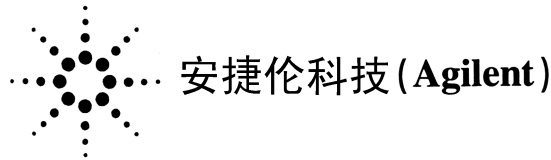


金樱华, 顾中怡, 强音, 等. 气相色谱-质谱法测定胶粘剂中芳香胺[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1764-1767



气相色谱-质谱法测定胶粘剂中芳香胺*

金樱华** 顾中怡 强音 杨勇 程欲晓 郭争云 杜嘉琪

(上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心, 上海, 200135)

摘 要 采用气相色谱-质谱联用技术对胶粘剂中芳香胺的含量进行分析, 建立了一个适用于胶粘剂中芳香胺含量检测的 GC-MS 方法. 结果表明, 在芳香胺含量 6.25—100.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间, 建立的工作曲线线性关系良好, 相关系数均大于 0.994, 方法的精密度及回收率均较好, 24 种芳香胺的相对标准偏差均小于 5%, 回收率为 83.9%—106.1%, 最低检出限为 0.1—0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 能够满足日常分析要求.

关键词 胶粘剂, 气相色谱-质谱联用技术, 芳香胺.

胶粘剂被广泛的应用于食品接触材料、人造板以及各式各样的室内装饰材料. 部分胶粘剂在制造工艺中使用聚氨酯而残留有芳香族异氰酸酯, 当其与水基物质接触时, 残留的芳香族异氰酸酯会分解释放出芳香胺^[1]. 芳香胺是包括苯胺及其衍生物在内的一类物质, 其中很多物质被证明有毒性和致癌性, 可通过皮肤、胃肠道和呼吸道进入人体, 会对人体和环境造成不良影响^[2-3]. 目前, 芳香胺的检测研究主要集中在食品接触材料、纺织品、塑料制品、烟气、废水等方面^[4-11], 而胶粘剂中芳香胺的测定缺乏相关文献报道. 气相色谱-质谱法是将分离分析能力强的气相色谱与定性能力强的质谱相结合的一种高效检测方法, 其具有分析速度快、选择性高、检出限低、灵敏度高、应用范围广等特点.

本文采用气相色谱-质谱联用技术对胶粘剂中芳香胺的含量进行分析, 建立了一个适用于胶粘剂中芳香胺含量检测的 GC-MS 方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪(安捷伦公司), 色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm). 色谱纯乙酸乙酯. 芳香胺混标(浓度为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)及 24 种禁用芳香胺标准品, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司.

1.2 仪器分析条件

气相色谱测定条件: DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气为氦气, 流量为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 不分流进样; 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 柱箱程序升温: 初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 12 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 210 $^{\circ}\text{C}$, 再以 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 230 $^{\circ}\text{C}$, 然后以 3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 250 $^{\circ}\text{C}$, 最后以 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率升温至 280 $^{\circ}\text{C}$.

质谱测定条件: 质谱接口温度 270 $^{\circ}\text{C}$; 电离方式 EI; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 电子轰击能量 70 eV; 溶剂延迟时间 4.5 min; 定性分析时扫描模式为全扫描, 质量扫描范围 35—350 amu, 定量分析时扫描模式为选择离子方式.

1.3 标准曲线的绘制

用乙酸乙酯配置一系列液体标准溶液, 将标准溶液置于气相色谱-质谱联用仪, 采集选择离子流图, 以峰面积为纵坐标, 以标准溶液浓度为横坐标, 绘制标准曲线.

1.4 样品测定

称取 1 g 样品, 置于 10 mL 的容量瓶中, 用乙酸乙酯溶解并稀释至刻度, 摇匀. 用微量注射器取 1 μL 进样, 采集选择离子流图, 记录峰面积, 通过各自相应的标准曲线计算样品溶液中各个芳香胺的浓度. 然后按照下列计算公式计算出样品中各组分的含量.

$$\omega = \rho_i \times V \times f / m \tag{1}$$

其中: ω 为试样中被分析物的含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); ρ_i 为从标准曲线上读取的试样溶液中芳香胺的浓度($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); V 为试样溶液的体积(mL); m 为试样的质量(g); f 为稀释因子.

