

气相色谱-质谱联用法测定水基胶中邻苯二甲酸酯含量的方法改进

章平泉, 徐光忠, 杜秀敏, 李青, 于小红

(江苏中烟工业有限责任公司 淮阴卷烟厂, 江苏 淮安 223002)

摘要:为了提高检测效率,同时又避免仪器的损伤,采用测试水基胶中苯系物含量的毛细管色谱柱建立了测定水基胶中邻苯二甲酸酯含量的改进方法.实验结果表明,该法重复测定的变异系数小于6%,平均回收率为88.06%~104.26%,具有较好的重现性和准确性.该方法的检测限和定量限范围分别为0.002~0.027 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和0.007~0.089 $\mu\text{g}/\text{mL}$.对比检测表明,使用本法与使用行业标准法的测试结果之间不存在显著性差异,表明该法可适用于水基胶中邻苯二甲酸酯含量的测定.

关键词:邻苯二甲酸酯;水基胶;气相色谱-质谱联用法

中图分类号:TS41 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.06.003

Improvement of gas chromatography-mass spectrometry method for determination of phthalates in water-based adhesive

ZHANG Ping-quan, XU Guang-zhong, DU Xiu-min, LI Qing, YU Xiao-hong
(Huaiyin Cigarette Factory, China Tobacco Jiangsu Industrial Co., Ltd., Huai'an 223002, China)

Abstract: In order to raise efficiency and avoid equipment damage, the same capillary column of the benzene series in water-based adhesive was used to establish the method of determining phthalates content in water-based adhesive. The results showed that the method had good reproducibility and accuracy, the variation coefficient was less than 6% and the average recovery ratio was 88.06%~104.26%. The range of detection limit and quantification limit were 0.002~0.027 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 0.007~0.089 $\mu\text{g}/\text{mL}$ respectively. There was not significant difference between the method and industry standard method, and the method could be used to determine the phthalates content in water-based adhesive.

Key words: phthalates; water-based adhesive; gas chromatography-mass spectrometry method

0 引言

苯、甲苯和二甲苯有较大毒性,可引起皮肤和神经系统等疾病^[1-2],邻苯二甲酸酯是国际上重点监控的内分泌干扰激素,可导致人的细胞突变,最终致畸、致癌^[3].因此,水基胶中可能存在的苯系物和邻苯二甲酸酯^[4-5]均是卷烟中须重点监控的化学

成分,其含量的高低对卷烟品质的安全有较大的影响.目前,邻苯二甲酸酯的检测一般采用气相色谱法(GC)^[6-7]和气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[8-10],苯系物测定采用顶空-气质联用法和GC-MS^[4,11].苯系物及邻苯二甲酸酯的检测均采用烟草行业标准,但所配置的毛细管色谱柱不一致,因此,对一些仪器配置不足的实验室,需要频繁更

换色谱柱,从而极易导致质谱检测器接口损坏,从而付出较高的检测成本,同时需要较长的时间才能使质谱检测器的真空度满足实验要求,严重影响检测效率.因此,本文尝试采用检测苯系物的毛细管色谱柱对水基胶中邻苯二甲酸酯成分进行测定,以规避上述不利因素,提高检测效率.

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

材料:选用日常检验的水基胶样品 13 个,其中包装胶和接嘴胶样品均为 4 个,搭口胶样品 5 个(淮阴卷烟厂提供).邻苯二甲酸甲酯(DMP)(纯度 > 99%)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)(纯度 > 99%)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)(纯度 > 98%)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)(纯度 > 99%)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)(纯度 > 99%)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)(纯度 > 98%)、邻苯二甲酸正二辛酯(DNOP)(纯度 > 98%)和苯甲酸苄酯(IS,内标,纯度 > 99%),美国 chemService 公司产;正己烷(色谱级),美国 J. T. Baker 公司产.

仪器:AE163 电子天平,瑞士 Mettler 公司产;Agilent6890A/5975 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;D-78224 数显超声波清洗机,德国 Elma 公司产.

