

纸质包装材料中 18 种光敏引发剂含量的气相色谱 - 质谱检测法

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.04.001

王方聪 邱友华

岳明

陆良福牌彩印有限公司

检测中心

云南 陆良 655600

摘要: 使用中等极性 DB-624 色谱柱, 建立一种气相色谱 - 质谱法检测纸质包装材料中 18 种光敏引发剂含量的方法; 探讨载气流量、色谱柱温度对 18 种光敏引发剂分离性能的影响。研究表明: 该气相色谱 - 质谱检测方法的校正曲线呈现出良好的线性关系, $R^2 > 0.99$; 检出限为 0.09~0.32 mg/m², 定量限为 0.32~1.06 mg/m², 回收率为 82.78%~114.03%。因此该检测方法切实可行, 检测结果准确可靠。

关键词: 纸质包装材料; 光敏引发剂; 气相色谱 - 质谱法; 中等极性柱

中图分类号: O657.7; TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)04-0001-10

引文格式: 王方聪, 邱友华, 岳明. 纸质包装材料中 18 种光敏引发剂含量的气相色谱 - 质谱检测法 [J]. 包装学报, 2022, 14(4): 1-10.

0 引言

产品包装可以保护商品、传达商品信息、利于运输、提高商品附加值、促进销售等, 为人们提供便利的同时也带来了一些问题^[1]。包装材料中残留的化学物质, 会对消费者的健康造成一定程度的危害。为了控制包装材料中各类化学物质的残留量, 从 20 世纪 50 年代末开始, 各国陆续颁布了与食品接触用材料安全性相关的法令^[2], 对纸质包装材料中挥发性与半挥发性物质^[3]、光敏引发剂 (photoinitiator, PI)^[4-5]、金属^[6]、增塑剂^[7]、多氯联苯^[8-9]、光学增白剂^[10-11]等物质的残留 / 含量有严格的要求。

对纸质包装材料中化学物的检测与分析, 常采用高效液相色谱、气相色谱、原子吸收光谱、氢化

物原子荧光光谱、电感耦合等离子体原子发射光谱、电感耦合等离子体质谱、放射化学等方法和技术^[12]。其中气相色谱 - 质谱联用法, 广泛用于纸质包装材料的挥发性有机化合物 (volatile organic compound, VOC)^[13-14]、光敏引发剂^[15-16]、氯酚^[17]、增塑剂^[18-19]、抗菌剂^[20]等的检测。中等极性的 VOC 专用毛细管柱或 DB-17MS 色谱柱主要用于检测 VOC 和氯酚, 非极性的 HP-5 或 DB5-MS 色谱柱主要用于检测光敏引发剂、增塑剂和抗菌剂。

如果能够采用中等极性色谱柱实现对光敏引发剂的检测, 将进一步增强气相色谱 - 质谱法在纸质包装材料检测中的应用。DB-624 色谱柱目前已广泛用于溶剂残留^[21-23]、挥发性组分^[24-26]、低沸点组分^[27]、毒性杂质^[28]、致癌性物质^[29-30]等的检测, 这与中等

收稿日期: 2022-02-11

作者简介: 王方聪 (1993-), 男, 云南广南人, 陆良福牌彩印有限公司助理工程师, 主研究方向为应用化学,

E-mail: 814027509@qq.com

极性柱在检测 VOC 和氯酚的应用范围相一致, 但 DB-624 色谱柱在光敏引发剂方面的检测尚未见报道。本文利用气相色谱-质谱检测方法研究中等极性的 DB-624 色谱柱对纸质包装材料中 18 种光敏引发剂含量检测的可行性、准确性和重现性。

1 实验

1.1 主要材料与仪器

1) 材料

氘代萘, 纯度大于 98%, Sigma-Adrich 试剂公司。乙酸乙酯, 纯度 99.9%, 天津市科密欧化学试剂有限公司。乙腈, 纯度 99.9%; 正己烷, 纯度 99.9%; 均为赛默飞世尔科技(中国)有限公司生产。光敏引发剂标准品(共 18 种, 见表 1), 梯希爱化成工业发展有限公司。固相分散萃取柱, Dispersive SPE 2ml, Fatty Samples, AOAC, 安捷伦科技有限公司。

2) 仪器

气相色谱质谱联用仪, 7890A-5977A, 安捷伦科技有限公司。电子天平, T-214, 北京赛多利斯仪器系统有限公司。超声波清洗器, KQ-500E, 昆山市超声仪器有限公司。涡旋振荡器, VS-10M, 惟沃技术(中国)有限公司。离心机, 22331, 德国艾本德股份公司。毛细管色谱柱(60 m × 0.32 mm × 1.8 μm), DB-624, 安捷伦科技有限公司。移液器, 100~1000 μL, 德国普兰德公司。

1.2 光敏引发剂的选取

针对光敏引发剂的检测, 我国已颁布了一系列检测标准, 其中包括: 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准 SN/T 3550—2013《食品接触材料 纸、再生纤维材料 4, 4'-双(二甲氨基)二苯酮和 4, 4'-双(二乙基氨基)二苯酮的测定 气相色谱-质谱法》^[31], SN/T 4317—2015《出口食品中 7 种光引发剂迁移量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法》^[32]; 安徽省地方标准 DB34/T 2432—2015《高分子基膜、袋中光引发剂迁移量的测定 液相色谱-串联质谱法》^[33], DB34/T 2433—2015《塑料包装材料中光引发剂的测定 气相色谱-串联质谱法》^[34]; 云南中烟工业有限责任公司企业标准 Q/YNZY. J07. 012—2015《卷烟条与盒包装纸中光引发剂的测定 气相色谱-质谱联用法》^[35]。本研究选择以上标准中涵盖的 18 种光敏引发剂作为测定目标, 具体信息如表 1 所示。

