

工作简报

# 气相色谱-质谱法测定家具及纺织品中富马酸酯类防腐剂

佟克兴, 李海燕, 姜俊, 张敬波, 何松元, 霍晓敏, 周丽丽, 周慧敏, 隋世军, 吕亮  
(大连市产品质量监督检验所, 大连 116021)

**摘要:** 提出了气相色谱法测定家具和纺织品中富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸单乙酯 3 种防腐剂。样品用乙酸乙酯超声提取后, 30 ℃ 旋转蒸发器中浓缩至 2 mL。用乙酸乙酯稀释定容至 5.0 mL, 通过 DB-FFAP 色谱柱分离, 采用选择离子监测模式进行测定。富马酸二甲酯和富马酸二乙酯的线性范围为 0.05~ 5.00 mg · L<sup>-1</sup>、富马酸单乙酯的线性范围为 0.10~ 10.0 mg · L<sup>-1</sup>, 测定下限 (10S/N) 依次为 0.01, 0.01, 0.02 mg · kg<sup>-1</sup>。以家具和纺织品样品为基体, 在 3 个浓度水平下进行回收试验, 3 种防腐剂的回收率均大于 80%, 相对标准偏差 (n=6) 均小于 5.0%。

**关键词:** 气相色谱-质谱法; 富马酸酯; 防腐剂; 家具; 纺织品

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)09-1040-03

## GC-MS Determination of Fumaric Ester Preservatives in Furnitures and Textiles

TONG Ke-xing, LI Hai-yan, JIANG Jun, ZHANG Jing-bo, HE Song-yuan, HUO Xiao-min,  
ZHOU Li-li, ZHOU Hui-min, SUI Shi-jun, LÜ Liang

(Dalian Municipal Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Dalian 116021, China)

**Abstract:** A method for determination of 3 fumaric ester preservatives, including dimethyl fumarate (DMF), diethyl fumarate (DEF) and monoethyl fumarate (MEF), in furnitures and textiles by GC-MS was proposed. The 3 preservatives in sample were extracted ultrasonically with ethylacetate and the extract was concentrated to 2 mL in a rotary evaporator at 30 ℃. After diluting to 5.0 mL with ethylacetate, the solution was used for GC-MS analysis. DB-FFAP column was used for separation, and selected ion monitoring mode was adopted in MS measurements. Linearity ranges of DMF and DEF were kept from 0.05 to 5.00 mg · L<sup>-1</sup>, and MEF from 0.10 to 10.00 mg · L<sup>-1</sup>. Values of limit of determination (10S/N) found were 0.01, 0.01 and 0.02 mg · kg<sup>-1</sup> respectively. Tests for recovery and precision were made by standard addition method at 3 different concentration levels, values of recovery found were more than 80% and RSDs (n=6) less than 5.0%.

**Keywords:** GC-MS; Fumaric esters; Preservatives; Furnitures; Textiles

富马酸二甲酯 (DMF) 又称反丁烯二酸二甲酯, 是一种气氛型防腐剂, 曾被广泛应用于食品、粮食、饲料、烟草、皮革等的防腐防霉及保鲜处理。DMF 可经消化道、呼吸道和皮肤进入人体, 引起皮肤过敏, 刺激眼睛、黏膜以及上呼吸道<sup>[1]</sup>。欧盟 2009/

251/EC 指令规定 2009 年 5 月 1 日后, 禁止含有富马酸二甲酯的产品投放市场或在市场上销售, 已经投放市场或在市场上销售的含有富马酸二甲酯的产品应予以收回; 产品或产品零件中富马酸二甲酯的含量不应超过 0.1 mg · kg<sup>-1</sup>; 产品及包装内不得使用含有富马酸二甲酯的干燥剂、防霉剂小袋。2009/251/EC 指令公布后, 对富马酸二甲酯的禁令从法国、西班牙、比利时 3 个国家扩展到整个欧盟, 将成

收稿日期: 2010-07-21

作者简介: 佟克兴 (1970-), 男, 辽宁辽阳人, 高级工程师, 硕士, 主要从事气相色谱、气质联用色谱分析研究。

为制约我国鞋类、箱包、沙发等皮具加工出口企业的又一技术壁垒。富马酸二乙酯和富马酸单乙酯也是性能优良的防腐剂,是富马酸二甲酯的换代产品。目前文献报道的此类防腐剂的检测方法都是针对富马酸二甲酯的检测,有气相色谱法<sup>[23]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[1,4]</sup>、液相色谱法<sup>[5]</sup>和薄层色谱法<sup>[6]</sup>等,但尚无同时检测3种防腐剂的报道。本工作通过对提取方法、色谱和质谱条件的改进,建立了同时检测3种富马酸酯类防腐剂的气相色谱-质谱联用法,可用于家具和纺织品中富马酸酯类防腐剂的检测。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890/5973 气相色谱-质谱联用仪,配有自动进样器;旋转蒸发仪。

