

高效液相色谱法快速检测纸杯中甲醛残留

郭礼强¹ 刘 彭² 张轩恺³ 张 立¹ 李亚静¹

(1. 潍坊海关, 山东潍坊, 261041; 2. 潍坊市食品药品检验检测中心, 山东潍坊, 261100; 3. 潍坊第一中学, 山东潍坊, 261205)

摘 要: 探讨建立了纸杯中甲醛残留的高效液相色谱快速检测方法。纸杯样品经水蒸气蒸馏提取, 蒸馏提取液在 60℃ 乙酸条件下与 2,4-二硝基苯肼衍生 30 min, 然后用高效液相色谱仪测定纸杯样品中的甲醛残留, 并采用外标法定量分析。结果表明, 纸杯中甲醛的定量限为 2.0 mg/kg; 甲醛标准曲线线性范围在 0.01 ~ 5.0 mg/L 内线性良好, 相关系数为 0.9994 以上; 纸杯样品在 3 个甲醛添加水平下的回收率范围为 77.2% ~ 95.7%, 相对标准偏差(RSD)为 0.9% ~ 3.1%。该方法简便、快速、高效, 可用于纸杯中甲醛残留的检测分析。

关键词: 纸杯; 甲醛残留; 高效液相色谱; 水蒸气蒸馏提取

中图分类号: TS77

文献标识码: A

DOI: 10.11981/j.issn.1000-6842.2019.02.38

甲醛是一种用途广泛的工业原料, 主要用于脲醛树脂、酚醛树脂和胶合板等的生产。但甲醛是一类致癌物, 人体长期接触会增加患上霍奇金淋巴瘤、多发性骨髓瘤、骨髓性白血病等疾病的几率, 2006 年被国际癌症研究机构确定为 1 类致癌物。

纸杯是由木浆抄造纸张经加工、粘合所制成的纸容器, 在人们的日常生活中应用十分普遍。纸杯用纸在生产、加工过程中添加的一些化学品会含有或释放甲醛。由于纸杯直接和人体嘴部接触, 如果纸杯中含有甲醛或甲醛含量过高会对人们的身体健康造成直接危害。为了保障使用者的身体健康, 非常有必要准确了解纸杯中的甲醛含量, 进而早发现、早处理。目前, 针对纸杯中甲醛残留的检测报道较少, 现有检测方法为, 将纸杯在水中浸泡^[1]再检测可迁移甲醛残留量。这种方法虽然简便, 但用水浸泡用时过长, 且不能对纸杯的甲醛残留总量进行有效评估。因此, 建立一种快速、准确检测纸杯产品中甲醛含量的方法对政府监管部门和消费者及相关企业都具有重大的现实意义。

目前, 甲醛的检测方法主要有电化学法^[2]、分光光度法^[3-4]、气相色谱法^[5]、气相色谱质谱联用法^[6-7]、高效液相色谱法^[8-9]。电化学法操作简便, 选择性好, 但对样品的前处理要求高, 污染大, 多用于食品包装材料检测; 分光光度法属于比色法, 操作

过程复杂, 而且试剂乙酰丙酮毒性大, 对实验者身体健康有潜在风险。色谱具有强大的分离效果, 不易受样品基质和试剂颜色的干扰, 对复杂样品的检测灵敏、准确, 可直接用于居室、纺织品、食品中甲醛的分析检测。本课题旨在建立纸杯中甲醛残留的液相色谱快速检测方法, 以期实现高灵敏、简便、高效、全面的定性定量分析, 对食品企业及政府相关执法部门提供技术参考。

1 实验

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪: 1200(美国 Agilent 公司), 配二极管阵列检测器(DAD)或紫外检测器(VWD); 水蒸气蒸馏装置, 实验室自制; 电子天平: 感量 0.1 mg(瑞士梅特勒); 恒温水浴锅: HWS-28(上海一恒公司); 冰乙酸(分析纯, 购于科密欧公司); 乙腈(色谱纯, 购于 CNW 公司); 2,4-二硝基苯肼、盐酸、磷酸(分析纯, 购于科密欧公司); 甲醛标准储备液, GBW(E)081701, 浓度 100 mg/L, 北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司; 实验用水为超纯水。

