

工作简报

气相色谱-质谱法测定奶嘴中磷酸苯酚酯

芦春梅¹, 韩大川¹, 卢利军¹, 牟俊¹, 赵庆松¹, 付鑫²

(1. 吉林出入境检验检疫局, 长春 130062; 2. 吉林大学, 长春 130061)

摘要: 提出了气相色谱-质谱法检测奶嘴中3种磷酸苯酚酯[磷酸三甲苯酯(TCP)、磷酸甲苯二苯酯(CDP)和磷酸三-二甲苯酯(TXP)]的方法。试样经乙酸乙酯提取后,在35℃水浴中在40℃旋转蒸发器中浓缩后,用甲醇溶解定容至2.0 mL,通过DB-1701石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.15 μm)分离,采用电子轰击离子源选择离子检测模式进行质谱测定。3种磷酸苯酚酯质量浓度均在30.0~500 μg·L⁻¹内与其峰面积呈线性关系,测定下限(10S/N)为30 μg·kg⁻¹。以奶嘴样品为基体加入3种浓度水平的混合标准溶液按方法测定后,求得方法的回收率在64.0%~88.5%之间,相对标准偏差(n=10)为0.86%~8.7%。

关键词: 气相色谱-质谱法; 磷酸苯酚酯; 奶嘴

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)10-1165-03

GC-MS Determination of Phenol Phosphates in Nipple

LU Chun-mei¹, HAN Da-chuan¹, LU Li-jun¹, MU Jun¹, ZHAO Qing-song¹, FU Xin²

(1. Jilin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Changchun 130062, China;

2. Jilin University, Changchun 130061, China)

Abstract: A method for determination of 3 phenol phosphates i. e., tricresyl phosphate (TCP), cresyl diphenyl phosphate (CDP) and trixylenyl phosphate (TXP), in nipple by GC-MS was proposed. The 3 phenol phosphates in sample was extracted with ethyl acetate, and the extracts were concentrated by rotary evaporator in a water bath at 35 °C. The residue obtained was dissolved and made up to 2.0 mL with methanol, which was used for GC-MS analysis. The DB-1701 capillary chromatographic column (30 m×0.25 mm, 0.15 μm) was used for separation, and the electron impact ionization source with selected ion monitoring (SIM) was adopted in MS. Linear relationships were obtained between values of peak area and mass concentration of the 3 phenol phosphates in the same range of 30.0–500 μg·L⁻¹, with lower limit of determination (10S/N) of 30 μg·kg⁻¹. Tests for recovery and precision were made by standard addition method at 3 different concentration levels, values of recovery and RSD's (n=10) found were in the ranges from 64.0% to 88.5% and 0.86% to 8.7% respectively.

Keywords: GC-MS; Phenol phosphates; Nipple

随着我国经济的飞速发展,高分子材料作为现代社会四大基础材料之一对其应用和开发的研究也越来越受到人们的重视。同时随着产业的发展与应用范围的扩展,单一材质的高分子材料已不能满足开发需要,对其进行助剂添加的改性技术得到大力

发展。增塑剂是一类可以在一定程度上与聚合物混溶,达到降低聚合物熔体的黏度、产物的玻璃化转变温度和弹性模量,增加聚合物树脂塑性,赋予制品柔软性的低挥发性有机物。磷酸苯酚酯类化合物是增塑剂的重要成分,目前,应用于橡胶助剂中的磷酸苯酚酯包括:磷酸三甲苯酯(TCP)、磷酸甲苯二苯酯(CDP)和磷酸三-二甲苯酯(TXP)。磷酸苯酚酯对人体健康存在一定的危害,国外对食品包装行业要求十分严格,对磷酸苯酚酯又有限量要求,因此,建

收稿日期: 2011-04-01

基金项目: 国家质检总局科研项目支持(2009B211)

作者简介: 芦春梅(1975-),女,吉林人,高级工程师,在读博士,主要从事食品理化及残留检测。

立磷酸苯酚酯类增塑剂的残留分析方法尤为重要,它不仅可填补国内对食品接触材料中磷酸苯酚酯类增塑剂检测方法的空白,也对指导橡胶行业的生产和相应产品的质量检验提供有效的技术依据。磷酸苯酚酯类化合物的测定在国内外的报道较少,有文献报道用气相色谱-质谱法(GC-MS)采用选择离子检测(SIM)模式测定超高压液压油中两种添加剂2,6-二叔丁基对甲酚和磷酸三苯酯的含量^[1];还有文献报道用气相色谱串联飞行质谱法测定航空涡轮机油中磷酸二甲酚酯、磷酸三甲酚酯的含量^[2]。本工作用气相色谱-质谱法测定奶嘴中磷酸苯酚酯含量。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