* 国家质检总局科研专项(2015IK229); 上海出入境检验检疫局科研项目(HK022-2014)资助.

** 通讯联系人, E-mail: jinyh@shciq.gov.cn

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

胶粘剂大都能溶于乙醇、丙酮和乙酸乙酯等溶剂,因此考察乙醇、丙酮和乙酸乙酯等 3 种溶剂对胶粘剂的溶解性能。结果发现,在 3 种溶剂中,丙酮和乙酸乙酯对胶粘剂的溶解能力都很强,溶解速度也很快;而乙醇的溶解速度和溶解能力不如丙酮和乙酸乙酯。丙酮由于能与水混溶,当环境空气较潮湿时,容易向体系中引入水分,一些聚氨酯胶粘剂中残留的芳香族异氰酸酯,当其与水接触时会分解释放出芳香胺,从而影响样品中本身芳香胺的检测,因此选择乙酸乙酯作为溶剂。

2.2 24 种芳香胺标准曲线及检出限

在“1.2”节仪器分析条件下,24 种芳香胺能较好分开,总离子流图见图 1,其中 2 号峰为 2,4-二甲苯胺和 2,6-二甲苯胺,在色谱柱上无法分离。

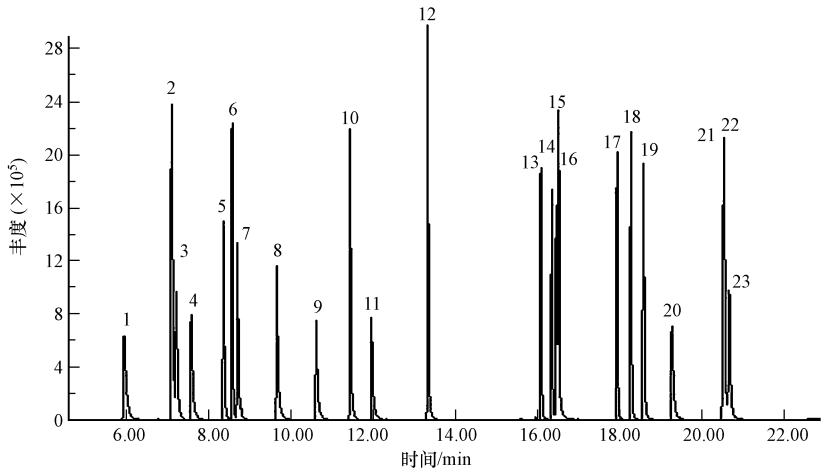


图 1 24 种芳香胺的标准样品的总离子流图(图上标号同表 1)

取适量标准储备液用乙酸乙酯稀释分别稀释成浓度为 6.25、12.50、25.00、50.00、100.00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准工作溶液,进行测定,采集选择离子流图。以峰面积为纵坐标,对应的芳香胺含量为横坐标,绘制标准工作曲线,见表 1。结果表明,24 种芳香胺浓度在 6.25—100.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内,浓度与其峰面积呈良好线性关系,相关系数 r 均大于 0.994。

