

气相色谱-质谱法测定聚氯乙烯包装材料和食品模拟物中的 46种增塑剂

郭春海, 薄海波*, 段文仲, 贾海涛, 陈瑞春, 马育松, 艾连峰
(河北出入境检验检疫局, 河北 石家庄 050051)

摘要: 建立了 46种增塑剂在聚氯乙烯(PVC)食品包装材料中的含量及其在水、3%乙酸、10%乙醇和橄榄油 4种食品模拟物中迁移量的气相色谱-质谱(GC-MS)测定方法。食品包装材料、水质模拟物和橄榄油中增塑剂分别采用溶解-沉淀法、正己烷液-液萃取和凝胶渗透色谱(GPC)法提取。采用 GC-MS法, 在选择离子监测模式(SM)下对 46种增塑剂进行定性, 采用外标法进行定量测定。各种增塑剂在 0.1~2.0 mg/L质量浓度范围内呈线性, 相关系数为 0.9910~0.9999, 各组分检出限均在 0.005~0.05 mg/kg之间。在 2种食品模拟物中, 3个浓度添加水平下 46种增塑剂的加标回收率在 69.5%~107.2%之间, 精密度(RSD, n=6)为 3.53%~18.9%。该方法可满足 PVC食品接触制品及 4种不同性质的食品模拟物中多种类增塑剂的快速筛查和准确定性、定量测定要求。

关键词: 气相色谱-质谱; 增塑剂; 迁移量; 塑料食品包装; 食品模拟物

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2011)01-0042-07

Determination of 46 plasticizers in food contact polyvinyl chloride packaging materials and their migration into food simulants by gas chromatography-mass spectrometry

GUO Chunhai, BO Haibo*, DUAN Wenzhong, JIA Haitao,
CHEN Ruichun, MA Yusong, AILianfeng

(Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract A gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method was developed for the determination of 46 plasticizers in food contact polyvinyl chloride (PVC) packaging materials and their migration into food simulants, i.e. water, 3% acetic acid, 10% ethanol and olive oil. Plasticizers in the PVC packaging materials, aqueous food simulants and olive oil food simulants were extracted by the dissolution-precipitation, liquid-liquid extraction and gel permeation chromatography (GPC) approaches, respectively. The extracts were analyzed by GC-MS in selective ion monitoring (SM) mode and quantified using the external standard method. The calibration curves were linear in the ranges of 0.1–2.0 mg/L with the correlation coefficients of 0.9910–0.9999. The limits of detection were from 0.005 mg/kg to 0.05 mg/kg (S/N = 5). The recoveries at 3 spiked levels were 69.5%–107.2% and the relative standard deviations (RSDs, n = 6) ranged from 3.53% to 18.9%. These results show that this method is fast, sensitive and accurate for the qualitative and quantitative determination of plasticizers in food contact plastic products and 4 types of food simulants.

Key words gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); plasticizers; migration; food contact packaging materials; food simulants

* 通讯联系人: 薄海波, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与质量分析研究。E-mail: bohob1212@163.com

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科研计划项目(No. 2008K116)。

收稿日期: 2010-09-26

增塑剂 (plasticizers)^[1] 是指一类可以在一定程度上与聚合物混溶的低挥发性有机物, 其作用是削弱聚合物分子链间的引力而使聚合物体系的塑性增加, 是食品包装、儿童玩具、医疗器械所用聚氯乙烯 (PVC) 等高分子材料中不可或缺的助剂。1972 年 Jaeger 等^[2] 研究发现, 储血袋中的邻苯二甲酸二辛酯 (DEHP) 在人体组织和血液中有迁移, 因此, 增塑剂在生物医学和食品工业方面的潜在危害引起了各国的高度关注。大量研究表明, 增塑剂对动物机体具有生殖发育毒性和内分泌干扰作用, 并具有致突变性和致癌性。很多国家和国际组织都颁布了关于禁止在玩具和食品等敏感商品中添加邻苯二甲酸酯类增塑剂的禁令, 我国对该类增塑剂的添加也做出了相应的规定和限制。因此, 研究食品包装材料中增塑剂的测定方法十分必要。

塑料中增塑剂的测定目的不同、含量范围不同, 采用的化学分析方法也有一定差别^[1]。目前增塑剂的测定主要包括 3 个方面: 一是塑料制品及包装材料中增塑剂含量的测定, 增塑剂含量一般在百分之几至百分之几十。测定方法主要有: 红外光谱分析法 (IR)^[3]、气相色谱法 (GC)^[4-8]、高效液相色谱法 (HPLC)^[9]、气相色谱-质谱法 (GC-MS)^[10-13] 及液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS)^[14] 等。二是食品和环境样品中增塑剂残留量或迁移量的测定^[15-18], 增塑剂含量一般在 mg/kg 或 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的水平。三是迁移实验中模拟样品的测定^[19-23]。

目前的文献方法多为单组分测定或仅针对几种增塑剂的测定, 不能同时测定多种类和更多组分的增塑剂。而在实际应用中, 往往不知道某种塑料样品中添加了哪种增塑剂。本文建立的 GC-MS 方法可快速筛查和准确定性、定量测定塑料制品及 4 种不同介质的食品模拟物中 46 种增塑剂的含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890/5975 GC-MS 配置电子轰击源 (美国); J2 Scientific MPS GPC 净化系统 (美国);

