

检测食品包装材料中常见的聚合物添加剂和迁移物

使用 Agilent 1260 Infinity SFC 系统和 Agilent 6130 单四极杆 LC/MS 系统

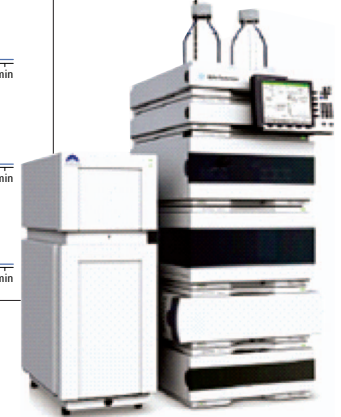
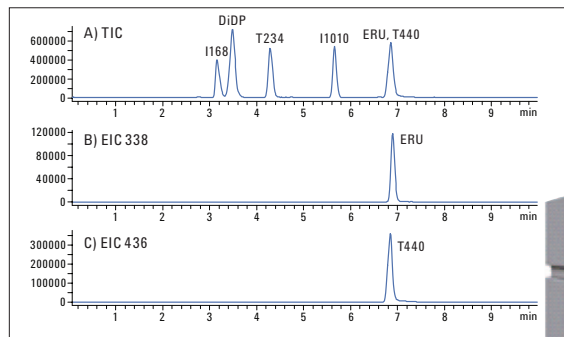
应用简报

消费品, 食品安全

作者

Melissa Dunkle、Gerd Vanhoenacker、
Frank David、Pat Sandra
色谱研究所，
President Kennedypark 26，
8500 Kortrijk, 比利时

Martin Vollmer
安捷伦科技公司
德国瓦尔特布隆



摘要

遵照 EU 2002/72 指令，应当对与食品接触的材料中可能存在的浸出物进行检测。超临界流体色谱 (SFC) 是 HPLC 的一种补充性分离技术，用于分析和检测包装材料中可能会释放出的聚合物添加剂。本文使用 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统结合 Agilent 6130 单四极杆 LC/MS 系统，论证了 SFC 用于典型聚合物添加剂分析的适用性。



Agilent Technologies

前言

遵照 EU 2002/72/EC 指令，应当对用于与食品接触的材料中可能浸出的塑料材料进行检测¹。该指令给出了各种添加剂的名单及其通用和特定的迁移限值 (SML)。名单中包含了诸如醋酸和单体（例如，丁二烯）等挥发性组分、半挥发性组分（酚类）和非挥发性组分。另一条指令描述了 4 种用于迁移测试的模拟物²。

通过分析模拟物确定溶质的具体迁移情况。显然，这些测试需采用不同的分析方法，例如，挥发性溶质可采用气相色谱法结合顶空进样进行分析，而半挥发性和非挥发性溶质则需要采用其他的分析方法。对于某些化合物，可以采用 HPLC 法。然而，有些添加剂非极性较强，并具有较高的分子量 (> 300 Da)。对于这类溶质的分析，超临界流体色谱 (SFC) 技术是一种不错的选择。由于个别添加剂不含生色团，因此，通常需要 MS 检测。

本文以 SFC/MS 分析某些典型聚合物添加剂为例进行说明。此外，本文还阐述了 SFC/MS 方法在分析待用作食品包装材料的聚合物中浸出的未知溶质（无 UV 吸收）方面的潜能。根据 SFC/MS 分析结果，该材料被视为不合格。

实验部分

溶液和样品前处理

配制含 6 种不同类的典型聚合物添加剂的混合溶液，浓度为 50 µg/mL（以甲醇为

溶剂）。表 1 中列出了各种溶质及其缩写、分子式和分子量。

采用 SFC/MS 方法分析待用作食品包装材料的聚合物中浸出的溶质。称取约 1.5 g 聚合物，置于 20 ml 样品瓶中，然后加入 10 mL 85/15 水/乙醇溶液，在 40 °C 恒温箱中放置 24 h。将聚合物从浸出液中除去之后，对提取物进行分析。