PE Clarus 600 气相色谱-质谱联用仪,配电子轰击离子源(EI);Eyel coolace cca-1100 旋转蒸发器。

磷酸苯酚酯标准储备溶液:分别称取适量的磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯二苯酯和磷酸三-二甲苯酯标准品(纯度不小于98%),用甲醇配制成1 000 mg·L⁻¹标准储备溶液。使用时,用甲醇稀释至所需的混合标准工作溶液。溶液在0℃~4℃冰箱中保存。

所用试剂均为色谱纯,配制溶液用0.45 μm 微孔滤膜过滤后使用。

1.2 仪器工作条件

色谱条件:DB-1701 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm,0.15 μm)。载气为氦气,氦气纯度不小于99.999%,流量为1.0 mL·min⁻¹。柱温程序升温:150℃保持4 min,以5℃·min⁻¹速率升至260℃,保持10 min;以3℃·min⁻¹速率升至265℃,保持5 min;以5℃·min⁻¹速率升至300℃,保持10 min。

质谱条件:电子电离源(EI),离子源温度为180℃,电子能量70 eV,接口温度为280℃,进样口温度为280℃,进样量为1 μL,进样方式为不分流进样,0.75 min后打开分流阀。扫描范围50~450 amu。

1.3 试验方法

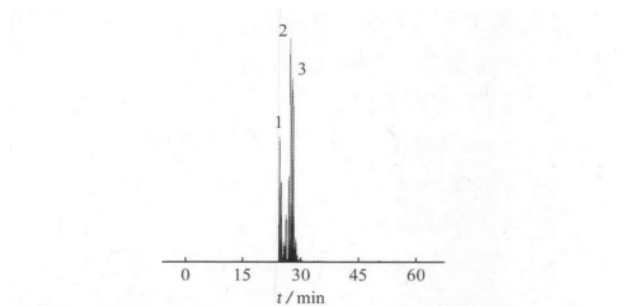
称取试样1.000 0 g于250 mL锥形瓶中,加入乙酸乙酯50.0 mL,置于超声波发生器中超声30 min,充分振荡后,过滤至250 mL浓缩瓶中,试样残渣用乙酸乙酯30.0 mL分3次冲洗,冲洗后的溶

液过滤,合并滤液,在40℃水浴中旋转蒸发至近干,用甲醇2.0 mL定容。在仪器工作条件下进行测定。

2 结果与讨论

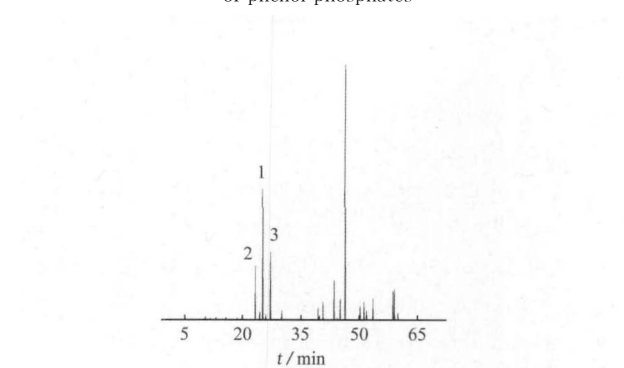
2.1 色谱行为

磷酸苯酚酯混合标准溶液和空白奶嘴样品添加30.0 μg·L⁻¹混合标准溶液总离子流图见图1和图2。



1——磷酸甲苯二苯酯;2——磷酸三甲苯酯;
3——磷酸三-二甲苯酯

图1 磷酸苯酚酯混合标准溶液的总离子流色谱图
Fig. 1 TIC chromatogram of mixed standard solution of phenol phosphates



1——磷酸三甲苯酯;2——磷酸甲苯二苯酯;
3——磷酸三-二甲苯酯

图2 空白奶嘴样品添加30.0 μg·L⁻¹混合标准的总离子流图
Fig. 2 TIC of chromatogram blank nipple sample with addition of 30.0 μg·L⁻¹ mixed standard solutions of the 3 phenol phosphates