离心机 (中国, 上海医疗器械厂)。增塑剂标准品: 纯度 $\geq 98\%$ (德国 Ehrenstorfer Quality 公司); 增塑剂的分子式、相对分子质量等基本信息见表 1。正己烷、乙酸乙酯、环己烷、四氢呋喃、甲醇均为色谱纯 (德国 Merck 公司)。水为二次蒸馏水。

标准储备液: 准确称取各增塑剂标准品 50.0 mg 用甲苯溶解, 转移至 50 mL 棕色容量瓶中, 定容, 0~4 °C 避光保存。

混合标准溶液: 按照增塑剂的性质及保留时间, 将 46 种增塑剂分成 A、B、C、D 4 个组, 并根据每种增塑剂在仪器上的响应灵敏度, 确定其在混合标准溶液中的浓度。0~4 °C 避光保存。实验中按需要稀释混合标准溶液, 现用现配。

塑料薄膜: 委托北京化工大学, 在参考常用 PVC 包装材料中增塑剂的添加量的前提下, 在 PVC 原料中分别加入不同组别、已知含量 (用质量分数表示) 的增塑剂, 制备成不同规格、厚度在 0.1~0.45 mm 之间的塑料薄膜。备用。

食品模拟物: 用蒸馏水、3% (v/v) 乙酸/水溶液、10% (v/v) 乙醇/水溶液 (以下简称 3% 乙酸、10% 乙醇) 和精炼橄榄油作为食品模拟物, 分别模拟水性食品 ($\text{pH} > 4.5$)、酸性食品 ($\text{pH} \leq 4.5$)、酒精类食品和含脂肪类食品。

1.2 分析条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱: HP-5 ms 弹性石英毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 色谱柱温度程序: 50 °C 保持 1 min, 以 15 °C/min 上升至 180 °C, 保持 4 min, 以 10 °C/min 上升至 300 °C, 保持 10 min; 载气及流速: 高纯氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$, 1 mL/min; 进样口温度: 250 °C; 质谱仪接口温度: 280 °C; 进样方式: 无分流进样, 1.5 min 后打开分流阀; 进样量: 1.0 μL 。

1.2.2 质谱条件

电离方式: 电子轰击 (EI); 电离能量: 70 eV; 四极杆温度: 150 °C; 离子源温度: 230 °C; 检测方式: 选择离子监测模式 (SM); 溶剂延迟: 4 min; 监测离子 (m/z) 及丰度比: 见表 1。

表 1 46 种增塑剂的基本信息、保留时间和监测离子及丰度比

Table 1 Basic parameters, retention times (t_R), monitoring ions and abundance ratios of 46 plasticizers

Mark	Compound	Formula	Molecular mass	t_R / min	Monitoring ion (m/z)			Abundance ratio
					1	2	3	
A1	dianyl phthalate (邻苯二甲酸二戊酯)	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$	306.40	7.57	163	164	194	100:80:30
A2	dibutyl fumarate (富马酸二丁酯)	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$	228.28	8.89	117	155	173	100:65:20
A3	tri(2-chloroethyl) phosphate (磷酸三氯乙酯)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$	285.49	11.06	63	155	173	100:40:30
A4	diisobutyl phthalate (邻苯二甲酸二异丁酯)	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278.34	12.16	149	223	104	100:30:10
A5	butyl isodecyl phthalate (邻苯二甲酸丁基异癸酯)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$	334.45	13.09	149	223	207	100:25:10

表 1 (续)
 Table 1 (Continued)

