

包装技术与工程

油墨中乙二醇醚类物质检测

吕刚, 李晶, 张彬, 曹丽静

(天津出入境检验检疫局, 天津 300308)

摘要: **目的** 建立食品包装用印刷油墨中乙二醇醚类及酯类物质的气相色谱/质谱测定方法。 **方法** 采用固相微萃取技术对油墨中的乙二醇醚进行富集, 对萃取方式、萃取纤维、萃取温度、搅拌速率等参数进行优化。 **结果** 涂层为 65 μm 的聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯萃取纤维的效率较高, 优化后的搅拌速率为 250 r/min, 萃取温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 萃取时间为 15 min, 解吸温度为 275 $^{\circ}\text{C}$, 解吸时间为 3 min。 **结论** 7 种化合物在其质量浓度范围内呈良好的线性关系, 相关系数均大于 0.99, 该方法的检出限为 2.5~15.0 ng/L, 加标回收率为 90.1%~99.9%, 相对标准偏差为 5.2%~10.1%。该方法的样品前处理简便、快速, 可用于食品包装用油墨中乙二醇醚及其酯类物质的检测。

关键词: 固相微萃取; 气相色谱/质谱法; 食品包装; 印刷油墨; 乙二醇醚类物质

中图分类号: TS206.4; TS207 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2015)07-0001-04

Determination of Glycol Ethers and Their Esters in Inks

LYU Gang, LI Jing, ZHANG Bin, CAO Li-jing

(Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300308, China)

ABSTRACT: The aim of this work was to establish a GS/MS determination method for glycol ethers and their esters in printing inks used for food packaging. The glycol ethers in inks were enriched by solid-phase microextraction, and the parameters such as extraction mode, extracting fiber, extraction temperature and stirring speed were optimized. The polydimethylsiloxane/divinylbenzene extracting fiber with 65 μm coating showed the highest efficiency. The optimized stirring speed was 250 r/min, extraction temperature was 60 $^{\circ}\text{C}$, extraction time was 15 min, desorption temperature was 275 $^{\circ}\text{C}$, and desorption time was 3 min. All 7 compounds showed good linearity in their mass concentration ranges, with correlation coefficients of above 0.99. The detection limits for the components ranged from 2.5 ng/L to 15.0 ng/L, and the recoveries for spiked samples were between 90.1% and 99.9% with RSDs of 5.2% to 10.1%. This method had simple and rapid sample pretreatment, and could be used for detection of glycol ethers and their esters in printing inks used for food packaging.

KEY WORDS: solid-phase microextraction; gas chromatography/mass spectrometry; food packaging; printing inks; glycol ethers

油墨广泛用于食品包装材料生产。食品包装的油墨除了具有与基材良好的结合力、耐磨性外,还应具有耐冻、耐热等性能,以保证食品在运输、存储等过程中不发生油墨脱落、凝结等现象。乙二醇甲醚、乙

二醇乙醚、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇丁醚、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚和二乙二醇丁醚等 7 种物质的沸点较高,溶解聚合物的性能较好,被广泛应用于涂料、油墨、醇溶性染料、合成树脂的溶剂、分散剂及处理剂

收稿日期: 2014-09-24

基金项目: 国家质检总局科技计划(2013IK213)

作者简介: 吕刚(1976—),男,辽宁辽阳人,博士,天津出入境检验检疫局高级工程师,主要研究方向为化学危险品检测及安全性评价技术。

等^[1]。乙二醇醚类化合物可通过皮肤接触、吸入等途径进入人体,并参与新陈代谢^[2]。近年来国内外的研究表明,乙二醇醚类物质对人体有害,可对肝脏、血液系统和生殖系统造成伤害^[3-4],长时间接触乙二醇醚类物质可导致癌变,并具有发育毒性^[5-6]。近年来,乙二醇甲醚、乙二醇乙醚及乙二醇乙醚乙酸酯先后被欧盟《化学品注册、评估、许可和限制》(REACH)法规列入高度关注物质(SVHC)清单^[7]。

目前,乙二醇醚类物质一般采用气相色谱串联谱仪或者液相色谱仪检测,多集中于环境气体^[8]、污水^[9]、涂料^[10]、化妆品^[11-12]、药品^[13]以及血液、尿液^[14-15]等样品的分析,且大多分析7种化合物中的某几种成分,同时实现7种乙二醇醚类化合物的准确分析尚未见报道。