表 1 中 18 种光敏引发剂按照结构^[36]可分为: 苯偶姻及其衍生物(如 2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮), 二苯甲酮类(如二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4, 4'-双(二甲氨基)二苯酮、4, 4'-双(二乙基氨基)二苯酮), 硫杂蒽酮类(4-异丙基硫杂蒽酮、2-异丙基硫杂蒽酮、2, 4-二乙基硫杂蒽酮), 酯类(苯甲酰甲酸甲酯、对-N, N-二甲氨基苯甲酸乙酯、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、对二甲氨基苯甲酸异辛酯)等。

表 1 18 种光敏引发剂的相关信息
Table 1 Properties of 18 photoinitiators

光敏引发剂序号	光敏引发剂(化合物)名称	纯度	化学文摘号	定量离子
P1	2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮	>96%	7473-98-5	59
P2	苯甲酰甲酸甲酯	>97%	15206-55-0	105
P3	二苯甲酮	>99%	119-61-9	105
P4	2-甲基二苯甲酮	>98%	131-58-8	195
P5	对-N, N-二甲氨基苯甲酸乙酯	>98%	10287-53-3	81
P6	1-羟基环己基苯基甲酮	>98%	947-19-3	148
P7	3-甲基二苯甲酮	>95%	643-65-2	119
P8	4-甲基二苯甲酮	>95%	134-84-9	119
P9	2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮	>98%	24650-42-8	151
P10	邻苯甲酰苯甲酸甲酯	>98%	606-28-0	163
P11	对二甲氨基苯甲酸异辛酯	>98%	21245-02-3	165
P12	2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-吗啉基-1-丙酮	>98%	71868-10-5	128
P13	4-异丙基硫杂蒽酮	>98%	83846-86-0	239
P14	2-异丙基硫杂蒽酮	>98%	5495-84-1	239
P15	联苯基苯甲酮	>98%	2128-93-0	181
P16	2, 4-二乙基硫杂蒽酮	>98%	82799-44-8	268
P17	4, 4'-双(二甲氨基)二苯酮	>98%	90-94-8	148
P18	4, 4'-双(二乙基氨基)二苯酮	>98%	90-93-7	309

1.3 溶液的配制

1) 内标溶液配制^[15]。准确称取 25 mg 氘代蒽, 精确至 0.1 mg, 用乙腈溶解并定容至 25 mL 棕色容量瓶中, 配制成质量浓度为 1 g/L 的内标溶液。

2) 标准溶液配制^[15]。分别准确称取 18 种光敏引发剂各 50 mg, 精确至 0.1 mg, 用乙腈溶解并定容至不同的 10 mL 棕色容量瓶中, 配制成 18 种光敏引发剂质量浓度为 5 g/L 的单标溶液; 再分别移取 1 mL 各单标溶液于 50 mL 棕色容量瓶中用乙腈定容, 配制成质量浓度为 0.1 g/L 的混合标准工作溶液。分别移取 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 mL 的混合标准工作溶液于不同的 50 mL 棕色容量瓶中, 各加入 200 μ L 氘代蒽质量浓度为 1 g/L 的内标溶液作为内标, 用正己烷-乙酸乙酯(体积比为 30:70)溶液定容。配制出的 1~5 级标准工作溶液中, 18 种光敏引发剂含量分别为 20, 50, 100, 200, 500 μ g。

1.4 仪器检测条件

1) 气相色谱条件。以氦气为载气, 流速为 4 mL/min 时保持 20 min, 再以 1 mL/min² 的速度升至 6 mL/min 并保持 180 min; 进样口温度为 260 $^{\circ}$ C; 进样量为 1 μ L, 不分流进样; 升温程序为 120 $^{\circ}$ C 时保持 2 min, 再以 100 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 255 $^{\circ}$ C 并保持 180 min。

2) 质谱条件。传输线温度为 300 $^{\circ}$ C; 电离方式为电子轰击源; 电离能量为 70 eV; 离子源温度为 280 $^{\circ}$ C; 四极杆温度为 150 $^{\circ}$ C; 溶剂延迟 6 min。

1.5 样品制作

采用分散固相萃取法净化纸质包装材料中的光敏引发剂^[15]。在纸质印刷包装面上裁取 5.0 cm \times 10.0 cm 样品, 将样品剪碎成约 0.5 cm \times 0.5 cm 碎片; 将试样碎片浸于装有 20 mL 水的锥形瓶中, 静置 30 min 后加入 20 mL 乙腈和 200 μ L 氘代蒽质量浓度为 1 g/L 乙腈内标溶液, 超声萃取 40 min, 静置 5 min; 取 4 mL 上层清液于试管中并加入 3 mL 正己烷-乙酸乙酯溶液(体积比为 30:70), 以 500 r/min 转速在涡旋振荡器上振荡 5 min, 静置后取上层清液约 1.5 mL 放入固相分散萃取柱中; 以 500 r/min 转速在涡旋振荡器上振荡 5 min, 以 5000 r/min 的转速在离心机上离心 10 min, 取上层清液按照设定好的仪器检测条件进行 GC-MS 分析。

1.6 光敏引发剂标准工作曲线绘制及计算

1) 标准工作曲线绘制。分别取配制好的 1~5 级

18 种光敏引发剂标准工作溶液进行 GC-MS 分析, 平行测定 3 次。以各级标准工作溶液中光敏引发剂含量为纵坐标, 以各级标准工作溶液中 18 种光敏引发剂的定量离子峰面积与内标物氘代蒽的定量离子峰面积的比值作为横坐标, 绘制 18 种光敏引发剂的标准工作曲线。