1.2 样品处理与分析

称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)水基胶样品,加入 2 mL 超纯水,分散样品后,加入 10 mL 萃取液(含内标),密封并在超声波下萃取 30 min 后,取适量萃取液于离心管中离心 10 min,取上层清液,进样分析.

GC-MS 条件:色谱柱为 DB-FFAP 熔融石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm i. d. × 0.25 μm d. f.);进样口温度为 240 °C;进样量为 1.0 μL;分流比为 30:1.

升温程序为:150 °C(保持 1 min)→220 °C(10 °C/min,保持 10 min)→240 °C(5 °C/min 保持 15 min);载气为 He,流速为 1.0 mL/min. 电离方式为电子轰击(EI),电离能量为 70 eV;质量数范围为 35~350 amu;离子源温度为 230 °C;传输线温度为 240 °C;四级杆温度为 150 °C,溶剂延迟为 5 min;检测方式为选择离子监测(SIM).

2 结果与讨论

2.1 定性分析

采用 NIS98 和 Wiley 谱库检索并结合标样和目

标物的特征质谱碎片对邻苯二甲酸酯进行定性分析.邻苯二甲酸酯类和苯甲酸苄酯的保留时间和特征离子峰见表 1.标准样品的典型选择离子色谱图(见图 1)表明所采用的色谱条件使 7 种邻苯二甲酸酯与内标色谱峰分离良好.

表 1 邻苯二甲酸酯类和苯甲酸苄酯保留时间和特征离子峰

序号	化合物	保留时间/min	特征离子峰
1	DMP	7.65	163,77
2	DEP	8.19	149,177
3	DIBP	9.80	149,223
4	IS	11.06	105,212
5	DBP	11.87	149,223
6	DEHP	22.76	149,167
7	BBP	31.24	149,91
8	DNOP	32.65	149,279

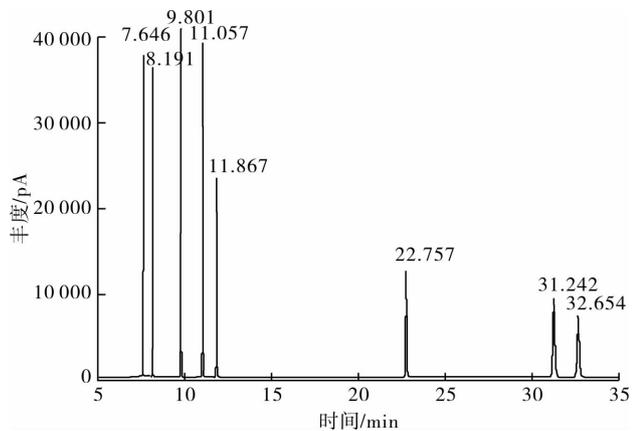


图 1 标准样品典型选择离子色谱图

2.2 标准曲线

1)称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)苯甲酸苄酯,正己烷定容至 100 mL.

2)称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)7 种邻苯二甲酸酯,正己烷定容至 100 mL,得 100 μg/mL 的标准储备溶液,然后分别准确移取 5 μL,10 μL,20 μL,30 μL,40 μL,50 μL 上述标准储备溶液,正己烷(含内标)萃取液定容至 10 mL,进样分析.经 GC-MS 分析后,根据邻苯二甲酸酯类标样峰面积与内标物峰面积比及各标样浓度,由 Excel 按照最小二乘法得到邻苯二甲酸酯类的标准曲线方程和决定系数(见表 2).结果表明,在所测定的质量浓度范围内,所得到的邻苯二甲酸酯标准曲线线性关系较好.

2.3 方法精密度

在相同测试条件下,空白样品中加入一定量的

标准溶液连续进行6次平行试验,测试样品中邻苯二甲酸酯类的含量,并计算测试结果平均值和变异系数 $CV/\%$ (见表3)。结果表明,7种邻苯二甲酸酯成分的变异系数均在6%以内,表明本方法的重现性很好。

2.4 回收率、检测限及定量限

按照低、中、高3个含量水平,分别在空白样品中加入3种不同浓度的邻苯二甲酸酯标准工作溶液,根据分析结果计算本方法的加标回收率(见表4)。结果表明,7种邻苯二甲酸酯的平均回收率为88.06%~104.26%,由于水基胶中邻苯二甲酸酯含量很低甚至不存在,故认定该测定结果比较准确,适合对水基胶中邻苯二甲酸酯成分的测定。