名称	缩写	分子式	MW (g/mol)	APCI 离子 (+)	离子质量数	APCI 离子 (-)	离子质量数
邻苯二甲酸二异癸酯	DiDP	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	446.66	M+H	447	N/A	N/A
Irganox 1010	I1010	C ₇₃ H ₁₀₈ O ₁₂	1177.67	M+H+NH ₃	1195	M-H	1176
Tinuvin 440	T440	C ₂₅ H ₄₅ N ₃ O ₃	435.64	M+H	436	M-H	434
Tinuvin 234	T234	C ₃₀ H ₂₉ N ₃ O	447.63	M+H	448	M-H	446
芥酸酰胺	ERU	C ₂₂ H ₄₃ NO	337.58	M+H	338	N/A	N/A
Irgafos 168	I168	C ₄₂ H ₆₃ O ₃ P	646.90	M+H	647	N/A	N/A

表 1
测试混标中的化合物名单

实验部分

本实验采用 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统与 Agilent 6130 单四极杆 LC/MS 系统。系统配置如表 2 中所示。由 Agilent 1260 Infinity SFC 与 MS 组成的联用系统的详细信息请参阅其他安捷伦出版物³。

将固定相相同的两根正相柱 (Agilent ZORBAX RX-SIL: 4.6 × 250 mm, 5 μm) 相接, 使总柱长为 50 cm。改性剂为含 20 mM 甲酸铵的甲醇溶液。质谱检测器使用 APCI 源, 在正离子模式下进行检测。实验条件见表 3。

Agilent 1260 Infinity SFC/MS 解决方案	部件号
1260 Infinity 分析型 SFC 系统组成:	G4309A
• 1260 Infinity 脱气机	
• Aurora Fusion A5 模块	
• 1260 Infinity SFC 自动进样器	
• 1260 Infinity SFC 二元泵	
• 1290 Infinity 柱温箱	
• 1260 Infinity VL Plus 二极管阵列检测器	
外部加热装置	Caloratherm 加热器
1260 Infinity 微型脱气机	G1379A
1100 系列二元泵	G1312A (用作补偿流量泵)
6130 四极杆液质联用仪	G6130B

表 2
系统模块

条件	
色谱柱:	2 × Agilent ZORBAX Rx-SIL (4.6 × 250 mm, 5 μm) (部件号 88097-901)
超临界流体	CO ₂
改性剂:	MeOH, 含 20 mM NH ₄ COOH
出口压力:	120 bar
流速:	2.0 mL/min
改性剂梯度:	0–10 min: 10–20%
柱温:	40 °C
进样量:	5 μL
Caloratherm 加热器 (*):	60 °C
补偿气流速 (*):	异丙醇, 0.5 mL/min
检测器:	MS 扫描 200–1200 amu (筛查) MS SIM (419 amu) (DiNP 定量)
APCI:	毛细管电压 ± 3000 V 电晕电流 = 4.0 μA(+), 15.0 μA(-) 干燥气流速: 8.0 L/min, 325 °C 雾化器压力: 50 psig 气化温度: 350 °C

(*): Caloratherm 加热器和补偿流量可在背压调节器之后用于阻止溶质沉积/凝聚³。

表 3
实验条件

结果和讨论

在正离子模式下，使用 SFC-APCI-MS 分析聚合物添加剂

使用表 3 中列出的分离条件对包含 6 种典型聚合物添加剂的测试混标进行分析。如图 1 所示，在 APCI (+) 模式下，采用这些通用 SFC 条件可使各化合物实现分离。在 10 min 的分析时间内，所有化合物均达到足够的分离度。测试混标所包含的分析物通常是在包装材料生产过程的不同阶段加入的，其中包括邻苯二甲酸二异壬酯（一种增塑剂）、Irgaphos 168（三芳基磷酸酯，加工稳定剂）、Irganox 1010（空间位阻型酚类抗氧化剂）、Tinuvin 234 和 Tinuvin 440（受阻胺光稳定剂/UV 吸收剂）和芥酸酰胺（一种防滑、抗静电的抗粘剂）。使用 SFC 可对所有这些化合物进行分离和检测并获得高质量的质谱图，图 2 以 Irgaphos 168 和 Irganox 1010 为例进行了说明。除 Irganox 1010 检出的是铵加合物之外，通常， $[M+H]^+$ 离子普遍存在。

