

高效液相色谱法检测压敏胶及其制品中的防老剂 D

叶曦雯¹, 王芹², 牛增元^{1*}, 罗忻¹, 李晶莹²

(1. 山东出入境检验检疫局, 山东 青岛 266002; 2. 青岛科技大学 环境与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 建立了高效液相色谱法测定压敏胶及其制品中防老剂 D 的分析方法。对样品前处理和色谱分析条件进行了优化, 以乙酸乙酯为溶剂, 甲醇为沉淀剂, 乙腈-水(90:10)为流动相, 流速为 0.5 mL/min, 等度洗脱。采用 C₁₈ 色谱柱, 二极管阵列检测器(DAD), 高效液相色谱法测定, 检测波长为 310 nm, 外标法定量。并建立了防老剂 D 的液相色谱-质谱确证方法。结果表明, 防老剂 D 的质量浓度在 0.01~1 mg/L 和 1~100 mg/L 范围内与其色谱峰面积呈良好线性; 方法的定量下限为 1 mg/kg; 在乳液型、热熔型、溶剂型 3 种压敏胶中的加标回收率为 96%~100%, 相对标准偏差(RSD)为 1.1%~3.1%。方法简单、快速、灵敏, 满足压敏胶及其制品中防老剂 D 的分析要求。

关键词: 防老剂 D; 压敏胶; 高效液相色谱法

中图分类号: O657.72; TQ314.249 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)09-1023-05

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.09.013

Determination of Antioxidant D in Pressure-sensitive Adhesive and Its Products by High Performance Liquid Chromatography

YE Xi-wen¹, WANG Qin², NIU Zeng-yuan^{1*}, LUO Xin¹, LI Jing-ying²

(1. Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China; 2. School of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: A high performance liquid chromatographic (HPLC) method was developed for the determination of antioxidant D in pressure sensitive adhesive and its products. The sample was dissolved with ethyl acetate, then precipitated by methanol. The extract was centrifugally separated for 5 min at a speed of 3 000 r/min. After filtrated with filter membrane, the supernatant was separated on a C₁₈ column by isocratic elution using acetonitrile-water as mobile phase at a flow rate of 0.5 mL/min, and determined by HPLC with diode-array detector(DAD) at 310 nm, quantified by the external standard method. The conditions of sample pretreatment and chromatographic separation were optimized, and the confirmatory method of mass spectrometry used to quantitatively determine antioxidant D in the sample was established. Under the optimal conditions, the method showed good linearities between peak areas and the contents in the ranges of 0.01-1 mg/L and 1-100 mg/L for antioxidant D, with a limit of quantitation of 1 mg/kg. The established method was applied in the determination of antioxidant D in emulsion-type pressure-sensitive adhesive, hotmelt-type pressure-sensitive adhesive and solvent-type pressure-sensitive adhesive, and the spiked recoveries ranged from 96% to 100% with relative standard deviations(RSDs) of 1.1% - 3.1%. The results indicated that this method was reliable, sensitive and repeatable, and could meet the requirement for analysis of antioxidant D in the pressure sensitive adhesive and its products.

Key words: antioxidant D; pressure-sensitive adhesive; high performance liquid chromatography

防老剂 D 又称 N-苯基-β-萘胺(N-Phenyl-2-naphthylamine), 是一种能防止橡胶类压敏胶及其制品老化的胺类防老剂。由于其对热、氧、屈挠龟裂等老化因素均有良好的防护效果, 且价格低廉, 在防老剂中用量较大, 压敏胶中防老剂 D 的用量一般为 0.1%~2%。由于防老剂 D 是一种潜在的致突变、致癌物^[1-2], 在植物、动物或相关行业人群中均有防老剂 D 的毒性试验研究^[3-7]。该物质在 20 世纪 50

收稿日期: 2011-04-01; 修回日期: 2011-04-25

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科研基金资助项目(2010IK041)

