

使用 Agilent Bond Elut QuEChERS dSPE 样品前处理技术结合 HP-5ms 气相色谱柱对烟草包装中的光引发剂进行 GC/MS 分析

作者

叶宁

天津东洋油墨有限公司

摘要

利用 Agilent Bond Elut QuEChERS dSPE 试剂盒，建立了一种检测烟草包装中残留光引发剂的可靠高效方法。18 种光引发剂在 0.4-4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间线性关系良好 ($R^2 \geq 0.99$)，3 个加标水平的回收率在 82.5%-106.8% 之间，精密度为 1.0%-4.6%，LOD 为 0.18-0.77 mg/m^2 ，LOQ 为 0.60-2.57 mg/m^2 。此外，由于该方法所需的测试时间较短，也就为高通量检测烟草包装物中的光引发剂提供了可能。

前言

UV 固化油墨具有固化速度快、绿色环保等优点，因此被广泛应用于烟草包装印刷。而光引发剂（Photoinitiators, PIs）作为 UV 固化油墨的主要成分，利用其感光基团在光吸收过程中产生活性成分，从而引发单功能、多功能单体发生聚合交联反应来发挥作用。但油墨固化后，部分光引发剂可能会残留在包装中。在一定条件下，如果包装材料的阻隔性能不好，残留的光引发剂便会迁移到包装内的卷烟中，吸烟者长期接触被污染的卷烟，就可能对人体健康造成更大危害。这便使光引发剂具有了潜在的威胁，受到了相关国家和部门的重视，欧盟及瑞士已经在相关法规中制定了光引发剂的限制要求。2005 年，瑞士联邦家庭事务部 (FDHA) 颁布 RS817.023.21 法令，规定了 96 种许可使用印刷油墨中的光引发剂物质及其特定迁移限量 (SML) 要求；2010 年，欧盟印刷油墨协会 (EuPIA) 针对印刷用油墨中的光引发剂颁布了《低迁移 UV 光引发剂许可使用名单》，并规定了低迁移光引发剂的特定迁移限量。中国烟草总公司也于 2013 年 9 月 4 日发布了企业标准 YQT31-2013 《卷烟条与盒包装纸中光引



Agilent Technologies

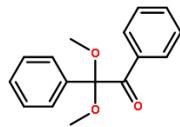
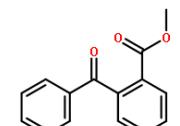
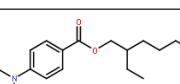
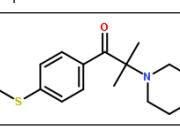
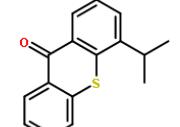
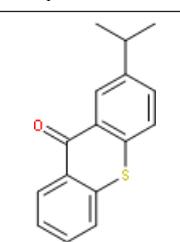
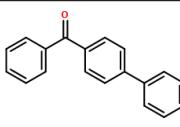
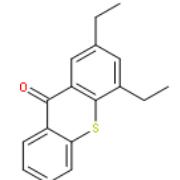
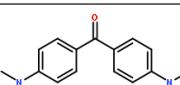
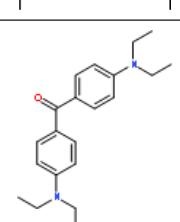
发剂的测定 气相色谱-质谱联用法》，并于 2015 年颁布了 YQ 69-2015《卷烟条与盒包装纸安全卫生要求》，对光引发剂的限量要求作出明确规定。对于盒包装纸，二苯甲酮类总量不得超过 20 mg/m^2 ，二苯甲酮类指二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮；异丙基硫杂蒽酮总量不得超过 25 mg/m^2 ，异丙基硫杂蒽酮指 2-异丙基硫杂蒽酮、4-异丙基硫杂蒽酮；对-N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯的含量不得超过 10 mg/m^2 ；2-甲基-1-(4-

甲硫基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮的含量不得超过 10 mg/m^2 ； $4,4'$ -双(二甲氨基)二苯酮的含量不得超过 10 mg/m^2 ； $4,4'$ -双(二乙基氨基)二苯酮的含量不得超过 10 mg/m^2 。