表 1 线性回归方程、相关系数及检出限

峰号	化合物	保留时间/min	选择离子 m/z	回归方程	相关系数 r	最低检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
1	邻甲苯胺	5.940	107	$y = 1.37 \times 10^5 x + 4.83 \times 10^5$	0.997	0.2
2	2,4-二甲苯胺/2,6-二甲苯胺	7.102	121	$y = 2.45 \times 10^5 x + 1.08 \times 10^6$	0.996	0.1
3	邻氨基苯甲醚	7.215	123	$y = 8.68 \times 10^4 x + 3.86 \times 10^5$	0.995	0.2
4	对氯苯胺	7.574	127	$y = 1.44 \times 10^5 x + 5.65 \times 10^5$	0.996	0.2
5	2-甲氧基-5-甲基苯胺	8.363	137	$y = 9.17 \times 10^4 x + 3.59 \times 10^5$	0.997	0.1
6	2,4,5-三甲苯胺	8.575	135	$y = 1.15 \times 10^5 x + 5.44 \times 10^5$	0.997	0.2
7	4-氯邻甲苯胺	8.708	141	$y = 1.08 \times 10^5 x + 3.46 \times 10^5$	0.997	0.2
8	2,4-二氨基甲苯	9.652	122	$y = 1.47 \times 10^5 x + 3.25 \times 10^5$	0.998	0.5
9	2,4-二氨基苯甲醚	10.611	138	$y = 8.11 \times 10^4 x + 1.54 \times 10^5$	0.997	0.5
10	2-萘胺	11.449	143	$y = 2.54 \times 10^5 x + 1.07 \times 10^6$	0.995	0.2
11	5-硝基-邻甲苯胺	11.964	152	$y = 8.41 \times 10^4 x + 2.02 \times 10^5$	0.996	0.5
12	4-氨基联苯	13.338	169	$y = 2.84 \times 10^5 x + 1.20 \times 10^6$	0.995	0.1
13	4-氨基偶氮苯	16.100	197	$y = 9.86 \times 10^4 x + 2.63 \times 10^5$	0.995	0.2
14	4,4'-二氨基二苯醚	16.375	200	$y = 2.09 \times 10^5 x + 1.30 \times 10^5$	0.999	0.2
15	联苯胺	16.473	184	$y = 2.97 \times 10^5 x + 7.54 \times 10^5$	0.995	0.2
16	4,4'-二氨基二苯甲烷	16.544	198	$y = 1.76 \times 10^5 x + 7.67 \times 10^4$	0.996	0.2
17	邻氨基偶氮甲苯	17.967	225	$y = 1.01 \times 10^5 x + 3.19 \times 10^5$	0.994	0.2
18	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	18.305	226	$y = 1.41 \times 10^5 x + 3.71 \times 10^5$	0.996	0.2
19	3,3'-二甲苯联苯胺	18.601	212	$y = 2.98 \times 10^5 x + 1.02 \times 10^6$	0.994	0.2
20	4,4'-二氨基二苯硫醚	19.277	216	$y = 1.74 \times 10^5 x - 4.55 \times 10^5$	1.000	0.5
21	3,3'-二氯联苯胺	20.546	252	$y = 1.94 \times 10^5 x + 4.22 \times 10^5$	0.996	0.2
22	4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	20.573	266	$y = 5.93 \times 10^4 x + 1.64 \times 10^5$	0.995	0.2
23	3,3'-二甲氧基联苯胺	20.691	244	$y = 1.61 \times 10^5 x + 2.13 \times 10^5$	0.997	0.2

2.3 加标回收率和精密度

对实际样品进行 2 个加标浓度 100、200 mg·kg⁻¹ 的加标回收实验.在优化的实验条件下,对每个添加浓度平行测定 6 次,回收率和精密度测定结果见表 2,24 种芳香胺的相对标准偏差均小于 5%,回收率为 83.9%—106.1%.