富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸单乙酯标准品纯度不小于98.0%。

混合标准溶液:称取富马酸二甲酯和富马酸二乙酯标准品各0.250 0 g置于25 mL容量瓶中,用乙酸乙酯溶解后定容至刻度,即得1.000 g·L<sup>-1</sup>标准储备溶液;称取富马酸单乙酯0.500 0 g置于25 mL容量瓶中,用乙酸乙酯溶解后定容至刻度,即得2.000 g·L<sup>-1</sup>标准储备溶液;4℃下保存,使用时用乙酸乙酯稀释配成100 mg·L<sup>-1</sup>富马酸二甲酯、富马酸二乙酯和200 mg·L<sup>-1</sup>富马酸单乙酯的混合标准溶液。

乙酸乙酯为色谱纯;无水硫酸钠为分析纯。

1.2 气相色谱-质谱条件

气相色谱条件:DB-FFAP毛细管柱(0.32 mm×30 m,0.25 μm);载气为氦气(纯度不小于99.999%),流量2.0 mL·min<sup>-1</sup>,恒流模式;进样口温度230℃,进样量1 μL,不分流进样,0.75 min后打开分流阀;柱升温程序:初始温度60℃,以10℃·min<sup>-1</sup>速率升至240℃,保持5 min。

质谱条件:四极杆温度150℃,离子源温度230℃,接口温度240℃;电离方式:电子电离源(EI),电离能量70 eV,溶剂延迟3 min;扫描方式:采用选择离子扫描(SIM)采集(分段监测),选择离子外标法定量,选择离子和监测时间见表1。

1.3 试验方法

1.3.1 板材样品

取有代表性试样,在常温条件下制成木屑,称取木屑5.00 g置于具塞锥形瓶中,加入乙酸乙酯

表1 3种防腐剂的定性、定量离子和监测时间  
Tab. 1 Qualitative and quantitative ions and monitoring time of the 3 preservatives

| 防腐剂    | 监测时间<br>/min | 质荷比 m/z |         |
|--------|--------------|---------|---------|
|        |              | 定量离子    | 定性离子    |
| 富马酸二甲酯 | 3.5~7        | 113     | 85, 59  |
| 富马酸二乙酯 | 7~14         | 127     | 99, 55  |
| 富马酸单乙酯 | 14~23        | 99      | 126, 82 |

30 mL,将锥形瓶密闭,用力振摇,使所有试样浸于液体中,在超声提取器中超声提取10 min(保持常温),将提取液通过装有无水硫酸钠的漏斗滤入圆底烧瓶;再用乙酸乙酯30 mL重复上述步骤2次,合并提取液。于30℃下减压浓缩至约2 mL,转移至10 mL刻度试管,用少量乙酸乙酯冲洗圆底烧瓶后并入刻度试管,最后用乙酸乙酯定容至5.0 mL。溶液经0.45 μm滤膜过滤后,在气相色谱-质谱条件下进行分析。

1.3.2 纺织品及填充物、干燥剂等辅料样品

取有代表性试样,剪成5 mm×5 mm小片(粉状或颗粒状样品直接称取),称取混合样3.00~5.00 g置于具塞锥形瓶中,加入乙酸乙酯40 mL,其余步骤同1.3.1节板材样品处理方法。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱-质谱条件的选择

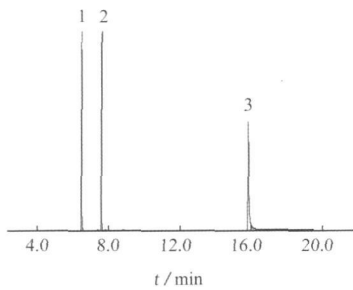
富马酸二甲酯和富马酸二乙酯的极性弱、易挥发,两者在HP-5、DB-35等固定相均有较好的峰形,但富马酸单乙酯的分子中含有一个未酯化的羧基,只有在强极性的固定相上才可能得到较好的峰形,因此采用强极性的DB-FFAP毛细管柱测定。程序升温后以240℃的温度保持5 min以去除色谱柱内高沸点物质,以利于下次进样。

对3种防腐剂的混合标准溶液进行全扫描,同时结合一些家具和纺织品的全扫描总离子流图,选择富马酸二甲酯、富马酸二乙酯和富马酸单乙酯的定性和定量离子见表1。

在优化的色谱条件下,混合标准溶液的总离子流图见图1。

2.2 提取条件的选择

因目标物中有极性较强的富马酸单乙酯,所以应选用极性溶剂作为提取溶剂。乙腈、乙酸乙酯、乙醚、丙酮、乙醇和甲醇等极性溶剂对3种化合物均有很好的溶解性能,理论上均可以作为提取溶剂。富马酸二甲酯的沸点较低,浓缩过程中易挥发,乙醇和



1——富马酸二甲酯; 2——富马酸二乙酯; 3——富马酸单乙酯

图 1 3 种富马酸酯混合标准溶液的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of mixed standard solution of the 3 fumaric esters

