

安捷伦 (Agilent)
环境科学专栏

气相色谱/质谱联用分析玩具材料中木材防腐剂

卫碧文 于文佳 郑 翊 林 莉 杨荣静 高 欢

(上海出入境检验检疫局, 上海, 200135)

摘 要 建立了玩具材料中的2,4-二氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、五氯苯酚、林丹、氟氯氰菊酯、氰菊酯、溴氰菊酯、氯菊酯10种木材防腐剂的测定方法,首先用乙醇/冰醋酸溶液提取,再用乙酸酐进行衍生化,最后用正己烷萃取,以2,3,4-三氯苯酚为内标添加到萃取物中,用GC-MS进行定性定量分析。本方法10种木材防腐剂的定量下限(LOQ)为0.003—0.15 mg·kg⁻¹,平均回收率为86.86%—111.36%,RSD为3.54%—7.66%(n=7),完全满足玩具材料中木材防腐剂的检测要求。

关键词 玩具,木材防腐剂,GC-MS.

随着有机合成技术的迅速发展,木材防腐剂的品种增加很快,尤其一些性质稳定、不易分解的、杀菌和杀虫效果良好的农药用作木材防腐剂,如林丹、氯丹、艾氏剂、五氯酚和五氯酚钠等,造成了对土壤和水质等污染。通过生物浓缩和食物链,药剂在生物体内残留较高,这种微量积累可能造成慢性毒害,如致癌、致畸、基因突变等。美国、日本和欧洲一些国家在木材防腐领域,不仅注重研究和技术开发,更重视环境安全。

欧盟在2005年公布的玩具协调标准^[1-3] EN71-9、10、11中规定了木制玩具中2,4-二氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、五氯苯酚、林丹、氟氯氰菊酯、氰菊酯、溴氰菊酯、氯菊酯10种木材防腐剂的限量要求,最低限量要求为1 mg·kg⁻¹,同时,在2007年,欧美日3国不约而同地提出或者修订了玩具标准^[4],其中欧盟玩具修订指令中规定,玩具部件中含五氯苯酚的浓度不得超过0.1% (1000 mg·kg⁻¹)^[5]。

欧盟玩具协调标准中2,4-二氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚和五氯苯酚采用气相色谱(ECD)进行测定,该方法的缺点会出现假阳性的结果。国内尚无木制玩具中2,4-二氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、五氯苯酚、林丹、氟氯氰菊酯、氰菊酯、溴氰菊酯、氯菊酯等10种木材防腐剂GC-MS检验方法。

本方法采用气相色谱-质谱法检测木制玩具中的上述木材防腐剂,方法简便、快速、准确,完全满足欧盟玩具协调标准的要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS) (Agilent 7890A-5975C); 超声波清洗器(Elma公司); 离心机(2—16 Sigma公司)。

正己烷(分析纯); 乙醇(分析纯); 冰乙酸(分析纯); 乙酸酐(分析纯); 碳酸钾(分析纯); 无水硫酸钠(分析纯),使用前在650℃灼烧4 h,贮于干燥器中,冷却后备用。

碳酸钾溶液(0.1 mol·L⁻¹): 称取13.8 g碳酸钾在1000 mL容量瓶中,用水定容,混匀。

硫酸钠溶液(20 g·L⁻¹): 称取20 g无水硫酸钠到1000 mL容量瓶中,用水定容,混匀。

乙醇/冰醋酸(9+1): 取乙醇与冰醋酸配置成体积比为9:1的溶液。

2,4-二氯苯酚: 纯度≥98%; 2,3,4,6-四氯苯酚: 纯度≥98%; 2,4,6-三氯苯酚: 纯度≥98%; 2,4,5-三氯苯酚: 纯度≥98%; 五氯苯酚: 纯度≥98%; 林丹: 纯度≥98%; 氟氯氰菊酯: 异构体混合物; 氰菊酯: 纯度≥97%; 溴氰菊酯: 纯度≥98%; 氯菊酯: 异构体混合物; 2,3,4-三氯苯酚: 纯度≥99%(内标)。

标准储备液的制备: 准确称取(精确到0.1 mg) 氟氯氰菊酯和氰菊酯各120 mg, 溴氰菊酯和氯菊酯各100 mg, 2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚各50 mg, 2,4,5-三氯苯酚100 mg, 2,3,4,6-四氯苯酚10 mg, 五氯苯酚、林丹各20 mg, 用乙醇/冰醋酸溶液定容至100 mL, 氟氯氰菊酯、氰菊酯浓度为1200 mg·kg⁻¹; 溴氰菊酯、氯菊酯浓度为1000 mg·kg⁻¹; 2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚浓度为500 mg·kg⁻¹; 2,4,5-三氯苯酚浓度为1000 mg·kg⁻¹; 2,3,4,6-四氯苯酚浓度为

100 mg•kg⁻¹; 五氯苯酚、林丹浓度分别为 200 mg•kg⁻¹.

