

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.04.008

# 金属三片罐空罐检测的样品前处理方法

柏建国<sup>1</sup>, 赵彦<sup>1</sup>, 刘石刚<sup>1</sup>, 鲍洋<sup>2</sup>, 刘志刚<sup>2</sup>, 姚卫荣<sup>2</sup>

(1. 奥瑞金包装股份有限公司 包装检测分析实验室, 北京 101407;  
2. 江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 包装材料同食品类似, 在样品检测的过程中会受到多种因素的影响, 其中样品前处理条件是整个分析测试环节中的关键因素。通过具体的案例, 以模拟物样品中的双酚 A 类物质为前处理研究目标, 对金属三片罐的有害物迁移检测方法进行了详细阐述, 完成了体积分数为 10% 和 50% 的乙醇及质量分数为 3% 的乙酸模拟物三大类产品的样品前处理方法研究。

**关键词:** 金属三片罐; 样品前处理; 空罐

**中图分类号:** TB487

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2012)04-0038-04

## Detection Method of Three-Piece Can after Sample Pre-Treatment

Bai Jianguo<sup>1</sup>, Zhao Yan<sup>1</sup>, Liu Shigang<sup>1</sup>, Bao Yang<sup>2</sup>, Liu Zhigang<sup>2</sup>, Yao Weirong<sup>2</sup>

(1. Laboratory of Packaging Test and Analysis, O. R. G. Packaging Co., Ltd, Beijing 101407, China;  
2. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122, China)

**Abstract :** Packaging material is similar to food and is affected by a variety of factors in the process of specimen detection. Pre-treatment of samples plays a key role in all these analysis procedures. By taking the bisphenol A substances in the food simulates as the research objectives, the detection method of harmful substance migration in 3-piece can was carefully studied. The sample pre-treatments of all of these three kinds of simulates, including 10% and 50% ethanol in volume fraction, and 3% acetic acid in mass fraction were explored

**Key words:** metal three-piece can; sample pre-treatment; cans

## 1 背景知识

“民以食为天, 食以安为先”, 这句古老的哲语道出了食品安全的重要性。近年来食品安全事件频发, “瘦肉精”“染色馒头”“一滴香”等一系列非法添加剂陆续被曝光<sup>[1-2]</sup>, 引起了社会各界的极大关注和反响。而作为食物“贴身衣物”的包装材料也成了食品行业关注的焦点。奥瑞金包装股份有限公司做为国内金属三片罐行业的领头羊, 对于包装食品

的安全肩负着重要的责任。包装材料同食品类似, 在检测的过程中受到多种因素的影响。为了保证检测数据的可靠性, 奥瑞金包装股份有限公司包装检测分析实验室对样品分析的全过程, 包括样品采集、样品前处理、分析测定、数据处理等都进行了仔细研究。特别是对于样品前处理技术, 由于样品前处理是样品检测分析中的核心问题, 因而进行了大量的实验与外部咨询交流。

收稿日期: 2012-08-30

作者简介: 柏建国 (1982-), 男, 黑龙江大庆人, 奥瑞金包装股份有限公司工程师, 主要研究方向为金属包装有害物迁移规律,

E-mail: bjg@orgpackaging.com

随着现代化学分析技术的飞速发展,样品前处理技术的分析手段向着快速、微量、准确、自动的方向发展。目前,样品的分析时间基本上在20~30 min,检测限可达ppb~ppt级别,但是样品的前处理工作仍是样品检测中的重要问题。部分样品需要数小时,甚至数十小时的处理时间,因而会带来大量的溶剂消耗,同时增大废液处理量。相关文献中的统计数据表明,完成一个实验需要花费70%~80%甚至更多的时间在样品前处理上;而给实验带来的误差,有60%以上出自样品前处理阶段。样品前处理越来越成为现代分析方法发展的制约因素,已引起人们的高度重视<sup>[3-4]</sup>。

固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)技术是首创于1989年的样品前处理方法。SPME技术以熔融石英光导纤维或其它材料为基体支持物,采取“相似相溶”的特点,在其表面涂渍不同性质的高分子固定相薄层,通过直接或顶空方式,对待测物进行提取、富集、进样和解析。SPME作为样品前处理技术,集采样、萃取、浓缩、进样为一体,对样品有很强的富集作用,大大提高了样品分析的灵敏度。SPME技术最突出的特点在于,它是真正的无溶剂、纯“绿色”的样品前处理技术<sup>[5-7]</sup>。