1.2 溶液配制

2,4-二硝基苯肼溶液(0.5 g/L): 称取 50 mg 2,4-二硝基苯肼于烧杯中, 加入 0.5 mL 冰乙酸, 用不同溶剂(盐酸、磷酸、乙腈)溶解并定容至 100 mL 棕色

收稿日期: 2018-03-26

基金项目: 出入境检验检疫行业标准制修订计划项目(2015B186K)。

作者简介: 郭礼强, 男, 1980 年生; 硕士, 高级工程师; 主要研究方向: 农药、兽药残留和有毒有害检测。

E-mail: glq1980@sina.com

容量瓶中储存。

乙酸溶液(200 g/L): 称取 20.0 g 冰乙酸于烧杯中, 用水稀释并定容至 100 mL 容量瓶中。

甲醛标准工作液: 准确移取 10.00 mL 甲醛标准储备液于 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 配制成浓度为 10 mg/L 甲醛标准工作液, 现用现配。

甲酯标准曲线: 分别准确移取 0.020、0.060、0.10、0.20、0.60、1.0 mL 甲醛标准工作液, 置于 10 mL 容量瓶中, 用蒸馏水定容至刻度。各取 5 mL 定容液于具塞比色管中, 分别加 2,4-二硝基苯肼溶液 5 mL, 盖好瓶塞混合均匀, 以甲醛浓度为横坐标, 甲醛-2,4-二硝基苯肼(甲醛衍生物)的峰面积为纵坐标, 绘制甲醛标准曲线。

1.3 色谱条件

色谱柱: 反相 C18 柱, 250 mm × 4.6 mm (内径), 色谱柱填料粒径 5 μm 或相当者; 检测波长: 360 nm; 流动相: 乙腈-水(体积比 60:40); 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 35℃; 进样体积: 20 μL。甲醛标准品衍生物的液相色谱图见图 1。

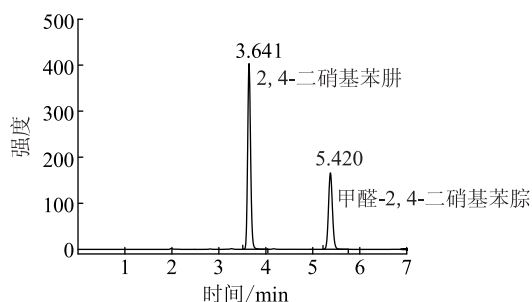
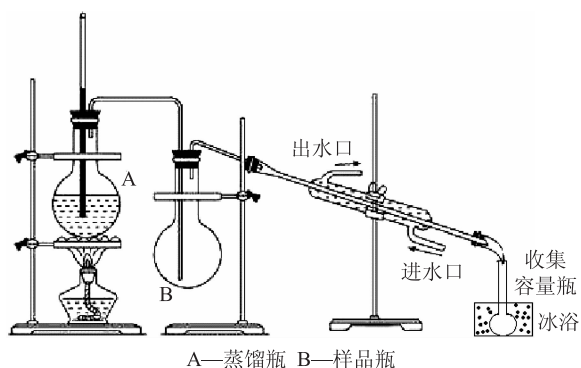


图1 甲醛标准品衍生物的液相色谱图

1.4 纸杯样品处理

取代表性纸杯样品, 剪成一定大小的碎片, 混匀。准确称取 2 g (精确至 0.001 g) 试样, 置于图 2 蒸馏装置样品瓶 B 中, 加入 25 mL 水, 再加入 20 mL 乙酸溶液于蒸馏瓶 A 中, 进行水蒸气蒸馏, 将 200 mL 容量瓶置于冰浴中作为吸收液装置, 待蒸馏至



A—蒸馏瓶 B—样品瓶
图2 水蒸气蒸馏装置

约 190 mL 时取出, 在室温下放置 30 min, 加水定容至刻度, 摇匀。用移液器准确移取 5 mL 馏出液于具塞比色管中, 分别加入 2,4-二硝基苯肼溶液 5 mL, 混合均匀后置于(60 ± 2)℃ 恒温水浴锅中恒温 30 min 后, 冷却至室温, 过 0.45 μm 滤膜后经高效液相色谱仪检测。用蒸馏水代替馏出液, 按以上步骤进行空白实验。