Mark	Compound	Formula	Molecular mass	t_R / min	Monitoring ion (m/z)			
					1	2	3	Abundance ratio
A6	acetyl tributyl citrate (乙酰柠檬酸三正丁酯)	$C_{20}H_{34}O_8$	402.48	14.86	157	156	112	100:30:15
A7	butyl cyclohexyl phthalate (邻苯二甲酸丁基环己酯)	$C_{18}H_{24}O_4$	304.39	15.61	149	223	205	100:20:10
A8	diisohexyl phthalate (邻苯二甲酸二异己酯)	$C_{20}H_{30}O_4$	334.45	16.24	149	251	85	100:40:20
A9	hexyl isodecyl phthalate (邻苯二甲酸己基异癸酯)	$C_{24}H_{38}O_4$	390.56	16.56	149	251	55	100:45:30
A10	phosphoric acid triphenyl ester (磷酸三苯酯)	$C_{18}H_{15}O_4P$	326.28	17.38	326	325	170	100:70:10
A11	dioctyl phthalate (邻苯二甲酸二辛酯)	$C_{24}H_{38}O_4$	390.56	18.60	149	279	104	100:60:20
A12	dim-octyl phthalate (邻苯二甲酸二正辛酯)	$C_{24}H_{38}O_4$	390.56	21.49	149	279	104	100:30:10
A13	1,4-cyclohexanedimethanol bis(2-ethylhexanoate) (1,4-环己烷二甲醇二异辛酸酯)	$C_{24}H_{44}O_4$	396.60	28.00	149	57	83	100:80:20
B1	diethyl phthalate (邻苯二甲酸二乙酯)	$C_{12}H_{14}O_4$	222.24	9.20	149	177	105	100:50:30
B2	triethyl citrate (柠檬酸三乙酯)	$C_{12}H_{20}O_7$	276.28	9.60	157	115	105	100:80:30
B3	acetyl trihexyl citrate (乙酰柠檬酸三己酯)	$C_{26}H_{46}O_8$	486.63	10.90	157	203	213	100:10:10
B4	dim-butyl phthalate (邻苯二甲酸二正丁酯)	$C_{16}H_{22}O_4$	278.35	13.09	149	104	205	100:30:15
B5	phosphoric acid triphenyl ester (磷酸三甲苯酯)	$C_{21}H_{21}O_4P$	368.36	13.45	59	58	149	100:90:60
B6	tributyl citrate (柠檬酸三正丁酯)	$C_{18}H_{32}O_7$	360.44	14.86	157	156	112	100:85:10
B7	dim-hexyl phthalate (邻苯二甲酸二己酯)	$C_{20}H_{30}O_4$	334.45	16.51	149	251	55	100:30:50
B8	cresyl diphenyl phosphate (磷酸甲苯二苯酯)	$C_{26}H_{30}O_4$	426.28	17.16	326	325	215	100:90:40
B9	bis(2-ethylhexyl)hexahydro phthalate (邻苯二甲酸二(2-乙基己基)六氢化酯)	$C_{24}H_{44}O_4$	396.56	17.97	155	126	113	100:30:35
B10	phthalate (2-ethylhexyl) isodecyl ester (邻苯二甲酸二(2-乙基己基)异癸酯)	$C_{26}H_{42}O_4$	418.61	18.65	149	167	279	100:65:30
B11	bis(2-ethylhexyl)isophthalate (双(2-乙基己基)异酞酸酯)	$C_{24}H_{38}O_4$	390.62	20.58	149	167	113	100:60:10
B12	trihexyl acetyl citrate (乙酰柠檬酸三正己酯)	$C_{26}H_{46}O_8$	486.64	21.02	157	156	241	100:30:55
C1	dibutylmaleate (顺丁烯二酸二丁酯)	$C_{12}H_{20}O_4$	228.29	8.96	99	55	117	100:50:15
C2	dianyl phthalate (邻苯二甲酸二戊酯)	$C_{18}H_{22}O_4$	310.42	14.84	149	237	104	100:20:20
C3	butyl phthalyl butylglycolate (丁基邻苯二甲酰羟乙酸丁酯)	$C_{18}H_{24}O_6$	336.38	16.23	149	263	104	100:20:5
C4	triethyl phosphate (磷酸三乙酯)	$C_6H_{15}O_4P$	182.15	16.60	191	209	381	100:40:20
C5	2-ethylhexyl diphenyl phosphate (磷酸二苯辛酯)	$C_{20}H_{27}O_4P$	362.40	17.40	251	250	362	100:65:10
C6	dicyclohexyl phthalate (邻苯二甲酸二环己酯)	$C_{20}H_{30}O_2$	330.42	18.47	149	279	57	100:20:30
C7	octyl isodecyl phthalate (邻苯二甲酸辛基异癸酯)	$C_{24}H_{38}O_4$	390.56	21.48	149	279	104	100:20:10
C8	dioctyl sebacate (癸二酸二辛酯)	$C_{26}H_{50}O_4$	426.68	22.85	185	297	315	100:60:25
C9	dim-octyl isophthalate (间苯二甲酸二辛酯)	$C_{24}H_{38}O_4$	390.28	23.77	167	279	149	70:20:100
C10	n-octylm-decyl phthalate (邻苯二甲酸正辛基正癸酯)	$C_{26}H_{42}O_4$	418.61	26.01	149	279	307	100:10:10
D1	dibutyl sebacate (癸二酸二正丁酯)	$C_{18}H_{34}O_4$	314.46	14.94	241	185	199	100:70:15
D2	butyloctyl phthalate (邻苯二甲酸正丁异辛酯)	$C_{20}H_{30}O_4$	334.45	16.60	149	150	223	100:25:35
D3	butylbenzyl phthalate (邻苯二甲酸丁苄酯)	$C_{19}H_{20}O_4$	312.36	16.86	149	91	206	100:10:5
D4	hexyl 2-ethylhexyl phthalate (邻苯二甲酸己基 2-乙基己基酯)	$C_{24}H_{38}O_4$	390.56	17.52	149	150	251	100:25:10
D5	bis(2-n-butoxyethyl)phthalate (邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯)	$C_{20}H_{30}O_6$	366.45	17.78	149	193	101	100:40:15
D6	benzyl 2-ethylhexyl phthalate (邻苯二甲酸苄基 2-乙基己基酯)	$C_{23}H_{38}O_4$	368.47	20.19	91	149	150	90:100:30
D7	diphenyl phthalate (邻苯二甲酸二苯酯)	$C_{20}H_{14}O_4$	318.32	18.84	225	226	77	100:90:20
D8	bis(4-methylcyclohexyl)phthalate (邻苯二甲酸二(4-甲基环己基)酯)	$C_{22}H_{30}O_4$	358.47	19.74	149	167	263	100:10:10
D9	hexyl ester acetyl tributyl citrate (乙酰柠檬酸三正己基酯)	$C_{28}H_{50}O_8$	486.64	21.00	157	156	112	100:80:20
D10	n-hexyl decyl phthalate (邻苯二甲酸正己基癸酯)	$C_{24}H_{38}O_4$	390.56	21.58	149	251	307	100:15:10
D11	diisononyl phthalate (邻苯二甲酸二壬酯)	$C_{26}H_{42}O_4$	418.61	25.98	149	150	55	100:30:40