标准工作溶液: 将各标准储备液用乙醇/冰醋酸溶液稀释 10 倍, 作为标准工作溶液.

内标储备溶液的制备: 准确称取 50 mg(精确到 0.1 mg) 2,3,4-三氯苯酚于 100 mL 容量瓶中, 以乙醇/冰醋酸溶液定容, 配制浓度为 500 μg•mL⁻¹ 内标储备溶液.

内标工作溶液: 将内标储备液用乙醇/冰醋酸溶液稀释 10 倍, 作为内标工作溶液.

1.2 仪器条件

色谱柱: DB-5MS 石英毛细管柱 30 m × 0.25 mm (i. d.) × 0.25 μm; 色谱柱温度: 初始温度为 80 ℃, 以 5 ℃•min⁻¹ 的升温速率升至 200 ℃, 以 10 ℃•min⁻¹ 的升温速率升至 300 ℃保持 (5 min); 进样口温度: 250 ℃; 色谱-质谱接口温度: 260 ℃; 离子源温度: 230 ℃; 载气: 氦气, 纯度 ≥ 99.999%; 流速: 1.2 mL•min⁻¹; 进样量: 1 μL; 进样方式: 不分流进样, 0.75 min 后打开分流阀; 电离方式: EI; 质量扫描范围: (25—520) amu; 电离能量: 70eV; 溶剂延迟: 4 min; 监测方式: SCAN/SIM 同时采集; SIM 采集中分组情况暨每组采集起始时间和特征离子见表 1.

表 1 GC-MS 离子采集条件

物质名称	英文名称	采集起始时间/min	特征离子(m/z)	定量离子(m/z)
2,4-二氯苯酚	2,4-Dichlorophenol	4.0	162, 164, 166	162
2,4,6-三氯苯酚	2,4,6-Trichlorophenol	12.5	196, 198, 200	196
2,4,5-三氯苯酚	2,4,5-Trichlorophenol	12.5	196, 198, 200	196
2,3,4-三氯苯酚	2,3,4-Trichlorophenol	12.5	196, 198, 200	196
2,3,4,6-四氯苯酚	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	17.0	232, 230, 234	232
林丹	Lindane	19.0	181, 111, 219	181
五氯苯酚	Pentachlorophenol	21.1	266, 264, 268	266
氯菊酯	Permethrin	30.0	183, 165, 163	183
氟氯氰菊酯	Cyfluthrin	33.0	163, 206, 226	163
氯氟菊酯	Cypermethrin	33.3	163, 181, 209	163
溴氰菊酯	Deltamethrin	34.5	253, 209, 181	253

1.3 样品前处理

厚度小于 1 cm 的木制玩具或部件, 取不超过 3 mm 的表面有代表性的样品至少 5 g 作为实验样品. 厚度大于 1 cm 的木制玩具或部件, 用钻头钻至 1 cm 深, 截取表面部分, 取代表性的样品至少 5 g 作为实验样品.

称取玩具试样约 2.5 g(精确到 1 mg), 置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 加入 25 mL 乙醇/冰醋酸溶液, 在超声波清洗器中超声提取 60 min, 冷却至室温, 过滤. 移取滤液 0.4 mL 至 50 mL 具塞分液漏斗中, 加入 35 mL 0.1 mol•L⁻¹ 碳酸钾溶液和 1.0 mL 内标工作溶液, 拧紧盖子, 振荡 0.5 min, 混匀.

在提取液中加入 1 mL 乙酸酐, 振荡 1 min, 再加入 5.0 mL 正己烷, 振荡 1 min, 振荡过程中小心放气, 没有气泡产生时, 再振荡 3 次, 弃去下层水相. 正己烷层用硫酸钠水溶液洗涤, 弃去水相, 将正己烷层移至离心管中, 离心, 溶液待测.

1.4 定量分析

标准工作曲线绘制: 向 5 个具塞分液漏斗中分别加入 35 mL 碳酸钾溶液, 分别加入 0.25、50、100、250、500 μL 混合标准工作溶液, 加入 25 μL 内标溶液, 拧紧盖子, 振荡 0.5 min 混匀. 然后按 1.3.3 衍生化步骤进行.