2 结果与讨论

2.1 衍生剂溶剂的选择

衍生剂 2,4-二硝基苯肼的溶解溶剂对衍生化效果有较大影响, 实验考察了盐酸、磷酸和乙腈 3 种溶剂对 5.0 mg/mL 甲醛标准品衍生化效果的影响。通过甲醛标准品衍生物色谱检测峰面积比较发现, 在磷酸介质中溶解衍生后, 甲醛标准品衍生物的响应值最高, 峰面积比乙腈和盐酸溶剂的高 6%; 乙腈和盐酸溶剂衍生物峰面积无明显变化。考虑到磷酸黏度高, 不易溶解 2,4-二硝基苯肼, 且磷酸和盐酸对色谱柱均有腐蚀性, 选用乙腈为溶解溶剂。文献报道在乙腈中添加乙酸可以提高衍生化效果, 进一步考察了添加 0.1%、0.3%、0.5%、0.7% 和 0.9% 乙酸的乙腈溶剂对甲醛标准品衍生化效果影响, 结果发现, 添加 0.5% 乙酸的乙腈溶剂峰面积最大, 再提高乙酸比例对甲醛标准品衍生化效果无影响, 最终确定 0.5% 乙酸的乙腈为溶解溶剂。

2.2 衍生条件的选择

取 5.0 mg/L 的甲醛标准溶液至具塞比色管中, 加入等体积衍生剂 2,4-二硝基苯肼, 分别考察了温度 30、40、50、60、70℃ 时衍生反应的效果。实验结果表明, 温度越高, 衍生反应达到平衡的时间越短, 甲醛与 2,4-二硝基苯肼在 30℃ 进行反应, 85 min 才能达到平衡, 40℃ 时 55 min 达到平衡, 50℃ 时 35 min 达到平衡, 60℃ 时 25 min 达到平衡, 70℃ 时 20 min 达到平衡。考虑到乙腈的沸点是 81℃, 70℃ 恒温不利于衍生化溶剂的稳定, 选用 60℃ 衍生条件, 为确保衍生彻底, 确定 60℃ 下衍生 30 min。

2.3 纸杯样品大小和质量的选择

将纸杯样品分别剪成 3 mm × 3 mm、5 mm × 5 mm、1 cm × 1 cm 以及 2 cm × 2 cm 的碎片, 按照实验方法进行衍生化检测, 实验发现试样面积大小对检测结果影响不大。由于样品处理过小费时费力, 样品处理过大不利于混匀, 也不便于往样品瓶中添加, 因此选取 5 mm × 5 mm 的试样大小。分别准确称量 1.0、2.0、3.0、4.0 g 的纸杯样品进行液相色谱检测, 结

果发现,样品质量对检测结果也无显著影响,考虑到称样量少则受基质干扰影响较大,称样量过大则体积过大,对后续蒸馏提取带来影响,因此确定样品质量为2 g。

2.4 纸杯样品提取方式的选择

称量2.0 g纸杯样品5份,分别置于温度为20、40、60、80、100℃的水浴中同时浸泡30 min,研究浸泡温度对甲醛提取量的影响,结果见图3。图3发现,浸泡温度越高,提取液中的甲醛含量越高。一些文献报道^[7],在常温浸泡提取或60℃水浴浸泡提取甲醛时,一般选取柔软吸水性好的纸种,如卫生纸和面巾纸,通过长时间的浸泡,可以达到较好的甲醛提取效果。但对于吸水性较差的纸杯,即使将纸杯样品60℃恒温浸泡24 h,仍有一些纸杯样品悬浮在液体表面,不能充分有效地提取甲醛。同时,参考文献^[10],本课题选用水蒸气蒸馏来提取纸杯中的甲醛。

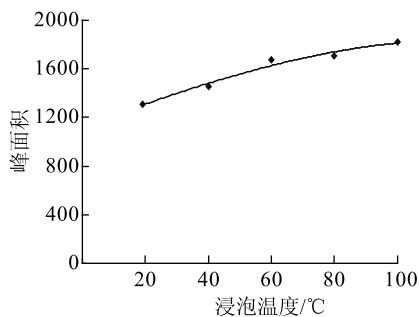


图3 浸泡温度对甲醛提取的影响

2.5 纸杯样品蒸馏量的选择

准确称量2.0 g纸杯样品蒸馏提取甲醛残留,蒸馏量分别为50、100、150、200、250、500 mL,通过高效液相色谱法检测蒸馏量中的甲醛含量,检测结果见表1。由表1可知,甲醛含量随着蒸馏量的增大而增多,当蒸馏量达到200 mL时,甲醛含量达到最大值,再增加蒸馏量甲醛含量变化不大,说明蒸馏量200 mL时纸杯中甲醛已完全蒸出。

