

酒接触材料 (PET) 中间苯二甲酸特定迁移量的探讨

王伟^{1,2} 刁波^{1,2} 袁楠^{1,2}

1. 国家酒类包装产品质量检验检测中心 (四川) 四川 泸州 646000

2. 酒类包装安全性检测技术及应用重点实验室 四川 泸州 646000

摘要: 常见的PET塑料瓶和某些组合式防伪瓶盖中内部件材质为PET, PET塑料瓶 (500mL/个) 采用罐装法浸泡, 内部件采用全浸泡法进行浸泡。酒接触材料选择模拟物4%乙酸和95%乙醇, 浸泡温度60℃, 10d进行浸泡。采用超高效液相色谱法内标法测定浸泡液中间苯二甲酸特定迁移量, 对实际样品 (内套PET) 4%乙酸和95%乙醇模拟物进行添加水平为0.3 mg/L、0.6 mg/L、3mg/L, 并通过加标回收的方法, 得到对间苯二甲酸的回收率为91%~107%之间的结果, 测定值的相对标准偏差 (n=6) 为1.3%~6.1%之间, 检出限0.3mg/kg, 经过对PET样品的详细检测, 未检测到有间苯二甲酸物质的迁移。

关键词: 超高效液相色谱法; 间苯二甲酸; PET塑料瓶; 内套 (PET)

间苯二甲酸又名异酞酸、1,3-苯二甲酸。是一种白色结晶性粉末。可以溶于醇和冰乙酸, 微溶于沸水但不溶于冷水, 在苯和石油醚中极为稳定。它可以被广泛应用于制备醇酸树脂、不饱和聚酯树脂及其他高聚物和增塑剂, 也用于制造电影胶片成色剂, 涂料和聚酯纤维染色改性剂及医药, 也用于某些PET的合成。常见的PET塑料瓶和某些组合式防伪瓶盖中内套材质为PET, 它们常用于酒的包装, GB 4806.6-2016中对某些PET中间苯二甲酸有限量要求, 但目前尚无有效的检测手段。因此, 我们提出了一种新的超高效液相色谱法, 可以准确地检测出PET中间苯二甲酸的特定浓度

本方法所用试剂均为分析纯, 并且使用了符合水为GB/T 6682规定的三级水。

仪器: 高效液相色谱仪: 安捷伦1260, 配二极管阵列检测器; 德国赛多利斯股份公司生产的电子天平 (CPA); 电热鼓风干燥箱 (DHG-9240A); PH计;

试剂: 甲醇 (CH₃OH), 冰乙酸 (分析纯), 无水乙酸钠, 95%乙醇 (C₂H₅OH), 异丙醇;

间苯二甲酸标准品; 邻苯二甲酸标准品;

材料: 常见的PET塑料瓶和某些组合式防伪瓶盖中内部件材质为PET

1 试验部分

1.1 试验过程

1.1.1 标准溶液配制

间苯二甲酸标准溶液 (1000mg/L): 准确称取50mg (精确至0.1mg) 间苯二甲酸标准品, 使间苯二甲酸充分溶解, 转移至50mL的容量瓶, 用甲醇定容, 有效期为6个月^[1];

邻苯二甲酸内标储备溶液 (1000mg/L): 准确称取0.10g (精确至0.1mg) 邻苯二甲酸标准品, 用10mL异丙醇溶解, 然后将溶液转移至100mL容量瓶中并以异丙醇定容, 有效期为6个月;

间苯二甲酸标准中间溶液: 分别于5只5mL容量瓶中加入0.1mL、0.2mL、0.4mL、1.0mL、2.0mL间苯二甲酸标准储备溶液, 再分别加入1mL邻苯二甲酸内标储备溶液, 用甲醇定容。间苯二甲酸标准中间溶液的浓度分别为0.01mg/mL、0.02mg/mL、0.04mg/mL、0.1mg/mL、0.2mg/mL。内标邻苯二甲酸的浓度均为0.2mg/mL。应当天配制。

标准工作溶液: 4%乙酸、95%乙醇标准工作溶液: 分别移取1.0mL间苯二甲酸标准中间溶液于5个25mL的容量瓶中, 用对应的食品模拟物定容^[2]。模拟物中间苯二甲酸标准工作液浓度分别为0.4mg/L、0.8mg/L、1.6mg/L、4.0mg/L、8.0mg/L; 内标浓度均为8.0mg/L。

1.1.2 流动相配制

乙酸钠缓冲液 (PH=3.6): 称取1.64g无水乙酸钠溶于500mL水中, 然后加入冰乙酸, 使其PH值降低到3.6, 即可得到乙酸钠缓冲液。

1.1.3 试剂配制配制

4%乙酸溶液: 量取40.0mL冰乙酸, 加960mL水, 搅拌均匀即可。

1.1.4 样品前处理

全浸没法中试样面积: 全浸没试验时, 试样厚度低于0.5mm时, 则只要求其单面面积; 试样厚度超过0.5mm, 不论是小于还是等于2mm, 则需要求出其正反面面积之和, 即单面面积乘以2; 试样厚度大于2mm时,