2) 光敏引发剂含量的计算公式为

$$C_i = \frac{A_i - A_{i,0}}{A_{PI} k_i S},$$

式中: C_i 为试样中光敏引发剂 i 的含量, mg/m²;

A_i 为试样中光敏引发剂 i 的定量离子峰面积, mV \cdot min;

$A_{i,0}$ 为空白试样中光敏引发剂 i 的定量离子峰面积, mV \cdot min;

A_{PI} 为试样中内标(氘代蒽)的定量离子峰面积, mV \cdot min;

k_i 为试样中光敏引发剂 i 的标准工作曲线拟合系数, mg⁻¹;

S 为试样面积, m²。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱-质谱条件的选择

2.1.1 进样口温度

毛细管色谱柱(60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μ m) 的最高使用温度为 260 $^{\circ}$ C, 为了确保所有组分都能够充分气化, 选取进样口温度为 260 $^{\circ}$ C。

2.1.2 色谱柱温度

设定进样口温度为 260 $^{\circ}$ C; 以氦气为载气, 流速为 4 mL/min 时保持 20 min, 再以 1 mL/min² 的速度升至 6 mL/min 并保持 180 min。柱温 120 $^{\circ}$ C 时保持 2 min, 再以 100 $^{\circ}$ C/min 速度升至 245, 250, 255 $^{\circ}$ C, 考察不同柱温下 18 种光敏引发剂的保留时间, 结果如表 2 所示。

从表 2 可知, 柱温从 245 $^{\circ}$ C 升高到 255 $^{\circ}$ C, 对 P1~P8 号光敏引发剂组分的保留时间影响不大, 保留时间提前最多约 2 min, 这是因为前 8 种组分的沸点低, 气化完全, 柱温提高影响不大。但柱温从 245 $^{\circ}$ C 升高到 255 $^{\circ}$ C 对 P9~P16 号光敏引发剂组分保留时间的影响较大, 保留时间可以提前约 5~8 min。光引发剂 MK 和 DEAB 组分保留时间受柱温的影响较大, 柱温从 245 $^{\circ}$ C 升高到 255 $^{\circ}$ C, 可以使 P17 保留时间

缩短约 40 min; 柱温设置为 245, 250 °C 时, 高沸点组分 P18 不出峰, 推测是因为柱温低, 组分难以通过色谱柱。因此将色谱柱升温程序选定为 120 °C 时保持 2 min, 再以 100 °C /min 速度升至 255 °C。

表 2 不同柱温下 18 种光敏引发剂的保留时间

Table 2 Effects of column temperature on the retention times of 18 PIs min

光敏引发剂序号	保留时间		
	245 °C	250 °C	255 °C
P1	6.673	6.585	6.497
P2	6.717	6.673	6.585
P3	10.286	9.889	9.493
P4	10.726	10.241	9.845
P5	11.431	10.902	10.506
P6	11.563	10.990	10.770
P7	11.916	11.299	11.211
P8	12.488	11.827	10.462
P9	14.955	13.942	10.727
P10	17.598	16.233	11.211
P11	30.594	27.510	24.955
P12	33.061	29.713	26.982
P13	40.198	35.880	32.268
P14	40.858	36.453	32.753
P15	47.422	41.827	37.114
P16	54.735	47.995	42.400
P17	136.013	114.382	96.850
P18	未出峰	未出峰	168.788

2.1.3 载气流速

设定进样口温度为 260 °C; 柱温 120 °C 保持 2 min, 再以 100 °C /min 速度升至 255 °C; 以氦气为载气, 流速为 4 mL/min 时保持 20 min, 再以 1 mL/min² 的速度分别升至 5, 6, 7 mL/min, 考察了不同载气流速下光敏引发剂的保留时间, 结果如表 3 所示。

从表 3 可知, 载气流速不同对 P1~P10 号光敏引发剂组分的保留时间几乎无影响, 且均少于 20 min; 载气流速增大对 P11~P16 号光敏引发剂组分的保留时间略有缩短; 载气流速的增大可以显著缩短 P17 和 P18 两个组分的保留时间。综合考虑检测需求和载气流速对仪器、色谱柱的影响, 选取载气流速为 4 mL/min 时保持 20 min, 再以 1 mL/min² 的速度升至 6 mL/min。

2.2 检测方法的评价

2.2.1 定性评价

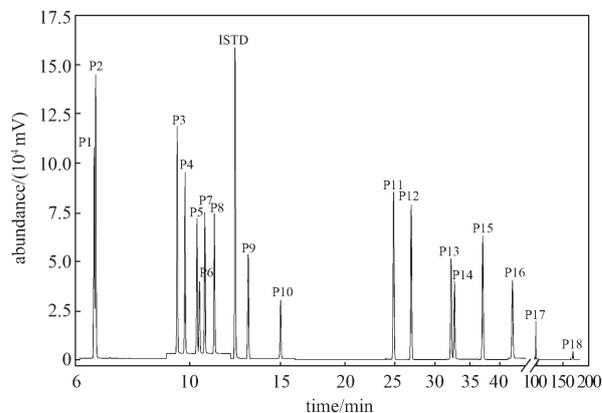
在设定的气相色谱-质谱条件下, 选择离子检

表 3 不同载气流速下 18 种光敏引发剂的保留时间

Table 3 Effects of carrier gas flow rate on the retention times of 18 PIs min

光敏引发剂序号	保留时间		
	5 mL/min	6 mL/min	7 mL/min
P1	6.497	6.498	6.541
P2	6.541	6.542	6.585
P3	9.493	9.493	9.493
P4	9.801	9.802	9.845
P5	10.374	10.374	10.374
P6	10.462	10.462	10.462
P7	10.726	10.727	10.726
P8	11.211	11.211	11.211
P9	13.017	13.017	13.017
P10	14.999	15.000	15.043
P11	25.220	24.912	24.779
P12	27.422	26.894	26.585
P13	33.237	32.180	31.475
P14	33.766	32.665	31.916
P15	38.568	37.070	35.968
P16	44.339	42.357	40.902
P17	103.854	96.806	91.387
P18	182.312	168.788	158.215