本应用利用 Agilent Bond Elut QuEChERS dSPE 试剂盒，参考 YQT31-2013 标准，建立烟草包装中 18 种光引发剂的检测方法。表 1 给出了这些光引发剂的化学信息，其中 logP 为正辛醇/水分配系数。

表 1.18 种光引发剂的化学和法规信息

序号	名称	商品名	logP	Cas 号	分子式	结构
1	2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮	1173	1.485	7473-98-5	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	
2	苯甲酰甲酸甲酯	MBF	1.464	15206-55-0	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$	
3	二苯甲酮	BP	3.214	119-61-9	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$	
4	2-甲基二苯甲酮	2-MBP	3.784	131-58-8	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$	
5	1-羟基环己基苯基酮	Irgacure 184	2.175	947-19-3	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$	
6	对-N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯	EDB	2.511	10287-53-3	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	
7	3-甲基二苯甲酮	3-MBP	3.857	643-65-2	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$	
8	4-甲基二苯甲酮	4-MBP	3.874	134-84-9	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$	

序号	名称	商品名	logP	Cas 号	分子式	结构
9	2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮	BDK	3.622	24650-42-8	C ₁₆ H ₁₆ O ₃	
10	邻苯甲酰苯甲酸甲酯	OMBB	2.608	606-28-0	C ₁₅ H ₁₂ O ₃	
11	对二甲氨基苯甲酸异辛酯	EHDBA	5.412	21245-02-3	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	
12	2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-吗啉基-1-丙酮	Irgacure 907	2.439	71868-10-5	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂ S	
13	4-异丙基硫杂蒽酮	4-ITX	5.048	83846-86-0	C ₁₆ H ₁₄ OS	
14	2-异丙基硫杂蒽酮	2-ITX	5.113	5495-84-1	C ₁₆ H ₁₄ OS	
15	联苯基苯甲酮	PBZ	5.142	2128-93-0	C ₁₉ H ₁₄ O	
16	2,4-二乙基硫杂蒽酮	DETX	5.673	82799-44-8	C ₁₇ H ₁₆ OS	
17	4,4'-双(二甲基氨基)二苯酮	MK	3.870	90-94-8	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	
18	4,4'-双(二乙基氨基)二苯酮	DEAB	5.908	90-93-7	C ₂₁ H ₂₈ N ₂ O	

实验部分

试剂和化学品

所有试剂和溶剂均为色谱纯级。乙腈 (ACN)、正己烷 (HEX)、乙酸乙酯 (EA) 及水 (WATER) 购自 Honeywell 公司。光引发剂标准品购自 Sigma-Aldrich 公司 (MO)。内标物质氘代蒽 (纯度 99.5%) 购自 Dikma 公司 (CA)。实验分析所用的已确认不含有此 18 种光引发剂的包装材料空白样品，购于当地印刷公司。

仪器和材料

Agilent 7890B 气相色谱系统 (GC) (安捷伦科技公司)

Agilent 5977A 单四极杆气质联用系统 (MSD) (安捷伦科技公司)

Agilent 4513A 自动进样器 (ALS) (安捷伦科技公司)；10.0 μL 自动进样针 (安捷伦科技公司，部件号 9301-0713)

Agilent Bond Elut QuEChERS dSPE 试剂盒 (安捷伦科技公司，部件号 5982-5122CH)

KQ5200DE 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)

IKA Vortex Genius 3 漩涡混匀器 (IKA 仪器设备有限公司)

湘仪 3-30 Kr/min 高速离心机 (长沙湘仪离心机仪器有限公司)

气相色谱条件

色谱柱： Agilent J&W HP-5ms，30 m x 0.25 mm，0.25 μm (部件号 190191S-433)

衬管： 超高惰性衬管，带玻璃毛 (部件号 5190-2295)

进样口： 分流/不分流

进样方式： 分流，分流比 40:1

进样量： 1 μL

进样口温度： 300 °C

载气： He (纯度 ≥ 99.999%)，恒流模式，1 mL/min

初始柱温： 70 °C

升温程序： 保持 2 min，以 10 °C/min 的速率升温至 300 °C，保持 5 min

后运行条件： 300 °C，5 min

质谱条件

调谐文件： Atune.u

电离方式： 电子轰击源 (EI)

