

## 安全监测

## 气相色谱 - 质谱法测定药用复合膜中 16 种光引发剂的残留量\*

吴红洋

(重庆市食品药品检验检测研究院 国家药品监督管理局麻醉精神药品质量监测重点实验室, 重庆 401121)

**摘要** 目的: 建立气相色谱 - 质谱法同时测定药用复合膜中二苯甲酮、4 - 甲基二苯甲酮等 16 种光引发剂的残留量。方法: 样品经乙酸乙酯超声提取后, 采用 TR - 5MS 气相色谱柱, 程序升温; 质谱检测器: 电子轰击源, 正离子模式, 选择反应监测模式下进行分析, 内标法定量。结果: 16 种光引发剂在  $0.05 \sim 2.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  范围内线性关系良好,  $r$  均  $> 0.997$ , 检测限均为  $0.03 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 平均回收率 ( $n = 6$ ) 在  $81.3\% \sim 94.0\%$ , RSD 为  $2.1\% \sim 6.2\%$ 。10 批次药用复合膜中光引发剂 4 - ITX 检出率为 30%, 最高含量为  $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。结论: 该方法前处理简单, 灵敏度高, 结果准确, 可用于药用复合膜中多种光引发剂残留量的同时测定。  
**关键词:** 气相色谱 - 质谱法; 药用复合膜; 光引发剂; 内标法; 残留量

中图分类号: R 917 文献标识码: A 文章编号: 0254 - 1793(2024)05 - 0851 - 08

doi: 10.16155/j.0254 - 1793.2024.05.13

## Determination of 16 photoinitiator residues in medicinal composite membranes with gas chromatography - mass spectrometry\*

WU Hong - yang

(Chongqing Institute for Food and Drug Control, NMPA Key Laboratory for Quality Monitoring of Narcotic Drugs and Psychotropic Substances, Chongqing 401121, China)

**Abstract Objective:** To establish a gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS) method for the determination of 16 photoinitiator residue levels in medicinal composite membranes, including benzophenone (BP) and 4 - methylbenzophenone (4 - MBP). **Methods:** The samples were extracted by ethylacetate, separated with TR - 5MS column. The mass spectrum was analyzed with EI ionization, positive ion mode and selective reaction monitoring (SRM) mode and quantified with internal standard method. **Results:** The 16 kinds of photoinitiators had good linear relationships in the range of  $0.05 - 2.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , and the correlation coefficients ( $r$ ) were more than 0.997. The limits of detection (LODs) were  $0.03 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . The average recoveries were ( $n = 6$ ) ranged from  $81.3\%$  to  $94.0\%$ , with RSDs of  $2.1\% - 6.2\%$ . The detection rate of 4 - Isopropylthioxanthone (4 - ITX) in the medicinal composite membranes was  $30\%$ , and the highest content was  $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ . **Conclusion:** The method is accurate with high sensitivity and simple pretreatment, which can be used for the detecting the kinds of photoinitiators in medicinal composite membranes.  
**Keywords:** gas chromatography - mass spectrometry; photoinitiators; medicinal composite membranes; internal standard method; residues

\* 重庆市绩效引导专项项目 (CQIFDC - YJKT - 2021 - 14) 和 2023 年重庆市药品补充检验方法项目资助  
作者 Tel: (023) 86072759; E - mail: wuhongyang@cqifdc.org.cn

光引发剂又称光固化剂,是一类能在紫外光区或可见光区吸收一定波长的能量,产生自由基、阳离子等,从而引发单体聚合交联固化的化合物<sup>[1]</sup>,是印刷紫外固化油墨(简称UV油墨)配方中不可替代的成分。光固化技术以其固化速度快、节能环保和生产效率高等优点,逐步取代传统溶剂型印刷油墨而被广泛用于包装印刷中<sup>[2]</sup>。然而,光引发剂在印刷过程中不能被完全利用或去除,尤其是一些相对分子质量较小的光引发剂,容易从包装材料外表面迁移至包装内容物中,从而引发安全危害<sup>[3-4]</sup>。光引发剂如二苯甲酮(BP)、4-甲基二苯甲酮(4-MBP)具有一定生殖毒性、接触毒性和致癌作用<sup>[5]</sup>。目前,欧盟、瑞士等已对光引发剂的使用加以限制<sup>[6-8]</sup>,我国食品行业也出台了光引发剂的检测标准及限度要求<sup>[9]</sup>,而药品及药品包装材料(以下简称药包材)中暂无相关规定。药用复合膜是一类使用油墨最多的药包材,应用范围广泛,而《国家药包材标准》及其他标准中均未对药用复合膜中的光引发剂进行限定。因此,建立药用复合膜中光引发剂残留量的检测方法,对于保障人们用药安全及完善药包材标准具有重要意义。