表1 蒸馏量对甲醛检测结果的影响

蒸馏量/mL	甲醛检测值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
50	1.40
100	1.76
150	2.13
200	3.63
250	3.53
500	3.62

2.6 甲醛标准曲线的绘制

配制0~20.0 mg/L的甲醛系列标准溶液,以标

准工作液的浓度 x 为横坐标,峰面积 y 为纵坐标作线性回归分析,结果发现,甲醛浓度在0.01~5.0 mg/L之间,线性关系良好,相关系数为0.99945,结果见表2及图4。依据《化矿金专业化学分析方法验证程序(试行)》附录C)对阴性纸杯样品(蒸馏水)衍生化后进行11次重复测试,计算净测量值(峰面积,扣除空白值后)的标准偏差,定量限为10倍的标准偏差和斜率的比值。本课题甲醛的定量限为2.0 mg/kg,各参数见表2。

表2 甲醛线性方程和相关系数

名称	线性范围/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	线性方程	相关系数 r	定量限/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
甲醛	0.01~5.0	$y=531.558955x+14.856918$	0.99945	2.0

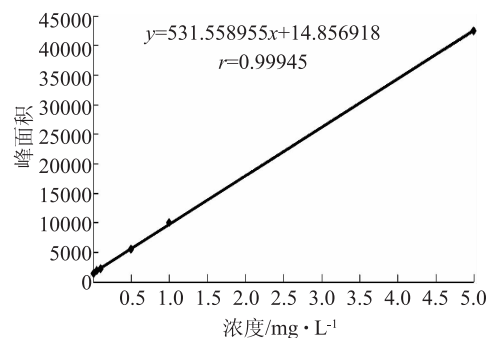


图4 甲醛标准曲线

2.7 方法的回收率及准确度

为考察该方法的有效性,对纸杯样品作基质加标,三浓度水平为定量限水平0.01 mg/L,1/3标准曲线浓度0.220 mg/L,2/3标准曲线浓度0.650 mg/L,分别进行了6次测定,其回收率和准确度结果见表3。由表3可知,甲醛在纸杯样品中3个添加水平下的回收率范围为77.2%~95.7%,相对标准偏差(RSD)为0.9%~3.1%。

2.8 实际纸杯样品甲醛残留检测

为验证该方法,对市场上购买的5份纸杯样品中的甲醛含量进行测定。结果发现,在1份纸杯样品中检测到了甲醛残留,检测含量为2.1 mg/kg,应引起生产企业和监管部门的重视。

此外,通过对纸杯进一步分析发现,纸杯粘合处的甲醛残留要高于其他部位,课题组讨论分析认为,粘合处密封较严密,甲醛不易散出,而蒸馏提取方法可以有效破坏其密封形式,从而能整体评估纸杯中甲醛残留情况。目前,国内还没有出台明确针对纸杯中甲醛残留的限量标准,造成监管漏洞,建议国家尽快出台新的限量标准来保护消费者的健康和权益。

表3 纸杯中甲醛不同添加水平回收率实验数据($n=6$)

加标浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	测定值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%	RSD/%
0.010	0.00794	79.4	2.0
	0.00772	77.2	
	0.00811	81.1	
	0.00818	81.8	
	0.00801	80.1	
	0.00804	80.4	
0.220	0.19910	90.5	3.1
	0.19030	86.5	
	0.19030	86.5	
	0.19888	90.4	
	0.20394	92.7	
	0.19008	86.4	
0.650	0.60905	93.7	0.9
	0.61620	94.8	
	0.61360	94.4	
	0.61035	93.9	
	0.62205	95.7	
	0.62140	95.6	