检测模式： 选择离子检测 (SIM)

离子源温度： 280 °C

四极杆温度： 150 °C

传输线温度： 300 °C

溶剂延迟： 6.5 min

标准溶液的制备

购买浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的含 18 种光引发剂的混合标准溶液 (溶剂：乙腈)，在 0-4 °C 条件下避光密封保存，有效期 1 个月。

准确称取 100 mg 内标物质氘代蒽，精确至 0.1 mg，用乙腈溶解并定容于 100 mL 棕色容量瓶中，即得到浓度为 1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 的内标溶液。在 0-4 °C 条件下避光密封保存，有效期 6 个月。

分别准确移取 40 μL 、100 μL 、200 μL 和 400 μL 的混合标准溶液至 4 个 10 mL 的棕色容量瓶中，分别加入 200 μL 内标溶液，用正己烷-乙酸乙酯 (V/V = 3:7) 溶液定容，得到 4 级系列标准工作溶液。其中，各级标准工作溶液含有光引发剂的含量分别为 4 μg 、10 μg 、20 μg 以及 40 μg 。

样品前处理

利用 QuEChERS 方法进行样品提取，具体流程如下。

取样

对硬盒包装纸，准确裁取主包装面，面积取 10.0 cm x 5.0 cm；

对软盒包装纸，准确裁取主包装面，面积取 5.0 cm x 10.0 cm；

对条包装纸，在包装正面中央区域，准确裁取 5.0 cm x 10.0 cm 的样品；将裁取的 0.5 dm² 样品裁剪为 0.5 cm x 0.5 cm 的碎片，每个样品制作 3 个平行样。

提取

将剪碎的试样置于 50 mL 具塞三角瓶中，加 20 mL 水，静置 30 min；准确加入 20 mL 乙腈和 200 μ L 内标溶液，超声 40 min，静置 5 min，取 4 mL 上清液于 15 mL 离心管中，加入 3 mL 正己烷-乙酸乙酯 (V/V = 3:7) 溶液。置于涡旋混匀器上以 500 r/min 的转速振荡 5 min，静置 5 min。

净化

吸取 1.5 mL 上清液于 2 mL QuEChERS dSPE 离心管中，置于涡旋混匀器上以 500 r/min 的转速振荡 5 min，随即置于离心机以 5000 r/min 的转速离心 10 min。取上清液测试。如发现取出的上清液中含有细小颗粒，可使用 0.45 μ m 有机滤头过滤后测试，或置于 2 mL 离心管中以 5000 r/min 的转速离心 5 min 后，取上清液测试。

结果与讨论

油墨的基质比较复杂，除了含有颜料、填料和某些助剂之外，矿物油、植物油以及合成树脂都是油墨的主体成分。而 QuEChERS 技术的核心就是在样品前处理的过程中除去多余的水分和杂质，净化液经离心后便可以直接上机进行分析。该方法可靠高效，一名分析人员在几个小时内通常能处理几十个样品。

在此实验过程中，净化步骤需小心，即从 15 mL 离心管中取 1.5 mL 上清液于 2 mL QuEChERS dSPE 离心管中，如果采用倾倒法加液，注意不要将水相倾入离心管中，否则就可能发生放热反应，进而会影响分析样品的回收率。

通过全扫描质谱 (SCAN) 得到每种光引发剂的保留时间 (RT)，根据保留时间划分时间段。再利用选择离子检测对 4 级标准工作溶液进行测试，图 1 为中浓度 (1 μ g/mL) 标液在 SIM 模式下采集的 TIC 图。由此图可以看出，HP-5ms 色谱柱对 18 种光引发剂及内标物的分离效果良好，满足定性定量要求。此方法的采集时间为 28 min，后运行时间为 5 min。因此，测试一个样品的时间不超过 40 min。