目前,光引发剂的检测方法主要有超高效合相色谱法<sup>[10]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[11-12]</sup>、气相色谱-质谱法(GC-MS)<sup>[13-14]</sup>,这些方法检测的光引发剂种类较少,或者种类虽多,但使用的提取溶剂体系也较多。其中,液相色谱-质谱法经常需要使用固相萃取小柱、吸附剂(如C<sub>18</sub>、PSA)等净化方式,造成前处理方法烦琐、耗时长<sup>[15]</sup>。近年来,GC-MS广泛用于痕量分析检测<sup>[16-17]</sup>,本研究采用GC-MS,重点选择国内外法规和其他行业标准对光引发剂有限定要求或者禁用的16种物质,通过优化气相条件、质谱参数及样品前处理条件,旨在探索一种前处理简单,且能高效、快速地同时测定不同材质药用复合膜中多种光引发剂的检测方法,监测药用复合膜中光引发剂的残留量情况,为药品生产企业选择合适的药包材提供参考。

## 1 仪器与试剂

### 1.1 仪器

TSQXLS 气相色谱-质谱仪(Thermo公司);XPE205 电子天平(Mettler Toledo公司,精度为0.01 mg);KQ-500DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);MARS6 微波萃取仪(CEM公司)。

### 1.2 试剂

光引发剂混合对照品(浓度1 000 μg·mL<sup>-1</sup>,

ANPEL公司);4-氯二苯甲酮(CBP,纯度99%,Aladdin公司);氘代蒽-D10[内标物(ISTD),浓度2 000 μg·mL<sup>-1</sup>,Sigma-aldrich公司];乙酸乙酯(色谱纯,Honeywell公司);正己烷、二氯甲烷(均为色谱纯,Aladdin公司);乙腈(色谱纯,安徽时联特种溶剂有限公司);10批药用复合膜(药用复合膜:I类,批号SP2021070024,厂家A;纸/聚乙烯药用复合膜:I类,批号SP2021050284,厂家A;聚酯/聚乙烯复合膜:II类,批号21021302,厂家B;药用复合膜:II类,批号6006818,厂家C;双向拉伸聚丙烯/真空镀铝流延聚丙烯药用复合膜:III类,批号20210902,厂家D;药用复合膜:III类,批号210101,厂家E;纸/铝/聚乙烯药用复合膜:IV类,批号SP20220460014,厂家F;玻璃纸/铝/聚乙烯药用复合膜:IV类,批号H6050005-220201,厂家G;聚酯/铝/聚乙烯药用复合膜:V类,批号P2105448,厂家H;聚酯/铝/聚乙烯药用复合膜:V类,批号202101001R,厂家I)。

## 2 方法与结果

### 2.1 色谱条件

色谱柱:TR-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm,膜厚0.25 μm);载气:氦气;进样体积:1 μL;柱流量:1.0 mL·min<sup>-1</sup>,不分流进样;色谱柱温度采用程序升温,初始温度70℃,以8℃·min<sup>-1</sup>升温至300℃,保持10 min;进样口温度:300℃;电离方式:电子轰击源;传输线温度300℃,离子源温度300℃;检测器:三重四极杆质谱检测器;扫描模式:选择反应监测模式;内标法定量。光引发剂及内标物的质谱分析参数见表1。

### 2.2 对照品溶液的配制

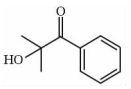
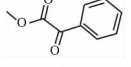
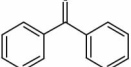
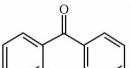
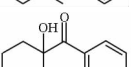
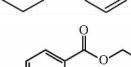
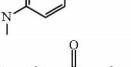
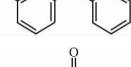
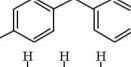
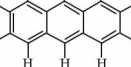
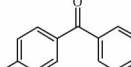
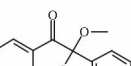
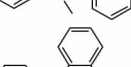
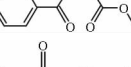

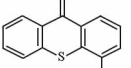
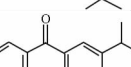
**2.2.1 内标溶液** 移取氘代蒽-D10对照品0.25 mL,置50 mL量瓶中,加乙酸乙酯定容至刻度,即得质量浓度为10 μg·mL<sup>-1</sup>的内标溶液。

