

## GC-MS 直接测定芥酸酰胺

于文涛\*, 金明杰, 李 艳, 刘 宁, 黄 和

(南京工业大学制药与生命科学学院, 南京 210009)

**摘 要:** 通常衍生后的酰胺才能用气相色谱测定。在实验几种酰胺衍生化方法时发现衍生反应不彻底剩余的芥酸酰胺也能出峰。进一步实验表明: 芥酸酰胺在 295 °C 气化后可直接测定, 该法以邻苯二甲酸二丁酯为内标, 质量浓度在 115.4~923.2 mg/L 范围内线性关系良好, 样品回收率 94.85 %~98.04 %, 芥酸酰胺的检出限 5.77 mg/L。

**关键词:** 芥酸酰胺; 测定; 气相色谱/质谱

中图分类号: O657.62

文献标识码: A

文章编号: 1000-0720(2009)02-120-03

芥酸酰胺(Erucic amide)是由自然界存在的碳链最长的脂肪酸芥酸氨化得到, 是一种重要的化工产品。由于分子结构中含不饱和 C<sub>22</sub> 链和极性的胺基, 使其具有非常好的表面极性作用, 较高的熔点和良好的热稳定性, 广泛应用于塑料、橡胶、印刷、机械等行业。尤其是芥酸酰胺作为聚乙烯和聚丙烯等塑料的加工助剂, 不仅使制品不粘结, 增加润滑性, 还能增强塑料的热塑性和耐热性, 同时该产品无毒, 也可用于食品包装材料。用 HPLC 分析脂肪酸酰胺存在紫外检测器检测灵敏度低的问题。Andrew J<sup>[1]</sup> 用 GC/MS 甲硅烷衍生化的方法分析了生物样品中 7~20 个碳的脂肪酸酰胺, 未测定 22 碳的芥酸酰胺。陈民助<sup>[2]</sup> 用红外光谱法测定了芥酸酰胺的含量, 但是红外光谱定量分析误差较大。邵田华<sup>[3]</sup> 摸索出了用化学法测定脂肪酸酰胺含量的方法, 但该法操作手续繁琐, 且测定的是一类酰胺中氮的总量, 不能测定混合物中某一种酰胺。通过实验, 本文建立了用 GC-MS 快速准确检测芥酸酰胺的新方法。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

Trace-DSQ 气相色谱-质谱联用仪(美国 Thermo Finnigan 公司), 芥酸酰胺标准品: 由含量大于 99 % 的市售样品再用乙醇重结晶 3 次提纯使用,

N,O-双三甲基硅基三氟乙酰胺(BSTFA, Supelco 公司); 三氟乙酸酐(TFAH); 乙酸酐吡啶(2+1); 其它试剂均为分析纯。

#### 1.2 GC-MS 分析条件

DB-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 起始柱温: 100 °C, 以 40 °C/min 升温至 300 °C(3 min); 气化室温度 295 °C(衍生法测定时 250 °C); 载气为 He, 流速 1.0 mL/min; 电离方式 EI; 电子能量: 70 eV; 离子源温度 250 °C; 传输线温度 250 °C; 扫描质量范围: 50~450 amu。

#### 1.3 样品储备液的配制

将 0.1000 g 样品置于 25 mL 容量瓶中, 加入无水乙醇定容超声波溶解样品, 配成 4 mg/mL 的储备液。

#### 1.4 几种衍生化方法

1.4.1 三氟乙酸酐衍生法<sup>[5]</sup> 移取 0.1 mL 储备液于 GC 小瓶中, 氮气吹干乙醇溶剂, 加入衍生化试剂 1 mL, 超声反应 1 min, 放置 30 min, 氮气吹干反应后多余的衍生化试剂, 加入 1 mL 无水乙醚超声混匀, 少量无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 除去微量水, 取 1 μL 进样测定。

1.4.2 乙酸酐吡啶衍生法<sup>[5]</sup> 移取 0.1 mL 储备液于 GC 小瓶中, 氮气吹干乙醇溶剂, 加入衍生化试剂 1 mL, 超声反应 1 min, 80 °C 水浴加热 30

