入顶空瓶中密封，置于 80 $^{\circ}\text{C}$  顶空恒温加热 20 min 待测。

## 结果与讨论

### 3.1 标准色谱图

配制 50  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的标准储备液，准确加入 10  $\mu\text{l}$  (绝对量 0.5  $\mu\text{g}$ ) 至顶空瓶中，立即密封，进行顶空平衡进样，所得各组分的保留时间、CAS 号等见表 1。

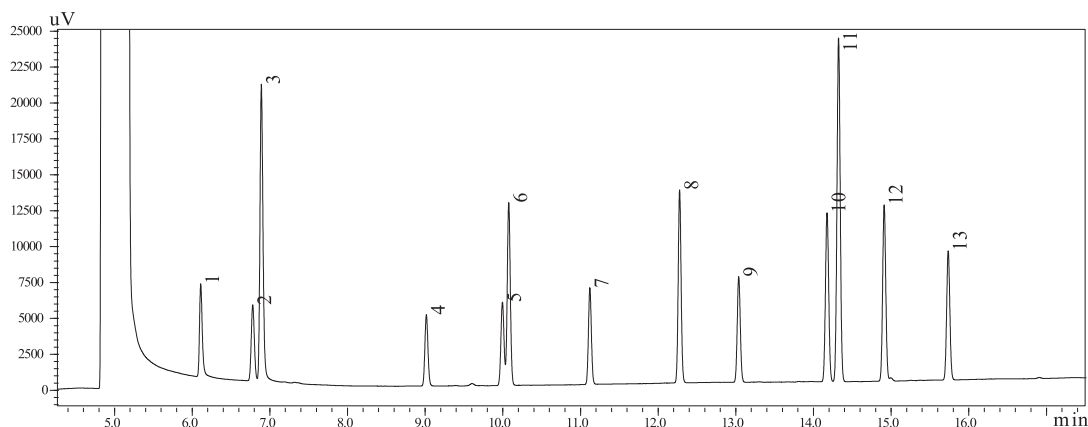


图1 14种挥发性有机物色谱图

表1 组分保留时间、中英文名称和CAS号

No.	保留时间	化合物名称	英文名称	CAS号
1	6.121	乙醇	Ethanol	64-17-5
2	6.791	丙酮	Acetone	67-64-1
3	6.902	异丙醇	Isopropanol	67-63-0
4	9.026	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6
5	10.006	苯	Benzene	71-43-2
6	10.087	乙酸异丙酯	Isopropyl acetate	108-21-4
7	11.132	乙酸正丙酯	Propyl acetate	109-60-4
8	12.287	甲苯	Toluene	108-88-3
9	13.049	乙酸正丁酯	Butyl acetate	123-86-4
10	14.186	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4
11	14.334	对、间二甲苯	p-xylene m-xylene	106-42-3, 108-38-3
12	14.921	邻二甲苯	o-xylene	95-47-6
13	15.746	环己酮	Cyclohexanone	108-91-4

### 3.2 标准曲线

使用甲醇配置溶剂残留混合标准系列溶液，将 50  $\mu\text{g/ml}$  标准储备液稀释至 1、2、5、10、20  $\mu\text{g/ml}$ ，分别准确吸取 10  $\mu\text{l}$  各稀释液和 50  $\mu\text{g/ml}$  标准储备液至顶空瓶中，则对应各溶剂加标绝对量为 10、20、50、100、200、500 ng，所得标准曲线如图 2。由于篇幅有限，仅列出部分组分标准曲线。线性相关系数和线性方程见表 2，根据 10 ng 标样计算所得检出限 (3 倍信噪比计算)。

