

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, 则只需要求出其单面面积; 试样厚度超过0.5mm, 不论是小于还是等于2mm, 则需要求出其正反两面面积之和, 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。

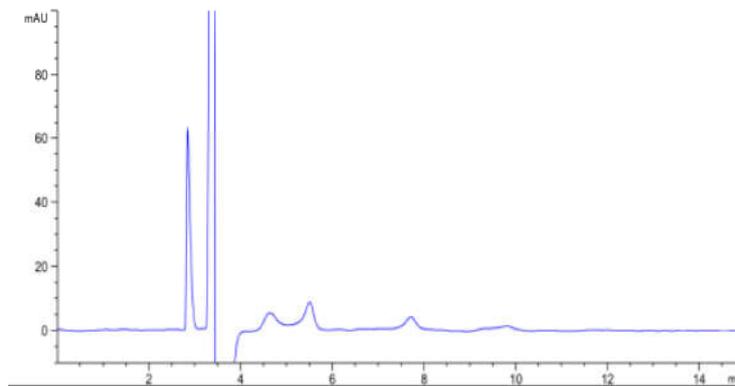


图1 95%乙醇间苯二甲酸标准色谱图

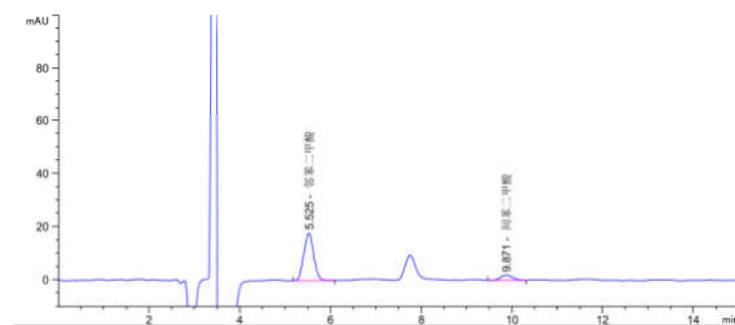


图2 95%乙醇间苯二甲酸标准色谱图

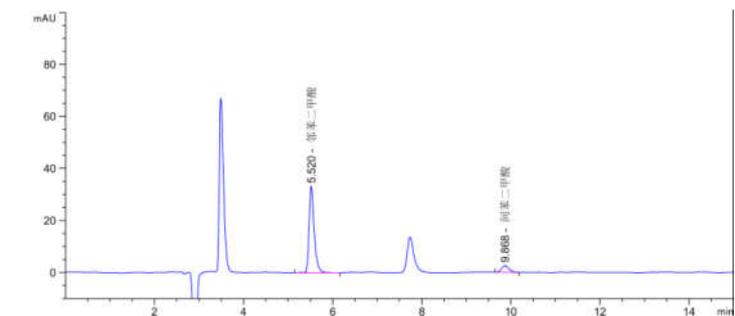


图3 4%乙酸间苯二甲酸标准色谱图

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。

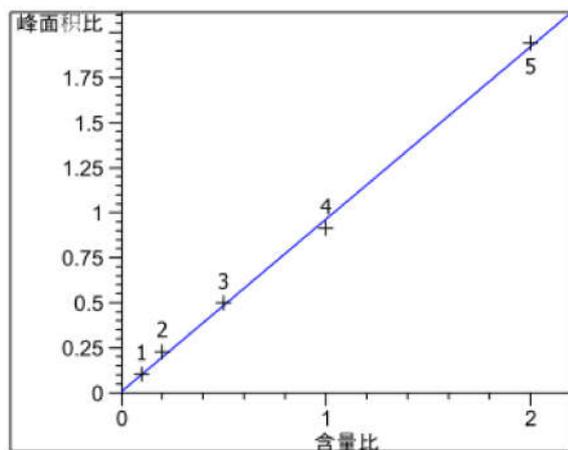


图4 4%乙酸间苯二甲酸标准曲线图

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。

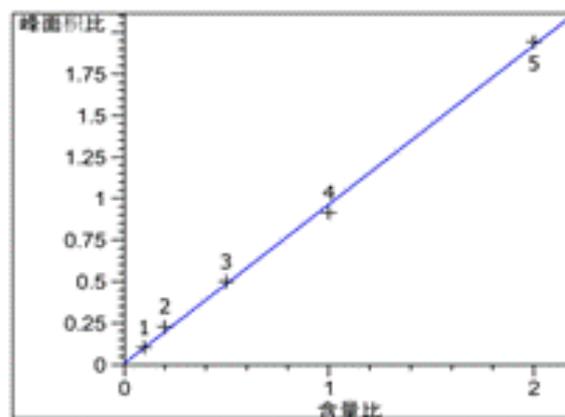


图5 95%乙醇间苯二甲酸标准曲线图

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.