* quantitative ion

1.2.3 凝胶渗透色谱 (GPC) 净化条件

净化柱: 22 g S-X3 Bio-Beads 填料, 粒径 38~75 μm ; 流动相: 乙酸乙酯; 流速: 4.7 mL/min; 进样量: 5 mL; 收集 8.5~12.5 min 洗脱液。

1.3 实验方法

1.3.1 迁移实验

取双面面积均为 50 cm^2 (即 50 $\text{cm}^2 \times 2$) 的塑料薄膜, 称其质量, 测量平均厚度。放入具塞锥形瓶中, 准确加入 200 mL 食品模拟物, 轻轻摇动使样品完全浸入模拟物中。放置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中浸泡 48 h 定时摇动。

1.3.2 提取实验

塑料薄膜: 将 PVC 塑料样品用剪刀剪碎, 称取 0.1 g (精确到 0.01 g) 于锥形瓶中。加入 10 mL 四氢呋喃, 轻轻振荡至塑料完全溶解, 加入 40 mL 甲醇, 使塑料从溶液中析出。用定性滤纸过滤至 100 mL 鸡心瓶中, 用 5 mL 甲醇清洗残渣, 合并滤液。于 45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下蒸至近干, 用正己烷定容至 10 mL, 供测定。

食品模拟物为蒸馏水、10% 乙醇、3% 乙酸: 取 1.3.1 节中对应的浸泡液 0.25 mL, 用 0.5 mL 正己烷萃取, 加少量无水硫酸钠干燥。供测定。

食品模拟物为橄榄油: 取 1.3.1 节中的橄榄油浸泡液 0.25 mL, 用乙酸乙酯溶解定容至 10 mL, 然后用 GPC 系统净化, 收集的洗脱液于 45 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸至近干, 用正己烷定容至 0.5 mL, 供测定。

2 结果与讨论

2.1 塑料薄膜中增塑剂的提取方法

塑料中增塑剂提取的文献方法多采用索氏抽提法、加速溶剂萃取法及有机溶剂溶解-沉淀法。索氏抽提法一般要回流 6 h 以上, 而加速溶剂萃取法和有机溶剂溶解-沉淀法相对较快。在实验中优化了后面两种方法的实验条件, 并对比了回收率。

加速溶剂萃取法: 称取 0.1 g 塑料薄膜, 与适量硅藻土混匀, 分别以甲醇、乙酸乙酯、乙酸乙酯-环己烷 (1:1, v/v) 为溶剂, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 及 10.342 kPa 条件下萃取 3 次, 合并提取液, 定容至 100 mL。

有机溶剂溶解-沉淀法: 称取 0.1 g 塑料薄膜, 溶于 10 mL 四氢呋喃。实验中分别采用甲醇、丙酮、乙酸乙酯、正己烷作为沉淀剂, 发现甲醇的沉淀效果最好, 能够很快产生均匀的颗粒, 上层溶液澄清。而加入正己烷虽可产生沉淀, 但沉淀产生缓慢, 溶液浑浊。加入丙酮和乙酸乙酯则不能产生沉淀。因此, 采用甲醇作为沉淀剂。

以 C 组样品中 7 个组分的测定结果为例, 上述两种方法的对比结果见表 2。实验结果表明, 采用加速溶剂萃取法时以乙酸乙酯-环己烷为溶剂时的提取效率最高, 但测定结果均低于溶解-沉淀法。因此, 测定塑料中增塑剂的含量时, 选择溶解-沉淀法提取。

表 2 加速溶剂萃取法和溶解-沉淀法测定结果比较
Table 2 Comparison of the determination results by accelerated solvent extraction and dissolution-precipitation approaches

Mark [*]	Accelerated solvent extraction			Dissolution-precipitation
	Methanol	Ethyl acetate	Ethyl acetate-cyclohexane	Tetrahydrofuran-methanol
C1	0.281	0.254	0.325	0.620
C2	0.262	0.240	0.284	0.394
C6	51.2	44.3	72.1	117
C7	0.331	0.342	0.453	0.902
C8	55.2	47.8	95.4	155
C9	0.213	0.195	0.322	0.531
C10	0.123	0.118	0.204	0.287

* The marks are corresponding to the marks of compounds in Table 1.

2.2 水质模拟物中增塑剂的提取

对于水质模拟物中增塑剂的提取, 文献方法多采用有机溶剂液-液萃取法和固相萃取法。对于基质很单纯的水质模拟物, 用正己烷液-液萃取法简便快速, 实验结果显示, 方法回收率令人满意。

2.3 凝胶渗透色谱条件的确定

GPC 法可根据多孔凝胶柱对不同大小分子的排阻效应差别进行分离, 被分离试样完全按照分子大小进行分离。增塑剂的相对分子质量均小于 500 在凝胶柱上能与相对分子质量较大的橄榄油分开。实验用增塑剂混合标准溶液、增塑剂混合标准溶液与橄榄油的混合物分别进 GPC 系统, 以确定合适的收集时间段, 结果见图 1。由图 1 可见, 增塑剂在 8.5 min 时才被洗脱出来, 而油脂在 8.5 min 前已大部分被洗脱, 因此弃去 0~8.5 min 洗脱液, 收集 8.5~12 min 的洗脱液。尽管溶液中仍有少量杂质, 但通过 GC 分离, 不干扰目标组分的测定。