针对样品前处理中显露出来的问题,奥瑞金包装股份有限公司包装检测分析实验室利用已有的SPME技术,联合华南农业大学、江南大学等国内食品学科的一流高校进行相关研究,目前已完成酸性饮料、酸性食品及茶饮料罐的模拟物样品前处理方法研究,所采用的方法简便、快速且重现性良好。为了更好地推广这一技术,本文通过具体实验对这一处理方法进行总结和概括,以便相关企业参考与借鉴。

## 2 实验原料与设备

### 2.1 实验试剂与样品

本研究中选用的实验试剂主要有:

双酚A-二缩水甘油醚(bisphenol A diglycidyl ether, 简称BADGE)、双酚A-二缩水甘油醚双水合物(bisphenol A bis(2,3-dihydroxypropyl) ether, 简称BADGE·2H<sub>2</sub>O)、双酚F-二缩水甘油醚(bisphenol F diglycidyl ether, 简称BFDGE)、双酚F-二缩水甘油醚双水合物(Bisphenol F bis(2,3-dihydroxypropyl) ether, 简称BFDGE·2H<sub>2</sub>O),均为标准品,纯度不小于97%,由Sigma公司生产;

乙腈、乙醇和甲醇,均为质谱纯,由Fisher公司生产;

超纯水,由美国Millipore公司纯水系统制备。

本次试验样品由相关印铁生产厂家提供。

### 2.2 仪器与设备

API4000+液相色谱串联质谱仪,AB(Applied Biosystems)生产;SPE(solid-phase extraction)小柱,Waters生产;氮吹仪,艾德豪克(ADHOC)国际技术服务有限公司生产;旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂生产;冷冻离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司生产。

## 3 实验过程

### 3.1 试样的制备

1)体积分数为10%的乙醇溶液的配制。量取100 mL无水乙醇,并置于1 L容量瓶中,再用超纯水定容至刻度。

2)质量分数为3%的乙酸溶液的配制。准确称取30 g(精确至0.1 g)冰乙酸,并置于1 L容量瓶中,再用超纯水定容。

3)体积分数为20%的乙醇溶液的配制。量取200 mL无水乙醇,置于1 L容量瓶中,并用超纯水定容。

4)体积分数为50%的乙醇溶液的配制。量取500 mL无水乙醇,移入1 L容量瓶中,并用超纯水定容。

### 3.2 样品的灌装及封装

样品的灌装需根据待测三片罐所盛放的食物类型,选择合适的模拟物。并根据罐子的容量,灌装相应量的食品模拟物,且取3个平行样品。

罐子的封装需根据罐型选用相对应的盖子,以对罐子进行密封处理。

对于食品模拟物接触条件的模拟,试验时应根据待测三片罐所盛放的食物类型,参照《(EU)No 10/2011 关于预期与食品接触的塑料材料和制品的委员会法规》选择模拟物的接触条件。

### 3.3 固相微萃取

#### 3.3.1 固相微萃取柱的选择

本研究中,选择2种类型的反相SPE小柱:(I)CNWBOND LC18小柱和(II)CNWBOND PSD小柱,其技术参数见表1。

表1 SPE小柱性能参数

Table 1 The composition parameters of SPE

SPE小柱	填 料	规 格	孔径/Å
I	硅胶基质键合C18	500 mg/3 mL	60
II	聚苯乙烯/二乙烯苯共聚物	250 mg/3 mL	110~175

柱I通过疏水性作用萃取非极性化合物,适用范围较广;柱II含有高交联度、中性的填料,可在反相条件下保留含有亲水基团的疏水性化合物。所选

用的2种SPE小柱都可耐受极端pH环境,且实验前应对柱子进行活化,以使填充物的各个作用基团活化并打开。

在实际测试中,所有的含双酚A(bisphenol A, BPA)类样品的检测结果,均是CNWBOND LC18小柱优于CNWBOND PSD小柱。这一结果说明,在测试过程中,CNWBOND PSD小柱对于BPA类物质的吸附作用较强,因此,在后期的样品处理过程中,均使用CNWBOND LC18小柱为萃取柱。

### 3.3.2 淋洗条件的选择

淋洗液的选择是固相微萃取过程中最重要的一步。选取的淋洗液要比基质更强,但是又不能将样品洗脱下去,否则会造成样品损失。在本次试验中,选择3 mL和6 mL的10%和20%的甲醇溶液为淋洗液,对双酚F(bisphenol F, BPF)、双酚E(bisphenol E, BPE)、BPA、双酚B(bisphenol B, BPB)、BFDGE、BADGE 6种BPA类物质进行淋洗液的回收率比较,所得回收率实验结果如图1所示。

