

小波变换辅助的塑料膜增塑剂含量 气相色谱-质谱同时测定

王国庆¹, 杨伟芳¹, 王素方², 师明霞², 庞文月², 孙晓丽¹, 陶海¹

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 河南出入境检验检疫局 技术中心, 河南 郑州 450003)

摘要:以正己烷为提取剂采用均质-超声法提取 PVC 塑料膜中的增塑剂,以气相色谱-质谱法(GC-MS)同时测定 9 种增塑剂含量,其中邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP) 2 种增塑剂的总离子流图所对应的色谱峰重叠严重,利用连续小波变换(CWT)对重叠严重的色谱峰进行解析,结果其色谱峰得到良好分离. CWT 辅助解析重叠色谱的均质-超声提取 GC-MS 法为 PVC 膜中多种增塑剂同时测定提供了新途径.

关键词:PVC;邻苯二甲酸酯类;均质-超声提取;气相色谱-质谱;小波变换

中图分类号:065 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2012.05.006

Simultaneous determination by gas chromatographic-mass spectrometric analysis of plasticizers in plastic film assisted by continuous wavelet transform

WANG Guo-qing¹, YANG Wei-fang¹, WANG Su-fang²,

SHI Ming-xia², PANG Wen-yue², SUN Xiao-li¹, TAO Hai¹

(1. College of Material and Chem. Eng., Zhengzhou Univ. of Light Ind., Zhengzhou 450002, China;

2. Tech. Center, He'nan Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Zhengzhou 450003, China)

Abstract: Plasticizers in PVC plastic films were extracted by homogeneous-ultrasonic using hexane as the solvent. Using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) determination of nine plasticizers in PVC films, the total ion current (TIC) chromatograms of diisononyl phthalate (DINP) and diisononyl phthalate (DINP) were seriously overlapped. For resolution of the overlapped TIC chromatograms of DINP and DIDP, continuous wavelet transform (CWT) was introduced. The results showed that they overlapped peaks were well separated. The proposed CWT assisted homogeneous-ultrasonic extraction and GC-MS analysis provides an alternative novel way for simultaneous determination of multiple plasticizers in PVC films.

Key words: PVC; phthalates (PAEs); homogeneous-ultrasonic extraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); continues wavelet transform (CWT)

收稿日期:2012-04-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21075113);河南省高校科技创新人才支持计划项目(2009HASTIT026)

作者简介:王国庆(1965—),男,河南省汤阴县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为化学计量学.

0 引言

邻苯二甲酸酯类(PAEs)增塑剂广泛应用于食品包装材料、医疗器械、儿童玩具等高分子材料中,用来改善其塑料的加工性能和强度.研究表明,PAEs增塑剂是一类环境激素,可以引起肝、肾、肺、心脏及生殖等多组织系统的中毒,其中以雄性生殖系统损害最为明显^[1].

对于PVC材料中PAEs增塑剂的检测,国内目前普遍采用的方法是超声提取,GC-MS法测定^[2],但此方法提取效率低,对于某些结构致密的PVC材料,不能确定将其中的PAEs增塑剂充分提取出来,从而有可能导致检测结果偏低.而均质-超声提取法对不同材质中添加剂均具有良好的提取效果^[3-4],由前期实验总结出超声提取30 min效果最好,目前尚未见有利用均质-超声提取和GC-MS法同时测定PVC材料中多种PAEs增塑剂的公开报道.另外,对于碳原子较多的异构体混合物邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)进行GC-MS分析时产生重叠信号导致组分定性与定量的困难.本文拟采用正己烷作溶剂,对PVC塑料膜进行均质-超声提取,有机滤膜过滤后直接用于GC-MS分析,并利用连续小波变换(CWT)^[5-7]对DINP/DIDP具有明显噪音的重叠峰进行处理以提高相关谱峰分辨率,从而实现PVC材料中多种PAEs增塑剂同时测定的目的.