目前,我国对于食品包装用印刷油墨中乙二醇醚类物质的测定尚没有统一的标准和测试方法。文中优化样品预处理,建立一种简单、快速、准确测定油墨中7种乙二醇醚及其酯类化合物的气相色谱-质谱方法,对满足食品包装用油墨中乙二醇醚类物质快速、准确检测以及保护消费者身体健康和环境安全具有十分重要的意义。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料:乙二醇甲醚(纯度98.8%)、乙二醇乙醚(纯度99.5%)、乙二醇丁醚(纯度99.5%)、二乙二醇甲醚(纯度99.5%)、二乙二醇乙醚(纯度99.5%)、二乙二醇丁醚(纯度99.5%)、乙二醇乙醚乙酸酯(纯度99.5%)均购于Sigma-Aldrich公司;甲醇(色谱纯),德国默克公司;实验用水为超纯水。

实验仪器:气相色谱/质谱联用仪,Agilent6890/5973N,美国安捷伦公司;固相微萃取装置,涂层为65 μm 的PDMS/DVB纤维,美国Supelco公司。

1.2 条件

固相微萃取条件:萃取纤维为PDMS/DVB(65 μm),萃取温度为60 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间为15 min,搅拌速度为250 r/min,解析时间为3 min。

色谱条件:色谱柱,HP-Innowax(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm);柱温,初始温度为50 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至220 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min;进样口温度为275 $^{\circ}\text{C}$;载气为高纯He(99.999%),载气流速为1.0 mL/min,不分流进样。

质谱条件:电子轰击电离源(EI),能量为70 eV,选择离子扫描(SIM)模式,溶剂延迟7 min,接口温度为300 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度为280 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 方法

标准溶液,称取上述各种标准品(精确至0.1 mg),用甲醇配置成质量浓度为1000 mg/L的储备液,在0~4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中避光保存。分别吸取上述储备液,用甲醇定容,配置成混合标准溶液,根据需要用甲醇稀释至一定浓度。

用移液管移取1.0 mL油墨样品至10 mL的顶空样品瓶中,用带聚四氟乙烯隔垫的盖子封好,用移液管移入5.0 mL甲醇,充分混匀。

将SPME萃取纤维插入并完全浸入溶液中,在温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下(搅拌速度为250 r/min)萃取15 min后,迅速转移至GC-MS进样口,在温度为275 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下解析3 min,进行GC-MS分析,用外标法定量。

2 讨论

2.1 色谱柱的选择

乙二醇醚类物质极性较强,根据相似相溶原理,宜选择极性色谱柱,在比较HP-5MS, ZB-624和HP-Innowax等3种色谱柱的基础上,文中选择HP-Innowax色谱柱,7种组分在该柱上都得到了基线分离,且峰形对称,能在15 min内完全出峰。

2.2 固相微萃取

2.2.1 萃取方式的选择

SPME的萃取模式主要有顶空式和浸入式2种。顶空萃取是将纤维置于密封样品上方的气相中,适用于富集待测组分沸点低、基质组分复杂的样品。浸入式萃取一般用于高沸点组分的富集。文中待测组分沸点均较高,不易挥发。经比较,浸入式富集效率远高于顶空式。选择浸入萃取,试验重复性好,检出限低。

2.2.2 萃取纤维的选择

分别选用商用聚二甲基硅氧烷(PDMS, 100 μm)和聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯(PDMS/DVB, 65 μm)2种纤维,在相同的条件下进行实验。(PDMS, 100 μm)是常用的固相微萃取纤维,适用于非极性组分的富

集。PDMS/DVB(65 μm)适用于极性组分的富集,这种纤维采用交联键合涂层,溶剂耐受性强。经试验对比,PDMS/DVB纤维对于极性较强的乙二醇醚类物质有更高的富集效率,使用寿命更长,同时萃取7种乙二醇醚类物质效果较好。

2.2.3 萃取时间

为了提高萃取效率,实验对萃取时间、萃取温度及转速进行试验。萃取时间分别设置为3,5,10,15,20 min,提高温度可以加快乙二醇醚类物质向萃取纤维传质,有利于提高富集效率,但提高温度也会损伤SPME的萃取涂层,同时也增加了待测组分从萃取纤维的解吸。结果表明,15 min时7种乙二醇醚类物质在萃取纤维上的吸附达到平衡且重现性好。萃取时间与色谱响应关系见图1。