测模式获得 GC-MS 谱图, 18 种光敏引发剂标准工作溶液的色谱如图 1 所示。



注: ISTD 代表氦代苎。

图 1 18 种光敏引发剂标准工作溶液色谱图
Fig. 1 Chromatogram of standard working solution of 18 PIs

由图 1 可知, 光敏引发剂的各组分分离效果良好, 出峰没有重叠、峰形对称、出峰不拖尾。这表明, 按照仪器设定的条件, 可以实现用中等极性柱对纸质印刷品中 18 种光敏引发剂的气相色谱-质谱检测。

2.2.2 定量评价

按照 1.6 节方法绘制出 18 种光敏引发剂标准工作曲线, 并进行线性拟合。取最低浓度的 18 种光敏引发剂标准工作溶液, 平行测定 6 次, 计算各组分的标准偏差, 以 3 倍标准偏差为检出限, 以 10 倍标准

偏差为定量限。在 5 份平行空白样品上滴加相同定量的 18 种光敏引发剂混合溶液, 经过预处理提取后测定 18 种光敏引发剂含量。计算 18 种光敏引发剂最低加标回收率、最高加标回收率。18 种光敏引发剂的相关实验结果如表 4 所示。

表 4 18 种光敏引发剂的相关实验结果
Table 4 Relevant experimental results of 18 PIs

光敏引发剂序号	保留时间 /min	回归方程	线性相关系数 R^2	检出限 / ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	定量限 / ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	加标回收率 /%
P1	6.522	$y = 2.1260x$	0.9993	0.18	0.60	108.13 ~ 113.60
P2	6.570	$y = 3.0460x$	0.9998	0.23	0.77	104.17 ~ 114.03
P3	9.471	$y = 3.1620x$	0.9984	0.30	1.00	88.55 ~ 106.11
P4	9.812	$y = 2.5896x$	0.9952	0.22	0.75	90.34 ~ 96.95
P5	10.353	$y = 2.2791x$	0.9958	0.23	0.76	89.99 ~ 93.65
P6	10.461	$y = 1.4906x$	0.9947	0.20	0.68	93.08 ~ 96.03
P7	10.724	$y = 1.9193x$	0.9942	0.17	0.57	89.85 ~ 107.30
P8	11.188	$y = 2.5062x$	0.9971	0.22	0.75	93.04 ~ 105.00
P9	13.009	$y = 3.6984x$	0.9984	0.16	0.53	92.52 ~ 103.37
P10	15.040	$y = 2.2194x$	0.9963	0.23	0.77	87.33 ~ 112.66
P11	24.917	$y = 2.0029x$	0.9950	0.13	0.43	88.59 ~ 90.98
P12	26.968	$y = 1.9812x$	0.9946	0.09	0.32	101.65 ~ 108.12
P13	32.237	$y = 0.9298x$	0.9912	0.18	0.60	83.91 ~ 92.21
P14	32.716	$y = 0.9745x$	0.9953	0.13	0.42	85.81 ~ 99.51
P15	37.138	$y = 0.8117x$	0.9977	0.19	0.65	91.73 ~ 105.94
P16	42.417	$y = 0.4964x$	0.9952	0.32	1.06	82.78 ~ 90.65
P17	96.864	$y = 0.3452x$	0.9954	0.21	0.71	90.31 ~ 105.12
P18	168.753	$y = 0.2915x$	0.9956	0.28	0.94	90.19 ~ 93.75

由表 4 可知, 18 种光敏引发剂回归方程的线性相关系数均大于 0.99, 检出限在 0.09~0.32 mg/m^2 之间, 定量限在 0.32~1.06 mg/m^2 之间, 回收率在 82.78%~114.03% 之间。结果表明, 18 种光敏引发剂组分在标准工作液浓度范围内符合线性规律, 工作曲线和检测结果准确可信。因此, 采用中等极性柱的气相色谱-质谱检测法, 可实现对纸质印包装材料中 18 种光敏引发剂的检测。

2.2.3 重现性评价

取同批次同种 6 个平行样本, 在样本上定量滴加不含内标的 18 种光敏引发剂混合溶液, 经样品预处理后, 进行 GC-MS 分析; 然后将 18 种光敏引发剂的定量离子峰面积与内标物氘代葱的定量离子峰面积的比值代入线性回归方程后, 得到平行试验结果; 再根据试验结果计算 18 种光敏引发剂的平均值和相对标准偏差。18 种光敏引发剂重现性结果见表 5。

由表 5 可知, 各组分平行测定的相对标准偏差均在 5% 以内, 表明该方法的重现性良好。

表 5 18 种光敏引发剂的重现性结果
Table 5 Reproducibility of 18 PIs

光敏引发剂序号	含量均值 / ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	相对标准偏差 /%
P1	3.80	2.20
P2	2.82	4.21
P3	3.57	3.29
P4	3.37	2.82
P5	3.51	2.47
P6	2.99	2.88
P7	2.73	2.56
P8	2.80	2.60
P9	3.27	2.84
P10	2.70	2.57
P11	2.80	2.82
P12	4.08	2.74
P13	2.26	2.10
P14	2.37	2.85
P15	2.70	2.74
P16	2.64	0.51
P17	3.47	2.14
P18	3.04	1.28