* 通讯作者: 牛增元, 博士, 研究员, 研究方向: 色谱与质谱分析, Tel: 0532-80885716, E-mail: zyniuqd@163.com

年代即被发达国家淘汰,在我国虽然用量不断减少,但至2007年仍有近千吨产品在销售。2008年防老剂D已被环境保护部列为高环境风险、高污染产品,并禁止使用。

目前有关防老剂D的研究不多,防老剂D在橡胶中的检测及工业品中的提纯已有报道^[8-13],但在压敏胶及其制品中的检测研究尚未见报道。随着压敏胶及其制品应用范围的日益扩大,其中可能含有的有毒有害物质已引起广泛重视。本文建立了高效液相色谱检测压敏胶及其制品中防老剂D的方法,同时采用液相色谱-质谱定性,方法简单、准确,适用于压敏胶及其制品中防老剂D的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100 Series 型高效液相色谱仪,配DAD检测器(美国Agilent公司);加速溶剂萃取仪(美国Dionex公司);纯水仪(美国Millipore System公司);混匀器;高速冷冻离心机;超声波可控温清洗器。

防老剂D标准品($C_{16}H_{13}N$,97%,美国Sigma公司);乙酸乙酯、乙腈、甲醇(HPLC级,美国Honeywell公司)。标准溶液:用乙腈配制1000 mg/L的防老剂D标准储备溶液,使用时再用乙腈逐级稀释。

1.2 阳性样品的制备

分别称取10 g不含防老剂D的热熔型压敏胶空白样品于两烧杯中,各加入100 mL乙酸乙酯使之完全溶解,再分别加入0.01 g和0.1 g(精确至0.000 1 g)固体防老剂D标准品,搅拌或超声混匀后,将液体倒入聚四氟乙烯平盘中,放入通风橱内,待乙酸乙酯全部挥发后,得到防老剂D含量分别为1000、10000 mg/kg的两种压敏胶阳性样品。

1.3 样品提取

称取0.25 g(精确至0.001 g,下同)样品于40 mL样品瓶中,加5 mL乙酸乙酯超声溶解提取10 min,溶解完全后,加15 mL甲醇沉淀,涡旋混匀后以3000 r/min离心5 min,上清液转移至25 mL容量瓶中,用4 mL甲醇冲洗样品瓶,合并至容量瓶中,并用甲醇定容至刻度,涡旋混匀后过0.22 μm 滤膜,上机测定。

溶解沉淀法:取0.25 g样品,用5 mL乙酸乙酯溶解,15 mL甲醇沉淀,离心合并提取液和洗液,定容至25 mL,涡旋混匀后,过膜测定。

超声提取法:取0.25 g样品,加入20 mL甲醇,超声60 min,合并提取液和洗液,定容至25 mL,涡旋混匀后,过膜测定。

ASE提取法:取0.25 g样品,在硅藻土中将其剪成小块,以甲醇为提取剂,在10.3 MPa、100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下静态提取5 min,60%池体积冲洗,氮气吹扫60 s,循环2次。提取液旋蒸至20 mL以下,合并提取液和洗液,定容至25 mL,涡旋混匀后,过膜测定。

1.4 液相色谱测定条件

色谱柱: Eclipse XDB- C_{18} (5 μm \times 4.6 mm \times 250 mm);柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$;流动相: 乙腈-水(90:10);流速: 0.5 mL/min;进样量: 10 μL ;紫外检测波长: 310 nm。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

以10 mg/L的防老剂D标准溶液进样,按“1.4”色谱条件测定,得到的液相色谱图及紫外光谱图如图1所示,防老剂D在218、270、310 nm处有较强的吸收。

分别考察了3种实际样品基质对检测波长的干扰情况。在热熔型、溶剂型和乳液型压敏胶3种基质中添加防老剂D标准溶液,按本方法处理后,得到含0.1 mg/L防老剂D的实际样品溶液,上机测定。结果表明,选择波长为310 nm时,样品中的杂质干扰较小,灵敏度较高,因此实验选择310 nm为最佳检测波长。