1 实验

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890/5795 GC-MS 仪,美国安捷伦科技公司产;T-25 高速均质器,克鲁格斯机械制造有限公司产;5210 超声波清洗器,美国 Branson 公司产;SK-1 快速混匀器,博宏高科试验设备有限公司产;SK-160B 双辊开炼机,上海橡胶机械厂产.

增塑剂:邻苯二甲酸二甲酯 DMP(纯度 > 99.0%),邻苯二甲酸二乙酯 DEP(纯度 > 99.5%),邻苯二甲酸二烯丙酯 DAP(纯度 > 99.0%),邻苯二甲酸二异丁酯 DIBP(纯度 > 99.0%),邻苯二甲酸二丁酯 DBP(纯度 > 99.0%),邻苯二甲酸丁苄酯 BBP(纯度 > 99.5%),邻苯二甲酸二(2-乙基)酯 DEHP(纯度 > 98.5%),邻苯二甲酸二异壬酯 DINP(纯

度 > 98.5%),邻苯二甲酸二异癸酯 DIDP(纯度 > 99.5%),德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司产;正己烷(色谱纯),美国 Fisher Scientific 公司产.

玻璃器皿的处理:玻璃器皿洗净后,使用超纯水淋洗3次,丙酮浸泡30 min,在200℃下烘烤2 h,冷却至室温备用^[2].

1.2 GC-MS 分析条件

1.2.1 色谱条件 色谱柱:HP-5 MS 石英毛细管柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm,美国安捷伦科技公司产);载气及流速:高纯氦气(纯度 ≥ 99.999%),0.8 mL/min;进样口温度:250℃;进样方式:不分流进样,自动进样器进样,进样量 1.0 μL;色谱柱升温程序:初始温度 60℃,保持 1 min,以 20℃/min 升温至 220℃,保持 1 min,再以 5℃/min 升温至 280℃保持 13 min,运行时间为 35 min.

1.2.2 质谱条件 电离方式:电子轰击(EI);电离能量:70 eV;离子源温度:200℃;四级杆温度:150℃;质量扫描范围:50 ~ 500 amu;溶剂延迟时间:5.5 min;采集时间:5.5 ~ 35 min;检测方式:同步扫描选择离子监测/全扫描(SIM/SCAN)模式.

1.3 实验方法

1.3.1 PVC 塑料膜样品的制备 按照均匀设计表 $U_{12}(12^{10})$ 设计了含有 9 种增塑剂和一定厚度的 PVC 膜配方如表 1 所示.塑料制品中所用的增塑剂各有特色,其生产工艺也各不相同,本实验选取的配方为:PVC 粉 100 份,硬脂酸钡 2 份,硬脂酸 1 份,液体石蜡 2 份,邻苯二甲酸二酯类增塑剂若干份,开炼温度为 150℃,开炼时间为 20 min.拉片成型,制备成不同规格的塑料薄膜,备用.

1.3.2 标准储备液的制备 用正己烷分别配制 1 000 mg/L DMP, DEP, DAP, DIBP, DBP, BBP, DEHP, DINP, DIDP 的储备液,使用时用正己烷稀释至所需要的浓度.

1.3.3 PVC 膜中多种增塑剂的提取 将制做好的 PVC 材料样品剪碎至最大颗粒不大于 0.02 g 的细小颗粒,混合均匀,准确称取 0.1 g 样品(精确至 0.001 mg)于锥形瓶中,加入 10 mL 正己烷,均质 15 min,再用正己烷清洗均质器 4 次,每次 10 mL,合并所有正己烷定容至 50 mL,超声提取 30 min,过 0.22 μm 有机滤膜,稀释 2 倍后,进行 GC-MS 分析.