取最低标准工作溶液连续平行测试10次,计算各组分的标准偏差,并分别以3倍和10倍标准偏差对应的含量为该组分的检出限和定量限(见表5)。

表2 邻苯二甲酸酯类的

标准曲线方程和决定系数 $\mu\text{g/mL}$

名称	曲线方程	决定系数 R^2
DMP	$y=0.078\ 77x-0.014\ 77$	0.999 8
DEP	$y=0.080\ 07x-0.015\ 91$	0.999 8
DIBP	$y=0.067\ 81x-0.052\ 06$	0.999 2
DBP	$y=0.062\ 92x-0.024\ 86$	0.998 9
DEHP	$y=0.100\ 27x-0.018\ 48$	0.999 1
BBP	$y=0.116\ 36x-0.012\ 53$	0.999 7
DNOP	$y=0.084\ 77x-0.001\ 00$	0.999 5

表3 本方法精密度试验 $\mu\text{g/mL}$

名称	1	2	3	4	5	6	均值	$CV/\%$
DMP	0.189 3	0.210 8	0.206 1	0.193 1	0.214 1	0.188 1	0.200 3	5.72
DEP	0.189 6	0.199 8	0.210 4	0.206 9	0.199 7	0.202 9	0.201 6	3.56
DIBP	0.194 9	0.210 7	0.215 8	0.214 6	0.224 2	0.208 3	0.211 4	4.61
DBP	0.190 9	0.189 3	0.213 6	0.196 3	0.210 9	0.193 7	0.199 1	5.27
DEHP	0.195 6	0.188 2	0.201 1	0.198 5	0.187 6	0.200 6	0.195 3	3.09
BBP	0.212 7	0.210 7	0.214 3	0.198 4	0.206 2	0.192 7	0.205 8	4.18
DNOP	0.201 8	0.186 1	0.190 5	0.203 8	0.213 0	0.185 1	0.196 7	5.69

表4 本方法的加标回收率试验 $\%$

名称	低水平	中水平	高水平	平均值
DMP	84.68	92.32	87.63	88.21
DEP	82.99	95.88	88.92	89.26
DIBP	87.47	91.76	101.21	93.48
DBP	93.90	82.63	87.64	88.06
DEHP	96.89	105.34	110.60	104.26
BBP	95.06	103.92	91.65	96.88
DNOP	95.27	93.15	98.45	95.62

表5 本方法的检测限和定量限 $\mu\text{g/mL}$

名称	检测限	定量限
DMP	0.002	0.007
DEP	0.003	0.010
DIBP	0.008	0.026
DBP	0.005	0.018
DEHP	0.015	0.049
BBP	0.027	0.089
DNOP	0.011	0.036

2.5 测试结果与标准方法的对比

分别用本方法和标准方法测定邻苯二甲酸酯含量,并对结果(见表6)进行 t 检验。 t 临界值为1.78,查 t 分布表得 $t_{0.05}(12) = 2.18$,可知 $t < t_{0.05}(12)$,表明使用本方法和使用行业标准法测试的结果之间没有显著差异。

表6 本方法和标准方法所测
邻苯二甲酸酯含量和相对偏差

样本号	本方法 $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	标准方法 $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	相对偏差/ $\%$
包装胶 1 [#]	2.43	2.38	2.10
包装胶 2 [#]	2.39	2.41	-0.83
包装胶 3 [#]	2.05	2.07	-0.97
包装胶 4 [#]	1.60	1.57	1.91
接嘴胶 1 [#]	1.96	2.02	-2.97
接嘴胶 2 [#]	1.22	1.18	3.39
接嘴胶 3 [#]	0.46	0.46	0.00
接嘴胶 4 [#]	0.28	0.29	-3.45
搭口胶 1 [#]	0.27	0.25	8.00
搭口胶 2 [#]	1.99	2.03	-1.97
搭口胶 3 [#]	2.01	1.99	1.01
搭口胶 4 [#]	1.07	1.04	2.88
搭口胶 5 [#]	0.86	0.83	3.61