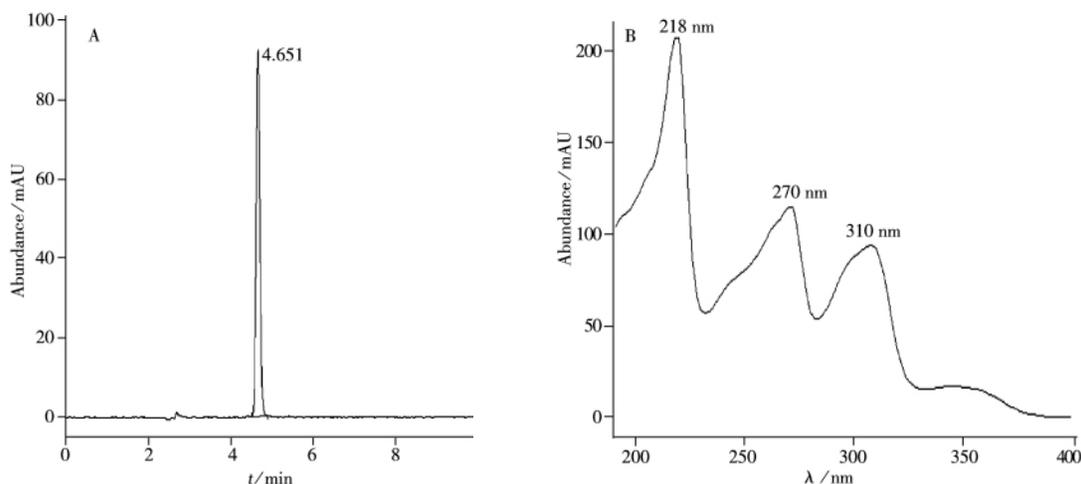


图 1 防老剂 D 标准溶液的液相色谱图 (A) 和紫外光谱图 (B)
Fig. 1 HPLC chromatogram (A) and ultraviolet spectrum (B) of antioxidant D standard

2.2 液相色谱 - 质谱确证方法

由于样品基体复杂, 仅凭保留时间和光谱图不足以对防老剂 D 准确性, 因此实验进一步建立了液相色谱 - 质谱联用定性法。实验在流动注射模式 (FIA) 下分别对干燥气流速、干燥气温度、毛细管电压及雾化器压力等质谱条件进行优化, 并通过全扫描 (Scan) 方式确定防老剂 D 的分子离子峰及特征碎片离子, 同时用 FIA 分别对分子离子和碎片离子的碎裂电压进行优化。结果表明, 在干燥气体流速为 10 L/min, 干燥气温度为 250 °C, 雾化器压力为 0.276 MPa (40 psi), 毛细管电压为 4.5 kV, 离子化方式为 ESI (+), 扫描方式为选择离子 (SIM), 分子离子和碎片离子分别为 220.1、143.1, 最优碎裂电压分别为 120、250 V 的条件下, 防老剂 D 的响应值较高, 其色谱图和质谱图见图 2。

从图 2 可以看出, 两离子的相对丰度比为 100 : 33。依据欧盟 2002/657/EC 指令^[14-15], 检测到的物质与防老剂 D 标准保留时间及定性离子一致, 且相对离子丰度在最大容许偏差范围内, 可以确证。

2.3 样品提取方式的选择

压敏胶在常温下具有不会干涸的黏性特性, 从而使得样品聚成一团, 难以制粒或磨成粉末, 给样品的提取带来困难。本文采用制备的阳性样品, 分别对比了溶解沉淀、超声提取和 ASE 3 种提取方法的提取效率 (结果见表 1)。

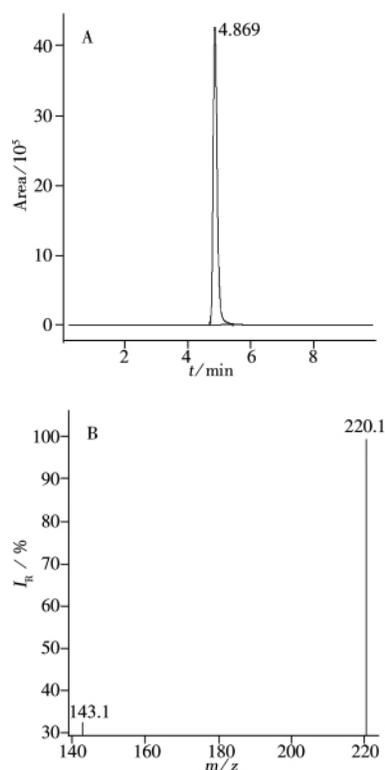


图 2 防老剂 D 标准溶液的 SIM 色谱图 (A) 和质谱图 (B)