2.4 色谱条件的优化

本文研究的 46 种增塑剂中, 有很多组分的结构和性质相似, 在色谱上的保留行为也较为接近, 有一些组分会出两个或多个峰。为准确地定性、定量, 实验采用分组的方法, 按照 46 种增塑剂性质及其在色谱柱上保留时间的不同, 将其分成 A、B、C、D 4 组分别进样, 使各组分均得到满意的分离。各组标准品的总离子流图 (TIC) 见图 2。

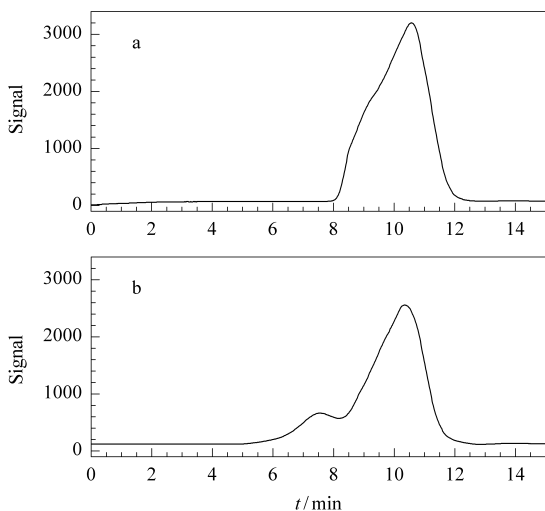


图 1 (a)增塑剂混合标准溶液和(b)添加增塑剂混合标准溶液的橄榄油的 GPC洗脱曲线

Fig 1 GPC elution curves of (a) a mixed plasticizer standards and (b) an olive oil spiked with mixed plasticizer standards

2.5 质谱条件的优化

46种增塑剂中,有 28个组分中含有 m/z 149 离子。在上述色谱条件下,为排除 GC-MS系统中由于增塑剂在进样口或色谱柱上的流失而产生的含有 m/z 149碎片的干扰峰,实验进行了试剂空白测试,所得谱图见图 3。图 3显示,增塑剂在进样口或色谱柱上的流失并未对分析造成干扰。为确保定性准确,在选择监测离子时,对每种增塑剂选用丰度和质量较高的 3个碎片离子进行定性。各种增塑剂的保留时间、监测离子及其丰度比详见表 1。

2.6 线性范围及检出限

在本方法所确定的仪器分析条件下,配制 0.1 ~ 2.0 mg/L一系列不同质量浓度的标准溶液,以峰面积对质量浓度进行线性回归,结果详见表 3。从表 3数据可以看出,46种增塑剂的线性关系良好,线性相关系数为 0.991 0~ 0.999 9。根据 5倍信噪比计算各种增塑剂的检出限,结果表明,除了邻苯二甲酸丁基异癸酯、邻苯二甲酸二异己酯、磷酸甲苯二甲苯酯、邻苯二甲酸辛基异癸酯为 0.01 mg/kg 乙酰柠檬酸三正己酯为 0.05 mg/kg外,其余 41种增塑剂的检出限均为 0.005 mg/kg

2.7 回收率和精密度

2.7.1 PVC薄膜中的回收率

取添加已知量增塑剂的 PVC薄膜,按照 1.3.2 节所述进行提取,在 1.2节分析条件下测定。实验结果表明(见表 3),在 10.0 g/kg添加水平下,方法的回收率在 74.15% ~ 99.07% 的范围内,测试精密度(RSD_{s, n=6})介于 3.20% ~ 14.70% 之间。

