ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛЕНКАХ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

методом газовой хроматографии с помощью газового хроматографа PANNA GC-1949 с парофазным автосамплером HS-25.

Введение

В настоящее время пищевая промышленность использует разнообразные упаковочные материалы, в том числе пленки для пищевой продукции. При производстве пищевых пленок и нанесении печати в составе краски остаются летучие органические соединения (ЛОС). Данные вещества могут попадать в размещенный в пленке продукт питания и, как следствие, в организм человека. Ввиду высокой токсичности некоторых соединений (в частности, органических растворителей) содержание ЛОС в пищевых пленках должно тщательно контролироваться как качественно, так и количественно.

Традиционно для анализа ЛОС используют метод газовой хроматографии, обеспечивающий эффективное разделение анализируемых компонентов, обладающий высокой чувствительностью к органическим соединениям, а также возможностью автоматизации пробоподготовки и проведения анализа. К настоящему моменту опубликовано множество научных работ, где ЛОС выделяются из пищевых пленок методом жидкостной экстракции, а также когда проба непосредственно растворяется, а полученный экстракт или растворенная проба анализируются методом газовой хроматографии с дозированием жидкой пробы напрямую в инжектор. Однако данный способ связан как с риском потерь анализируемых компонентов при проведении экстракции, так и с риском загрязнения хроматографической системы труднолетучими компонентами пробы, экстрагированными во время пробоподготовки. Концентрирование и очистка полученной пробы может осуществляться твердофазной экстракцией, что приводит к дополнительным временным и финансовым затратам, а также – к дополнительным потерям целевых соединений.

Одним из удобных решений для анализа ЛОС является использование газовой хроматографии с анализом равновесной паровой фазы образцов. Данный метод позволяет решить проблемы как концентрирования и выделения ЛОС, так и защиты хроматографической колонки от попадания труднолетучих соединений. Сущность метода состоит в размещении анализируемого образца в герметичной виале, последующем термостатировании виалы и отборе равновесной паровой фазы с помощью шприца для газовых проб, либо при помощи дозирующего крана и вводе в хроматографическую систему. Данная техника анализа обладает возможностью автоматизации пробоподготовки и анализа, что может быть полезно при проведении рутинных анализов на производствах.
Целью работы является демонстрация возможности решения данной задачи на газовом хроматографе PANNA GC-1949 с пламенно-ионизационным детектором и автоматическим дозатором паровой фазы петлевого типа HS-25.

Оборудование

- **Газовый хроматограф PANNA GC-1949, оснащенный инжектором для капиллярных колонок с возможностью деления потока и пламенно-ионизационным детектором;**
- **Парофазный автосамплер HS-25;**
- **Колонка капиллярная Rtx-624 длиной 30 м, внутр. диам. 0,25 мм, толщ. фазы 1,4 мкм;**

- **Аналитические весы ВЛА-225МА фирмы Госметр.**

Материалы и методы

Объект анализа: образец пищевой пленки с цветным принтом, производства одного из отечественных производителей.

Подготовка пробы к анализу

- Образец пленки массой около 1 г переносили из вскрытого перед взвешиванием герметичного пакета в виалу для парофазного анализа.
- После взвешивания с точностью до 4 знака в виалу с помощью хроматографического шприца объемом 10 мкл вносили раствор внутреннего стандарта (бензол), виалу закрывали герметичной крышкой с септой и помещали в автосамплер для анализа.

Количество параллельных определений – 2.

Определение содержания ЛОС в образцах пленок проводилось на примере метанола, этанола, пропанола-1, изопропанола и этилацетата. Построение градуировочной зависимости содержания ЛОС в образцах пленок проводилось методом внутреннего стандарта, заключающегося во внесении заведомо известного количества стандарта (бензола) в анализируемую пробу и последующем определении зависимости аналитического сигнала (отношение площадей пиков определяемых компонентов к площади пика внутреннего стандарта) от соотношения концентраций определяемых компонентов ко внутреннему стандарту.
После проведения анализа пленки вынимали из виалы и с помощью линейки производили точный замер их площади для пересчета концентраций ЛОС на площадь всего образца.

- Условия проведения хроматографического анализа представлены в **Таблице 1**. Режим работы парофазного дозатора HS-25 представлен в **Таблице 2**.