则需要求出其正反面面积及侧面积之和。

根据样品（内套PET）信息可知，样品使用前不需要清洗，无需样品做任何前处理，只需保证取制样过程不引入污染即可。计算试样的表面积，试样按照6平方米对1L浸泡，浸泡体积为100ml；对于PET瓶，采用灌装法，往瓶中加入额定容量体积的浸泡液500mL，因白酒贮存在室温，可能长期贮存，而间苯二甲酸属于特定迁移量，故采用升温加速试验进行迁移试样（在60℃电热鼓风干燥箱恒温10d），移取50.0mL从迁移试验中得到的食品模拟物于预先盛有2.0mL邻苯二甲酸内标溶液100mL的三角瓶中，混合均匀，取1mL~2mL用滤膜过滤待测^[3]。

液相色谱测定条件

色谱柱C18-WP, 100A, 4.6*250mm, 5um;

流动相：A：乙酸钠缓冲液;B:甲醇；流动相A+B =

70+30（体积比）；

流速：1.0mL/min；紫外检测器波长：242nm；

柱温：35℃；进样量：20uL；

1.2 方法验证、回收率、相对标准偏差

分别移取25.0mL从迁移试验中得到的食品模拟物（4%乙酸和95%乙醇）于预先盛有1.0mL邻苯二甲酸内标中间溶液的50mL比色管中，混合均匀，取1mL~2mL，用滤膜过滤待测。

在验证时发现，直接进样，95%乙醇出峰不理想见图1，乙醇对峰形干扰较大，4%乙酸出峰较为理想见图3，通过不断的改变流动相及其比例，发现变化并不明显。通过修改了进样程序，采用夹心进样，现抽取30uL水，再从样品中抽取20uL,再抽取30uL水，混合，进样，减少了乙醇对峰形的干扰，出峰较好见图2，容易识别。

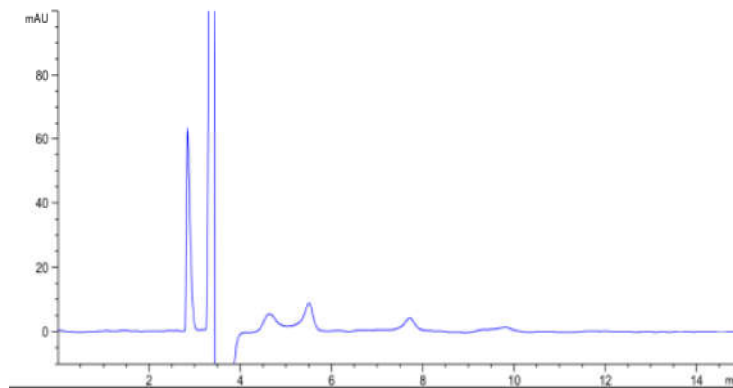


图1 95%乙醇间苯二甲酸标准色谱图

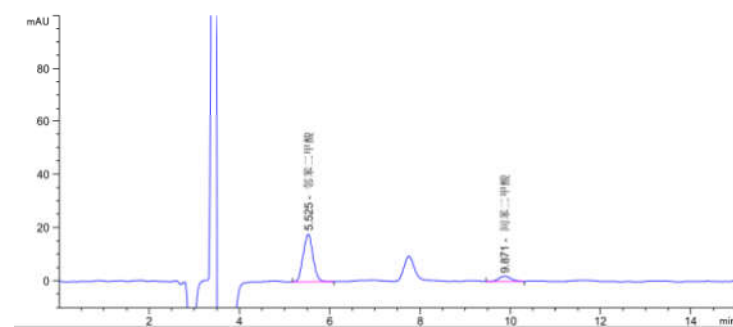


图2 95%乙醇间苯二甲酸标准色谱图

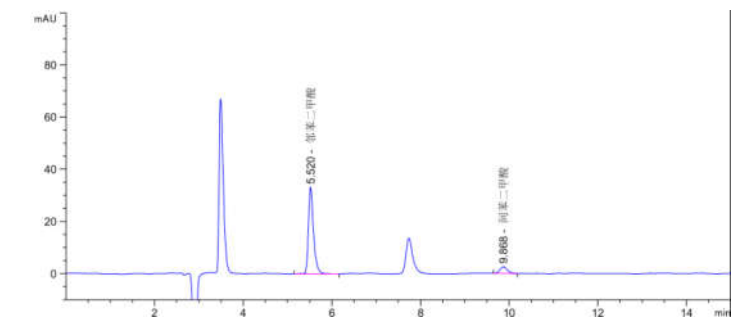


图3 4%乙酸间苯二甲酸标准色谱图

分别用4%乙酸和95%乙醇模拟液配制间苯二甲酸的系列标准溶液,采用内标定量,以含量为横坐标,以间苯二甲酸/邻苯二甲酸的峰面积比值为纵坐标绘制标准曲线如图4、图5所示。