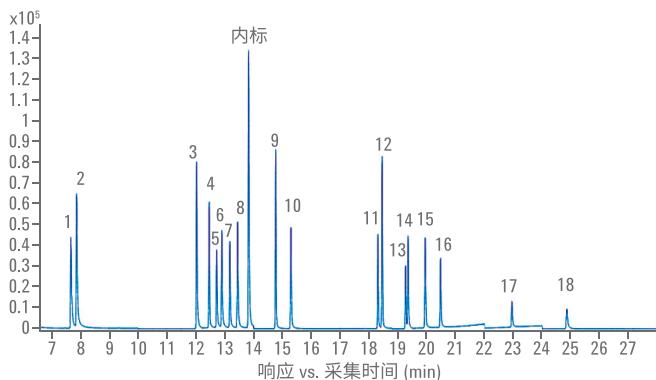
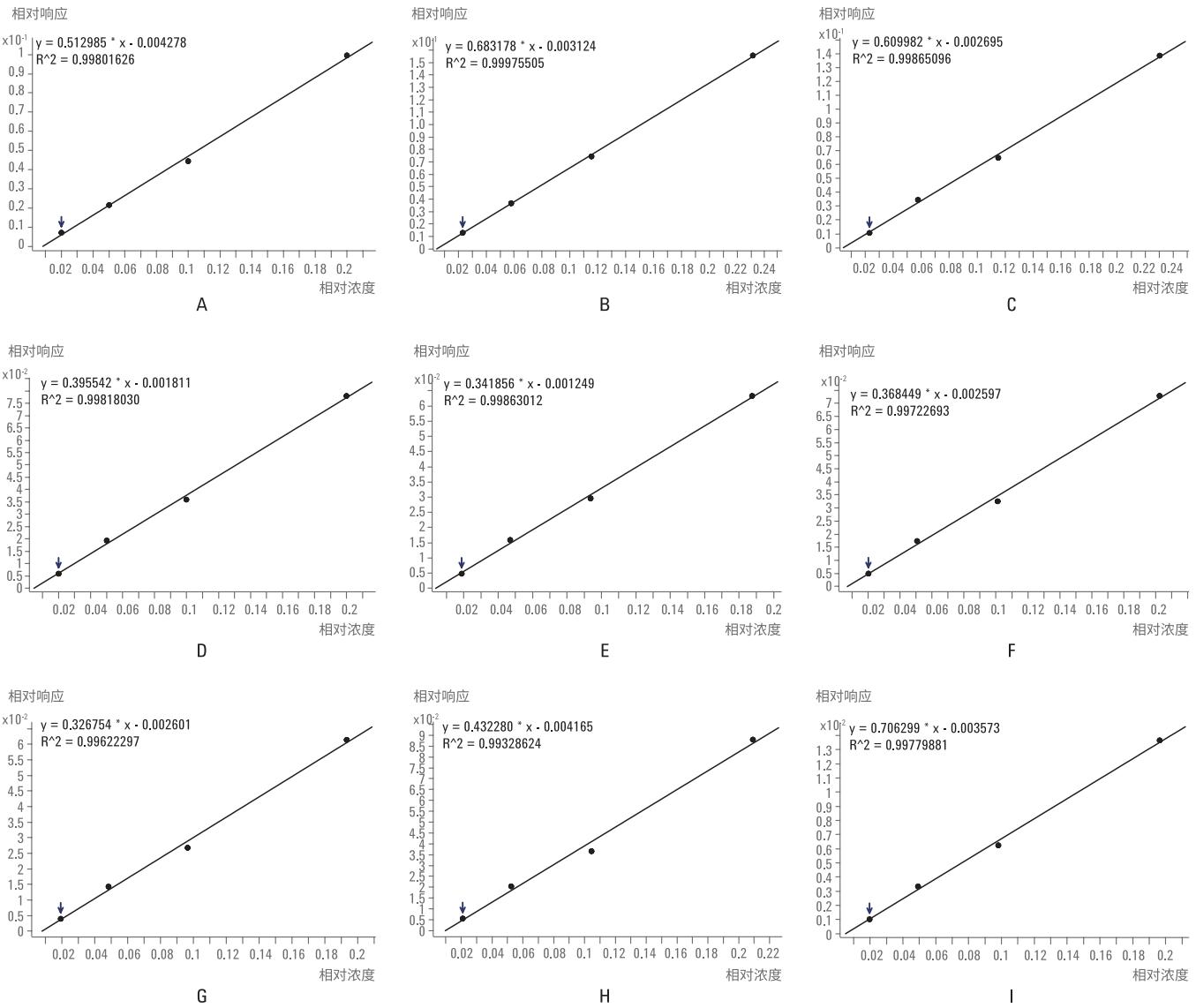