如图 1 所示的总离子流色谱图 (TIC)，使用 SFC 条件，芥酸酰胺和 Tinuvin 440 未实现色谱分离。但是，根据它们不同的质谱图，使用提取离子色谱图进行色谱峰解卷积，可清楚表明存在两种不同化合物，如图 1B (EIC 338 = 芥酸酰胺) 和图 1C (EIC 436 = Tinuvin 440) 所示。

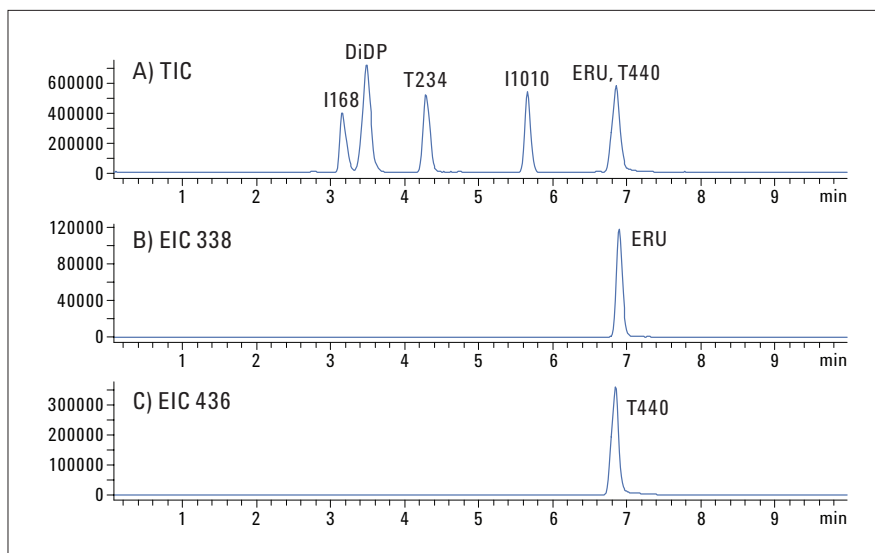


图 1 SFC-APCI(+)-MS 分析聚合物添加剂测试混标 (A) 所得的 TIC 以及分析两种共洗脱化合物芥酸酰胺 (B) 和 Tinuvin 440 (C) 所得的 EIC