按照 1.2 中的仪器条件进行分析, 以定量离子与内标物响应值的比值为纵坐标, 与其对应的浓度为横坐标, 绘制标准工作曲线. 10 种木材防腐剂和内标物 2,3,4-三氯苯酚的总离子流色谱图见图 1.

实际样品按照 1.3 中的步骤处理, 然后按照 1.2 中的仪器条件进行分析.

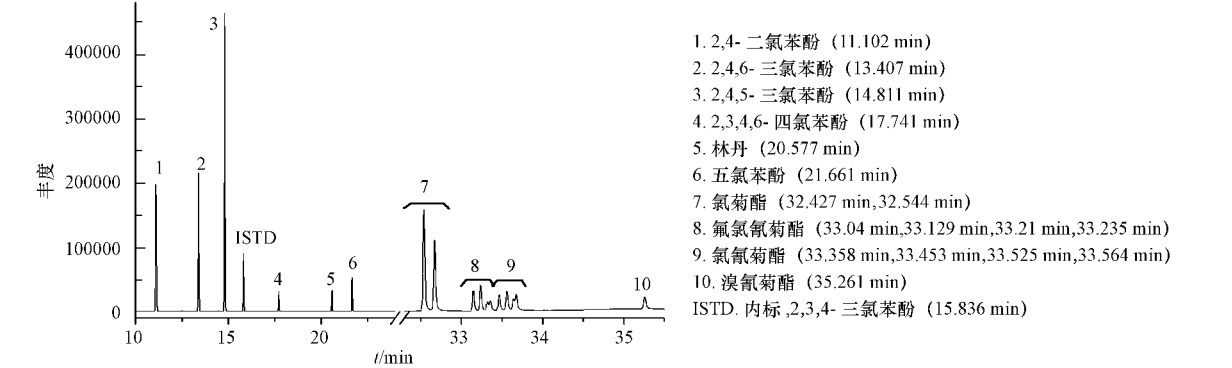


图 1 0.5 ng 防腐剂标样总离子流色谱图(SIM 模式)

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线

2,4-二氯苯酚、2,3,4-三氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚、五氯苯酚、林丹、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、氯菊酯 10 种木材防腐剂的线性范围为 0.1—10 mg·kg⁻¹ 标准工作曲线方程见表 2.

表 2 10 种木材防腐剂标准工作曲线

物质名称	线性方程	R ²
2,4-二氯苯酚	$y = 1.956x - 1.396 \times 10^{-2}$	0.99840
2,4,6-三氯苯酚	$y = 1.297x + 3.16 \times 10^{-2}$	0.99996
2,4,5-三氯苯酚	$y = 2.595x + 5.643 \times 10^{-2}$	0.99967
2,3,4,6-四氯苯酚	$y = 1.698x + 1.509 \times 10^{-3}$	0.99992
林丹	$y = 1.619x - 3.21 \times 10^{-3}$	0.99976
五氯苯酚	$y = 2.736x - 5.023 \times 10^{-3}$	0.99992
氯菊酯	$y = 1.746x - 1.95 \times 10^{-1}$	0.99840
氟氯氰菊酯	$y = 0.6028x - 1.16 \times 10^{-1}$	0.99888
氯氰菊酯	$y = 0.4871x - 8.791 \times 10^{-2}$	0.99848
溴氰菊酯	$y = 0.698x - 2.253 \times 10^{-2}$	0.99940

2.2 精密度和回收率

本方法选择空白样品进行回收率实验,分别添加了 3 个不同浓度水平的标样后,按照 1.3 中的步骤处理,然后按照 1.2 中的仪器条件进行分析,每个浓度水平进行 7 次平行试验,10 种木材防腐剂的平均回收率结果和 RSD 见表 3,0.25 μg防腐剂的加标回收率样品在 SIM 模式下总离子色谱图见图 2.