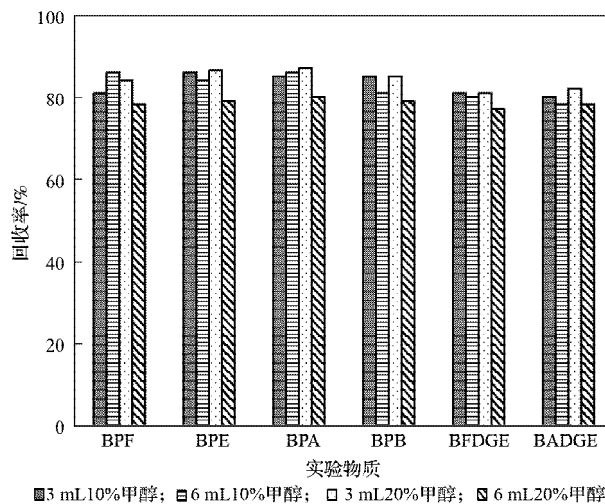


图1 淋洗液回收率试验

Fig. 1 The test measuring leaching liquid recycle rate

如图1所示,在以上条件下,4种淋洗液的回收率均在80%左右,差距较小,但相对来说,6 mL 20%甲醇的洗脱能力较强,因此会在洗脱的时候造成一定量的样品损失。考虑到高浓度甲醇洗脱能力强,更适合进行空罐样品的处理,因此最终选择3 mL 20%甲醇作为最优淋洗条件。

### 3.3.3 洗脱条件的优化

对SPE柱进行洗脱操作,主要是使用甲醇从C18 SPE小柱上洗脱双酚类物质,根据所选用柱子的体积,选择甲醇5~10 mL较为适宜,本试验共考察了3个容量水平,包括3, 6, 9 mL的100%甲醇溶液对所选用的6种BPA类物质进行回收率的比较,所得结果

如图2所示。且试验过程中,为了保证样品溶液不被污染,洗脱之后应在装样品溶液的试管口处堵上包有铝箔的试管塞,对试管进行封口处理。

由图2可知,3 mL 100%甲醇洗脱液的洗脱效果较差,部分BPA类物质未能洗脱下来。洗脱液为6 mL及9 mL 100%甲醇洗脱液时,两者差距较小,均能完成对BPA类物质的洗脱,但是考虑到溶液的使用量及过量洗脱会造成较大基质干扰的问题,最终选择取6 mL甲醇作为洗脱液。

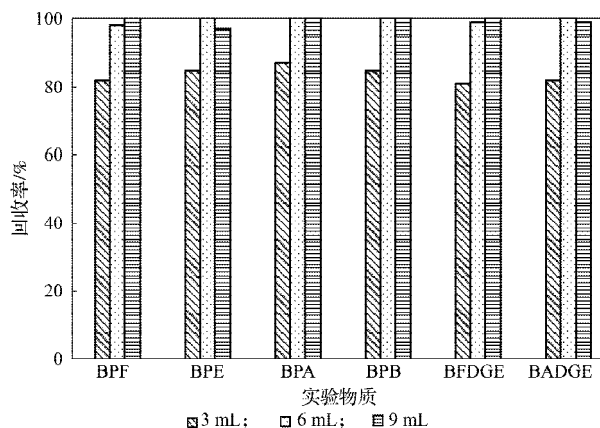


图2 洗脱液回收率试验

Fig. 2 The test measuring elute recycle rate

### 3.3.4 方法准确性及精密度考察

为了验证本试验采用的固相微萃取方法的准确性及使用可行性,本科研小组进行了实际样品多组平行样的测定。测定时,取质量浓度均为100  $\mu\text{g/L}$ 的6种BPA类物质水溶液各100 mL,每个样品做5组平行试验。样品经所选条件进行预处理后,采用高效液相色谱-荧光(high performance liquid chromatography- fluorescence detection, HPLC-FD)<sup>[8]</sup>方法对其处理结果进行检测,计算BPA类物质的回收率及标准偏差,所得结果如表2所示。

表2 5次测量回收率试验结果

目标物	BPF	BPE	BPA	BPB	BFDGE	BADGE
平均回收率	97.59	100.02	102.10	99.35	95.43	96.27
RSD( $n=5$ )	2.66	2.03	3.05	2.41	4.99	2.51