表1 试验中采用的PVC膜配方

序号	因素									
	DMP/份	DEP/份	DAP/份	DIBP/份	DBP/份	BBP/份	DEHP/份	DINP/份	DIDP/份	厚度/mm
1	3	3	4	4	5	5	6	7	7	0.9
2	3	4	5	6	7	8	4	5	6	0.9
3	4	5	7	8	3	5	8	3	4	0.9
4	4	6	8	4	6	8	5	7	3	0.9
5	5	7	3	6	8	4	3	5	8	0.6
6	5	8	5	8	4	7	7	3	6	0.6
7	6	3	6	3	7	4	4	8	5	0.6
8	6	4	8	5	3	7	8	6	3	0.6
9	7	5	3	7	5	3	6	4	8	0.3
10	7	6	4	3	8	6	3	8	7	0.3
11	8	7	6	5	4	3	7	6	5	0.3
12	8	8	7	7	6	6	5	4	4	0.3
空白	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6

2 结果与讨论

2.1 GC-MS 法分析测定多种增塑剂

将上述试验步骤得到的样品进行GC-MS分析,其总离子流(TIC)色谱如图1所示,9种PAEs增塑剂的保留时间、定性定量离子及其比例见表2.

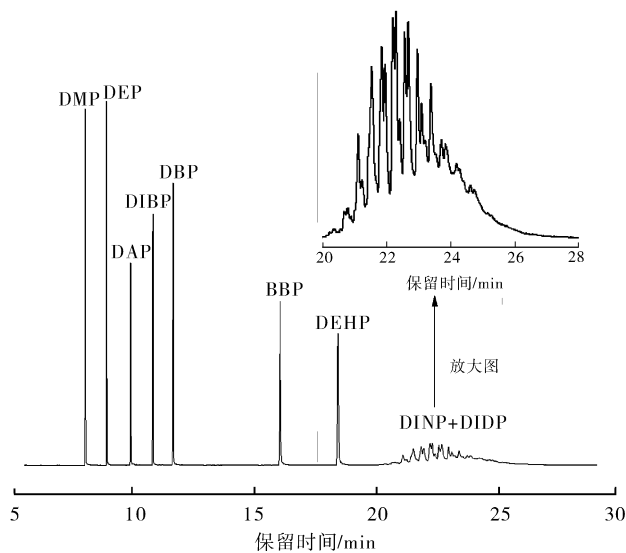


图1 9种PAEs增塑剂混合标准溶液的总离子流色谱图

从图1和表2可以看出保留时间小于20 min的7种增塑剂分离比较完全,根据保留时间与定性离子能够准确进行定性定量;保留时间处于20~27 min的DINP和DIDP的色谱图TIC响应值较低,色谱峰重叠严重,直接利用保留时间和定性离子难以对这2种增塑剂进行定性定量分析,需要提高其

分辨率和增强其信噪比.本试验方案中对前7种增塑剂通过保留时间及离子比定性,采用选择离子模式(SIM)监测,单离子外标法定量,通过提取离子峰面积进行定量;对重叠严重且信噪比较低的2种增塑剂色谱信息进行连续小波变换(CWT)处理后进行定性定量.

2.2 重叠增塑剂色谱峰解析

DINP, DIDP含有大量的同分异构体且沸程宽导致出峰存在相互重叠.本文利用CWT进行重叠峰的解析与噪音信号的扣除.图2为DINP/DIDP混合标液100 mg/L总离子流图在不同尺度因子时采用sym2小波函数CWT处理的效果.