**2.2.2 混合对照品溶液** 称取4-氯二苯甲酮对照品适量,置25 mL量瓶中,加乙腈定容至刻度,配制质量浓度为1 000 μg·mL<sup>-1</sup>的对照品储备液。分别移取4-氯二苯甲酮储备液和光引发剂混合对照品0.25 mL,置25 mL量瓶中,加乙酸乙酯定容至刻度,配制质量浓度为10 μg·mL<sup>-1</sup>的混合对照品溶液。

**2.2.3 混合对照品工作溶液** 取混合对照品溶液和内标溶液适量,加乙酸乙酯稀释制成质量浓度分别为0.05、0.1、0.2、0.3、0.8、1.0和2.0 μg·mL<sup>-1</sup>的溶液,即得。

表 1 16 种光引发剂及内标物的质谱分析参数

Tab. 1 Mass spectrometry parameters of 16 kinds of photoinitiators and internal standard

序号 (No.)	化合物 (compound)	分子结构式 (chemical structure)	相对分子质量 (relative molecular mass)	保留时间 (retention time)/min	定量离子对 (quantitative ion pair) $m/z$	定性离子对 (qualitative ion pair) $m/z$	碰撞能量 (collision energy)/eV
1	2-羟基-2-甲基丙苯酮[2-hydroxy-2-methylpropiophenone (1173)]		164.20	8.89	105.0/77.0	106.1/77.0	10/18
2	苯甲酰甲酸甲酯[methylbenzoylformate(MBF)]		164.16	9.11	105.0/77.0	77.0/51.0	12/14
3	BP		182.22	14.39	105.0/77.0	105.0/51.1	10/25
4	2-甲基二苯甲酮[2-methylbenzophenone(2-MBP)]		196.25	14.85	195.1/176.1	196.1/152.1	22/32
5	1-羟基环己基苯基甲酮[1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (irgacure 184)]		204.26	15.26	99.1/55.0	81.0/53.0	12/10
6	4-(二甲基氨基)-苯甲酸乙酯[4-(dimethylamino)-benzoic acid ethylester(EDB)]		193.24	15.41	193.1/148.1	148.1/104.0	12/22
7	3-甲基二苯甲酮[3-methylbenzophenone(3-MBP)]		196.25	15.78	119.0/91.0	181.1/153.1	10/14
8	4-MBP		196.24	16.16	119.0/91.0	196.1/119.0	10/10
9	氘代蒽-D10 [anthracene-D10 (ISTD)]		188.29	16.74	188.1/160.1	188.1/184.1	20/25
10	4-氯二苯甲酮[4-chlorobenzophenone(CBP)]		216.66	16.87	139.0/111.0	216.0/181.1	12/6
11	2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮[2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone(BDK)]		256.30	17.61	151.1/77.0	151.1/105.0	25/10
12	邻苯甲酰基苯甲酸甲酯[O-methyl-benzoyl benzoate(OMBB)]		240.25	18.36	163.0/133.0	240.1/163.0	10/6
13	4-(二甲基氨基)苯甲酸-2-乙基己酯[2-ethylhexyl-4-dimethylamino benzoate(EHDBA)]		277.40	22.12	277.2/165.1	164.1/118.1	8/16
14	4-ITX		254.35	23.44	239.0/196.0	254.1/196.0	18/30
15	2-异丙基硫杂蒽酮[2-isopropylthioxanthone(2-ITX)]		254.35	23.57	239.0/152.1	254.1/196.0	34/30
16	4-苯甲酰基联苯[4-benzoylbiphenyl(PBZ)]		258.31	24.33	258.1/181.1	258.1/152.1	10/36
17	2,4-二乙基-9H-硫杂蒽-9-酮[2,4-diethyl-9H-thioxanthone-9-one(DETX)]		268.37	24.89	253.0/208.0	268.1/237.0	38/34

### 2.3 试验溶液的制备

**2.3.1 供试品溶液** 分别取样品适量,裁取内表面积 50 cm<sup>2</sup>,将其裁成 0.5 cm × 0.5 cm 的碎片,置于 25 mL 具塞刻度试管中,加入质量浓度为 10 μg · mL<sup>-1</sup>的内标溶液 0.2 mL 和乙酸乙酯 8 mL,超声(功率 500 W,频率 40 kHz,控制温度在 30 °C 以下)提取 30 min,将提取液转移至 10 mL 量瓶中,用乙酸乙酯反复洗涤完全后合并提取液,加乙酸乙酯定容至刻度,过 0.45 μm 滤膜,取滤液,即得,供 GC-MS 测定。