乙腈的沸点较高, 浓缩须在较高的温度下进行, 会造成富马酸二甲酯的损失; 甲醇、乙醚的沸点较低, 但毒性较高; 丙酮的毒性较低, 沸点也低, 但是它对一些纺织品材料的溶解性较强, 将丙酮提取液和乙酸乙酯提取液蒸干后进行测定, 丙酮提取液有较多的物质残留。试验选择乙酸乙酯作为提取溶剂。

2.3 线性关系和检出限

用乙酸乙酯将混合标准溶液稀释成富马酸二甲酯和富马酸二乙酯质量浓度均为 0, 0.05, 0.20, 0.50, 2.00, 5.00  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 富马酸单乙酯质量浓度为 0, 0.10, 0.40, 1.00, 4.00, 10.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  混合标准溶液, 在选定的气相色谱-质谱条件下进行测定, 以每种化合物的定量离子的峰面积对其质量浓度进行线性回归, 线性回归方程和相关系数见表 2。

表 2 3 种防腐剂的线性范围、线性回归方程和相关系数

Tab. 2 Linearity ranges, linear regression equations, and correlation coefficients of the 3 preservatives

| 防腐剂    | 线性范围<br>$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 线性回归方程                                      | 相关系数    |
|--------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------|
| 富马酸二甲酯 | 0.05~ 5.00                                     | $y = 3.31 \times 10^6 x - 7.79 \times 10^2$ | 0.999 9 |
| 富马酸二乙酯 | 0.05~ 5.00                                     | $y = 2.83 \times 10^6 x - 1.86 \times 10^3$ | 0.999 8 |
| 富马酸单乙酯 | 0.1~ 10.0                                      | $y = 1.90 \times 10^6 x + 3.17 \times 10^4$ | 0.996 1 |

富马酸二甲酯和富马酸二乙酯的测定下限 ( $10S/N$ ) 为  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 富马酸单乙酯的测定下限 ( $10S/N$ ) 为  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.4 方法的回收率和精密度

分别对服装面料、家具的木屑两种空白样品添加适量混合标准溶液, 按试验方法进行回收试验, 每

个水平重复进行 6 次测定, 计算平均回收率和相对标准偏差。富马酸二甲酯和富马酸二乙酯加入量为  $0.01 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、富马酸单乙酯加入量为  $0.02 \sim 0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 回收率在 80.4% ~ 85.2% 之间, 测定值的相对标准偏差为 2.3% ~ 4.2%, 见表 3。

表 3 3 种防腐剂的回收率和相对标准偏差 ( $n=6$ )

Tab. 3 Recovery and RSD's of the 3 preservatives

| 富马酸酯   | 添加水平<br>$w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 服装面料      |           | 家具木屑      |           |
|--------|----------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|        |                                              | 回收率<br>/% | RSD<br>/% | 回收率<br>/% | RSD<br>/% |
| 富马酸二甲酯 | 0.01                                         | 80.9      | 3.9       | 80.4      | 4.2       |
|        | 0.05                                         | 82.3      | 3.6       | 82.8      | 3.7       |
|        | 0.2                                          | 83.6      | 2.3       | 83.3      | 2.5       |
| 富马酸二乙酯 | 0.01                                         | 81.2      | 4.1       | 80.8      | 3.8       |
|        | 0.05                                         | 84.5      | 3.3       | 83.7      | 3.5       |
|        | 0.2                                          | 84.7      | 2.7       | 83.9      | 2.4       |
| 富马酸单乙酯 | 0.02                                         | 83.2      | 4.0       | 82.4      | 4.1       |
|        | 0.10                                         | 85.0      | 3.3       | 84.7      | 3.2       |
|        | 0.40                                         | 85.1      | 2.5       | 85.2      | 2.4       |

按试验方法测定家具样品 11 份, 服装面料 8 份, 均未检出含有富马酸酯类防腐剂。

本工作采用气相色谱-质谱法测定家具及纺织品中富马酸酯类防腐剂的残留量, 方法简便快捷、干扰少、灵敏度高、准确性好, 能满足欧盟 2009/ 251/ EC 指令涉及的家具、纺织品等产品中富马酸酯类防腐剂检验的要求, 有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] 刘莹峰, 周明辉, 李丹, 等. GC/MS-SIM 法测定皮革及其制品中富马酸二甲酯[J]. 质谱学报, 2009, 30(增刊): 222-225.

[2] 顾秀英, 鲍忠定, 许荣年, 等. 毛细管气相色谱法测定食品中的富马酸二甲酯[J]. 食品科技, 2006, 9: 248-249.

[3] 胡冬生. 气相色谱法测定食品中 DMF[J]. 食品科学, 2002, 23(3): 113-115.

[4] 阚周密, 林建阳, 王戏丹. 气相色谱-质谱联用法测定食品中富马酸二甲酯的含量[J]. 食品科学, 2007, 28(1): 247-249.

[5] 谢丽琪, 郑卫平, 岳振峰, 等. 高效液相色谱法测定烤食品中的糖精钠、富马酸二甲酯、苯甲酸和山梨酸[J]. 检验检疫科学, 2002, 12(6): 30-31.

[6] 张扬, 陈伟强. 薄层法检测富马酸二甲酯方法探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(6): 722-722.