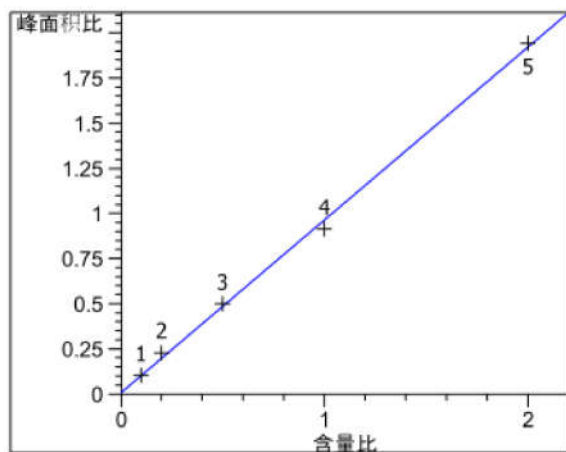


图4 4%乙酸间苯二甲酸标准曲线图

实验过程中,内套(PET)模拟液和PET塑料瓶模拟

液中分别加入3 μ g、15 μ g标准物质,按照上述方法进行样品前处理,上机测定,计算信号和噪声的比值,检出限检验结果中信噪比S/N均大于3.0,其检出限满足0.3mg/kg.并对其中内套(PET)迁移得到的4%乙酸和95%乙醇模拟物进行添加水平为0.3 mg/L、0.6 mg/L、3mg/L的加标回收试验,其结果如下表。

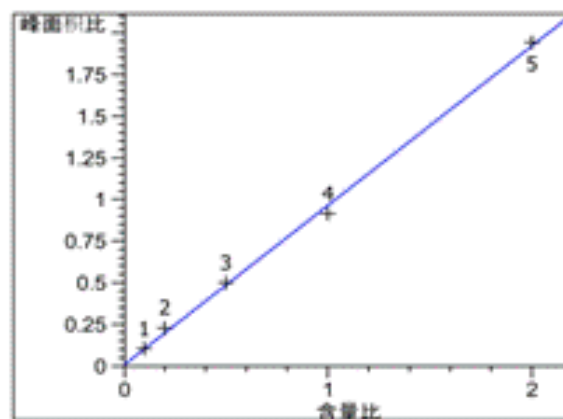


图5 95%乙醇间苯二甲酸标准曲线图

线性回归曲线、相关系数(R^2)、回收率、相对标准偏差

食品模拟物	线性回归曲线	相关系数(R^2)	加标浓度(mg/L)	回收率(%) (n=6)	相对标准偏差(%) n=6)
4%乙酸	$Y = 9.58008e^{-1} + 7.32252e^{-3}$	0.99919	0.3	91 ~ 104	2.1 ~ 5.2
			0.6	95 ~ 101	1.4 ~ 3.4
			3	97 ~ 107	1.3 ~ 4.9
95%乙醇	$Y = 2.44711 + 1.91704e^{-1}$	0.99810	0.3	97 ~ 104	2.5 ~ 6.1
			0.6	93 ~ 101	2.2 ~ 5.6
			3	93 ~ 99	3.2 ~ 4.5

1.3 实际样品检测

按照以上建立的试验方法,对常见的PET塑料瓶和某些组合式防伪瓶盖中内套材质为PET(CAS号:25038-59-9)共计10批次按照2.1.3样品前处理并进行检测,其间苯二甲酸迁移量均未检出。

结束语

本工作建立了超高效液相色谱法测定酒接触材料(PET)中4%乙酸和95%乙醇模拟液中间苯二甲酸的特定迁移量的方法。该方法回收率和相对标准偏差均较好,其检出限远远小于标准要求(GB 4806.6-2016规定,其值 ≤ 5 mg/kg,为评估PET制品用于酒的包装的存在的

风险提供依据,也可为我国政府机构的安全监督工作提供重要的科学依据。

参考文献

- [1]蒋志斌,刘鹏,刘莹,等. PET包装材料中MBT的特定迁移限量测试及其评价意义[J]. 食品工业科技, 2020, 41(14): 34-39.
- [2]胡祥和,张亚洲,杨建华,等. 食品接触PET材料中MBT及其危害性研究进展[J]. 中国塑料, 2019, 33(8): 8-13.
- [3]罗荣辉,肖漫,丁河,等. 不同酿造条件下啤酒中MBT的迁移情况研究[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(10): 49-52.