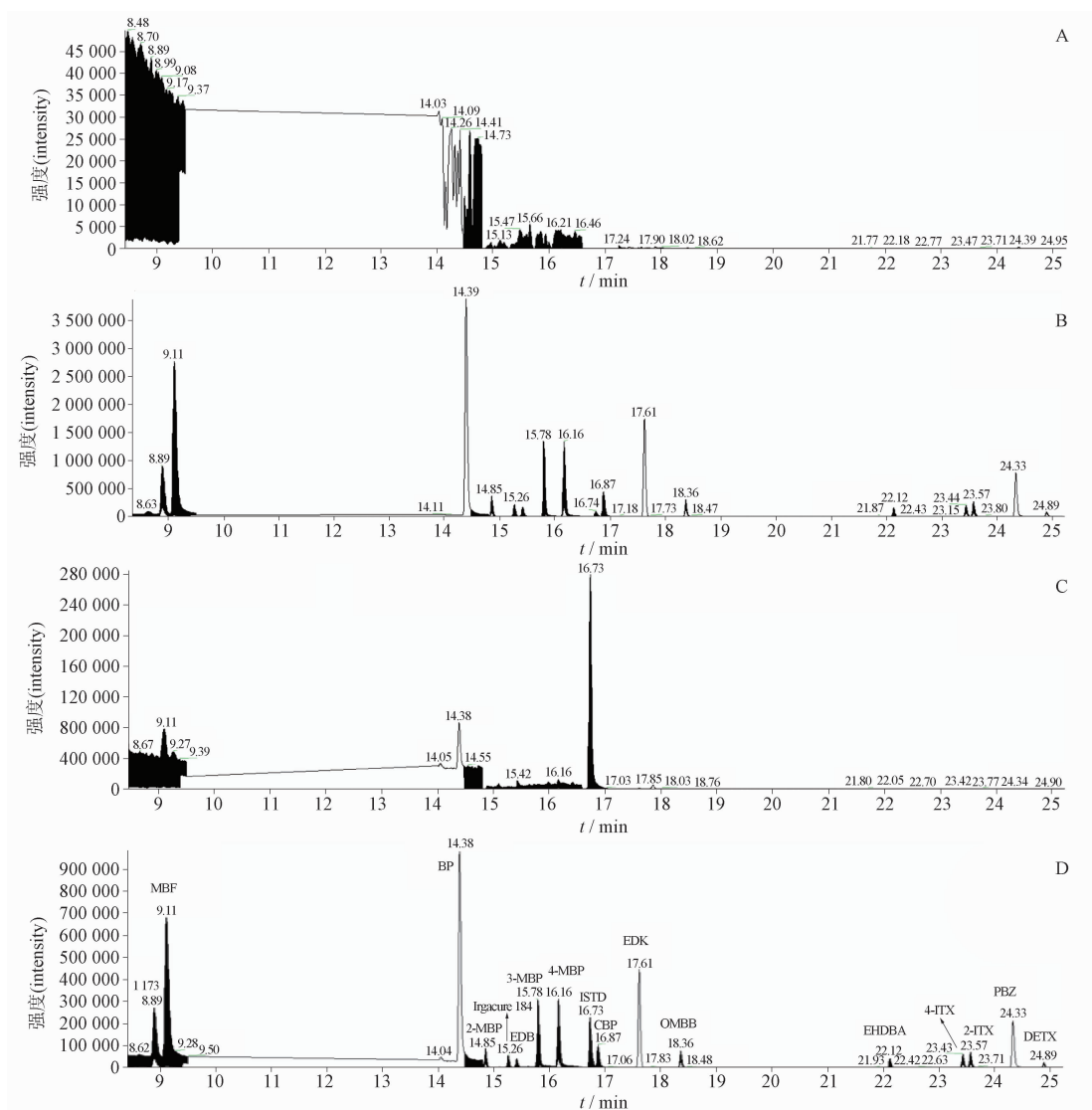
**2.3.2 本底试验溶液** 取空白样品适量,按“2.3.1”项下方法处理,即得。

**2.3.3 样品加标溶液** 取空白样品适量,裁取内

表面积 50 cm<sup>2</sup>,将其裁成 0.5 cm × 0.5 cm 的碎片,置于 25 mL 具塞刻度试管中,分别加入质量浓度为 10 μg · mL<sup>-1</sup>的内标溶液和混合对照品溶液 0.2 mL,再加入乙酸乙酯 8 mL,自“超声……”起,按“2.3.1”项下方法处理,即得。

### 2.4 方法学考察

**2.4.1 专属性试验** 分别取空白溶液(乙酸乙酯)、混合对照品溶液、供试品溶液以及样品加标溶液,按“2.1”项下色谱条件进样分析,色谱图见图 1,各目标物质对应的保留时间见表 1。结果表明,溶剂和样品基质对 16 种光引发剂的检测均无干扰,方法专属性较好。