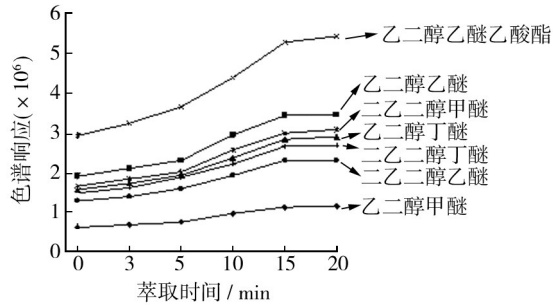


图1 萃取时间与色谱响应关系

Fig.1 Relationship between microextraction time and chromatograph response

2.2.4 转速

利用磁力搅拌溶液,可以加快传质,节省平衡时间。实验用搅拌子的尺寸为10 mm×3 mm,搅拌速率分别为200,250,300,350和400 r/min,试验结果表明,速率为250 r/min时传质效率较高,萃取效果稳定。

2.3 GC-MS分析

选用极性色谱柱HP-Innowax作为分离极性的乙

二醇醚物质用色谱柱,选择离子扫描模式(SIM)进行分离,采用1.2节中的升温方式,整段分析时间只需15 min。将7种乙二醇醚类物质的混合标准溶液通过全扫描(SCAN)模式得到总离子流图,见图2。通过保留时间、目标离子碎片及其丰度来确定目标物。根据总离子流图与NIST 05谱库的检索结果,确定每一组分的3个离子碎片为定量离子,然后选择离子扫描模式(SIM)对样品进行检测。

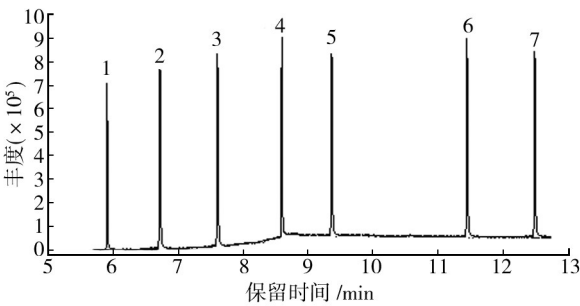


图2 标准溶液的总离子流

Fig.2 Total ion current of the standard solutions

2.4 方法的线性范围与检出限

用甲醇配制7种乙二醇醚系列的标准溶液,以3倍信噪比计算检出限,得到线性关系、检出限(LOD)见表1。

2.5 方法的回收率与精密度

取空白样品3份,进行20 $\mu\text{g/L}$ 的加标回收实验,以验证方法的准确度和精密度。平均回收率和相对标准偏差结果见表2。该方法对7种乙二醇醚类物质的回收率为89.9%~99.9%,相对标准偏差(RSD, $n=5$)为5.82%~10.1%。

2.6 样品测定

笔者从市场采购了3种醇溶型凹版塑料印刷油

表1 标准溶液的线性范围和检出限

Tab.1 Linear ranges and detection limits of the standard solutions

化合物	线性方程	线性相关系数 r	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	最低检出限/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)
乙二醇甲醚	$y=25\ 308x+2149.3$	0.999	0.05~100	2.5
乙二醇乙醚	$y=30\ 981x+2398.2$	0.993	0.1~1000	12
乙二醇丁醚	$y=33\ 097x+1090.6$	0.998	0.1~1000	6.0
乙二醇醚乙酸酯	$y=30\ 874x+4190.8$	0.990	0.1~1000	8.6
二乙二醇甲醚	$y=31\ 096x+4328.0$	0.993	0.1~1000	8.8
二乙二醇乙醚	$y=30\ 880x+2908.1$	0.998	0.1~1000	15
二乙二醇丁醚	$y=17\ 398x+3098.3$	0.994	0.05~500	10

表2 标准溶液的回收率及相对标准偏差
Tab.2 Recovery and RSD of the standard solutions

化合物	添加质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	相对标准偏差(RSD)/%
乙二醇甲醚	20	18.02	90.1	8.9
乙二醇乙醚	100	99.9	99.9	8.5
乙二醇丁醚	100	94.6	94.6	5.8
乙二醇乙醚乙酸酯	100	93.9	93.9	5.2
二乙二醇甲醚	100	89.9	89.9	10.1
二乙二醇乙醚	100	91.4	91.4	8.21
二乙二醇丁醚	100	93.8	93.8	8.2