Fig. 2 Chromatogram (A) and mass spectrum (B) of antioxidant D standard solution

表 1 3 种不同提取方式的实验结果

Table 1 Experimental results of three extraction methods

Antioxidant D content of the sample $w/(mg \cdot kg^{-1})$	Extraction method	Measured value $w/(mg \cdot kg^{-1})$			Average $\bar{w}/(mg \cdot kg^{-1})$	Average recovery $\bar{R}/\%$	RSD $s_r/\%$
		1	2	3			
1 000	Dissolve precipitation	954.0	918.6	915.0	929.2	93	2.3
	Ultrasonic extraction	325.8	324.0	337.2	329.0	33	2.2
	Accelerated solvent extraction	640.2	651.6	657.0	649.6	65	1.3
10 000	Dissolve precipitation	9 770.1	9 260.5	9 643.4	9 558.0	96	2.8
	Ultrasonic extraction	2 647.0	2 741.5	2 845.0	2 744.5	27	3.6
	Accelerated solvent extraction	6 941.6	6 887.6	7 292.9	7 041.4	70	3.1

由表1可见,溶解沉淀法的提取回收率达90%以上,ASE接近70%,而超声提取法仅为30%左右。压敏胶样品粘结成团的特性导致提取前无法将其制备成分散的小样,超声法不能有效提取防老剂D,即使在硅藻土中将其剪成小块后利用ASE提取,效果仍不理想。而溶解沉淀法不仅简单、易于操作,回收率也最高,因此实验选用溶解沉淀法进行提取。

2.4 方法的标准曲线、回收率及定量下限

用乙腈将标准储备液分别稀释成0.01、0.05、0.1、0.3、0.5、0.8、1 mg/L的低浓度标准溶液系列和1、5、10、25、50、75、100 mg/L的高浓度标准溶液系列,在优化条件下,采用本方法进行测定,以防老剂D的峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。结果表明,防老剂D的质量浓度在0.01~1 mg/L和1~100 mg/L范围内与其色谱峰面积呈良好线性,线性回归方程分别为 $y = 84.469x + 0.6321$ 和 $y = 49.446x + 7.627$,相关系数(r)分别为0.9997和0.9999。

压敏胶粘剂按形态可分为乳液型压敏胶、热熔型压敏胶、溶剂型压敏胶等,这3种压敏胶在市场上较为常用,市场份额分别占23%、40%、27%^[16]。本实验以空白热熔型、溶剂型和乳液型压敏胶为基质,进行10、100、1000 mg/kg(含量分别为0.001%、0.01%、0.1%)3个水平的加标回收实验,每个水平做6个平行样品,结果见表2。由表2可见,方法的加标回收率为96%~100%,相对标准偏差(RSD)为1.1%~3.1%,表明本方法的回收率高、精密度好。以空白压敏胶样品加标,按信噪比(S/N)大于10计算得到本方法的定量下限(LOQ)为1 mg/kg。

表2 方法的回收率与相对标准偏差
Table 2 Recovery and relative standard deviation of method

(n = 6)

Added $w/(mg \cdot kg^{-1})$	Hotmelt pressure sensitive adhesive			Emulsion pressure sensitive adhesive			Solvent pressure sensitive adhesive		
	Average found	Average recovery	RSD $s_r/\%$	Average found	Average recovery	RSD $s_r/\%$	Average found	Average recovery	RSD $s_r/\%$
	$\bar{w}/(mg \cdot kg^{-1})$	$\bar{R}/\%$		$\bar{w}/(mg \cdot kg^{-1})$	$\bar{R}/\%$		$\bar{w}/(mg \cdot kg^{-1})$	$\bar{R}/\%$	
10	10.02	100	2.6	9.619	96	3.1	9.683	97	3.1
100	98.73	99	2.7	98.63	99	2.0	97.10	97	2.5
1000	989.2	99	1.4	989.9	99	2.2	988.9	99	1.1

