



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108663246 B

(45) 授权公告日 2021.02.02

(21) 申请号 201810478689.7	G01N 30/78 (2006.01)
(22) 申请日 2018.05.18	(56) 对比文件
(65) 同一申请的已公布的文献号	CN 105699583 A, 2016.06.22
申请公布号 CN 108663246 A	CN 106349036 A, 2017.01.25
(43) 申请公布日 2018.10.16	CN 106349036 A, 2017.01.25
(73) 专利权人 中国烟草总公司郑州烟草研究院	徐文泱等. 气相色谱-质谱法检测湘式挤压
地址 450001 河南省郑州市高新区枫杨街2号	糕点中4种光引发剂.《食品安全质量检测学报》.2017,第8卷(第10期),第3980-3986页.
(72) 发明人 牛佳佳 范黎 陈连芳 陈宸	审查员 李根
(74) 专利代理机构 郑州中民专利代理有限公司	
41110	
代理人 姜振东	
(51) Int.Cl.	
G01N 1/28 (2006.01)	
G01N 30/06 (2006.01)	

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称
二苯甲酮纯度标准物质及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种二苯甲酮纯度标准物质及其制备方法,涉及用于各类包装材料中光引发剂的分析测试,可作为食品包装、烟盒包装、车间空气检测等测试中的标准物质,其特征在于:该标准物质的制备方法包括:(1)二苯甲酮粗产品的纯化;(2)二苯甲酮纯度标准物质定值与不确定度评定。本发明标准物质在0℃储存条件下稳定性良好,定值方法准确,溯源可靠,相对合成不确定度较小(0.1%~0.3%)。本发明的标准物质可以解决目前测试方法无法量值溯源的问题,可提高各单位测试结果的比对一致性,填补了国内外二苯甲酮纯度标准物质的研制空白。

1. 一种二苯甲酮纯度标准物质,其特征在于:(1)所述标准物质为纯度标准物质;(2)二苯甲酮纯度定值为99.0%~99.8%,相对合成标准不确定度为0.1%~0.3%;(3)其中含有2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定剂,含量在1~5 mg/kg;(4)最小包装单位为100 mg,固体粉末状,包装材料为棕色储样瓶;

该二苯甲酮纯度标准物质是通过以下方法制成:

(1)从市场上购置二苯甲酮粗产品,首先用乙腈或乙酸乙酯配制成近饱和的溶液,采用冷冻结晶法制备样品晶体,具体条件为:冰箱10℃保持2小时,按照减小0.2℃/h速度降温至-18℃并保持48小时;挑选其中生成的单晶颗粒,制备成20克的纯品;然后再使用乙腈或乙酸乙酯在常温下将其溶解,同时加入20~100 微克2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定剂,常温下旋转蒸发除去溶剂后得到含量均一的纯品;氮气保护下称重、分装至棕色储样瓶中,制备200瓶;

(2)二苯甲酮纯度标准物质的定值与不确定度评定;

① 二苯甲酮纯度标准物质的纯度定值评定;

② 二苯甲酮纯度标准物质的不确定度评定。

2. 根据权利要求1所述的二苯甲酮纯度标准物质,其特征在于:二苯甲酮纯度标准物质的纯度定值评定具体内容如下:按照GB/T 9740-2008《化学试剂 蒸发残渣测定通用方法》测定纯度标准物质的蒸发残渣a;按照GB/T 6283《化工产品中水分含量的测定 卡尔费休法》测定纯度标准物质中的水分含量b;利用顶空-气相色谱法确定溶剂残留含量c;利用高效液相色谱-二极管阵列检测器、气相色谱-氢火焰检测器两种方法面积归一化确定主峰占比,并以二者平均值作为主峰占比d;按照如下公式计算纯度标准物质的含量:

$$y = (1 - a - b - c) \times d$$

式中:

y为标准物质的定值,单位为%

a=蒸发残渣含量,单位为%

b=水分含量,单位为%

c=溶剂残留含量,单位为%

d=主峰占比,单位为%。

3. 根据权利要求1所述的二苯甲酮纯度标准物质,其特征在于:二苯甲酮纯度标准物质的不确定度评定内容如下:按照ISO导则35《标准物质——认定的通用统计原理》分别评定,主要包括重复测量不确定度、水分含量不确定度、蒸发残渣不确定度、溶剂残留不确定度、均匀性不确定度、稳定性不确定度。