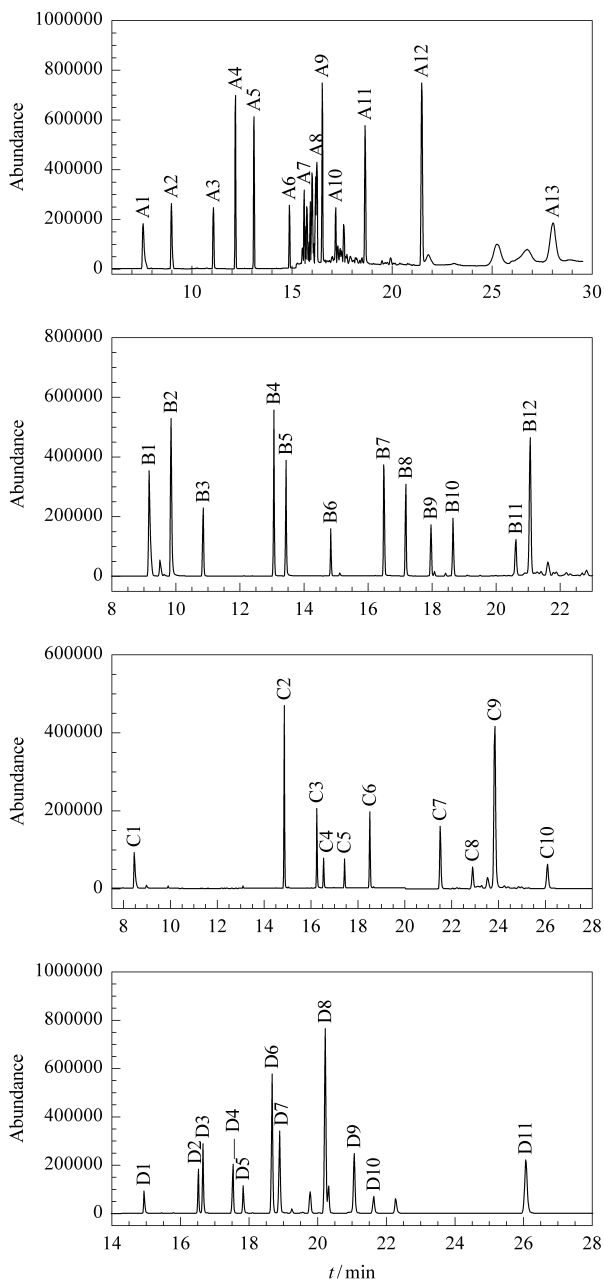


图 2 46种增塑剂标准品的 GC-MS总离子流图

Fig 2 Total ion chromatograms (TIC) of 46 plasticizer standards

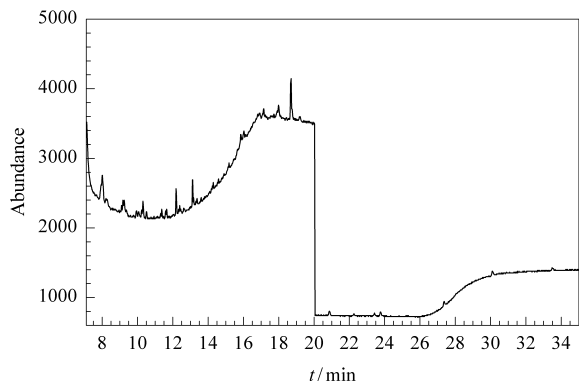


图 3 溶剂空白的总离子流图

Fig 3 TIC of the solvent blank

2.7.2 模拟物中的回收率

实验中选择了有代表性的 10% 乙醇和橄榄油为食品模拟物进行回收率测试。采用标准添加法, 在 10% 乙醇和橄榄油中定量添加 3 个浓度水平的增塑剂标准溶液, 每个添加水平平行测定 6 次, 在 1.2 节所述分析条件下测定。为使实验条件符合实

际应用的需要, 因此在实验设计中向 PVC 薄膜中添加增塑剂的量比食品模拟物中高。实验结果详见表 3。结果表明, 方法的回收率在 69.51% ~ 107.21% 的范围内, 测试精密度 (RSD_{s, n=6}) 介于 3.53% ~ 18.95% 之间。上述结果表明, 本方法测定结果准确可靠。

表 3 46 种增塑剂的线性关系*、平均回收率和精密度 (n = 6)

Table 3 Linear relationships*, average recoveries (R) and precisions (RSD, n = 6) of 46 plasticizers