由表2可看出,6种BPA类物质的回收率均在95.43%~102.10%之间,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在2.03%~4.99%之间,均小于5%。

## 4 结果分析

本研究通过以马口铁三片罐的4种模拟物样品

中的双酚 A 类物质为前处理的研究目标,完成了 10%, 20%, 50% 乙醇及 3% 乙酸模拟物的前处理方法。研究表明,此处理方法可有效降低仪器噪音,通过使用多通道机械泵的固相微萃取仪<sup>[6-7]</sup>,大大提高了仪器的工作效率,并能较好地保持样品处理的平行性,且操作方法较简单,稳定性较好,可重复性较高。最终进行的 6 种 BPA 类物质的加标回收率试验结果表明,该方法十分可靠,6 种物质的回收率均大于 95%, 5 次重复性试验的标准偏差值均小于 5%。

通过对样品性状进行分析,可发现本文研究的样品前处理方法可用于酸性饮料罐、茶饮料罐、酸性食品罐等多种三片金属罐有害物迁移的样品前处理工作中,并可根据双酚 A 类物质的前处理方法的不同进行优化工作,也可将固相微萃取技术应用于对食品中有害物的检测。

## 5 结语

本文对金属三片罐中有害物迁移检测的模拟物样品前处理工作进行了详细的介绍。该前处理方法不仅可针对 BPA 类物质进行特异性的富集工作,还能有效地降低检测基线噪音,减少杂质对于检测结果的影响。本研究首次将固相微萃取技术用于三片饮料罐中有害物迁移的检测工作,固相微萃取的效果良好,且稳定性较高。在以后的工作中,可借鉴本文的工作,进一步研究,将固相微萃取技术应用于食物的样品前处理检测工作中。

### 参考文献:

- [1] [佚名]. 瑞典检测出欧洲雀巢婴幼儿食品含大量有毒元素[EB/OL]. [2011-04-20]. <http://news.sohu.com/20110415/n305874278.shtml>.  
[Anon]. Large Amounts of Toxic Elements Were Found in European Nescafe Infant Food in Sweden[EB/OL]. [2011-04-20]. <http://news.sohu.com/20110415/n305874278.shtml>.
- [2] 柏建国, 辛文青, 赵宇晖. 环氧酚醛衍生物的检测方法与应用[J]. 包装学报, 2011, 3(4): 45-48.  
Bai Jianguo, Xin Wenqing, Zhao Yuhui. Detection Method of Epoxy Derivatives and Its Application[J]. Packaging Journal, 2011, 3(4): 45-48.
- [3] Eisert R, Levsen K. Solid-Phase Microextraction Coupled to Gas Chromatography: A New Method for the Analysis of Organics in Water[J]. J. Chromatogr, 1996(1/2): 143-157.
- [4] 陆峰, 刘荔荔. 固相微萃取技术的原理应用及发展[J]. 国外医学药学分册, 1998(3): 173-177.  
Lu Feng, Liu Lili. Principle, Application and Development of the Solid-Phase Micro-Extraction Technology[J]. International Journal of Pharmacy, 1998(3): 173-177.
- [5] 周珊, 赵立文, 马腾蛟, 等. 固相微萃取 (SPME) 技术基本理论及应用进展[J]. 现代科学仪器, 2006(2): 86-90, 13.  
Zhou Shan, Zhao Liwen, Ma Tengjiao, et al. Fundamental Theory of SPME Technology and Its Application Progress[J]. Modern Scientific Instruments, 2006(2): 86-90, 13.
- [6] Xiong G, Koziel J A, Pawliszyn J. Air Sampling of Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Ozone by Solid-Phase Microextraction[J]. J. Chromatogr A, 2004 (1): 57-62.
- [7] Zini C A, De Assis T F, Ledford E B, et al. Correlations between Pulp Properties of Eucalyptus Clones and Leaf Volatiles Using Automated Solidphase Microextraction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003(27): 7848-7853.
- [8] 胡向蔚, 张文德, 刘炎桥. 食品罐内涂料中双酚 A 环氧衍生物的迁移及其检测[J]. 食品科学, 2006, 27(4): 264-266.  
Hu Xiangwei, Zhang Wende, Liu Yanqiao. Migration and Detection of Bisphenol A Epoxy Derivatives in Food Container Coatings[J]. Food Science, 2006, 27(4): 264-266.

(责任编辑: 廖友媛)