二苯甲酮纯度标准物质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及计量测试标准量值传递的技术领域,具体而言,本发明涉及一种用于各类包装材料中二苯甲酮纯度标准物质及其制备方法,可作为食品包装、烟盒包装、车间空气监测等测试中的标准物质。

背景技术

[0002] UV印刷是一种通过紫外光干燥、固化油墨的一种印刷工艺,需要将含有光引发剂的油墨与UV固化灯相配合。目前该工艺被广泛应用于纸质包装材料的印刷。近年来的研究发现,油墨固化完成后,其中残留的光引发剂在一定条件下会发生迁移,从而给包装材料所包物带来安全风险,对人体健康造成潜在危害。2007年,在欧盟“关于拟与食品接触的纸和纸板材料及制品治的部分成员国Res AP (2002) 决议1中,明确禁止使用4,4-双(二甲基氨基)二苯酮和4,4-双(二乙基氨基)二苯酮;2010年,欧盟印刷油墨协会(European printing ink association, EuPIA)根据欧盟指导性的2002/72/EC文件和瑞士817.023.21条例等规定,明确了二苯甲酮、甲基二苯甲酮类、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、对-N,N-二甲氨基苯甲酸乙酯和异丙基硫杂蒽酮类8种小分子光引发剂的限制要求。

[0003] 目前,有关光引发剂的测定方法主要包括气相色谱-质谱联用法(GC-MS)和液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS),部分方法已转化形成标准。应用光引发剂含量测试相关方法标准可对纸质包装材料中的光引发剂含量进行测试,但由于缺乏统一、且具有溯源性的标准物质作为参照,导致存在以下问题:(1)直接影响光引发剂含量的准确性,导致不同单位测试获得的数据难以比对,导致供求双方物料交割时存在分歧;(2)从生产企业质量监控的角度而言,由于标物缺失导致数据波动较大,难以长期性对产品中的含量水平进行横向比对,从而难以指导工艺调整;(3)由于标物的确实导致测试数据难以溯源,对于争议数据难以仲裁;(4)对于采购方而言,无法全面考核与评价不同供应商所供货物中的光引发剂含量水平。

[0004] 迄今为止,国内尚没有研制光引发剂标准物质的先例,国外也未见该类标准物质的研制报道,光引发剂标准物质的研制工作处于空白状态。针对这种情况,为更准确地测定产品中光引发剂的含量,实现测试结果的量值溯源,提高利益相关方的数据比对一致性,急需逐一研制光引发剂纯度标准物质。

发明内容:

[0005] 本发明的目的旨在满足目前光引发剂含量测定中对光引发剂标准物质的迫切需要,提出一种具有准确定值的、用于条与盒包装纸中光引发剂测试的二苯甲酮纯度标准物质及其制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:一种二苯甲酮纯度标准物质,其特征在于:(1)所述标准物质为纯度标准物质;(2)二苯甲酮纯度定值为99.0%~99.8%,相对合成标准不确定度为0.1%~0.3%;(3)其中含有BHT稳定剂,含量在1~5mg/kg;(4)最小包

装单位为100mg,固体粉末状,包装材料为棕色储样瓶。

[0007] 上述标准物质是通过以下步骤制备而成:

[0008] (1)从市场上购置二苯甲酮粗产品,首先用乙腈或乙酸乙酯配制成近饱和的溶液,采用冷冻结晶法制备样品晶体,具体条件为:冰箱10℃保持2小时,按照减小0.2℃/h速度降温至-18℃保持48小时;挑选其中生成的单晶颗粒,制成约20克纯品;然后再使用乙腈或乙酸乙酯在常温下将其溶解,同时加入20~100微克BHT稳定剂,旋转蒸发除去溶剂后得到含量均一的纯品;氮气保护下称重、分装至棕色储样瓶中,制备200瓶;