2.5 实际样品的测定

用所建立的方法对市售压敏胶及其制品(压敏胶带、双面胶、各种儿童贴画、儿童尿不湿胶条、膏药胶片等)进行防老剂D含量的测定。其中压敏胶采用直接溶解沉淀法提取;对于压敏胶制品,涂胶层较厚的先刮下胶层,再进行溶解提取;涂胶量较少的用棉签蘸少许乙酸乙酯软化胶体,使胶体脱离基材至溶剂中,再进行提取。结果在1个卡贴样品中检出防老剂D,含量为173.95 mg/kg,其余样品均未检出,检出样品的液相色谱图与光谱图见图3,液相色谱-质谱的SIM色谱图和质谱图见图4。

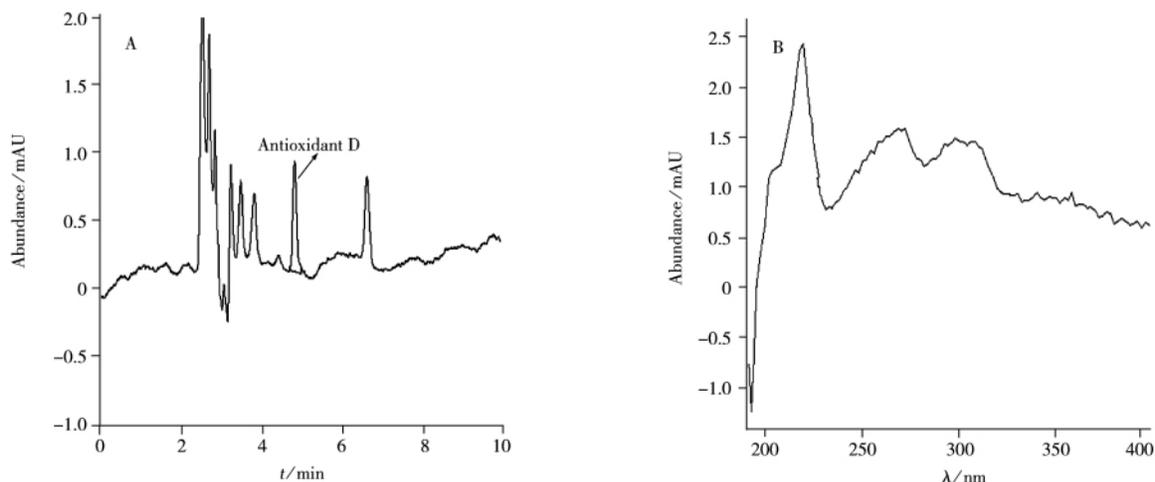


图3 卡贴样品的液相色谱图(A)和紫外光谱图(B)
Fig. 3 Chromatogram (A) and ultraviolet spectrum (B) of card sticker sample