Mark**	r ²	Spiked in PVC						Spiked in olive oil						Spiked in 10% ethanol					
		10.0 mg/kg		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.05 mg/kg		0.01 mg/kg		0.02 mg/kg		0.05 mg/kg					
		R/%	RSD/%	R/%	RSD/%	R/%	RSD/%	R/%	RSD/%	R/%	RSD/%	R/%	RSD/%	R/%	RSD/%				
A1	0.9989	91.09	6.30	86.98	8.53	84.12	9.93	75.51	6.76	75.16	13.70	77.81	13.75	71.80	8.70				
A2	0.9978	89.02	9.16	84.09	14.70	82.09	5.36	83.11	7.13	86.73	7.60	84.29	6.51	74.21	6.99				
A3	0.9971	84.11	14.70	84.06	8.70	80.01	10.03	80.34	4.83	91.31	4.64	86.16	15.95	80.16	18.95				
A4	0.9998	95.10	5.56	87.77	7.79	94.10	13.15	74.31	7.69	84.89	8.31	99.24	5.12	79.28	8.35				
A5	0.9996	89.84	5.90	77.08	6.65	84.01	8.54	75.41	6.81	77.11	10.70	89.27	9.84	80.29	8.54				
A6	0.9982	97.05	8.29	87.11	9.86	90.21	8.57	70.78	5.67	86.12	8.38	82.99	8.94	82.93	15.81				
A7	0.9992	87.44	9.62	89.90	6.89	86.09	10.20	76.81	7.35	89.09	14.24	81.30	6.66	81.30	15.38				
A8	0.9980	89.50	7.69	95.23	10.86	84.11	11.30	77.89	7.43	86.51	16.66	77.12	10.71	77.19	12.22				
A9	0.9996	98.17	5.50	95.78	7.15	82.09	6.43	97.15	6.32	75.01	13.36	85.45	5.85	80.49	8.76				
A10	0.9972	88.10	11.30	75.09	9.78	85.15	5.81	71.01	6.54	79.15	12.40	85.23	5.89	80.39	5.71				
A11	0.9981	82.20	8.16	82.50	7.68	88.01	4.64	72.81	6.28	76.39	10.80	79.51	10.26	77.21	4.66				
A12	0.9979	82.98	3.20	84.15	7.82	84.09	10.20	87.25	7.28	86.89	5.14	78.92	6.71	72.28	6.87				
A13	0.9988	84.01	5.18	81.16	9.62	87.97	7.96	69.51	5.67	74.51	13.30	89.54	8.38	81.49	7.71				
B1	0.9999	80.55	5.80	80.09	5.36	83.80	5.83	78.07	6.38	75.81	7.52	81.27	7.32	87.84	7.32				
B2	0.9985	80.21	5.43	88.08	5.18	81.09	14.70	70.24	5.35	78.95	12.00	84.40	4.56	82.89	4.56				
B3	0.9987	80.02	5.94	73.00	7.22	81.10	5.83	78.88	7.41	85.91	8.16	83.26	10.31	89.61	7.50				
B4	0.9998	80.12	4.89	84.00	4.82	84.08	7.02	78.10	6.29	71.71	9.39	89.42	13.67	86.27	3.69				
B5	0.9989	74.15	6.45	86.01	7.94	81.09	6.36	77.41	6.40	83.41	10.42	80.69	9.38	78.60	11.55				
B6	0.9992	84.09	7.58	82.80	8.53	79.44	8.83	87.68	5.61	76.29	17.01	71.69	4.36	79.72	8.86				
B7	0.9997	92.60	7.52	102.02	14.26	92.79	5.28	89.29	7.90	86.10	13.88	85.36	5.64	85.39	8.68				
B8	0.9997	91.95	4.58	92.94	6.23	87.25	7.56	96.71	8.83	97.58	11.30	80.19	8.32	94.55	9.33				
B9	0.9993	94.06	10.50	82.09	7.26	77.32	3.60	90.01	9.74	88.86	4.75	91.39	5.29	92.78	5.90				
B10	0.9992	83.83	8.13	97.20	15.97	76.34	6.01	83.70	7.84	87.19	5.47	98.00	5.79	79.69	8.70				
B11	0.9987	96.45	5.97	107.21	9.85	84.99	6.47	92.69	10.11	88.14	6.11	95.79	4.91	102.76	14.10				
B12	0.9993	84.80	6.23	80.61	15.66	87.10	12.50	84.51	4.76	87.21	14.60	90.62	4.17	80.69	5.97				
C1	0.9990	81.54	9.24	92.01	5.25	91.33	7.04	104.60	15.46	94.68	11.70	80.19	17.19	88.18	13.26				
C2	0.9993	91.94	6.17	86.18	7.90	86.27	8.72	76.59	13.83	91.02	6.43	99.67	7.57	79.69	7.50				
C3	0.9984	82.09	10.10	84.94	17.04	71.81	8.49	84.49	5.27	87.11	9.43	88.02	6.28	90.30	6.28				
C4	0.9984	99.07	7.70	83.97	4.75	75.60	6.55	90.14	12.24	74.80	16.30	87.20	13.74	80.32	9.79				
C5	0.9962	93.00	5.51	84.00	15.10	79.84	16.86	91.69	6.57	100.65	6.11	86.19	16.10	89.63	6.19				
C6	0.9946	89.09	8.08	89.50	8.01	95.49	6.89	89.51	11.64	97.30	14.44	75.98	5.37	75.98	11.37				
C7	0.9965	82.03	7.12	81.09	10.81	79.29	4.86	84.57	5.27	89.06	9.55	81.59	7.78	81.59	15.01				
C8	0.9945	82.07	7.36	85.50	4.26	77.52	7.15	70.65	8.07	76.05	11.30	80.25	8.04	80.22	7.85				
C9	0.9990	81.05	9.70	82.03	5.76	78.20	9.78	84.36	5.70	74.61	7.85	80.35	4.75	80.32	4.75				
C10	0.9910	82.15	9.21	81.80	7.36	76.17	7.68	74.51	5.42	80.81	11.50	76.08	15.10	76.07	15.10				
D1	0.9951	81.98	5.59	81.00	5.66	79.21	11.82	82.59	5.28	84.87	6.37	84.09	9.78	84.03	9.78				
D2	0.9969	86.47	5.18	92.01	8.19	85.81	7.94	86.48	4.59	78.56	8.33	89.72	7.68	87.20	7.68				
D3	0.9989	94.10	7.22	82.02	8.53	79.51	8.53	79.94	5.97	99.04	7.77	89.28	9.82	80.69	9.95				
D4	0.9981	92.04	4.82	89.15	11.72	96.90	4.26	95.62	4.84	75.45	8.07	98.75	7.94	98.70	7.94				
D5	0.9961	90.59	7.94	94.00	5.77	84.34	5.76	77.39	4.33	92.47	5.27	79.18	8.53	89.55	9.53				
D6	0.9996	88.09	8.53	96.04	10.72	89.65	7.36	86.34	4.27	87.59	13.99	91.09	9.99	91.06	5.18				
D7	0.9960	90.29	4.26	94.16	5.67	90.77	11.66	94.95	3.90	84.91	5.38	93.61	7.22	92.36	7.68				
D8	0.9937	91.21	5.76	89.20	10.78	95.95	8.19	77.49	3.53	97.40	13.12	79.42	11.82	92.25	10.23				
D9	0.9952	82.01	7.36	98.18	7.45	88.88	5.66	89.35	8.07	92.55	7.24	99.76	7.94	93.65	7.94				
D10	0.9939	92.09	5.66	96.16	16.83	92.89	8.19	87.42	12.71	87.10	13.43	80.09	8.53	89.58	10.67				
D11	0.9972	85.04	8.19	82.10	11.30	89.34	6.55	76.29	5.12	85.82	5.49	90.05	8.19	89.10	8.19				

* Linear range: 0.1-2.0 mg/L; ** The marks are corresponding to the marks of compounds in Table 1.