墨,样品中乙二醇醚类物质的检测结果见表3。不同油墨样品中乙二醇醚的种类和含量不尽相同,但各样品中的乙二醇醚含量均没有超出欧盟0.1%的限量。在不同油墨样品中均检测出乙二醇甲醚、乙二醇乙醚和乙二醇乙醚乙酸酯,但含量均符合欧盟 REACH 法规的要求。

表3 实际样品分析结果
Tab.3 Results of sample analysis

化合物		油墨样品 1	油墨样品 2	油墨样品 3
乙二醇甲醚	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	89.01	6.28	62.39
	RSD($n=5$)/%	1.6	14.6	11.6
乙二醇乙醚	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	80.65	86.18	11.68
	RSD($n=5$)/%	8.4	8.3	10.6
乙二醇丁醚	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	—	—	—
	RSD($n=5$)/%	0.0	0.0	0.0
乙二醇乙醚乙酸酯	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	101.2	11.2	27.06
	RSD($n=5$)/%	6.0	11.2	8.6
二乙二醇甲醚	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	—	—	—
	RSD($n=5$)/%	0.0	0.0	0.0
二乙二醇乙醚	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	—	—	—
	RSD($n=5$)/%	0.0	0.0	0.0
二乙二醇丁醚	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	—	—	—
	RSD($n=5$)/%	0.0	0.0	0.0

3 结语

文中采用固相微萃取气相色谱质谱法(SPME-GC/MS)同时测定了食品包装用油墨中7种乙二醇醚类物质含量。结果表明,文中方法快捷、回收率高、选择性好,与传统方法相比,大大节省了样品前处理时间和溶剂用量,且具有较高的灵敏度,能够满足食品包装用油墨中乙二醇醚类物质的检测要求。

参考文献:

[1] YOSHIKAWA M, TANI C. Sensitive Determination of Alkoxyethanols by Pre-column Derivatization with 1-Anthroylni-

trile and Reversed-phase High Performance Liquid Chromatography[J]. Journal of Chromatogr A, 2003, 1005(1): 215—221.

[2] PATRICIA R, MOIZ M, VIJAY G. Assessing the Toxic Effects of Ethylene Glycol Ethers Using Quantitative Structure Toxicity Relations Hip Models[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2011, 254(2): 198—205.

[3] 罗会英, 高星, 刘瑶瑶. 2-乙氧基乙醇健康危险度评价研究[J]. 毒理学杂志, 2008, 22(6): 490—493.

LUO Hui-ying, GAO Xing, LIU Yao-yao. Health Risk Assessment of 2-ethoxl Ethanol[J]. Journal of Toxicology, 2008, 22(6): 490—493.

[4] WENG S P, WU T C, CHEN S, et al. The Impact of Ethylene Glycl Monomethyl Ether On ovarian Function May Extend to (下转第 25 页)

- [11] 奚德昌,高德. 缓冲包装材料的本构建模研究进展[J]. 包装技术与工程,2011(1):1—4.
XI De-chang, GAO De. The Review on Constitutive Modeling of Cushion Packaging Materials[J]. Packaging Technology and Engineering, 2011(1):1—4.
- [12] 龙恩深,王勇,彭世尼,等. 太阳辐射下汽车的停放实验及安全警示[J]. 北京汽车,2003(4):14—16.
LONG En-shen, WANG Yong, PENG Shi-ni, et al. Parking Test and Safety Warning of Cars under Sun Radiation[J]. Beijing Automotive Engineering, 2003(4):14—16.
- [13] JORGE M, KAYO H, JENNIFER G, et al. Effect of Temperature on the Cushioning Properties of some Foamed Plastic Materials[J]. Packaging Technology and Science, 2003(33):56—64.
- [14] AVALLE M, BELINGARDI G, MONTANINI R. Characterization of Polymeric Structural Foams under Compressive Impact Loading by Means of Energy-absorption Diagram[J]. International Journal of Impact Engineering, 2001(12):128—135.
- [15] 方婷,康勇刚,杨帅. 环境温度对聚乙烯发泡材料动态缓冲性能的影响[J]. 包装工程,2012,33(2):41—44.
FANG Ting, KANG Yong-gang, YANG Shuai. Dynamic Cushioning Property of EPE in Different Temperatures[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(2):41—44.
- [16] JORGE M, KAYO H. Effect of Temperature on the Cushioning Properties of Some Foamed Plastic Materials[J]. Packaging Technology and Science, 2003(16):69—76.
- [17] GUO Yan-feng, ZHANG Jing-hui. Shock Absorbing Characteristics and Vibration Transmissibility of Honeycomb Paper-board[J]. Shock and Vibration, 2004(11):521—531.
- [18] 解云川,张乾,范晓东. 调制式DSC测定聚乙烯的结晶度[J]. 高分子材料科学与工程,2004(5):179—182.
XIE Yun-chuan, ZHANG Qian, FAN Xiao-dong. Crystalline Test of PE by MDSC[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2004(5):179—182.