A. 溶剂(solvent) B. 混合对照品溶液(mixed reference substance solution) C. 供试品溶液(sample solution) D. 样品加标溶液(spiked solution of sample)

图 1 专属性试验气相色谱-质谱图

Fig. 1 GC-MS chromatograms of specificity

**2.4.2 线性关系考察** 取混合对照品工作溶液,按“2.1”项下色谱条件进样测试,记录色谱图。以进样浓度为横坐标,对照品峰面积与内标峰面积之比为

纵坐标进行线性回归,得各组分线性回归方程和  $r$ ,见表 2,  $r$  均  $> 0.997$ ,表明在线性范围内线性关系良好。

表 2 16 种光引发剂的回归方程、线性范围、检测限和定量限

Tab. 2 Regression equation, linear range, LOD and LOQ of 16 photoinitiators

序号 (No.)	化合物 (compound)	回归方程 (regression equation)	线性范围 (linear range)/( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	$r$	LOD/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	LOQ/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )
1	1173	$Y = 0.021 5X - 1.045$	0.05 ~ 2.0	0.999 6	0.03	0.05
2	MBF	$Y = 0.083 8X - 3.859$	0.05 ~ 2.0	0.999 5	0.03	0.05
3	BP	$Y = 0.056 1X - 1.821$	0.05 ~ 2.0	0.999 3	0.03	0.05
4	2-MBP	$Y = 0.006 6X - 0.234$	0.05 ~ 2.0	0.999 3	0.03	0.05
5	Irgacure184	$Y = 0.004 0X - 0.200$	0.05 ~ 2.0	0.999 6	0.03	0.05
6	EDB	$Y = 0.003 4X - 0.161$	0.05 ~ 2.0	0.999 5	0.03	0.05
7	3-MBP	$Y = 0.022 7X - 1.446$	0.05 ~ 2.0	0.999 2	0.03	0.05
8	4-MBP	$Y = 0.024 7X - 1.587$	0.05 ~ 2.0	0.999 4	0.03	0.05
9	CBP	$Y = 0.009 13X - 0.433$	0.05 ~ 2.0	0.999 6	0.03	0.05
10	BDK	$Y = 0.014 8X - 0.551$	0.05 ~ 2.0	0.999 4	0.03	0.05
11	OMBB	$Y = 0.005 60X - 0.231$	0.05 ~ 2.0	0.999 2	0.03	0.05
12	EHDDBA	$Y = 0.002 95X - 0.134$	0.05 ~ 2.0	0.999 5	0.03	0.05
13	4-ITX	$Y = 0.004 28X - 0.311$	0.05 ~ 2.0	0.998 2	0.03	0.05
14	2-ITX	$Y = 0.003 61X - 0.277$	0.05 ~ 2.0	0.997 9	0.03	0.05
15	PBZ	$Y = 0.011 9X - 0.815$	0.05 ~ 2.0	0.998 7	0.03	0.05
16	DETX	$Y = 0.001 73X - 0.114$	0.05 ~ 2.0	0.999 0	0.03	0.05

**2.4.3 检测限和定量限** 将混合对照品溶液逐级稀释进行测定,以混合对照品溶液中灵敏度最低的目标物质为参考,当待测物信号与基线噪音之比 ( $S/N$ )  $\geq 3$  或 10,确定各目标物质的检测限和定量限,见表 2。

**2.4.4 精密度试验** 按“2.3.3”项下方法制备 1 份样品加标溶液,分别连续进样 6 次,计算 16 种光引发剂的峰面积与内标峰面积之比的 RSD 在 1.0% ~ 3.9%,表明仪器精密度良好。

**2.4.5 回收率试验** 按“2.3.3”项下方法制备样品加标溶液,对样品进行同一浓度水平的加标试验,平行制备 6 份加标样品溶液,同时制备本底试验溶液。按“2.1”项下色谱条件进样分析,结果见表 3。样品本底中均未检出光引发剂,16 种光引发剂的平均加标回收率在 81.3% ~ 94.0%,RSD 为 2.1% ~ 6.2%,表明该方法具有较好的准确度。