3 结论

本文建立的分析方法可以同时测定包括苯二甲酸二酯类、柠檬酸酯类、乙酰柠檬酸酯类、磷酸酯类、富马酸酯类、顺丁烯二酸酯类、癸二酸酯类和己二酸酯类等类别的 46 种增塑剂。方法灵敏度高, 绝大多数增塑剂的检出限可达 $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。方法适用范围宽, 既适合塑料包装材料中增塑剂总量的测定, 又适合水性食品、酸性食品、酒精类食品和脂肪类食品中增塑剂迁移量的测定。

参考文献:

- [1] Fang L P, Niu Z Y, Cai F, et al Journal of Analytical Science (房丽萍, 牛增元, 蔡发, 等. 分析科学学报), 2005, 21(6): 687
- [2] Jaeger R J, Rubin R J New Engl J Med, 1972, 287(22): 1114
- [3] Wang C Y Polyvinyl Chloride (王成云. 聚氯乙烯), 2007, 2: 27
- [4] Liu Z H, Ding Z P, Yang Y, et al Modern Scientific Instruments (刘振华, 丁卓平, 杨勇, 等. 现代科学仪器), 2007, 4: 67
- [5] Yuan L F, Ye H L, Wu B L, et al Physical Testing and Chemical Analysis Part B Chemical Analysis (袁丽凤, 叶海雷, 乌蓓蕾, 等. 理化检验: 化学分册), 2008, 44(11): 1103
- [6] Chen Z F, Sun L, Yong W, et al Chinese Journal of Health Laboratory Technology (陈志锋, 孙利, 雍伟, 等. 中国卫生检验杂志), 2006, 16(7): 772
- [7] Zhang Q L, Wang Y, Cao Y, et al Chinese Journal of Health Laboratory Technology (张前龙, 王宇, 曹云, 等. 中国卫生检验杂志), 2009, 19(12): 2833
- [8] Zhang S L, Xu Y L, Wang S Q. Food Science (张双灵, 徐仰丽, 王世清. 食品科学), 2007, 28(8): 341
- [9] Xu J, Chen X Y, Zhang W Z, et al China Metrology (徐靖, 陈兴宇, 张卫中, 等. 中国计量), 2010, 3: 77
- [10] Liu L, Mou J, Yang Z J, et al Chinese Journal of Analytical Chemistry (刘丽, 牟峻, 杨左军, 等. 分析化学), 2002, 30(3): 289
- [11] Liu J, Zhu R, Tian Y H, et al Journal of Instrumental Analysis (刘俊, 朱然, 田延河, 等. 分析测试学报), 2010, 29(9): 943
- [12] Huang L N, Chen Y, Yi L Z, et al Inspection and Quarantine Science (黄理纳, 陈阳, 蚁乐洲, 等. 检验检疫科学), 2005, 15(Supp1): 22
- [13] Chen J, Liu Y. Inspection and Quarantine Science (陈军, 柳艳. 检验检疫科学), 2008, 18(6): 45
- [14] Sun Z, Yao J. Inspection and Quarantine Science (孙震, 姚进. 检验检疫科学), 2005, 15(6): 40
- [15] Wang M L, Chen H T, Zhang H N, et al Chinese Journal of Analysis Laboratory (王美丽, 陈海婷, 张会娜, 等. 分析试验室), 2009, 28(6): 49
- [16] Chai L Y, Xin Z H, Cai J, et al Food Science (柴丽月, 辛志宏, 蔡晶, 等. 食品科学), 2008, 29(7): 362
- [17] Wang R, Lei M, Ouyang H X, et al Food Industry (王睿, 雷鸣, 欧阳华学, 等. 食品工业), 2007, 3: 58
- [18] Xie P, Song H, Liu Y J, et al Chemical Journal of Chinese Universities (谢萍, 宋慧, 刘英杰, 等. 高等学校化学学报), 2007, 28(11): 2040
- [19] Yang Z J, Zhang W Y, Wang C Y, et al Chinese Journal of Chromatography (杨左军, 张伟亚, 王成云, 等. 色谱), 2003, 21(6): 617
- [20] Yang Z J, Zhang W Y, Pan K Y, et al Journal of Instrumental Analysis (杨左军, 张伟亚, 潘坤永, 等. 分析测试学报), 2003, 22(2): 34
- [21] Cai Z M, Zhang Q L, Zhao W H, et al Physical Testing and Chemical Analysis Part B Chemical Analysis (蔡智鸣, 张前龙, 赵文红, 等. 理化检验: 化学分册), 2003, 39(9): 529
- [22] Zhang W Y, Yang Z J, Wang C Y, et al Chemical World (张伟亚, 杨左军, 王成云, 等. 化学世界), 2003, 10: 520
- [23] Sun L, Chen Z F, Yong W, et al Chinese Journal of Health Laboratory Technology (孙利, 陈志锋, 雍伟, 等. 中国卫生检验杂志), 2008, 18(3): 393