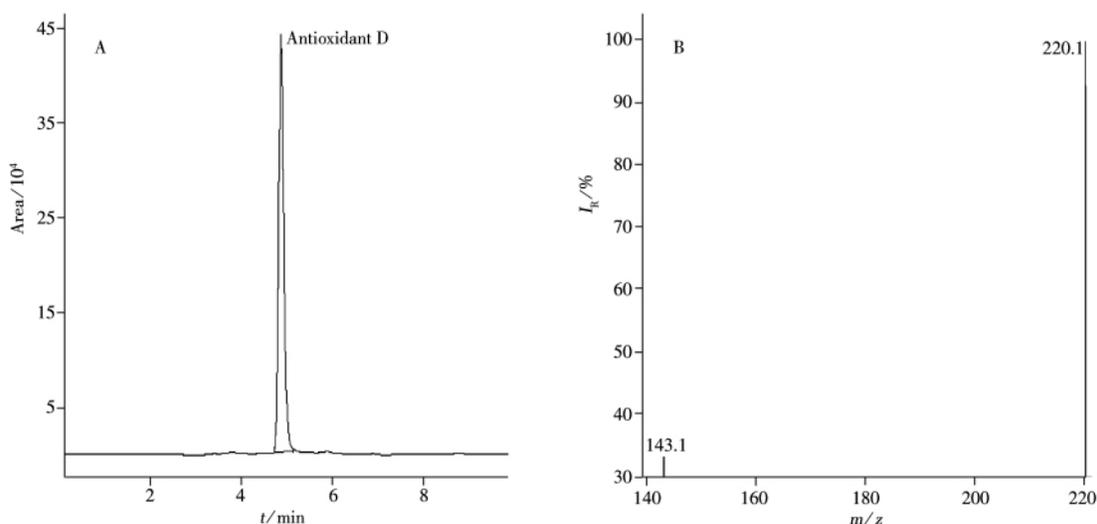


图4 卡贴样品的SIM色谱图(A)和质谱图(B)

Fig. 4 SIM chromatogram(A) and mass spectrum(B) of card sticker sample

从检测结果看,防老剂 D 虽被禁用,但在某些压敏胶制品中仍有检出,会对人体健康产生危害,这些产品所用的压敏胶可能在其配方中添加了防老剂 D,或在生产和包装过程受到防老剂 D 的污染。因此压敏胶及其制品中防老剂 D 的检测须引起高度关注。

参考文献:

- [1] Xing W R. *J. Capital Instit. Med.* (邢卫荣. 首都医学院学报), **1987**, 8(2): 154 - 156.
- [2] Weiss T, Bruning T, Mbolot H. *Crit. Rev. Toxicol.*, **2007**, 37(7): 553 - 566.
- [3] Laham S, Potvin M. *Drug Chem. Toxicol.*, **1983**, 6(3): 295 - 309.
- [4] Qian H F, Xu X Y, Chen W, Jiang H. *Chemosphere*, **2009**, 75(3): 368 - 375.
- [5] Altenburger R, Brack W, Greco W R, Grote M. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(19): 6163 - 6169.
- [6] Batten P L, Hathway D E. *Br. J. Cancer*, **1977**, 35(3): 342 - 346.
- [7] Sorahan T, Hamilton L, Jackson J R. *Occup. Environ. Med.*, **2000**, 57: 106 - 115.
- [8] Ren S P. *China Rubber Industry*(任善萍. 橡胶工业), **1989**, 36(1): 60 - 61.
- [9] Chen Q, Wei B R, Bao D J. *Synth. Mater. Aging Appl.* (陈青, 魏伯荣, 包德君. 合成材料老化与应用), **2007**, 36(1): 1 - 4.
- [10] Song P J. *Elastomerics*(宋培军. 弹性体), **2001**, 11(4): 36 - 38.
- [11] Liu H, Xu Z F, Li J C, Yang H Y, Yu G Z. *Petrochem. Ind. Technol.* (刘辉, 徐则峰, 李建成, 杨洪友, 于国柱. 石化技术), **2007**, 14(2): 52 - 54.
- [12] Bao D J, Wei B R, Chen Q, Xiao Y. *Acta Metrolog. Sin.* (包德君, 魏伯荣, 陈青, 肖琰. 计量学报), **2007**, 28(2): 174 - 176.
- [13] Nielsen T. *Anal. Chem.*, **1983**, 55: 286 - 290.
- [14] Niu Z Y, Luo X, Tang Z X, Ye X W, Sun Y F, Zhang H W, Wang F M. *Chin. J. Anal. Chem.* (牛增元, 罗忻, 汤志旭, 叶曦雯, 孙银峰, 张鸿伟, 王凤美. 分析化学), **2009**, 9(4): 505 - 510.
- [15] EN. 2002/657/EC. Official Journal of the European Communities. **2002**, L 221: 8 - 36.
- [16] Yang Y K, Lü F T. *Pressure sensitive adhesive products technical manual*. Beijing: Chemical Industry Press(杨玉昆, 吕凤亭. 压敏胶制品技术手册. 北京: 化学工业出版社), **2004**: 10 - 31.