2.2.4 模拟样品测定的评价

为了考察 18 种光敏引发剂的实际检测情况, 模拟了一个包含 18 种光敏引发剂全部组分的样品 S1。模拟样品 S1 的气相色谱-质谱图如图 2 所示。

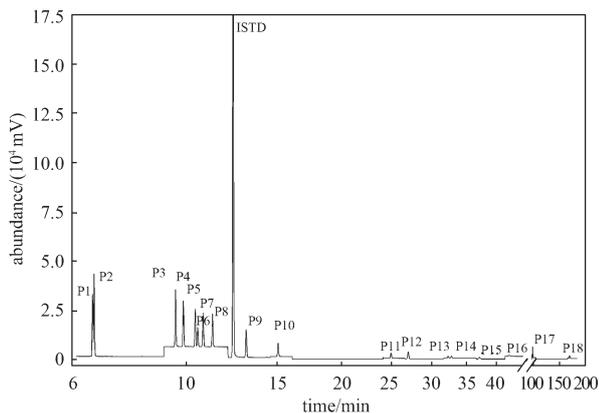


图 2 模拟样品 S1 的气相色谱-质谱图

Fig. 2 Gas chromatography-mass spectrometry of a simulation sample S1

图 2 的结果表明, 模拟样品 S1 中的 18 种光敏引发剂均检出, 各组分出峰不重叠, 且各组分保留时间和 18 种光敏引发剂标准工作溶液色谱图 (图 1) 一致, 说明检测方法准确、有效。

2.2.5 实际样品测定的评价

为了进一步考察本检测方法的实用性, 对两个纸质印刷包装样品 (某品牌烟包样品 S2, 某品牌药品包装样品 S3), 按照本检测方法进行 18 种光敏引发剂检测, 结果如图 3 和图 4 所示。

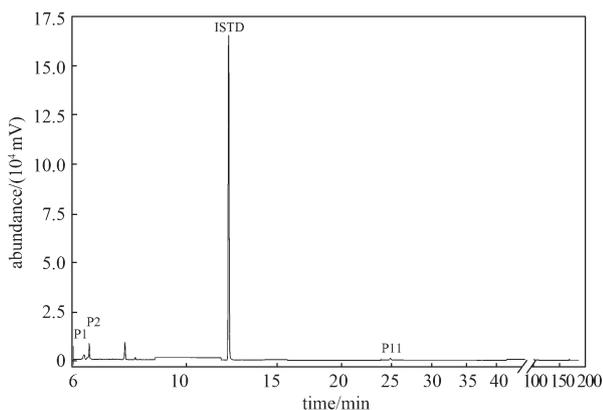


图 3 某品牌烟包样品 S2 的气相色谱-质谱图

Fig. 3 Gas chromatography - mass spectrometry of a cigarette packaging sample S2

图 3 的结果表明, 某品牌烟包样品 S2 中检测出了 2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基丙酮 (P1)、苯甲酰甲酸

甲酯 (P2)、对二甲氨基苯甲酸异辛酯 (P11) 3 种光敏引发剂, 含量分别为 1.03, 1.62, 1.49 mg/m^2 。

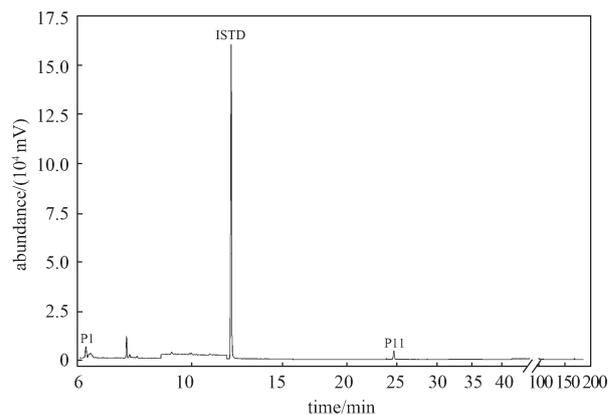


图 4 某品牌药品包装样品 S3 的气相色谱-质谱图

Fig. 4 Gas chromatography mass spectrometry of a medicine packaging sample S3

图 4 的结果表明, 包装样品 S3 中检测出了 2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基丙酮 (P1)、对二甲氨基苯甲酸异辛酯 (P11) 两种光引发剂, 含量分别为 2.34, 6.91 mg/m^2 。

3 结论

用中等极性色谱柱建立了纸质包装材料中 18 种光敏引发剂含量的气相色谱-质谱检测方法。样品采用乙腈超声后经过固相萃取净化, 以内标法测定。研究结果表明: 载气以 4 mL/min 保持 20 min, 再以 1 mL/min^2 的速度升至 6 mL/min ; 进样口温度为 260 $^{\circ}\text{C}$; 色谱柱温度从 120 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min 后, 以 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升至 255 $^{\circ}\text{C}$ 。这样可以实现 18 种光敏引发剂的分离检测, 且各组分校正曲线呈现出良好的线性关系 $R^2 > 0.99$, 检出限为 0.09~0.32 mg/m^2 , 定量限为 0.32~1.06 mg/m^2 , 回收率 82.78%~114.03%。说明该方法切实可行, 检测结果准确可靠。

参考文献:

- [1] 张雪, 张红杰, 程芸, 等. 纸基包装材料的研究进展、应用现状及展望 [J]. 中国造纸, 2020, 39(11): 53-69.
ZHANG Xue, ZHANG Hongjie, CHENG Yun, et al. Research Progress, Application Status and Prospects of Paper-Based Packaging Materials [J]. China Pulp &