[0009] (2)二苯甲酮纯度标准物质的纯度定值与不确定度评定;

[0010] ①二苯甲酮纯度标准物质的纯度定值评定

[0011] 按照GB/T 9740-2008《化学试剂蒸发残渣测定通用方法》测定各纯品的蒸发残渣a;按照GB/T 6283《化工产品中水分含量的测定卡尔费休法》测定样品中的水分含量b;利用顶空-气相色谱法确定溶剂残留含量c;利用高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)、气相色谱-氢火焰检测器(GC-FID)两种方法面积归一化确定主峰占比,并以二者平均值作为主峰占比d;按照如下公式计算纯品的含量:

[0012] $y = (1-a-b-c) \times d$

[0013] 式中:

[0014] y=标准物质的定值,单位为%

[0015] a=蒸发残渣含量,单位为%

[0016] b=水分含量,单位为%

[0017] c=溶剂残留含量,单位为%

[0018] d=主峰占比,单位为%;

[0019] ②二苯甲酮纯度标准物质的不确定度评定:

[0020] 按照ISO导则35《标准物质——认定的通用统计原理》分别评定,主要包括重复测量不确定度、水分含量不确定度、蒸发残渣不确定度、溶剂残留不确定度、均匀性不确定度、稳定性不确定度。

[0021] 本发明所述标准物质在以下方面具有创新性:(1)在二苯甲酮粗产品的提纯过程中,利用冷冻结晶法,通过控制降温速率与保持时间,使得析出固体多以单晶形式出现,并通过挑选单晶的方式可选出纯度极高的纯品,进一步利用溶剂溶解、蒸发除去溶剂的方法,可使得纯品达到理想的均一性,对减小不确定度有很大帮助;(2)在纯品定值的过程中,利用HPLC-DAD、GC-FID两种手段联合定值,并充分考虑纯品中的水分、蒸发残渣、溶剂残留等杂质的影响,使得定值更加准确,具有溯源性;(3)在溶液标准物质制备过程中,通过添加少量BHT稳定剂,且稳定剂与二苯甲酮在色谱条件下互不影响,增加标准物质的稳定性的同时仍不影响二苯甲酮量值的传递;同时稳定性的增加也有效减小了标准物质的不确定度。

[0022] 本发明的标准物质可以解决目前测试方法无法量值溯源的问题,可提高各单位测试结果的比对一致性,填补了国内外光引发剂标准物质的研制空白。

具体实施方式

[0023] 本发明以下结合实例做进一步描述,但并不是限制本发明。

[0024] 实施例1:

[0025] (1) 从市场上购置二苯甲酮粗产品,取50克利用乙腈制成近饱和的溶液,采用冷冻结晶法制备样品晶体,具体条件为:冰箱10℃保持2小时,按照减小0.2℃/h速度降温至-18℃保持48小时。挑选其中生成的单晶颗粒,逐批制作共计约20克的纯品;使用乙腈将其溶解,同时加入20~100微克BHT稳定剂,旋转蒸发除去溶剂后得到含量均一的纯品;呈粉末状,氮气保护下称重、分装至棕色储样瓶中,一批制备200瓶;

[0026] (2) 二苯甲酮纯品的定值与不确定度评定;按照GB/T 9740-2008《化学试剂蒸发残渣测定通用方法》测定各纯品的蒸发残渣a;按照GB/T 6283《化工产品中水分含量的测定卡尔费休法》测定样品中的水分含量b;利用顶空-气相色谱法确定样品中溶剂残留含量c;利用HPLC-DAD、GC-FID两种方法面积归一化确定主峰占比,并以二者平均值作为主峰占比d。按照如下公式计算每一种纯品的含量:

$$[0027] \quad y = (1-a-b-c) Xd$$

[0028] 式中:

[0029] a=蒸发残渣含量,单位为%

[0030] b=水分含量,单位为%

[0031] c=溶剂残留含量,单位为%

[0032] d=主峰占比,单位为%

[0033] 不确定度按照ISO导则35《标准物质——认定的通用统计原理》分别评定,主要包括重复测量不确定度、水分含量不确定度、蒸发残渣不确定度、溶剂残留不确定度、均匀性不确定度、稳定性不确定度。根据公式6计算相对标准不确定度。其中 $u_{1,r}$ 为HPLC-DAD方法的相对不确定度(公式1); $u_{2,r}$ 为GC-FID方法的相对不确定度(公式2); $u_{3,r}$ 为水分含量的相对不确定度(公式3); $u_{4,r}$ 为蒸发残渣含量的相对不确定度(公式4); $u_{5,r}$ 为溶剂残留含量的相对不确定度(公式5); $u_{r,h}$ 是均匀性引入的相对不确定度; $u_{r,stab}$ 是稳定性引入的相对不确定度。A为A类不确定度,即由重复测量带来的不确定度;B为B类不确定度,即由仪器或设备系统性偏差引入的不确定度;k为扩展因子。

$$[0034] \quad u_{1,r} = (u_{1,r,A}^2 + u_{1,r,B}^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$[0035] \quad u_{2,r} = (u_{2,r,A}^2 + u_{2,r,B}^2)^{1/2} \quad (2)$$

$$[0036] \quad u_{3,r} = (u_{3,r,A}^2 + u_{3,r,B}^2)^{1/2} \quad (3)$$

$$[0037] \quad u_{4,r} = (u_{4,r,A}^2 + u_{4,r,B}^2)^{1/2} \quad (4)$$

$$[0038] \quad u_{5,r} = (u_{5,r,A}^2 + u_{5,r,B}^2)^{1/2} \quad (5)$$

$$[0039] \quad u_{r,c} = (u_{1,r}^2 + u_{2,r}^2 + u_{3,r}^2 + u_{4,r}^2 + u_{5,r}^2 + u_{r,h}^2 + u_{r,stab}^2)^{1/2} \quad (6)$$

$$[0040] \quad U_r = k \times u_{r,c} \quad (7)$$

[0041] 从所制备200瓶标准物质种随机抽取10瓶,按照上述步骤2分别测试HPLC-DAD方法纯度、GC-FID方法纯度、水分含量、蒸发残渣含量和溶剂残留含量。HPLC-DAD方法测试结果平均值为99.0%,相对标准偏差为0.05%;GC-FID方法测试结果平均值为99.2%,相对标准偏差为0.06%。取两种方法的平均值99.1%作为该标准物质纯度认定值。

[0042] 按照公式6计算相对不确定度,即:

$$[0043] \quad u_{r,c} = (0.05\%^2 + 0.06\%^2 + 0.001\%^2 + 0.0015\%^2 + 0.0012\%^2 + 0.00001\%^2 + 0.02\%^2)^{1/2} = 0.08\%$$

$$[0044] \quad U_r = k \times u_{r,c} = 2 \times 0.08\% = 0.16\%$$

[0045] 因此,本例中二苯甲酮的纯度定值为99.1%,不确定度为0.16%。

[0046] 实施例2:

[0047] (1) 从市场上购置二苯甲酮粗产品,取50克利用乙酸乙酯制成近饱和的溶液,采用冷冻结晶法制备样品晶体,具体条件为:冰箱10℃保持2小时,按照减小0.2℃/h速度降温至-18℃保持48小时。挑选其中生成的单晶颗粒,逐批制作共计约20克的纯品;使用乙酸乙酯将其溶解,同时加入20~100微克BHT稳定剂,旋转蒸发除去溶剂后得到含量均一的纯品;氮气保护下称重、分装至棕色储样瓶中,一批制备200瓶;

[0048] (2) 二苯甲酮纯品的定值与不确定度评定;同实施例1。