**2.4.6 样品测定** 根据《国家药包材标准》YBB00132002-2015 对药用复合膜的分类,分别收集 5 种不同材质的药用复合膜,每种材质各收集 2 批,按“2.3.1”项下方法制备供试品溶液后进样分析。结果 10 批次样品中有 3 批次检出 4-ITX,最高含量为  $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,其他 15 种光引发剂均未检出。查阅 ECHA 网站得知,BP、4-MBP 在普通人群中口服给药长期的衍生无影响水平 (derived no- or minimal effect level, DNEL) 为  $50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ,亚洲成人平均体质量按 50 kg 计,则口服每日允许摄入的最大量 (PDE) 为  $2 500 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ 。16 种光引发剂参考 BP 的口服途径 PDE,拟定为  $2 500 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ 。以药用复合膜每日最大使用量  $600 \text{cm}^2$  计算<sup>[18]</sup>,样品中光引发剂的分析评价阈值 (AET) 为  $4.2 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由本次收集的药用复合膜测定结果可知,光引发剂 4-ITX 检出率为 30%,但均未超过拟定限度。

表 3 回收率试验结果( $n=6$ )  
Tab. 3 Recoveries of the test results

序号 (No.)	化合物 (compound)	加入量 (spiked)/( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	检出量 (detected)/( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )						平均回收率 (average recovery)/%	RSD/ %
1	1173	0.167	0.140	0.151	0.143	0.148	0.140	0.144	86.4	3.1
2	MBF	0.162	0.131	0.139	0.135	0.135	0.135	0.132	83.0	2.1
3	BP	0.162	0.126	0.138	0.135	0.133	0.131	0.132	81.8	3.0
4	2-MBP	0.166	0.123	0.134	0.130	0.135	0.134	0.134	81.3	3.5
5	Irgacure184	0.169	0.140	0.148	0.148	0.148	0.149	0.152	88.9	2.7
6	EDB	0.170	0.130	0.146	0.141	0.142	0.154	0.152	85.3	6.2
7	3-MBP	0.172	0.150	0.159	0.158	0.155	0.153	0.153	91.0	2.2
8	4-MBP	0.165	0.145	0.153	0.152	0.156	0.155	0.152	88.5	2.5
9	CBP	0.164	0.132	0.144	0.137	0.142	0.138	0.146	84.7	3.7
10	BDK	0.166	0.129	0.146	0.135	0.135	0.143	0.140	84.1	4.5
11	OMBB	0.172	0.131	0.144	0.137	0.138	0.140	0.136	82.9	3.1
12	EHDBA	0.162	0.136	0.157	0.143	0.144	0.146	0.151	85.0	4.9
13	4-ITX	0.176	0.167	0.164	0.157	0.154	0.160	0.158	90.9	3.0
14	2-ITX	0.185	0.167	0.166	0.156	0.160	0.160	0.169	88.1	3.1
15	PBZ	0.176	0.159	0.169	0.156	0.157	0.161	0.162	91.3	2.9
16	DETX	0.175	0.155	0.173	0.169	0.157	0.166	0.167	94.0	4.3

### 3 讨论

#### 3.1 气相色谱条件优化

根据目标物质的化学特性和分子结构特征,同时参考相关文献资料<sup>[19-20]</sup>,并考虑实验室的通用性,选择 TR-5 色谱柱。通过调节色谱柱初始温度(50、60、70、75、80 和 85  $^{\circ}\text{C}$ )、程序升温条件(7、8、9 和 10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )、分流模式(分流比、不分流)等仪器参数,以 16 种光引发剂在不同色谱柱上的分离效果、峰形等条件为判断依据,进行色谱条件的考察。结果表明:色谱柱初始温度或者升温速率较低时,分析时间延长,出峰较缓,2-MBP 和 PBZ 峰形较差,拖尾较严重;而初始温度太高或者升温速率太快,目标物质出峰时间较早,部分峰来不及在色谱柱上进行分离,达不到分离效果,有同分异构体的目标物质也不易完全分开。同时采用不分流模式,响应信号更强。因此,在最终确定的初始温度 70  $^{\circ}\text{C}$ ,升温速率 8  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下,16 种光引发剂均能完全分开,峰形尖锐对称,分离效果最好。

#### 3.2 质谱条件优化

重点选择了各行业对光引发剂有限定要求的 16

种目标物质进行研究。首先配制质量浓度为 1.0  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的混合对照品溶液,采用全扫描模式对 16 种光引发剂及内标物质进行初步定性并确定每种目标物质的保留时间,然后在反应监测模式下进行目标物质的母离子、子离子的寻找以及碰撞能量的优化,从而获得所需的各项质谱参数,最后根据峰面积和信噪比,确定每种目标物质的定性离子对和定量离子对。