注:上述测试值为样品中7种邻苯二甲酸酯含量之和。

3 结论

为了提高检测效率,同时又避免仪器的损伤,采用测试水基胶中苯系物含量的毛细管柱建立了测定水基胶中邻苯二甲酸酯含量的改进方法。用该方法测定水基胶中邻苯二甲酸酯含量,具有变异系数小($<6\%$)、重复性较好的特点,平均回收率为88.06%~104.26%。该方法的检测限和定量限范围分别为0.002~0.027 $\mu\text{g/mL}$ 和0.007~0.089 $\mu\text{g/mL}$ 。测定结果与行业标准之间没有显著差异,说明该方法有效可行,可用于水基胶中邻苯二甲酸酯含量的测试。在日常工作中,本方法规避了不同指标检测

时需频繁更换色谱柱带来的仪器损耗,提高了检测效率.同时日常检测结果表明,水基胶中苯系物(在120℃之前苯系物从色谱柱中全部流出)并不会对邻苯二甲酸酯含量的测试结果带来较大的影响.

参考文献:

- [1] 何凤生. 中华职业医学[M]. 北京:人民卫生出版社, 1999:434-533.
- [2] 周国泰. 危险化学品安全技术全书[M]. 北京:化学工业出版社, 1997:17-18.
- [3] 王民生. 邻苯二甲酸酯(塑化剂)的毒性及对人体健康的危害[J]. 江苏预防医学, 2011, 22(4):68.
- [4] YC/T 333—2010, 烟用水基胶·邻苯二甲酸酯的测定·气相色谱-质谱联用法[S].
- [5] YC/T 334—2010, 烟用水基胶·苯、甲苯及二甲苯的测定·相色谱-质谱联用法[S].
- [6] 刘泽春, 黄华发, 刘江生, 等. 异丙醇萃取-气相色谱法同时测定烟用接装纸和包装纸中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 分析仪器, 2010(2):30.
- [7] 韩云辉, 李旭华, 叶长文, 等. 烟用拉线中邻苯二甲酸酯类物质的测定[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2012, 27(1):26.
- [8] 郑向华, 林立毅, 方恩华, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中23种邻苯二甲酸酯[J]. 色谱, 2012, 30(1):27.
- [9] GB/T 21928—2008, 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- [10] 李志伟, 纪朋, 马慧丽. 塑料中邻苯二甲酸酯类化合物的GC/MS分析方法[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2009, 24(5):12.
- [11] 黄惠贞, 梁晖, 刘秀彩. 顶空-气质联用法分析水基胶中的苯系物[J]. 安徽农业科学, 2012, 27(40):13598.

(上接第8页)

实验结果显示,云芝菌产漆酶得到了很好的分离纯化.将纯化的漆酶应用于烟梗木质素的降解中,可提高烟梗的可用性,将处理后的烟梗应用到卷烟的生产中,可以在很大程度上提高卷烟制品的品质.本文为烟梗在卷烟制品中的应用提供了较好的理论基础.

参考文献:

- [1] 刘淑珍, 钱世钧. 担子菌漆酶的分离纯化及其性质研究[J]. 微生物学报, 2003, 43(1):73.
- [2] Yosiida H. Chemistry of lacquer(Urusht)[J]. Chem Soc, 1883, 43:172.
- [3] Bertrand G. Sur la presence simultanee de la laccase et de la tyrosinase dans le suc de quelques champignons [J]. C R Hebd Seances Acad Sci, 1987, 123:463.
- [4] Laborde J. Sur lacasse des vins [J]. C R Hebd Seances Acad Sci, 1896, 123:1074.
- [5] Reinhannar B. Laccase in Copper Proteins and Copper Enzymes[M]. Boca Raton Fla: CRC Press, 1984.
- [6] 汪家政, 范明. 蛋白质技术手册[M]. 北京:科学出版社, 2000:243-260.
- [7] Ryan S, Schnitzhofer W, Tzanov T, et al. An acid-stable laccase from Sclerotium rolfsii with potential for wool dye decolourization[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, 33:766.