2.2 选择离子的选择

试验考察了3种磷酸苯酚酯的保留时间、定性离子对、定量离子对和碰撞能量。由于每一种磷酸苯酚酯都是由若干个单标的不同的同分异构体组成的混合标准,因此,给出的每一种磷酸苯酚酯的保留时间均为参考值,在确定定量离子和定性离子对时,要找到每一种磷酸苯酚酯共有的离子对,在进行定

量时,以样品溶液的峰面积之和与标准溶液的峰面积之和进行比较。

3种磷酸苯酚酯的保留时间、定性离子、定量离子和碰撞能量见表1。

表1 3种磷酸苯酚酯的质谱参数
Tab. 1 MS parameters for the 3 phenol phosphates

化合物	保留时间 /min	质荷比 m/z		碰撞能量 /eV
		定性离子	定量离子	
磷酸三甲苯酯	26.87,27.38,27.96,28.6,28.75,29.13	367.4	243.04	28
		367.4	196.57	28
		367.4	164.76	28
磷酸甲苯二苯酯	24.39,24.89,25.68,25.92,26.16,26.77	339.25	182.7	22
		339.25	244.55	24
		228.37	181.17	15
磷酸三二甲苯酯	26.96,27.46,28.07,28.71,29.56,30.42,31.35	409.27	220.79	19
		193.16	178.3	15

2.3 提取溶剂的选择

试验对甲醇、乙酸乙酯和正己烷3种提取溶剂的提取效率进行了考察^[3-5]。采用标准加入法制备含 $0.10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 混合磷酸苯酚酯标准溶液的奶嘴样品,分别加入甲醇、乙酸乙酯和正己烷各50 mL,按试验方法处理后测定。结果表明:采用甲醇和正己烷为提取溶剂时,回收率在 $65.0\%\sim 80.0\%$ 之间;采用乙酸乙酯为提取溶剂时,回收率达 92.3% 。试验选择提取溶剂为乙酸乙酯。

2.4 提取时间的选择

试验采用标准加入法制备含 $0.10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 混合磷酸苯酚酯标准溶液的奶嘴样品,按试验方法进行处理,考察了不同提取时间对测定结果的影响,结果表明:提取时间为30 min时,回收率均大于 99.1% ;提取时间大于30 min时,回收率不再增加。试验选择提取时间为30 min。

2.5 标准曲线和测定下限

在仪器工作条件下对3种磷酸苯酚酯混合标准溶液系列进行测定,3种磷酸苯酚酯的质量浓度在 $30.0\sim 500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈线性,线性回归方程分别为 $y_{\text{TCP}}=148.87\rho+1377.8$; $y_{\text{CDP}}=173.2\rho+4480.9$; $y_{\text{TXP}}=128.71\rho+1508.1$,相关系数均在 0.9990 以上。方法的测定下限($10S/N$)均为 $30.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.6 回收试验

按试验方法对空白奶嘴样品,分别添加 $30.0, 50.0, 100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合磷酸苯酚酯标准溶液进行回收试验,每个水平单独测定10次,平均回收率在

$64.0\%\sim 88.5\%$ 之间,相对标准偏差在 $0.86\%\sim 8.7\%$ 之间。

2.7 样品分析

在市场上随机购买了9种不同品牌和适合不同年龄段的奶嘴,按试验方法进行处理后检测。所抽检的样品,均未检出3种磷酸苯酚酯。

本工作参考了欧盟对食品接触材料中增塑剂残留的检测方法和限量要求,针对我国目前生产的现状,建立了奶嘴中3种磷酸苯酚酯的气相色谱-质谱方法。该方法具有净化快速,测定时间短等优点,填补了我国在橡胶制品奶嘴中磷酸苯酚酯类化合物检测的空白。

参考文献:

- [1] 罗皓,吴筑平.液相色谱-质谱/质谱联用法测定润滑油中磷酸三苯酯含量[J].分析化学,2009,27(12):1446-1448.
- [2] NOLA G D, KIBBY J, MAZUREK W. Pulsed flame photometric detector (PFPD) for gas chromatography [J]. Chromatogr A, 2008,1200:211-216.
- [3] TAKIMOTO K, HIRAKAWA T, ITO K. Source and transport of tricresyl phosphate (TCP) isomers in kurrose river basin [J]. Atmospheric Envi, 1999, 33: 3191-3200.
- [4] BS EN 71-10:2005 Safty of toys-part 10:organic chemical compounds-sample preparation and extraction [S].
- [5] SN/T 2249-2009 塑料及其制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定[S].