表 2 方法回收率和精密度

芳香胺	添加水平/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%	RSD/%(n=6)
邻甲苯胺	100	88.3	4.5
	200	98.6	3.1
2,4-二甲基苯胺/2,6-二甲基苯胺	100	85.0	4.6
	200	101.6	2.8
邻氨基苯甲醚	100	85.6	4.7
	200	93.8	4.1
对氯苯胺	100	89.6	3.6
	200	100.3	4.3
2-甲氧基-5-甲基苯胺	100	91.2	4.2
	200	88.2	3.8
2,4,5-三甲基苯胺	100	87.2	4.4
	200	98.1	4.5
4-氯邻甲苯胺	100	85.1	4.1
	200	96.4	3.1
2,4-二氨基甲苯	100	84.9	3.2
	200	97.2	4.5
2,4-二氨基苯甲醚	100	85.6	2.9
	200	93.2	3.1
2-萘胺	100	84.6	2.7
	200	106.1	4.1
5-硝基-邻甲苯胺	100	87.8	3.6
	200	99.3	2.9
4-氨基联苯	100	87.6	4.9
	200	92.3	4.7
4-氨基偶氮苯	100	89.7	2.4
	200	99.6	2.6
4,4'-二氨基二苯醚	100	87.6	1.9
	200	92.3	3.2
联苯胺	100	88.7	2.5
	200	91.2	3.6
4,4'-二氨基二苯甲烷	100	84.3	1.8
	200	93.3	2.3
邻氨基偶氮甲苯	100	85.6	4.0
	200	90.6	3.5
3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	100	90.4	2.4
	200	95.3	3.6
3,3'-二甲基联苯胺	100	83.9	2.0
	200	95.5	3.4
4,4'-二氨基二苯硫醚	100	90.7	3.3
	200	89.0	3.0
3,3'-二氯联苯胺	100	84.6	2.8
	200	92.3	2.3
4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)	100	85.7	4.1
	200	93.4	3.7
3,3'-二甲氧基联苯胺	100	84.3	3.6
	200	91.0	2.6

2.4 实际样品分析

应用本方法对 3 个在售胶粘剂进行检测,胶粘剂 1[#](2, 4-二氨基甲苯)含量为 66.2 mg·kg⁻¹,胶粘剂 2[#](2, 4-二氨基甲苯)含量为 71.2 mg·kg⁻¹,胶粘剂 3[#](4,4'-二氨基二苯甲烷)含量为 80.9 mg·kg⁻¹.

3 结论

本文采用气相色谱-质谱联用技术对胶粘剂中芳香胺的含量进行检测.在芳香胺含量 6.25—100.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间,建立的工作曲线线性关系良好,相关系数均大于 0.994,方法的精密度及回收率均较好,24 种芳香胺的相对标准偏差均小于 5%,回收率为 83.9%—106.1%,最低检出限为 0.1—0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,能够满足日常分析要求.

参 考 文 献

[1] 孙利,陈志锋,储晓刚. 浅析食品接触材料中的芳香胺问题[J]. 食品与机械,2006,22(6): 121-126

[2] Lavandeira J G, Petinal C S, Blanco E, et al. A sensitive and efficient procedure for the high throughput determination of banned aromatic amines in textiles and leather products aided by advanced sample composition[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 397(2): 751-763

[3] GB/T 17592—2011 纺织品禁用偶氮染料的测定[S].

[4] SN/T 3045—2011 出口食品接触材料 高分子材料 有害芳香胺迁移量的检测方法 高效液相色谱法[S].

[5] 李英, 张焱, 荆瑞俊, 等. 气相色谱-质谱法测定纺织品中的芳香胺化合物[J]. 印染, 2006, 3: 40-42.

[6] 海勇, 田树盛. 致癌芳香胺的检测[J]. 印染助剂, 2005, 22(9): 42-45.

[7] 王成云, 张伟亚, 谢堂堂, 等. 气相色谱/串联质谱法测定塑料制品中的禁用芳香胺[J]. 塑料科技, 2011, 39(6): 66-70.

[8] 常翔, 白若石, 周骏, 等. 采用 GC-MS 测定侧流卷烟烟气中芳香胺[J]. 中国烟草学报, 2008, 14(6): 6-12.

[9] 黄丽芳, 李来生, 刘超. 高效液相色谱-质谱法测定废水中芳香胺类化合物[J]. 分析科学学报, 2008, 24(3): 265-269.

[10] 赵淑莉, 魏复盛, 邹汉法, 等. 高效液相色谱法测定废水中苯胺类化合物[J]. 色谱, 1997, 15(6): 508-511.

[11] 彭家钢, 王丹华, 吴采樱. 自制 SPME 涂层顶空萃取-气相色谱法分析废水中的芳香胺类化合物[J]. 分析测试学报, 2004, 23(3): 18-21.