- Paper, 2020, 39(11): 53-69.
- [2] 黄崇杏, 王志伟, 王双飞, 等. 国内外食品接触纸质包装材料安全法规的现状 [J]. 包装工程, 2008, 29(9): 204-207.
HUANG Chongxing, WANG Zhiwei, WANG Shuangfei, et al. Present Situation of the Safety Regulations of Food-Contact Paper Based Packaging Materials at Home and Abroad[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 204-207.
- [3] 沈聪文, 张胡松, 刘家潜, 等. 顶空气相色谱-质谱法测定食品用纸包装材料中的溶剂残留 [J]. 中国包装, 2014, 34(7): 45-48.
SHEN Congwen, ZHANG Husong, LIU Jiajin, et al. Determination of Residual Solvents in Food Packaging Materials by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. China Packaging, 2014, 34(7): 45-48.
- [4] 张鹏飞, 王建清, 王玉峰, 等. UV 油墨光引发剂在食品包装材料中的残留分析 [J]. 包装工程, 2016, 37(15): 89-94.
ZHANG Pengfei, WANG Jianqing, WANG Yufeng, et al. Residues of UV Ink Photoinitiators in Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(15): 89-94.
- [5] 刘珊珊, 李中皓, 杨飞, 等. LC-MS/MS 法测定纸质包装材料中 15 种光引发剂向改性聚苯醚模拟物的迁移量 [J]. 质谱学报, 2015, 36(2): 168-176.
LIU Shanshan, LI Zhonghao, YANG Fei, et al. Determination of Migration of the 15 Photoinitiators from Paper-Made Packing Using Modified Polyphenylene Oxide as a Simulant by LC-MS/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2015, 36(2): 168-176.
- [6] 禄春强, 罗婵, 孙多志, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品包装用纸中 9 种重金属元素 [J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(1): 111-113.
LU Chunqiang, LUO Chan, SUN Duozhi, et al. Determination of Nine Heavy Metals in Food Packaging Paper by Inductively Coupled Plasma[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(1): 111-113.
- [7] 付善良, 丁利, 焦艳娜, 等. 纸质食品包装材料中 26 种有机残留物的检测 [J]. 包装工程, 2014, 35(3): 16-21.
FU Shanliang, DING Li, JIAO Yanna, et al. Detection of 26 Organic Residues in Food Packaging Paper Material[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(3): 16-21.
- [8] 王颖, 边照阳, 李中皓, 等. 气相色谱-质谱法测定烟用接装纸中的邻苯二甲酸酯、磷酸三丁酯和多氯联苯 [J]. 理化检验: 化学分册, 2018, 54(9): 1092-1100.
WANG Ying, BIAN Zhaoyang, LI Zhonghao, et al. Determination of Phthalate Esters, Tributyl Phosphate and Polychlorinated Biphenyls in Tipping Paper for Cigarette by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2018, 54(9): 1092-1100.
- [9] 王颖, 边照阳, 李中皓, 等. 改进的 QuEChERS-气相色谱质谱联用测定烟用接装纸中的邻苯二甲酸酯和多氯联苯 [J]. 分析试验室, 2019, 38(4): 459-464.
WANG Ying, BIAN Zhaoyang, LI Zhonghao, et al. Simultaneous Determination of Phthalate Esters(PAEs) and Polychlorinated Biphenyls in Tipping Paper for Cigarette by Gas Chromatography-Mass Spectrometry Coupled with Modified QuEChERS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(4): 459-464.
- [10] 王艳, 姚孝元, 韩云辉, 等. 卷烟接装纸、成型纸中荧光增白剂 ABP、VBL 的 HPLC 测定 [J]. 烟草科技, 2007, 40(11): 40-44.
WANG Yan, YAO Xiaoyuan, HAN Yunhui, et al. Determination of Fluorescent Whitening Agents in Tipping Paper and Plug Wrapper with HPLC[J]. Tobacco Science & Technology, 2007, 40(11): 40-44.
- [11] 何智恒, 徐嵘, 林君峰, 等. 基于紫外光谱等吸收偏离校正的三波长法检测纸品中可迁移荧光增白剂的含量 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1758-1762.
HE Zhiheng, XU Rong, LIN Junfeng, et al. Tri-Wavelength UV Spectroscopy Method by Figuring out the Isobestic Points Shift for the Determination of Fluorescent Whitening Agents in Paper Products[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(6): 1758-1762.
- [12] 宋欢, 王天娇, 李波, 等. 纸质食品包装材料中化学物分析检测技术研究进展 [J]. 食品科学, 2009, 30(17): 339-344.
SONG Huan, WANG Tianjiao, LI Bo, et al. Research Progress of Detection Technology of Chemicals in Food Packaging Paper Materials[J]. Food Science, 2009, 30(17): 339-344.
- [13] 刘楠, 张洪非, 李中皓, 等. GC/MS 法分析烟用接装纸中挥发性有机化合物 [J]. 中国烟草学报, 2012, 18(4): 10-16.