(上接第4页)

- the Next Generation in Female Mice: A Preliminary Study[J]. Reproductive Toxicology, 2010, 29(4):452—457.
- [5] LAMB J C, GULATI D K, RUSSELL V S, et al. Reproductive Toxicity of Ethylene Glycol Monoethyl Ether Tested by Continuous Breeding of CD-1 Mice[J]. Environmental Health Perspectives, 1984, 57:85—90.
- [6] KRAUL H, JAHN F, BRAMNICH H. Nephrotoxic Effects Diethylene Glycol (DEG) in Rats[J]. Exp Pathol, 1991, 42(1):27—32.
- [7] ECHA. Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation[EB/OL]. [2012-12-19]. <http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>.
- [8] SEO Y K, BAEK S O. Determination of Glycol Ethers in Ambient Air by Adsorption Sampling and Thermal Desorption with GC/MS Analysis: Performance Evaluation and Field Application[J]. E J Chem, 2012, 9(2):970—979.
- [9] SHIN H S, JUNG D G. Determination of Icing Inhibitors (Ethylene Glycol Monomethyl Ether and Diethylene Glycol Monomethyl Ether) in Ground Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Bull Korean Chem Soc, 2004, 25(6):806—808.
- [10] 周宇艳,程欲晓,陈潜,等. 气相色谱-质谱法同时测定水性涂料中五种乙二醇醚及其酯类化合物[J]. 环境化学, 2013, 32(10):1999—2001.
ZHOU Yu-yan, CHENG Yu-xiao, CHEN Qian, et al. Simultaneous Determination of 5 Kinds of Glycol Ethers and Their Esters in Water Based Coatings Using Gas Chromatography/Mass Spectrometer[J]. Environment Chemistry, 2013, 32(10):1999—2001.
- [11] 郑建国,王瓚,余雯静. 用负APCI源的液相色谱-质谱联用法测定牙膏中二甘醇的方法研究[J]. 检验检疫学刊, 2011, 21(1):45—47.
ZHENG Jian-guo, WANG Zan, YU Wen-jing. Study of the Method of Determination of DEG in Teeth Paste by Negative APCI Source LC/MS/MS[J]. Inspection and Quarantine Science, 2011, 21(1):45—47.
- [12] MARIANI E, VILLA C, NEUHOFF C, et al. Derivatization Procedure and HPLC Determination of 2-ethoxyethanol in Cosmetic Samples[J]. Int J Cosmet Sci, 1999, 21(3):199—205.
- [13] 杜碧莹. 气相色谱法测定依托泊苷注射液中乙二醇与二甘醇的量[J]. 中国药业, 2010, 19(1):29—30.
DU Bi-ying. Determination of Ethylene Glycol and Diethylene Glycol in Etoposide Injection by GC[J]. China Pharma Ceuticals, 2010, 19(1):29—30.
- [14] WILLIAMS R H, SHAH S M, MAGGIORE J A. Simultaneous Detection and Quantitation of Diethylene Glycol, Ethylene Glycol, and the Toxic Alcohols in Serum Using Capillary Column Gas Chromatography[J]. J Anal Toxicol, 2000, 24(10):621—626.
- [15] HONG S, JUN H, JAE S, et al. Determination of Urinary Metabolites of Alkyl Cellosolves by Solid Phase Extraction and GC/FID[J]. Journal Occupational Health, 2004, 46:260—265.