图 1. 中浓度标液 (1 μ g/mL) TIC 图, SIM 模式

1. 1173; 2. MBF; 3. BP; 4. 2-MBP; 5. Irgacure 184; 6. EDB; 7. 3-MBP; 8. 4-MBP; 9. BDK; 10. OMBB; 11. EHDBA; 12. Irgacure 907; 13. 4-ITX; 14. 2-ITX; 15. PBZ; 16. DETX; 17. MK; 18. DEAB

线性

对 4 级系列标准工作溶液进行测试，建立线性回归方程。校准曲线的绘制是通过以分析物的相对响应值（分析物峰面积/内标峰面积）对分析物的含量作图得到的。图 2 给出了 18 种光引发剂的校正曲线和相关系数 (R^2)，其中相关系数 (R^2) 均大于 0.99。



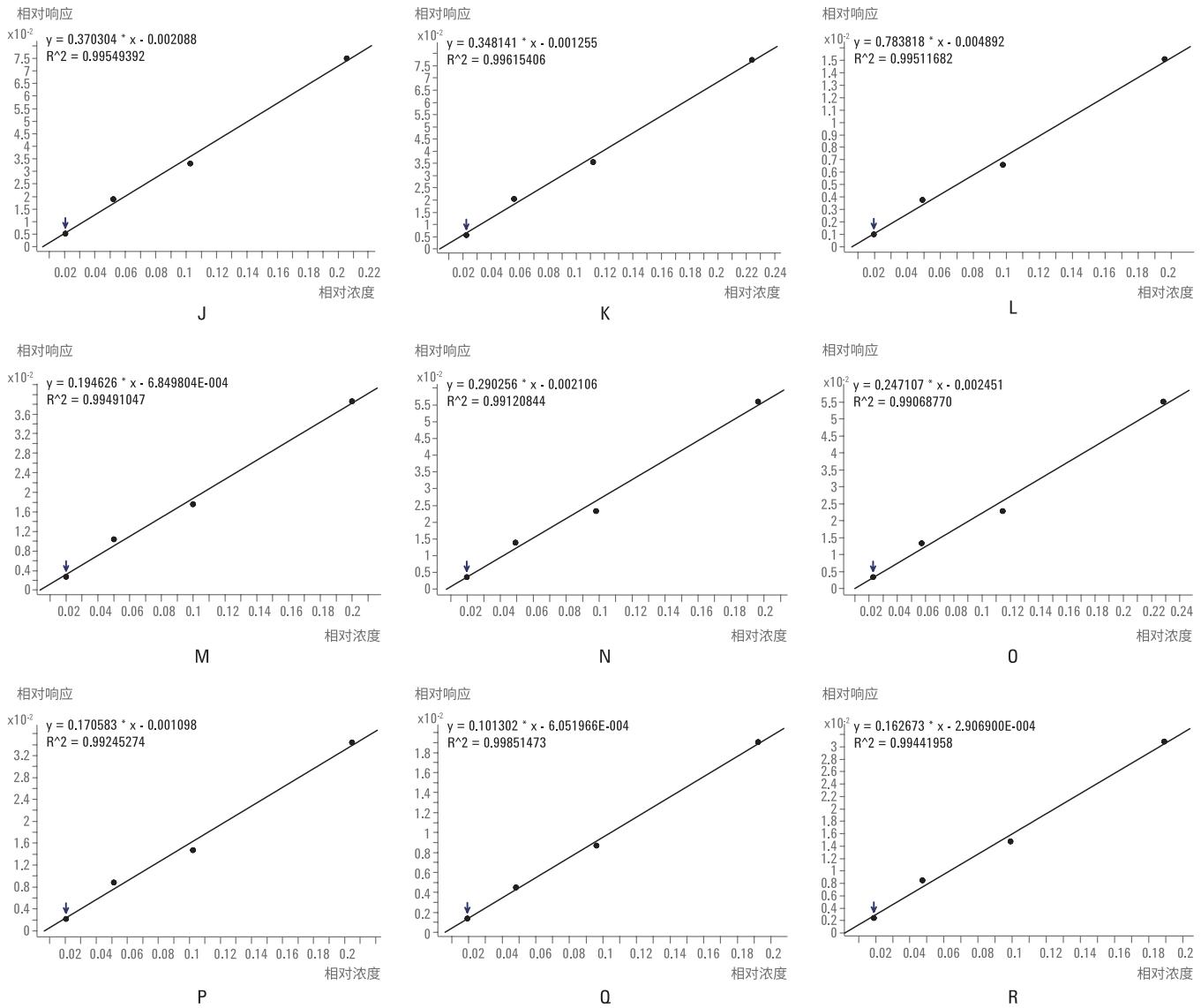


图 2. 18 种光引发剂的校正曲线, 由 A 到 R 依次为: 1173; MBF; BP; 2-MBP; Irgacure 184; EDB; 3-MBP; 4-MBP; BDK; OMBB; EHDBA; Irgacure 907; 4-ITX; 2-ITX; PBZ; DETX; MK; DEAB

方法检测限、定量限、回收率和精密度

采用 0.5 dm^2 的空白基质加标方法进行回收率和精密度实验，加标水平分别为 $2 \mu\text{g}$ 、 $5 \mu\text{g}$ 和 $10 \mu\text{g}$ ，每个加标水平重复测定 5 次，按信噪比 $S/N \geq 3$ 计算得到分析方法的检测限 (LOD)；按信噪比 $S/N \geq 10$ ，计算得到分析方法的定量限 (LOQ)。表 2 给出了 18 种光引发剂分别对应的方法检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。