#### 3.3 前处理条件优化

药用复合膜中光引发剂主要来源于油墨的使用,包括油墨的种类、使用量及印刷过程的控制等,因此,对样品进行有效提取对测定光引发剂的残留量至关重要。查阅相关资料,16 种光引发剂能溶于丙酮、乙酸乙酯、正己烷、二氯甲烷、乙腈等有机溶剂<sup>[21]</sup>,本研究结合药用复合膜的材质特征,主要选择色谱纯的二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯作为提取溶剂,提取方式主要包括超声提取、微波提取,不同提取方式下提取时间选择 10、20、30 和 40 min。结果表明,16 种光引发剂在乙酸乙酯中的溶解性更好,信号响应更强,且该溶剂毒性较小。超声提取

较微波提取方式的前处理操作更简单,回收率高,不同提取方式下(提取 20 min)光引发剂的回收率结果见表 4。随着超声时间的延长,提取效率增加,但超声时间达到 40 min 时,提取效率没有显著增加。因此,超声 30 min 提取效果和回收率均最好。采用该前处理条件,在有印刷油墨的药用复合软管样品中检测到不同种类的光引发剂残留。

表 4 不同提取方式回收率结果(%)

Tab. 4 Recoveries of different extraction methods

化合物 (compound)	微波 (microwave assisted extraction)	超声波 (supersonic extraction)
1173	77.3	76.4
MBF	77.1	80.2
BP	69.2	78.6
2-MBP	78.6	75.6
Irgacure184	79.9	84.2
EDB	74.8	84.4
3-MBP	78.7	80.8
4-MBP	76.7	80.8
CBP	84.3	79.1
BDK	86.9	83.3
OMBB	84.1	85.9
EHDBA	81.0	79.4
4-ITX	92.7	89.7
2-ITX	91.5	85.3
PBZ	96.8	80.2
DETX	92.9	85.2

#### 4 结论

本文建立了 GC-MS 同时测定药用复合膜中 16 种光引发剂残留量的方法,前处理简单快速,灵敏度和准确度较高,应用范围较广,可用于药用复合膜中多种光引发剂残留量的同时测定,同时也可对其他药包材(如药用滴眼剂瓶、药用复合软管等)的光引发剂残留量进行风险监测研究,为完善药包材标准提供参考依据。

#### 参考文献

- [1] 武青青,沈虎峻,邓明森. 可见光引发剂研究进展[J]. 涂料工业,2020,50(8):71  
WU QQ, SHEN HJ, DENG MS. The research progress in visible light photoinitiator[J]. Paint Coat Ind, 2020, 50(8):71
- [2] 刘珊珊,柯玮,范子彦,等. 食品接触材料中光引发剂残留及

其迁移规律研究进展[J]. 中国食品卫生杂志,2014,26(5):507

LIU SS, KE W, FAN ZY, *et al.* Research progress in residue analysis of photoinitiators in food contact materials and migration in food matrices[J]. Chin J Food Hyg, 2014, 26(5):507

[3] VAN-DEN HK, VANDE-VELDE S, EVRARD C, *et al.* Evaluation of the migration of 15 photo-initiators from cardboard packaging into Tenax using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS)[J]. Food Addit Contam, 2014, 31(4):767

[4] 赵镭,袁琳嫣,韩陈. 气相色谱-质谱法测定食品包装行业用 UV 油墨中 11 种光引发剂的含量[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(7):2162

ZHAO L, YUAN LY, HAN C. Determination of 11 photoinitiators in UK ink for food packaging industry by gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Food Saf Food Qual, 2020, 11(7):2162

[5] RHODES MC, BUCHER JR, PECKHAM JC, *et al.* Carcinogenesis studies of benzophenone in rats and mice[J]. Food Chem Toxicol, 2007, 45(5):843

[6] Council of Europe. Policy statement concerning paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs [EB/OL]. (2009-12-02) [2023-07-13]. <https://rm.coe.int/09000016804e4794>

[7] European Commission Health and Consumers Directorate-General. Conclusions of standing committee on the food chain and animal health section toxicological safety conclusions of the meeting [EB/OL]. (2009-03-06) [2023-07-13]. [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/memo\\_05\\_154](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/memo_05_154)

[8] 倪勇. 提高食品包装 UV 油墨的标准以引领高质量发展[C]//第十八届中国标准化论坛论文集. 2021:1334

NI Y. Improve food packaging UV ink standards to lead the development of high quality[C]//Proceedings of the 18th China Standardization Forum. 2021:1334

[9] GB 9685-2016 食品安全国家标准. 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S]. 2016

GB 9685-2016 National Food Safety Standard. Standards for The Use of Additives for Food Contact Materials and Products [S]. 2016

[10] 李中皓,吴帅宾,刘珊珊,等. 超高效液相色谱法快速检测纸质印刷包装材料中 10 种受限制光引发剂[J]. 分析化学, 2013,41(12):1817

LI ZH, WU SB, LIU SS, *et al.* Rapid detection of tenrestricted photoinitiators in paper-made packaging based on ultra performance convergence chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2013, 41(12):1817

