

气相色谱质谱-内标法检测染发剂中苯二胺^{*}

刘明仁 杨学雨 张昭良^{**}
(济南大学化学化工学院, 济南, 250022)

本文建立了利用萘做内标物定量检测染发剂中邻位、间位、对位苯二胺的气相色谱-质谱方法, 方法线性关系良好, 相关系数均大于 0.997, 平均加标回收率在 81.01%—115.32% 之间, 相对标准偏差为 4.98%—18.67%. 该方法有效地提高了苯二胺的检测灵敏度, 并可以准确鉴定染发剂中邻位、间位、对位苯二胺.

1 实验部分

取 50.0μl 经混匀的染发剂样品于 10.0ml 比色管中, 加入 5.0ml 乙酸乙酯, 振荡 3min, 再加入 0.1g 氯化钠, 振荡 3min, 5000r·min⁻¹ 下离心 5min, 吸出上层有机相至容量瓶, 残渣再用 3.0ml 乙酸乙酯提取一次, 合并提取液, 加入适量萘的乙酸乙酯溶液作为内标液, 并用乙酸乙酯定容至 10.0ml. 利用 Clarus500 气相色谱质谱联用仪 (美国 PerkinElmer 公司) 进行分析.

GC 条件: PE-5MS 毛细管气相色谱柱, 初始温度为 100℃, 保持 1min 后以 5℃·min⁻¹ 的速率升至 150℃, 保持 1min, 然后以 25℃·min⁻¹ 的速率升至 225℃, 保持 1min. 总运行时间为 15min. 载气为高纯 H₂ 气 (纯度为 99.999% 以上), 流量 1.0ml·min⁻¹. 进样口温度 270℃, 手动进样, 进样量 1.0μl. 分流比为 10:1.

MS 条件: 色谱-质谱接口温度 250℃; 电离方式为电子轰击电离 (EI); 电离能量 70eV; 电子倍增器电压为 470V; 离子源温度 220℃; 溶剂延迟 5min; 全扫描 (Scan) 方式定性, 质量扫描范围为: 10—400amu. 选择离子监测 (SR) 方式内标法定量.

2 结果与讨论

溶剂乙酸乙酯和待分析物苯二胺的沸点分别约为 70℃ 和 260℃, 据此设定柱初始温度为 100℃, 进样口温度为 270℃; 程序升温条件实验表明升温速率为 5℃·min⁻¹ 时的分离效果较好, 同时考虑苯二胺的出峰温度约为 120—140℃, 最终确定一阶升温速率设定为 5℃·min⁻¹, 终止温度为 150℃; 考虑去除柱内杂质和缩短分析时间, 设定二阶升温速率为 25℃·min⁻¹, 最终温度设为 225℃. 表 1 为萘和 3 种苯二胺的保留时间及特征离子. 由表 1 可以看出在上述优化的色谱分离条件下, 4 种组分的保留时间间隔适当, 得到了较好的分离效果.

表 1 4 种组分的保留时间及特征离子

组分	保留时间 /min	分子式	分子量	特征离子
萘	6.18	C ₁₀ H ₈	128	128, 129
邻苯二胺	6.52	C ₆ H ₈ N ₂	108	80, 108
对苯二胺	7.55	C ₆ H ₈ N ₂	108	80, 108
间苯二胺	8.25	C ₆ H ₈ N ₂	108	80, 108

在优化的色谱分离条件下, 配制一系列不同浓度的混合标准溶液进行气相色谱质谱测定, 以气质联用仪响应值对质量浓度绘制标准曲线, 得到 3 种苯二胺的标准曲线. 3 种苯二胺的线性关系和相关系数见表 2. 由表 2 可以看出: 3 种组分的线性相关系数均大于 0.997. 实验结果表明: 3 种苯二胺在 5.0—500.0μg·ml⁻¹ 范围内线性良好, 可以满足定量分析的需要. 上述 3 种染发剂组分中, 邻苯二胺、对苯二胺、间苯二胺的最小检测浓度 (3 倍信噪比) 分别为 1.0, 2.0 和 0.5μg·ml⁻¹.

表 2 线性关系与检测限

组分	线性范围 /μg·ml ⁻¹	线性方程	相关系数	检测限 /μg·ml ⁻¹
邻苯二胺	5.0—500.0	y = 0.42808x - 5.93989	0.997	1.0
对苯二胺	5.0—500.0	y = 0.39518x - 4.37284	0.999	2.0
间苯二胺	5.0—500.0	y = 0.46122x - 3.68943	0.999	0.5

2009 年 8 月 20 日收稿

^{*} 环境化学与生态毒理学国家重点实验室开放基金 (KF2009-13). ^{**} 通讯联系人, chm_zhangz@ujn.edu.cn

在样品中添加不同含量的 3 个水平的 3 种苯二胺混合标准溶液进行回收率实验, 同时每一个添加浓度平行重复 5 次操作以测定精密度, 实验结果见表 3。由表 3 可以看出, 3 种苯二胺在 $50.0\text{--}250.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围之间, 加标回收率均在 $81.01\%\text{--}115.32\%$ 之间, 其多次测定的相对标准偏差 RSD 在 $4.98\%\text{--}18.67\%$ 之间。方法的准确度和精密度均符合分析要求。

表 3 回收率和精密度			
组分	加标量 / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	平均回收率 / $\%$ ($n=5$)	RSD / $\%$
邻苯二胺	50.0	106.73	14.67
	100.0	87.08	4.98
	250.0	115.32	8.09
对苯二胺	50.0	97.04	16.67
	100.0	87.14	10.37
	250.0	105.85	6.58
间苯二胺	50.0	101.12	18.67
	100.0	81.01	9.75
	250.0	107.82	5.73

表 4 是从市场随机购买的 5 种染发剂样品中苯二胺类物质的含量。从表 4 可以看出, 两种黑色染发剂中只含有对苯二胺且都低于 6% 的标准限值, 而红色、紫色和咖啡色等彩色染发剂中均检出禁用物质间苯二胺。

表 4 五种市售染发剂样品中苯二胺的含量 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)			
颜色	邻苯二胺	对苯二胺	间苯二胺
一洗黑	ND	772.2	ND
黑	ND	121.0	ND
绚丽紫	ND	ND	23.6
红色	ND	ND	56.6
咖啡色	ND	ND	1.3

注: ND 为未检出。

3 结论

气相色谱质谱-内标法测定染发剂中苯二胺类化合物具有分离效果好、线性范围宽, 能有效克服进样量不准所引起的误差等优点。实际样品的检测结果表明, 随机抽查的 5 种染发剂中 3 种彩色染发剂样品均检出《化妆品卫生规范 2007》禁用物质间苯二胺, 含量在 $1.3\text{--}56.6\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间。