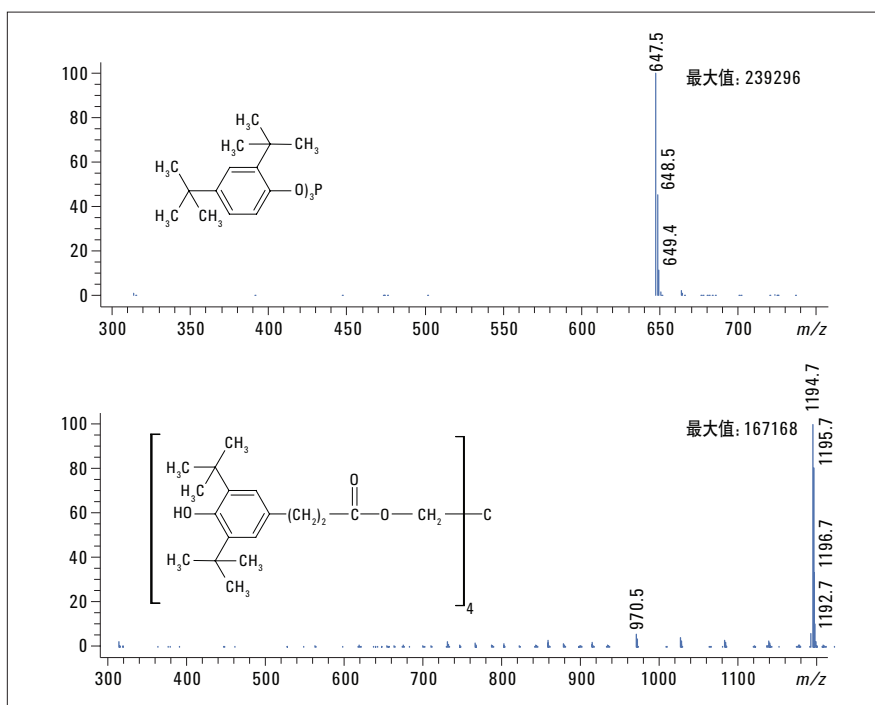


图 2 分别为 A) Irgaphos 168 和 B) Irganox 1010 的 APCI(+)-MS 质谱图，前者显示了 $M+1$ 离子 (647) 的清晰谱图，后者显示了铵加合物 (1195) 的谱图。注意谱图的 x 轴刻度不同

通过对测试混标进行 6 次分析，证明了 SFC/MS 分析的可重复性。所得的优异的保留时间重现性如表 4 所示。考虑到本次测定的是从 (APCI) 扫描采集的提取离子色谱图所得的原始峰面积，峰面积重复性大约为 5–10%。

典型聚合物添加剂的标准品混合物的分析结果表明，SFC/MS 是一种应用于这类化合物检测的有效工具。文中所述的普通 SFC/MS 方法可应用于不同类别添加剂的分析。此外也适用于分析其他的 irganox、tinuvin、邻苯二甲酸酯或酰胺类聚合物添加剂。由于大多数聚合物并不含特别复杂的添加剂组合，因此，在大多数情况下无需使用较慢的改性剂程序，那样会导致分析时间增加。

聚合物提取物的筛查

本文还通过对用作食品包装材料的聚合物中的提取物进行分析，证实了 SFC/MS 的潜能。聚合物用 15% 乙醇提取。将溶液在 40 °C 下放置 24 h 后进行分析。在扫描模式下，通过 SFC-APCI(+)-MS 所得的总离子色谱图如图 5 所示。第一个洗脱出的化合物已确定为抗氧化剂（空间位阻酚类）。

	离子	保留时间 平均值	% RSD	峰面积 平均值	% RSD
I168	647	3.168	0.52	1870000	9.62
DiNP	447	3.489	0.41	4995000	8.23
T234	448	4.296	0.29	3702500	8.08
I1010	1195	5.670	0.22	2417500	7.60
T440	436	6.832	0.27	2622500	8.00
ERU	338	6.899	0.21	599875	7.99