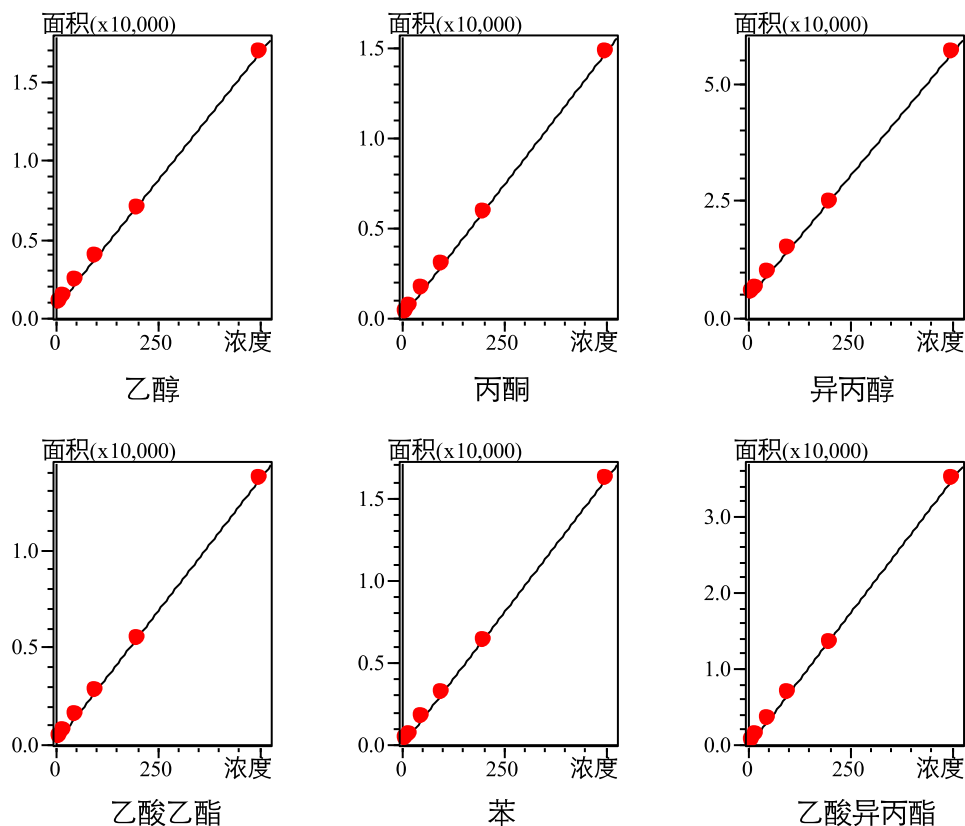


图2 部分组分标准曲线

表2 14种挥发性有机物标准曲线相关系数及检出限

No.	组分	相关系数	检出限( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )
1	乙醇	R=0.9999	0.225
2	丙酮	R=0.9999	0.520
3	异丙醇	R=0.9998	0.044
4	乙酸乙酯	R=0.9999	0.799
5	苯	R=0.9999	0.690
6	乙酸异丙酯	R=0.9998	0.373
7	乙酸正丙酯	R=0.9999	0.577
8	甲苯	R=0.9999	0.311
9	乙酸正丁酯	R=0.9999	0.511
10	乙苯	R=0.9999	0.368
11	对、间二甲苯	R=0.9998	0.190
12	邻二甲苯	R=0.9998	0.369
13	环己酮	R=0.9999	0.426

### 3.3 重复性结果

移取 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$  标液 10  $\mu\text{l}$  于顶空瓶中密封, 每个标液进行 6 次平行测试, 测定峰面积的重复性结果见表 3。

表3 2  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标液10  $\mu\text{l}$ 峰面积重复性结果(n=6)

No.	组分	1	2	3	4	5	6	RSD%
1	乙醇	1296	1224	1187	1282	1141	1179	5.02
2	丙酮	771	668	704	721	699	692	4.94
3	异丙醇	6851	6331	6306	6250	6337	6234	3.63
4	乙酸乙酯	691	610	641	650	662	689	4.69
5	苯	625	594	628	602	627	624	2.39
6	乙酸异丙酯	1319	1240	1259	1305	1305	1250	2.62
7	乙酸正丙酯	719	682	711	730	726	716	2.39
8	甲苯	1528	1387	1378	1435	1428	1425	3.72
9	乙酸正丁酯	857	797	831	802	853	835	3.02
10	乙苯	1462	1320	1335	1428	1358	1354	4.06
11	对、间二甲苯	2786	2640	2702	2777	2742	2714	1.98
12	邻二甲苯	1401	1297	1347	1351	1361	1355	2.46
13	环己酮	1086	1054	1052	1060	1087	1055	1.56

### 3.4 实际样品测定

选取几种市售食品, 将其复合包装材料袋作为实际样品, 每个样品用裁纸刀裁剪成 10 cm $\times$ 10 cm 正方形, 测试所得结果见表 4。

表4 实际样品测试结果

No.	组分	样品1 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )	样品2 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )	样品3 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )	样品4 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )	样品5 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )
1	乙醇	4.19	2.12	2.69	3.74	3.40
2	丙酮	8.08	11.87	9.53	9.66	15.93
3	异丙醇	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
4	乙酸乙酯	6.20	35.61	5.47	4.88	42.11
5	苯	N.D.	1.42	N.D.	N.D.	2.18
6	乙酸异丙酯	5.52	N.D.	4.96	5.48	N.D.
7	乙酸正丙酯	N.D.	12.84	N.D.	N.D.	17.33
8	甲苯	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9	乙酸正丁酯	13.34	9.40	12.97	13.48	18.33
10	乙苯	14.13	3.31	10.90	10.62	5.57
11	对、间二甲	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12	邻二甲苯	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13	环己酮	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

注: N.D.为未检出。

## ■ 结论

本文采用岛津公司 HS-10 顶空进样器结合气相色谱仪 (GC Smart) 分析食品包装材料中挥发性有机物, 该方法操作简单, 灵敏度高, 在标准曲线浓度范围 1~50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  内, 各组分线性关系良好, 相关系数 R 大于 0.9998, 峰面积重复性良好, RSD% 小于 5.02%, 该方法灵敏度高, 操作简单, 可用于食品包装材料中挥发性有机物的测定。