\* 收稿日期: 2008-01-21; 修订日期: 2008-04-01

作者简介: 于文涛(1956-), 女, 高级工程师; E-mail: ywt560620@hotmail.com

min, 氮气吹干多余反应试剂, 加入 1 mL 无水乙醚超声混匀, 少量无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  除去微量水, 取 1  $\mu\text{L}$  进样测定。

1.4.3 BSTFA 衍生法<sup>[6]</sup> 移取 0.1 mL 储备液于 GC 小瓶中, 氮气吹干乙醇溶剂, 加入衍生化试剂 10  $\mu\text{L}$ , 无水吡啶 10  $\mu\text{L}$ , 超声反应 1 min, 80  $^\circ\text{C}$  水浴加热 20 min, 氮气吹干多余反应试剂, 加入 1 mL 乙酸乙酯超声混匀, 加少量无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  除去微量水, 取 1  $\mu\text{L}$  进样测定。

1.4.4 直接测定 移取 4 mg/mL 的储备液 0.1 mL 于 GC 小瓶中, 氮气吹干乙醇溶剂, 加入 1 mL 无水乙醚超声混匀, 加少量无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  除去微量水, 取 1  $\mu\text{L}$  进样测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同衍生化方法的比较

芥酸酰胺分子结构中含有较长的不饱和  $\text{C}_{22}$  链和极性的胺基, 沸点高, 极性很强, 理论上要经衍生后才能进行气相色谱分析。比较了三氟乙酸酐衍生法和乙酸吡啶衍生及 BSTFA 衍生法, 这 3 种方法中三氟乙酸酐衍生 (图 1) 出峰时间在 5.93 min, 乙酸吡啶衍生时出现异构峰 (图 2) 时间是 5.93 和 6.02 min, BSTFA 衍生时酰胺基很难转化, 在 6.93 min 出现的峰经检索是未衍生的芥酸酰胺 (图 3), 由此发现芥酸酰胺可直接测定。

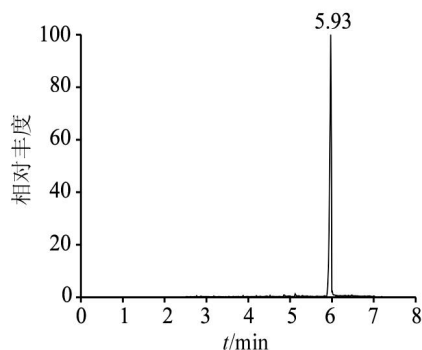


图 1 三氟醋酸酐衍生芥酸酰胺的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of derivative erucic amide with TFAH

### 2.2 储备液及测定液的溶剂确定

由于芥酸酰胺带有极性的胺基, 高浓度时在乙醚等弱极性溶剂中由于溶解度低易析出, 实验中为了减少称量误差, 样品又不能称取太少, 因此先使用极性溶剂乙醇将其充分溶解配成储备液, 然后再移取适量的储备液将极性的乙醇溶剂用氮

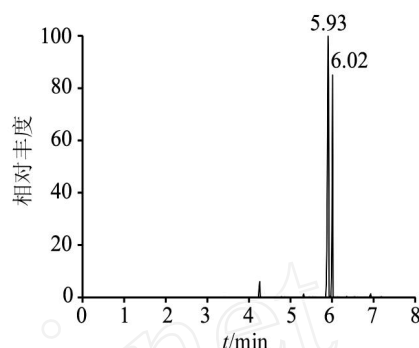


图 2 醋酸酐衍生芥酸酰胺的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of derivative erucic amide with acetic anhydride

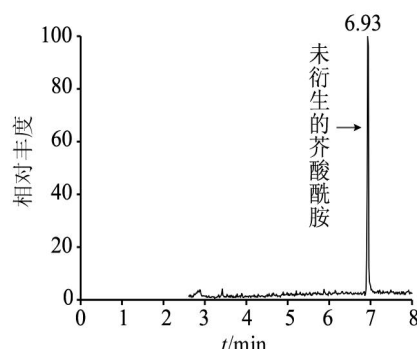


图 3 BSTFA 衍生芥酸酰胺的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of derivative erucic amide with BSTFA