3 结论

本课题采用水蒸气蒸馏提取方式,建立了纸杯中甲醛残留的快速检测方法,采用高效液相色谱法能够实现对纸杯中甲醛残留的定性定量分析。该方法操作简单、快速,方法灵敏度高、实用性强,可以满足对纸杯中甲醛残留的检测需求。

参考文献

- [1] Wang Cheng-yun, Zhong Sheng-yang, Li Yong-tao, et al. Determination of the Leached Trace Formaldehyde in Disposable Paper Cups by Pre-column Derivation/Ultra Performance Liquid Chromatography [J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(214): 161.
王成云, 钟声扬, 李泳涛, 等. 一次性纸杯浸泡液中痕量甲醛的柱前衍生/超高效液相色谱法测定[J]. 广东化工, 2011, 38(214): 161.
- [2] Gao Shou-quan, Zhang Si-fu, Chen Lie-xian, et al. Effects of Environmental Factors on the Determination of Formaldehyde by Electrochemical Method [J]. Chinese Journal of Environmental Health, 2004, 7(3): 76.
高寿泉, 张思福, 陈烈贤, 等. 环境因素对电化学法测定甲醛的影响[J]. 中国环境卫生, 2004, 7(3): 76.
- [3] Liu Guo-yun, Jia Wei, Ling Feng, et al. Results and Analysis of Formaldehyde Detection Ability in Water [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2016, 26(8): 1205.
刘国云, 贾伟, 凌锋, 等. 水中甲醛检测能力验证结果及分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(8): 1205.
- [4] Chen Shao-hong, Liu Zai-mei, Zhu Xiao-yan, et al. Developed Test Method of Migration of Formaldehyde and Hexamethylenetetramine from Plastics into Food Simulants by Spectrophotometry with Chromotropic Acid [J]. Food Science and Technology, 2009, 34(4): 259.
陈少鸿, 刘在美, 朱晓艳, 等. 变色酸分光光度测定塑料中甲醛和六亚甲基四胺在食品模拟物中的迁移量的改进方法[J]. 食品科技, 2009, 34(4): 259.
- [5] Huang Hui-ling, He Ying, Wang Yu-jian, et al. Determination of Trace Formaldehyde in Food Packaging Materials by Gas Chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2009, 28(5): 203.
黄惠玲, 何莺, 王玉健, 等. 气相色谱法测定食品包装材料中微量甲醛[J]. 分析实验室, 2009, 28(5): 203.
- [6] Huang Xiao-lan, Huang Fang, Lin Xiao-shan, et al. Determination of Formaldehyde in Food by Gas Chromatography-Mass Spectrometry-Selected Ion Monitor [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2004, 32(12): 1617.
黄晓兰, 黄芳, 林晓珊, 等. 气相色谱-质谱法测定食品中的甲醛[J]. 分析化学, 2004, 32(12): 1617.
- [7] Li Xiong-hua, Pan Wan-jun, Bai Wei-bin, et al. Gas Chromatography-mass Spectrometry Determination of Food Contact Materials-formaldehyde Content of Paper and Board [J]. Food Research and Development, 38(1): 117.
李杏华, 潘婉筠, 白卫滨, 等. 气质联用检测食品接触材料纸和纸板的甲醛含量[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(1): 117.
- [8] Qian Wei-jun, Chu Xiao-ying. Uncertainty Evaluation of Formaldehyde in Leather with HPLC - DAD [J]. Shandong Textile Science & Technology, 2016, 3: 35.
钱微君, 褚晓英. HPLC-DAD 检测皮革中甲醛含量的不确定度评定[J]. 山东纺织科技, 2016, 3: 35.
- [9] Zou Yue, Yang Shi-hua, Wang Hui, et al. Determination of Formaldehyde and Acetaldehyde in Cigarette Wrapping Paper by UPLC [J]. Yunnan Chemical Technology, 2012, 39(5): 41.
邹悦, 杨式华, 王惠, 等. 超高效液相色谱法测定卷烟包装纸中的甲醛和乙醛[J]. 云南化工, 2012, 39(5): 41.
- [10] GB/T 5009. 49—2008 Method for Analysis of Hygienic Standard of Fermented Alcoholic Beverages and Their Integrated Alcoholic Beverages [S]. 2009-03-01.
GB/T 5009. 49—2008 发酵酒及其配制酒卫生标准的分析方法 [S]. 2009-03-01.