Температура инжектора, °C	150
Режим инжектора	С делением потока
Коэффициент деления потока	1 : 4,5
Поток газа-носителя через колонку, мл/мин	1,7
Начальная температура термостата колонки, °C	40
Продолжительность выдержки при 40 °C, мин	7
Подъем со скоростью 20 °C до температуры, °C	230
Продолжительность выдержки при 230 °C, мин	1
Температура пламенно-ионизационного детектора, °C	230
Поток водорода, мл/мин	30
Поток воздуха, мл/мин	40
Поток поддувочного газа детектора, мл/мин	20

Таблица 1 – Условия проведения анализа на газовом хроматографе PANNA GC-1949

Температура термостатирования виалы, °C	90
Температура крана/петли, °C	105
Температура трансферной линии, °C	115
Время термостатирования пробы, мин	20
Продолжительность инжекции, мин	1
Начальное давление в виале для заполнения петли, psi	22
Конечное давление в виале для заполнения петли, psi	5
Продолжительность уравновешивания давления в виале, мин	0,25
Продолжительность уравновешивания давления в петле, мин	0,15

Таблица 2 – Режим работы парофазного дозатора HS-25

Результаты

Пример хроматограммы пробы пленки, полученной на пламенно-ионизационном детекторе хроматографа PANNA GC-1949, представлен на **Рисунке 1**. Помимо рассматриваемых в анализе компонентов отмечается наличие неидентифицированных веществ, предположительно ЛОС.

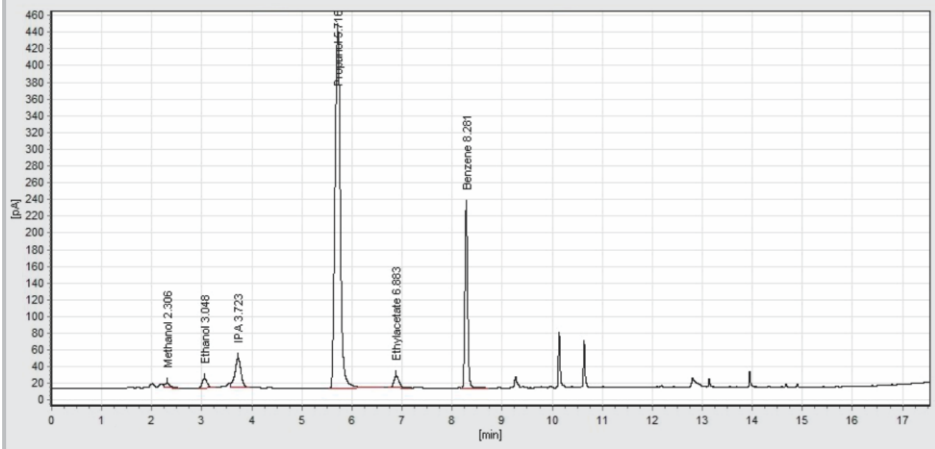

Рисунок 1 – Хроматограмма пробы пленки, полученная на пламенно-ионизационном детекторе хроматографа PANNA GC-1949

Пример построения калибровочной зависимости (метанол) представлен на **Рисунке 2**.
Результаты обсчета концентраций ЛОС представлены в **Таблице 3**.

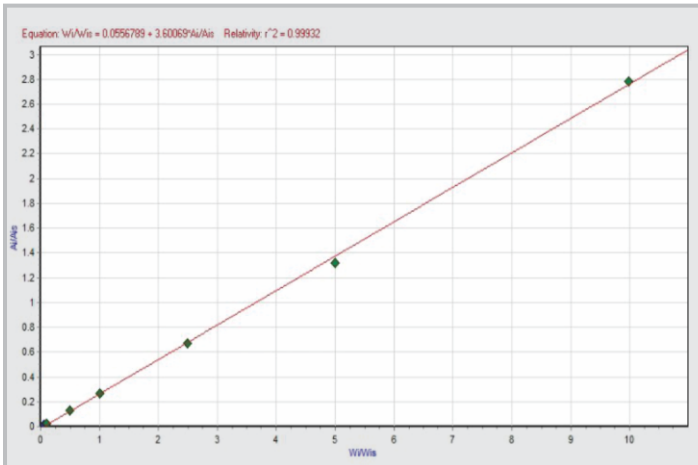

Рисунок 2 – Калибровочная кривая, построенная для метанола методом внутреннего стандарта в диапазоне концентраций 0.5 – 100 мкг/г (R2>0.999)

Отметим, что демонстрация применимости данного метода анализа для PANNA GC-1949 показана лишь на части ЛОС, содержащихся в пробе, а не всех летучих компонентов, обнаруженных в результате газохроматографического анализа с парофазным дозированием.

По этой причине в работе мы не рассматривали и не обсуждали превышение/отсутствие превышения каких-либо норм в содержании тех или иных компонентов в образцах.