- LIU Nan, ZHANG Hongfei, LI Zhonghao, et al. GC/MS Analysis of Volatile Organic Compounds in Tipping Paper[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2012, 18(4): 10-16.
- [14] 黄惠贞, 梁 晖, 刘秀彩, 等. 顶空-气相色谱/质谱联用法测定接装纸中挥发性有机化合物[J]. *中国烟草学报*, 2014, 20(1): 15-20.
- HUANG Huizhen, LIANG Hui, LIU Xiucui, et al. Determination of VOCs in Cigarette Tipping Paper by HS-GC/MS[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2014, 20(1): 15-20.
- [15] 李中皓, 范子彦, 边照阳, 等. 分散固相萃取净化气相色谱-质谱联用法快速检测纸质包装材料中18种光引发剂[J]. *分析化学*, 2013, 41(9): 1334-1340.
- LI Zhonghao, FAN Ziyang, BIAN Zhaoyang, et al. Simultaneous Determination of 18 Photoinitiators Residues in Paper-Made Packaging by Gas Chromatography-Mass Spectrometry after Dispersive Solid Phase Extraction Cleanup[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(9): 1334-1340.
- [16] 韩 伟, 于艳军, 李宁涛, 等. 气相色谱-质谱法测定食品接触材料表面印刷油墨中的光引发剂[J]. *色谱*, 2011, 29(5): 417-421.
- HAN Wei, YU Yanjun, LI Ningtao, et al. Determination of Photoinitiators in Printing Inks Used in Food Contact Materials[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2011, 29(5): 417-421.
- [17] 付善良, 丁 利, 肖家勇, 等. 加速溶剂萃取GC-MS法检测食品接触材料: 纸、纸板、木材和木制品中的6种氯酚类物质残留[J]. *包装工程*, 2011, 32(15): 48-52.
- FU Shanliang, DING Li, XIAO Jiayong, et al. Determination of 6 Chlorophenols in Paper, Paperboard, Wood and Wood Products Used as Food Contact Materials by Accelerated Solvent Extraction and GC-MS[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(15): 48-52.
- [18] 唐纲岭, 边照阳, 杨 飞, 等. 烟用接装纸、内衬纸和卷烟条与盒包装纸中18种邻苯二甲酸酯的测定[J]. *烟草科技*, 2012, 45(9): 36-40.
- TANG Gangling, BIAN Zhaoyang, YANG Fei, et al. Determination of 18 Phthalates in Tipping Paper, Inner Liner, Packet and Carton Blanks for Cigarette with Gas Chromatography/Mass Spectroscopy[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2012, 45(9): 36-40.
- [19] 赵海娟, 张文洁, 郑美玲, 等. GC-MS法测定烟用包装材料中非邻苯酯类增塑剂[J]. *包装工程*, 2019, 40(9): 59-65.
- ZHAO Haijuan, ZHANG Wenjie, ZHENG Meiling, et al. Determination of Non-Phenyl Ester Plasticizers in Packaging Materials for Cigarettes by GC-MS[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(9): 59-65.
- [20] 章平泉, 许嵩飞, 杜秀敏, 等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定烟用接装纸中2种异噻唑啉酮抗菌剂[J]. *现代化工*, 2018, 38(6): 233-236.
- ZHANG Pingquan, XU Aifei, DU Xiumin, et al. Determination of Two Isothiazolinone Antibacterial Agents in Tipping Paper for Cigarette by D-SPE/GC-MS[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(6): 233-236.
- [21] 余秋丽, 黄 琦, 于秋洋, 等. 顶空毛细管气相色谱法测定帕瑞昔布钠中的残留溶剂含量[J]. *沈阳药科大学学报*, 2017, 34(10): 889-892, 928.
- YU Qiuli, HUANG Qi, YU Qiuyang, et al. Determination of Five Residual Solvents in Parecoxib Sodium by Gas Chromatography with Head-Space Sampling[J]. *Journal of Shenyang Pharmaceutical University*, 2017, 34(10): 889-892, 928.
- [22] 龚爱琴, 扈 宁, 钱 琛, 等. 气相色谱法测定琥珀酸曲格列汀原料药中6种残留溶剂[J]. *化学研究与应用*, 2020, 32(10): 1934-1938.
- GONG Ai qin, HU Ning, QIAN Chen, et al. Determination of Six Residue Organic Solvent in Trelagliptin Succinate by Gas Chromatography[J]. *Chemical Research and Application*, 2020, 32(10): 1934-1938.
- [23] 马秋冉, 杨 星, 杨秀玉, 等. 顶空气相色谱法检测羟基甲硝唑对照品中的残留溶剂[J]. *中国兽药杂志*, 2020, 54(6): 56-60.
- MA Qiuran, YANG Xing, YANG Xiuyu, et al. Determination of Residual Solvents in Hydroxy Metronidazole by Headspace Gas Chromatography[J]. *Chinese Journal of Veterinary Drug*, 2020, 54(6): 56-60.
- [24] 洪 薇, 符传武. 气相色谱法同时测定白酒中的8种物质[J]. *中国酿造*, 2015, 34(10): 134-137.
- HONG Wei, FU Chuanwu. Simultaneous Determination of Eight Compounds in Chinese Liquor by GC[J]. *China Brewing*, 2015, 34(10): 134-137.
- [25] 司晓喜, 张凤梅, 刘志华, 等. 串联毛细管手性柱分离薄荷醇的8种光学异构体[J]. *食品科学*, 2021, 42(22): 339-345.
- SI Xiaoxi, ZHANG Fengmei, LIU Zhihua, et al. Separation of Eight Optical Isomers of Menthol by Tandem Capillary Chiral Columns[J]. *Food Science*,