从图2中可以看出,GC-MS分析时这2种增塑剂的总离子流色谱图严重重叠且伴有严重的噪音

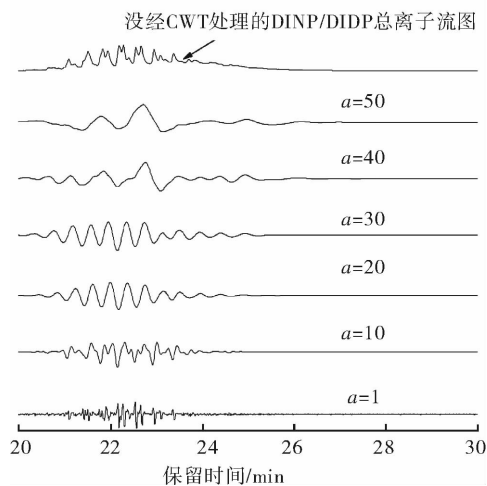


图2 不同尺度因子(a)DINP/DIDP混标总离子流图CWT处理效果

表2 9种PAEs增塑剂的基本信息

化合物	化学式	分子量	保留时间 <i>t</i> /min	定量离子 <i>m/z</i> /(%)	定性离子 <i>m/z</i> /(%)
DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.184	8.102	163(100)	77(13),135(4.7),194(10.1)
DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.24	8.970	149(100)	121(5),177(28.5),222(3.9)
DAP	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	244.24	9.964	149(100)	76(21.1),132(21.5),189(35.5)
DIBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.35	10.858	149(100)	167(3.4),205(2.6),223(9.1)
DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	11.692	149(100)	121(2.2),205(5.3),223(6.6)
BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.37	16.075	149(100)	91(64.2),104(15.4),206(27.8)
DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	18.430	149(100)	104(8.2),167(36.9),279(16.3)
DINP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.62	20.516~23.782	293(100)	141(59.8),149(275.6),167(78)
DIDP	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	446.66	22.096~26.465	307(100)	141(77.8),149(245.7),167(79)

干扰.采用CWT对其处理,当选择sym2小波函数、调整尺度因子的大小时,处理后谱图的噪音水平与分辨率不同,选择较小的尺度因子(如 $a=1$)处理后的信号带有一定的噪音干扰;而选择较大的尺度因子(如 $a=50$),经CWT处理后的信号的分辨率则有所降低.通过比较选择,当 $a=20\sim 35$ 时原始信号中的噪音得到有效扣除.在本文中选定尺度因子为30,sym2小波函数对DINP/DIDP的总离子流图原始数据进行CWT处理,处理得到的图形与图1中吸收峰的位置具有较好的对应关系,在保证特征峰位不变的情况下明显提高了光谱信噪比,提高了光谱的分辨率.

本文采用sym2小波函数、尺度因子为30对测定的5个标样(5 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 250 mg/L)原始GC-MS数据进行CWT处理,采用不同浓度的峰高分别建立DINP, DIDP定量工作曲线.

2.3 方法评价

2.3.1 线性范围与检出限

表3 不同增塑剂测定时的标准工作曲线

增塑剂	标准曲线	相关系数	线性范围/(mg·L ⁻¹)	检出限/(mg·L ⁻¹)
DMP	$y = -5.39 \times 10^4 + 3.08 \times 10^5 x$	0.998 8	0.2~250	0.03
DEP	$y = 1.26 \times 10^4 + 2.88 \times 10^5 x$	0.998 7	0.2~250	0.03
DAP	$y = -2.27 \times 10^4 + 1.12 \times 10^5 x$	0.999 9	0.04~250	0.01
DIBP	$y = 4.03 \times 10^4 + 3.65 \times 10^5 x$	0.993 0	0.3~250	0.03
DBP	$y = 8.47 \times 10^4 + 4.24 \times 10^5 x$	0.999 2	0.1~250	0.03
BBP	$y = -4.87 \times 10^4 + 1.77 \times 10^5 x$	0.999 1	0.1~250	0.03
DEHP	$y = -3.18 \times 10^4 + 2.05 \times 10^5 x$	0.998 9	0.2~250	0.03
DINP	$y = -1.81 \times 10^4 + 3.58 \times 10^4 x$	0.998 7	2~250	0.05
DIDP	$y = -1.41 \times 10^4 + 2.53 \times 10^4 x$	0.998 7	2~250	0.05

注:表中 y 为增塑剂含量/(mg·L⁻¹), $x \times 10^5$ 为各增塑剂对应的峰高(其中DINP, DIDP为多种同分异构体峰高之和).

准溶液(DMP, DEP, DAP, DIBP, DBP, BBP, DEHP为1 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L; DINP, DIDP为5 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 250 mg/L)做标准曲线(按照2.1—2.2方法),回归分析得到各增塑剂分析测定时的工作曲线见表3.

从表3可以看出,9种增塑剂测定工作曲线线性关系良好、线性范围较宽.