表 2.18 种光引发剂的方法回收率、检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ) ($n = 5$)

分析物	加标量 (μg)	回收率 (%)	精密度 RSD (%)	检测限 LOD (mg/m^2)	定量限 LOQ (mg/m^2)
1173	2.000	101.36	2.70		
	5.000	93.99	3.79	0.36	1.20
	10.000	102.27	2.98		
MBF	2.312	82.98	1.39		
	5.780	97.41	4.59	0.60	2.00
	11.560	104.27	3.12		
BP	2.304	84.05	2.75		
	5.760	86.16	2.35	0.35	1.16
	11.520	94.67	1.90		
2-MBP	2.000	105.49	2.83		
	5.000	102.19	2.25	0.58	1.92
	10.000	106.78	2.44		
Irgacure 184	1.876	82.53	1.90		
	4.690	90.04	1.34	0.27	0.91
	9.380	98.14	2.13		
EDB	2.024	96.01	1.44		
	5.060	97.63	2.03	0.55	1.83
	10.120	102.74	2.34		
3-MBP	1.932	87.83	3.03		
	4.830	96.59	2.03	0.49	1.62
	9.660	105.49	2.67		
4-MBP	2.092	93.10	1.76		
	5.230	97.64	1.56	0.59	1.98
	10.460	103.24	2.22		
BDK	1.964	92.26	1.45		
	4.910	97.82	1.63	0.30	0.99
	9.820	104.04	1.47		