表 3 10 种木材防腐剂回收率和 RSD(n = 7)

名称	添加量 / μg	测得量 / μg	平均回收率 / %	RSD / %
2,4-二氯苯酚	0.25	0.2744	109.76	2.83
	1.0	1.0626	106.26	3.12
	5.0	5.1515	103.03	2.99
2,4,6-三氯苯酚	0.25	0.2690	107.60	2.66
	1.0	1.0684	106.84	2.85
	5.0	5.2845	105.69	2.54
2,4,5-三氯苯酚	0.5	0.4343	86.86	5.54
	2.0	1.7632	88.16	4.78
	10	9.4130	94.13	3.32
2,3,4,6-四氯苯酚	0.050	0.0490	98.00	2.98
	0.20	0.1897	94.85	2.85
	1.0	0.9399	93.99	2.77
林丹	0.10	0.0935	93.50	4.34
	0.40	0.4454	111.35	4.36
	2.0	2.0122	100.61	3.55
五氯苯酚	0.10	0.1074	107.40	5.88
	0.40	0.4100	102.50	5.61
	2.0	2.0250	101.25	5.24
氯菊酯	0.50	0.5378	107.56	7.03
	2.0	0.2096	104.80	5.67
	10	10.1880	101.88	6.45
氟氯氰菊酯	0.50	47.540	95.08	7.11
	2.0	2.1084	105.42	6.96
	10	9.6920	96.92	6.89
氯氰菊酯	0.50	0.4501	90.02	6.05
	2.0	2.1388	106.94	5.23
	10	9.9350	99.35	5.17
溴氰菊酯	0.50	0.5283	105.66	7.66
	2.0	2.0256	101.28	6.89
	10	8.8240	88.24	6.54

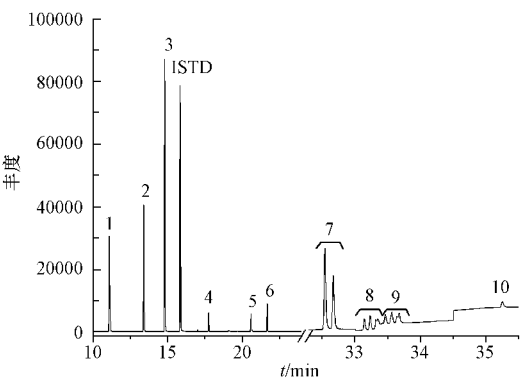


图2 0.25 ng 防腐剂加标回收样品总离子流色谱图(SIM 模式)
色谱峰标识说明同图1 所示

2.3 检出限和定量下限

以空白信噪比的3倍计算仪器的检出限,得到2,4-二氯苯酚检出限为0.001 mg·kg⁻¹,2,4,6-三氯苯酚检出限为0.02 mg·kg⁻¹,2,4,5-三氯苯酚检出限为0.001 mg·kg⁻¹,2,3,4,6-四氯苯酚检出限为0.02 mg·kg⁻¹,林丹检出限为0.02 mg·kg⁻¹,五氯苯酚检出限为0.02 mg·kg⁻¹,氯菊酯检出限为0.02 mg·kg⁻¹,氯氟氯菊酯检出限为0.025 mg·kg⁻¹,氯氰菊酯检出限为0.03 mg·kg⁻¹,溴氰菊酯检出限为0.05 mg·kg⁻¹.

以空白信噪比的10倍计算定量下限,得到2,4-二氯苯酚定量下限为0.003 mg·kg⁻¹,2,4,6-三氯苯酚定量下限为0.06 mg·kg⁻¹,2,4,5-三氯苯酚定量下限为0.003 mg·kg⁻¹,2,3,4,6-四氯苯酚定量下限为0.06 mg·kg⁻¹,林丹定量下限为0.06 mg·kg⁻¹,五氯苯酚定量下限为0.06 mg·kg⁻¹,氯菊酯定量下限为0.06 mg·kg⁻¹,氯氟氯菊酯定量下限为0.075 mg·kg⁻¹,氯氰菊酯定量下限为0.1 mg·kg⁻¹,溴氰菊酯定量下限为0.15 mg·kg⁻¹.

3 结论

本方法采用气相色谱-质谱法检测木制玩具中的10种木材防腐剂,该方法简便、快速、准确,检测限、回收率和精密度均符合欧盟玩具EN71-9^[1]标准要求.

参 考 文 献

[1] Safety of Toys Part 9. Organic chemical compounds-Requirements[S]. BS EN71-9:2005

[2] Safety of Toys Part 10. Organic chemical compounds-Sample preparation and extraction[S]. BS EN71-10:2005

[3] Safety of Toys Part 11. Organic chemical compounds-Methods of analysis[S]. BS EN71-11:2005

[4] 欧盟玩具指令新增条款——冲击我国玩具出口[J]. 玩具世界. 2006(3): 31-32

[5] 刘彦宏,陈泽勇. 欧美日玩具有害物管控探究(上)[J]. 中外玩具制造,2007(7): 66-68