2.3.2 测定方法的回收率 以表1 PVC塑料膜试验配方样品12测定为例,采用CWT辅助的均质-超声提取GC-MS分析的9种增塑剂测定时的回收率数据与采用文献[2]所述方法对应的回收率见表4.可以看出,采用本法较之文献[2]法具有更好的提取率.

2.3.3 样品测试 图3为配方12测试均质-超声提取GC-MS分析和CWT辅助的PVC塑料膜中9种增塑剂同时测定的色谱图.可以看出,空白样品不干扰增塑剂样品的测定,9种增塑剂均得到了良好分离.

表4 本法与文献[2]方法增塑剂测定回收率对比

增塑剂	回收率/%	
	本法	文献[2]法
DMP	65.8	48.4
DEP	63.6	40.4
DAP	64.7	37.5
DIBP	64.4	38.8
DBP	74.7	49.1
BBP	56.0	30.9
DEHP	47.3	21.7
DINP	84.5	54.8
DIDP	86.1	56.7

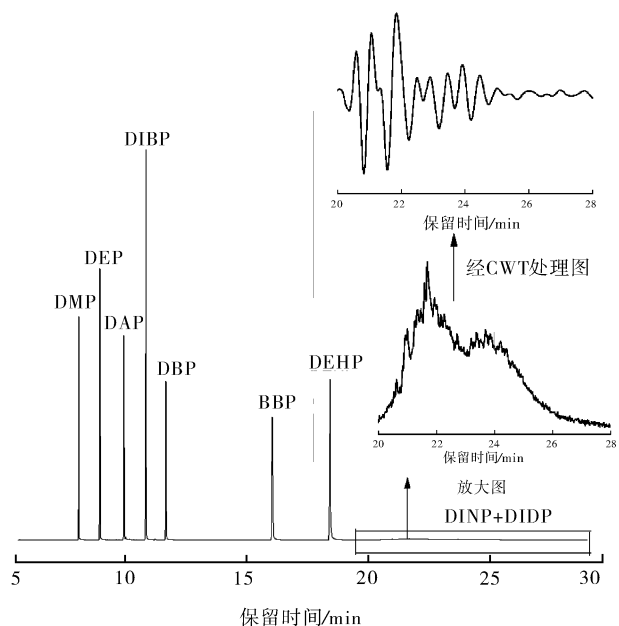


图3 CWT 辅助的样品测试色谱图

3 结论

采用均质-超声提取 PVC 塑料膜中的多种增塑剂具有较高的提取效率. CWT 辅助的 GC-MS 分析测定多种增塑剂可以解析传统方法中的重叠峰, 显著提高原始重叠色谱信号的分辨率、扣除背景信号和提高信噪比. 小波变换辅助的均质-超声提取 GC-MS 分析为塑料膜中多种增塑剂的同时测定提供了新方法.

参考文献:

- [1] 石维维, 保庭毅. 邻苯二甲酸酯类对雄性生殖系统的毒性作用[J]. 第四军医大学学报, 2006, 27(22): 2109.
- [2] GB/T 21928—2008, 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- [3] Yang L, Gao Y H, Zu Y G, et al. Epigallocatechin gallate content change of the fresh tea leaf homogenates extracted by different methods in extraction and preservation[J]. J of Forestry Research, 2006, 17(4): 329.
- [4] 钟汉左, 梁勇, 胡江涌, 等. 高压均质提取山楂叶有效成分[J]. 精细化工, 2007, 24(9): 890.
- [5] 邵学广, 孙培艳, 蔡文生, 等. 小波变换及其在色谱重叠峰解析中的应用[J]. 分析化学, 1997, 23(6): 67.
- [6] 王国庆, 马威, 孙雨安, 等. 连续小波变换-纯变量法解析气相色谱-质谱重叠信号[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2006, 21(1): 12.
- [7] 董进义, 孟晓玲, 王国庆. 连续小波变换-支持向量回归-紫外分光光度法测定多组分 B 族微生物素含量[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2006, 34(1): 82.