分析物	加标量 (μg)	回收率 (%)	精密度 RSD (%)	检测限 LOD (mg/m^2)	定量限 LOQ (mg/m^2)
OMBB	2.056	88.41	3.13		
	5.140	98.10	1.18	0.29	0.96
	10.280	104.13	1.70		
EHDBA	2.240	84.02	2.84		
	5.600	96.60	2.13	0.30	1.00
	11.200	105.13	2.03		
Irgacure 907	1.960	85.58	3.22		
	4.900	95.97	2.52	0.19	0.62
	9.800	100.49	1.95		
4-ITX	2.000	86.36	2.05		
	5.000	97.26	2.43	0.18	0.60
	10.000	103.60	2.57		
2-ITX	1.964	85.43	2.85		
	4.910	97.74	1.00	0.19	0.63
	9.820	106.58	1.41		
PBZ	2.284	86.78	1.25		
	5.710	97.45	1.74	0.36	1.20
	11.420	104.75	1.62		
DETX	2.048	84.10	2.84		
	5.120	95.26	2.28	0.62	2.06
	10.240	105.57	2.43		
MK	1.924	90.70	1.05		
	4.810	97.69	1.03	0.77	2.57
	9.620	105.73	2.53		
DEAB	1.892	87.02	1.87		
	4.730	98.07	1.17	0.57	1.90
	9.460	106.44	2.76		

实际样品分析

运用本文所建立的检测方法对 5 种卷烟条与盒包装纸进行检测。其中，一批次黑色包装盒测试结果，EDB 的含量为 36.85 mg/m^2 ，2-ITX 的含量为 16.92 mg/m^2 。这些残留的光引发剂有可能会对人体健康造成安全隐患。典型样品的色谱图如图 3 所示。

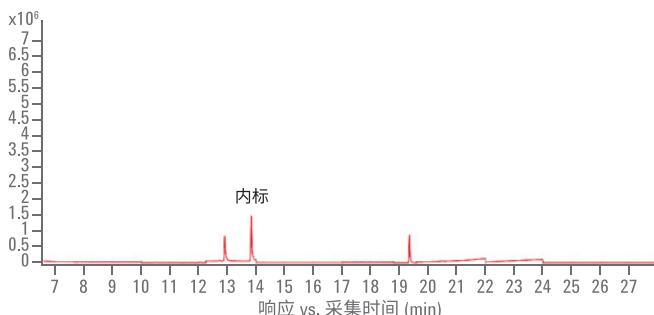


图 3. 典型样品色谱图 TIC 图, SIM 模式

结论

方法评价的结果表明，18 种光引发剂在 $0.4\text{-}4 \mu\text{g/mL}$ 之间线性关系良好 ($R^2 \geq 0.99$)，3 个加标水平的回收率在 82.5%-106.8% 之间，方法精密度为 1.0%-4.6%，LOD 为 $0.18\text{-}0.77 \text{ mg/m}^2$ ，LOQ 为 $0.60\text{-}2.57 \text{ mg/m}^2$ 。此应用测试时间较短，可以为监控烟草包装中的光引发剂提供高通量的检测手段。Agilent Bond Elut QuEChERS dSPE 试剂盒为测试烟草包装物中残留的光引发剂提供了一个可靠高效的手段。

参考文献

1. LIU Yin, JU Xue-Xia, LIU Kun-Pin. J. Analytical Science, 2012, 28(3): 393-396
2. Gil-Vergara A, Blasco C, Pico Y. Anal. Bioanal. Chem., 2007, 389(2): 605-617
3. Sagratini G, Caprioli G, Cristalli G, Giardiná D, Ricciutelli M, Volpini R, Zuo Y, Vittori S. J. Chromatogr. A., 2008, 1194(2): 213-220
4. DENG Xiao-Jun, GUO De-Hua, LI Bo, ZHU Jian, YIN Ping. Chinese Journal of Chromatography, 2007, 25(1): 39-42
5. WANG Hong-Song, ZHOU Zhi- ong, CHEN Ming, TANG Li-Jun, WANG Wen-Hui, HUANG Chen-Yang. J. Inspection and Quarantine, 2012, 22(2): 34-37
6. Wang Z W, Huang X L, Hu C Y. Packaging Technology and Science2009, 22(3): 151-159
7. ZHANG Yao-Hai, JIAO Bi-Ning, ZHOU Zhi-Qin. Chinese J. Anal. Chem., 2012, 40(10): 1536-1542
8. WEN Yuan-Man, ZHANG Ya-Ning, YANG Jian. Packaging Engineering, 2012, 33(15): 6-9 15

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2017

2017年3月8日, 中国印刷

5991-7929CHCN



Agilent Technologies