气吹干, 再加入乙醚超声溶解芥酸酰胺, 用于进样测定。这样既能满足 GC-MS 测定使用非极性溶剂的条件, 又可以保证相对微量的芥酸酰胺就能完全溶解在乙醚中, 符合称量和测量的各项要求。

### 2.3 气化温度的影响

芥酸酰胺在气化温度 250  $^\circ\text{C}$  也能出峰, 但由于温度低气化不完全, 峰面积较同等浓度下采用 290  $^\circ\text{C}$  气化温度的峰面积小一半, 经过对 260、270、280、290、300  $^\circ\text{C}$  比较实验, 290 与 300  $^\circ\text{C}$  结果相近, 最后选择 295  $^\circ\text{C}$  为气化温度, 能达到完全气化的目的。

### 2.4 内标物的选择

选择吡啶、邻苯二甲酸二丁酯、尼群地平 (Nifedipine) 作为内标物进行了实验, 结果表明吡啶出峰过早 (2.62 min), 且与溶剂的峰尾相连; 尼群地平 (6.85 min) 与样品 (6.93 min) 峰难以分开; 邻苯二甲酸二丁酯出峰位置 (4.53 min) 合适。因此, 本实验选择邻苯二甲酸二丁酯 (0.2676 mg/mL) 为内标物。由于邻苯二甲酸二丁酯是增塑剂, 实验

中应采用玻璃瓶正放超声波混匀样品, 这样可避免塑料瓶盖带入污染。

## 2.5 标准曲线及检出限

准确配制不同浓度的标准溶液, 内含 1 mL 邻苯二甲酸二丁酯内标物, 进行测定, 得到标准曲线的回归方程:  $Y = 0.02048 + 0.54812X$ , 其中  $Y$  为峰面积比( $A/A_s$ ),  $X$  为浓度比( $c/c_s$ )。相关系数

0.99941, 该方法线性关系良好。采用逐级稀释法测得芥酸酰胺的检测限(以 3 倍的信噪比计算)为 5.77 mg/L。

## 2.6 样品测定结果

配制样品溶液, 用标准加入法测定回收率。结果列于表 1。

表 1 样品测定结果

Tab. 1 Determination results of samples

| 编号 | 测得值/mg ( $n = 7$ ) | 加入量/mg | 测得总量/mg | 回收率/% | RSD/% |
|----|--------------------|--------|---------|-------|-------|
| 1  | 3.894              | 4.616  | 8.377   | 97.12 | 2.3   |
| 2  | 4.869              | 2.308  | 7.132   | 98.04 | 3.9   |
| 3  | 7.209              | 2.308  | 9.398   | 94.85 | 5.0   |

## 参考文献

- [1] Gee A J, Groen L A, Johnson M E. J Chromatogr A, 1999, 849: 541
- [2] 陈民助, 吴玉蓉等. 四川大学学报, 1997, 34(6): 872
- [3] 邵田华. 江西化工, 2002, 01: 45
- [4] 罗剑勋, 马莉光. 泸天化科技, 2001, 01: 43
- [5] 朱世永主编. 衍生物气相色谱法. 北京: 化学工业出版社, 1993. 214
- [6] 朱 丹, 孟品佳等. 色谱, 2007, 25(1): 16

## Determination of erucic amide by gas chromatography-mass spectrometry

YU Wen-*tao*<sup>\*</sup>, JIN Ming-jie, LI Yan, LIU Ning and HUANG He (College of Life Science and Pharmacy, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009), Fenxi Shiyanshi, 2009, 28(2): 120~122

**Abstract:** The determination of amide by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) is usually processed with derivatization pretreatment. However, the peak of erucic amide that did not react with derivative agents was found during the process of erucic amide derivative reactions. Based on it, a novel and simple method for the determination of erucic amide without derivatization (with injection temperature of 295 °C) had been established with dibutyl-*o*-phthalate using as an internal standard. The linear range of the determination of erucic amide was 115.4~923.2 mg/L, the recoveries were found to be 94.85%~98.04% and the detection limit was 5.77 mg/L.

**Keywords:** Erucic amide; Determination; GC-MS