表 4
重现性数据

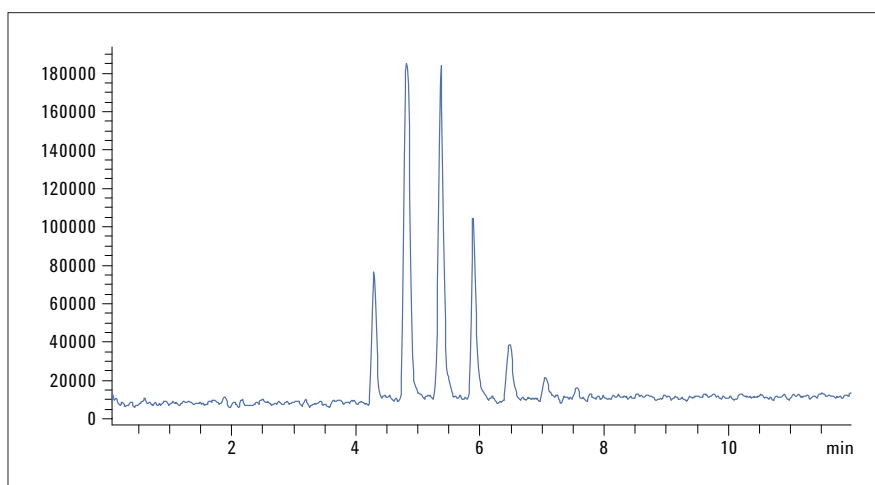


图 5
SFC-APCI(+)-MS 分析聚合物的乙醇/水提取物所得的 TIC

如图 6 所示，其他色谱峰的质谱图显示最高丰度离子为 306、378、450、522 和 594。这些质量数的差异为 72 Da，因此极有可能对应的是聚四氢呋喃低聚物。

本示例清晰地展示了 SFC/MS 系统如何用于筛查从不同模拟物的聚合物中释放的溶质。还应当注意的是，我们也利用了 GC/MS 和 HPLC/UV 对提取物进行了分析，但可能是由于挥发性不足或缺少生色团，这些技术均未能检测到所有化合物。

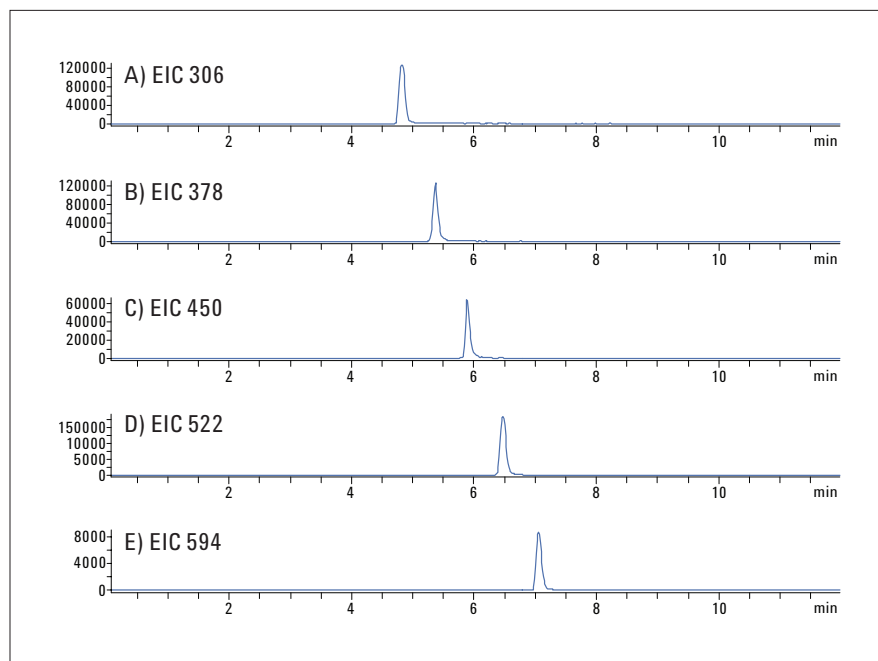


图 6
图 5 的 EIC 显示了一系列同系物，质量数差异为 72 Da

结论

Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统与 Agilent 6130 单四极杆 LC/MS 系统组合成一种有效的工具，可用于筛查和定量分析由聚合材料构成的包装材料所迁移出的聚合物添加剂和溶质。使用文中所述的 SFC/MS 条件，SFC/MS 对多种聚合物添加剂和低聚体（通常分子量范围为 200 – 1500）进行常规筛查非常有用。

参考文献

1.

EU Directive 2002/72/EC, Official Journal of the European Communities, L220/18, 15.8, **2002**

2.

EU Directive 85/572/EEC, Official Journal of the European Communities, L372/14, 31.12.85, **1985**

3.

M. Dunkle, G. Vanhoenacker, F. David, P. Sandra, M. Vollmer, 安捷伦科技技术概览, 出版号 5990-7972CHCN, **2011**

www.agilent.com/chem/SFC

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012
2012年1月15日，中国印刷
5990-9598CHCN



Agilent Technologies