[11] 沈康俊,赵洁,吴之中,等. 高效液相色谱-串联质谱法检测食品接触材料及制品中 8 种二苯甲酮类物质的迁移量[J]. 分析试验室,2022,41(3):322

SHEN KJ, ZHAO J, WU ZZ, *et al.* Determination of the migration of 8 benzophenones in food contact materials and products by

- HPLC - MS/MS[J]. *Chin J Anal Lab*, 2022, 41(3):322
- [12] 陶小美,罗小芳,胡爱生. 超声萃取 - 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定玩具涂层中 2 种光引发剂残留量[J]. *理化检验 - 化学分册*,2021,57(9):776  
TAO XM, LUO XF, HU AS. Determination of two photoinitiator residues in toy coatings by ultrasonic extraction - UHPLC - MS/MS[J]. *Phys Test Chem Anal Part B:Chem Anal*, 2021, 57(9):776
- [13] 陶运来,田素润. 凝胶渗透色谱 - 气相色谱 - 串联质谱法测定牛奶中的两种光引发剂[J]. *化学分析计量*,2018,27(5):11  
TAO YL, TIAN SR. Determination of two photoinitiators in milk by gel permeation chromatography - gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Chem Anal Meter*, 2018, 27(5):11
- [14] 王玉,李莹,李海山,等. 气相色谱 - 质谱法同时测定环保型烟标胶印紫外光固化油墨中 10 种光引发剂的残留量[J]. *理化检验 - 化学分册*,2022,58(2):161  
WANG Y, LI Y, LI HS, *et al.* Simultaneous determination of residues of 10 photoinitiators in ultraviolet curing offset ink for eco - friendly cigarette labels by gas chromatography - mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B:Chem Anal*, 2022, 58(2):161
- [15] 沈丹玉,袁新跃,王蕤,等. 吸附剂针对性净化 - 气相色谱 - 三重四极杆串联质谱测定油茶果中 55 种持久性有机污染物[J]. *质谱学报*,2021,42(3):314  
SHEN DY, YUAN XY, WANG R, *et al.* Determination of 55 persistent organic pollutants in camellia fruits by adsorbents targeted purification and gas chromatography - tandem mass spectrometry [J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2021, 42(3):314
- [16] 闫峻,冯硕,李博文,等. 气相色谱 - 质谱法测定石油中十二种卤代烃示踪剂[J]. *质谱学报*,2020,41(4):379  
YAN J, FENG S, LI BW, *et al.* Determination of twelve halogenated hydrocarbon organic tracers in petroleum by GC/MS[J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2020, 41(4):379
- [17] 李重九. 色谱 - 质谱联用技术的进步与农药多残留分析方法的发展(之二) - 从低分辨质谱技术的选择性谈起[J]. *质谱学报*,2021,42(5):681  
LI CJ. Progress of chromatography - mass spectrometry technology and development of pesticide multi - residue analysis methods( part 2) - on the selectivity of low resolution mass spectrometry[J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2021, 42(5):681
- [18] 李莎,武静文,吴红洋,等. 药用复合膜中 2,4 - 二氨基甲苯的检测[J]. *药物分析杂志*, 2022,42(7):1234  
LI S, WU JW, WU HY, *et al.* Detection of 2,4 - diaminitoluene in medicinal composite membranes [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2022, 42(7):1234
- [19] 吴泽颖,裴文艺,毕中昱,等. 基于 GC - MS 法测定纸质包装中 4 种二苯甲酮类物质[J]. *包装工程*,2021,42(1):109  
WU ZY, PEI WY, BI ZY, *et al.* Determination of 4 kinds of benzophenones in paper packaging by gas chromatography - mass spectrometry[J]. *Package Eng*, 2021, 42(1):109
- [20] 周良春,马俊辉,张晓飞,等. GC - MS 法快速测定铅笔涂层中 18 种光引发剂[J]. *分析试验室*, 2021, 40(1):95  
ZHOU LC, MA JH, ZHANG XF, *et al.* Rapid determination of 18 photoinitiators in pencil coating by GC - MS[J]. *Chin J Anal Lab*, 2021, 40(1):95
- [21] 吴泽颖,裴文艺,毕中昱,等. 皮革制品中光引发剂含量的测定[J]. *皮革科学与工程*,2021,31(1):60  
WU ZY, PEI WY, BI ZY, *et al.* Determination of photoinitiators in leather products[J]. *J Leather Sci Eng*, 2021, 31(1):60

(本文于 2023 年 8 月 14 日收到)