Время удерживания, мин:	Компонент:	Концентрация компонента мкг/г:	Концентрация компонента мг/м^3:
2.306	Метанол	1,92	0,038
3.048	Этанол	2,61	0,051
3.723	Изопропанол	7,06	0,140
5.716	Пропанол$^{-1}$	77,33	1,529
6.883	Этилацетат	2,92	0,058

Таблица 3 – Результаты испытания пробы

Для подтверждения правильности идентификации ЛОС в составе пленок был проведен анализ равновесной паровой фазы пробы на газовом хромато-масс-спектрометре EXPEC G-Chrom MS с тройным квадруполем в режиме сканирования. Хроматограмма анализа представлена на **Рисунке 3**. Идентифицированные с помощью библиотеки NIST компоненты представлены в **Таблице 4**.

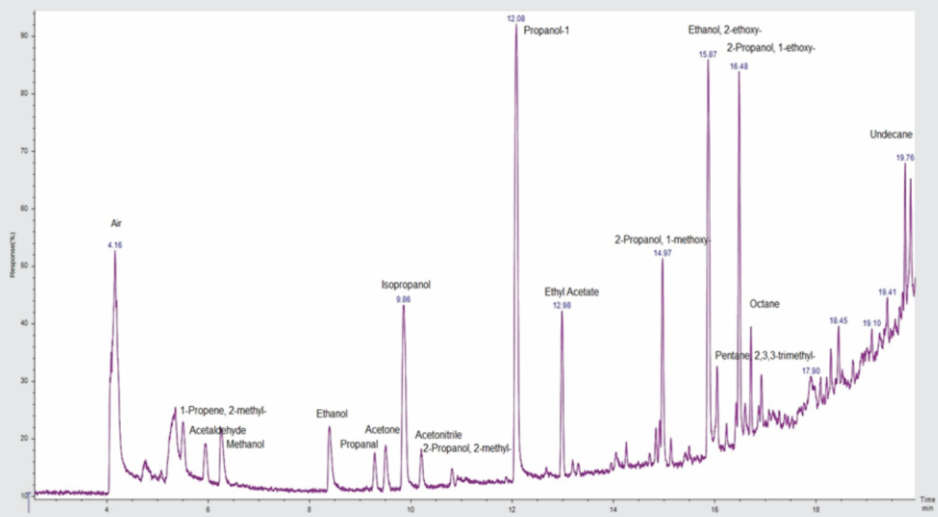

Рисунок 3 – Хроматограмма пробы, полученная с использованием газового хромато-масс-спектрометра Expec G-Chrom MS в режиме сканирования

Оборудование

- **Газовый хромато-масс-спектрометр EXPEC G-Chrom MS с тройным квадруполем;**
- **Автоматический дозатор паровой фазы;**
- **Колонка капиллярная SH-Rxi-624Sil MS 60 м, внутр. диам. 0,25 мм, толщ. фазы 1,4 мкм.**

Пик	Время удерживания, мин:	Компонент:
1	5.5	1-пропен, 2-метил
2	5.94	Ацетальдегид
3	6.25	Метанол
4	8.39	Этанол
5	9.29	Пропанол
6	9.51	Ацетон
7	9.86	Изопропанол
8	10.21	Ацетонитрил
9	10.81	2-пропанол,2-метил
10	12.08	Пропанол-1
11	12.98	Этил ацетат
12	14.97	2-пропанол, 1-метокси
13	15.87	Этанол, 2-этокси
14	16.05	Пентан, 2,3,3-триметил
15	16.48	2-пропанол, 1-этокси
16	16.71	Октан
17	19.76	Ундекан

Использование хроматографической колонки SH-Rxi-624Sil MS длиной 60 м позволило более эффективно разделить неидентифицированные в первой части эксперимента ЛОС, а также подтвердить правильность идентификации ранее определенных ЛОС с помощью библиотеки NIST.

Таблица 4 – Идентифицированные компоненты пробы пленки методом газовой хромато-масс-спектрометрии

Заключение

Газовый хроматограф PANNA GC-1949 в комплектации с парофазным дозатором HS-25 благодаря своей надежности, высокой чувствительности и удобству в эксплуатации являются перспективным решением для российского рынка аналитического оборудования в области определения следовых количеств ЛОС в пищевой продукции, фармацевтике, экологии и других отраслях.

Газовые хромато-масс-спектрометры от компании EXPEC, сочетая в себе высокую чувствительность и возможность идентификации соединений при помощи библиотеки спектров NIST, являются незаменимым инструментом для определения неизвестных примесей в пробе и подтверждении правильности их идентификации другими методами анализа.