- 2021, 42(22): 339-345.
- [26] 姬厚伟, 张丽, 刘剑, 等. 超声萃取-气相色谱-质谱法测定卷烟主流烟气中的 6 种挥发酚[J]. 理化检验: 化学分册, 2016, 52(4): 412-416.
- Ji Houwei, ZHANG Li, LIU Jian, et al. GC-MS Determination of 6 Volatile Phenols in Mainstream Smoke of Cigarettes with Ultrasonic Extraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52(4): 412-416.
- [27] 周婷婷, 陈关喜, 吴清洲, 等. 甲基氯硅烷低沸物的分离分析[J]. 分析测试学报, 2009, 28(12): 1448-1451
- ZHOU Tingting, CHEN Guanxi, WU Qingzhou, et al. Separation and Analysis of Low-Boiling Residues of Methylchlorosilanes[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(12): 1448-1451.
- [28] 丁兵, 卢红华, 孙建合, 等. GC-MS 法测定吉非替尼中的基因毒性杂质[J]. 中国医药工业杂志, 2020, 51(11): 1432-1434.
- DING Bing, LU Honghua, SUN Jianhe, et al. Determination of Genotoxic Impurities in Gefitinib by GC-MS[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals, 2020, 51(11): 1432-1434.
- [29] 李英, 李成发, 孙小颖, 等. 气相色谱法测定食品接触材料中 12 种单体的迁移量[J]. 包装工程, 2015, 36(11): 36-41, 50.
- LI Ying, LI Chengfa, SUN Xiaoying, et al. Determination of Migration of 12 Monomers in Plastic Food Contact Materials by Gas Chromatography[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11): 36-41, 50.
- [30] 李越, 仪忠勋, 孙会敏. 微波萃取-气相色谱法测定三层共挤输液袋中苯乙烯含量及其在注射液中的迁移量[J]. 中国医药工业杂志, 2020, 51(1): 113-117.
- LI Yue, YI Zhongxun, SUN Huimin. Determination of Styrene Content in Three-Layer Co-Extrusion Infusion Bag and Its Migration in Two Drug Solutions by Microwave Extraction-Gas Chromatography[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals, 2020, 51(1): 113-117.
- [31] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫局. 食品接触材料 纸、再生纤维材料 4, 4'-双(二甲氨基)二苯酮和 4, 4'-双(二乙基氨基)二苯酮的测定 气相色谱-质谱法: SN/T 3550—2013[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫局, 2013: 1-4.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Food Contact Materials Paper, Regenerated Fibre Determination of 4, 4'-Bis(Dimethylamino)-Benzophenone and 4, 4'-Bis(Diethylamino)-Benzophenone Gas Chromatography-Mass Spectrometry: SN/T 3550—2013[S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2013: 1-4.
- [32] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫局. 出口食品中 7 种光引发剂迁移量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法: SN/T 4317—2015[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫局, 2015: 1-5.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Determination of 7 Photoinitiators Migration Constants in Foodstuffs for Export LC-MS/MS Method: SN/T 4317—2015[S]. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2015: 1-5.
- [33] 安徽省质量技术监督局. 高分子基膜、袋中光引发剂迁移量的测定 液相色谱-串联质谱法: DB 34/T 2432—2015[S]. 合肥: 安徽省质量技术监督局, 2015: 1-6.
- Anhui Provincial Bureau of Quality and Technical Supervision. Determination of Migration of Photoinitiators in Polymer Films and Bags-Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method: DB 34/T 2432—2015[S]. Hefei: Anhui Provincial Bureau of Quality and Technical Supervision, 2015: 1-6.
- [34] 安徽省质量技术监督局. 塑料包装材料中光引发剂的测定 气相色谱-串联质谱法: DB34/T 2433—2015[S]. 合肥: 安徽省质量技术监督局, 2015: 1-6.
- Anhui Provincial Bureau of Quality and Technical Supervision. Determination of Photoinitiators in Plastic Packing Materials-Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry Method: DB34/T 2433—2015[S]. Hefei: Anhui Provincial Bureau of Quality and Technical Supervision, 2015: 1-6.
- [35] 云南中烟工业有限责任公司. 卷烟条与盒包装纸中光引发剂的测定 气相色谱-质谱联用法: Q/YNZY. J07. 012—2015[S]. 昆明: 云南中烟工业有限责任公司, 2015: 1-5.
- Yunnan Zhongyan Industry Co., Ltd.. Determination of Photo-Initiators in Cigarette Carton and Packaging Paper Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method: Q/YNZY. J07. 012—2015[S]. Kunming: Yunnan Zhongyan Industry Co., Ltd., 2015: 1-5.
- [36] 余婧, 徐文泱, 赵红清, 等. 液相色谱串联质谱法测定食品塑料包装材料中 22 种光引发剂及其迁移量[J]. 化学分析计量, 2021, 30(12): 31-37.

YU Jing, XU Wenyang, ZHAO Hongqing, et al.
Determination of the Content and Migration of 22
Photoinitiators in Food Plastic Packaging Materials by
Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J].

Chemical Analysis and Meterage, 2021, 30(12): 31-
37.

(责任编辑: 邓光辉)

Determination of 18 Photoinitiators in Paper Packaging by Gas Chromatograph-Mass Spectrometry

WANG Fangcong, QIU Youhua, YUE Ming

(Inspection Center, Luliang Fupai Color Printing Co., Ltd., Luliang Yunnan 655600, China)

Abstract: For determination of 18 photoinitiators (PIs) in paper packaging by gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS), a method with medium polar column (DB-624) was developed. The influences of carrier gas flow rate and column temperature on the separation performance of 18 PIs were studied. The results showed that the calibration curve of the GC-MS method indicated a good linear relationship, with $R^2 > 0.99$, the limits of detection range within $0.09 \sim 0.32 \text{ mg/m}^2$, the limits of quantification range within $0.32 \sim 1.06 \text{ mg/m}^2$, and the recoveries between $82.78\% \sim 114.03\%$, which proved that the method is feasible, accurate, and reliable.

Keywords: paper-made packaging; photoinitiator (PI); gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS); medium polar column