塑料包装材料中邻苯类化合物提取方法的比较

李 伟
(北京市海淀区产品质量监督检验所，北京 100094)

摘要： 用气相色谱-质谱法(GC-MS)测定了塑料包装材料中邻苯类化合物。比较了正己烷、二氯甲烷等提取溶剂，分别考察索式抽提、超声提取、振荡提取、微波萃取等 4 种提取方法和提取时间等因素，对提取塑料包装材料中 16 种邻苯类化合物的影响。选用了正己烷超声提取，气相色谱-质谱法分析，并选择离子扫描(SIM)定量。该方法简便、快捷、准确，适用于各类塑料包装材料中邻苯类化合物的检测。

关键词： 邻苯类化合物；气相色谱-质谱；提取
中图分类号： TB484.3；TB487　**文献标识码：** A　**文章编号：** 1001-3563(2011)07-0047-04

Comparison of Phthalates Extraction Methods in Plastic Packaging

LI Wei
(Product Quality Supervision and Inspection Institute of Haidian District, Beijing 100094, China)

Abstract: Phthalates from plastic packaging was determined with gas chromatographic separation and mass spectrometric detection (GC-MS) method. Two different extraction solvents, normal hexane and methylene chloride were compared. The influence of extraction methods and time on the extraction of 16 different phthalates was discussed. Phthalates in plastic packaging were extracted with hexane and transferred to capillary column for GC-MS in selective ion monitoring mode (SIM). The method is simple, efficient, accurate and suitable for determination of phthalates in plastic packaging.

Key words: phthalates; gas chromatography and mass spectrum; extraction

加工助剂是食品包装材料加工生产中必不可少的添加剂，它们能改善食品包装的加工性能和使用性能，延长使用寿命、降低制品成本。可是，近几年由加工助剂导致的食品安全问题层出不穷，并逐渐引起了世界各国的高度重视。

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)作为一种塑料改良剂，广泛应用于塑料、农药、涂料、化妆品等产品中，随着近年来工农业的快速发展，PAEs 已经成为环境中的主要污染物之一，其危害也被人们认识到，因此对塑料中邻苯二甲酸酯类化合物的监控刻不容缓[1]。近年来，食品用塑料包装材料中邻苯二甲酸酯类化合物的研究较多[2-5]，常采用二氯甲烷[6]、乙醇[7]、四氢呋喃[8]等作为提取溶剂。笔者参考邻苯类化合物的物理化学性质，比较正己烷、二氯甲烷等提取溶剂，分别考察索式抽提、超声提取、振荡提取、微波萃取等 4 种提取方法，比较不同超声提取时间等因素对提取结果的影响，采用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析，选择离子扫描(SIM)定量。综合各种因素，确定优化实验条件，为检测塑料包装材料中邻苯二甲酸酯类化合物提供科学可行的方法。

1　实验

1.1　材料与仪器

16 种邻苯二甲酸酯标准品：邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己

收稿日期： 2010-09-10
作者简介： 李伟(1978－)，女，山东人，北京市海淀区产品质量监督检验所工程师，主要研究方向为食品包装检测。

酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP),纯度均>99%,购自百灵威;正己烷,色谱纯,sigma 公司;无水硫酸钠,优级纯,北京化学试剂厂。

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国 Agilent 公司;注:所用玻璃器皿洗净后,用重蒸水淋洗 3 次,丙酮浸泡 1 h,在 200 ℃下烘烤 2 h,冷却至室温备用。

1.2 标准溶液的配制

标准储备液:称取上述各种标准品(精确至 0.1 mg),用正己烷配制成 1000 mg/L 的储备液,于 4 ℃冰箱中避光保存。

标准使用液:将标准储备液用正己烷稀释至质量浓度为 0.5,1.0,5.0,10.0,25.0,50.0 mg/L 的标准系列溶液,于 4 ℃冰箱中避光保存,待用。

1.3 色谱条件

色谱柱:HP-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm(i.d)×0.25 μm)或相当型号色谱柱;进样口温度:250 ℃;升温程序:初始柱温 60 ℃,保持 1 min,以 20 ℃/min 升温至 220 ℃,保持 1 min,再以 5 ℃/min 升温至 280 ℃,保持 4 min;载气:氦气,纯度≥99.999%;流速:1 mL/min;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL。

1.4 质谱条件

色谱与质谱接口温度:280 ℃;电离方式:电子轰击源(EI);监测方式:选择离子扫描模式(SIM),监测离子见表 1;电离能量:70 eV;溶剂延迟:5 min。

表 1 16 种邻苯二甲酸酯类化合物特征离子

Tab.1 Characteritic fragment ions of 16 phthalates

序号	中文名称	定性离子及其丰度比	定量离子
1	邻苯二甲酸二甲酯	163:77:135:194 (100:18:7:6)	163
2	邻苯二甲酸二乙酯	149:177:121:222 (100:28:6:3)	149
3	邻苯二甲酸二异丁酯	149:223:205:167 (100:10:5:2)	149
4	邻苯二甲酸二丁酯	149:223:205:121 (100:5:4:2)	149
5	邻苯二甲酸 二(2-甲氧基)乙酯	59:149:193:251 (100:33:28:14)	59
6	邻苯二甲酸 二(4-甲基-2-戊基)酯	149:251:167:121 (100:5:4:2)	149
7	邻苯二甲酸 二(2-乙氧基)乙酯	45:72:149:221 (100:85:46:2)	45
8	邻苯二甲酸二戊酯	149:237:219:167 (100:22:5:3)	149
9	邻苯二甲酸二己酯	104:149:76:251 (100:96:91:8)	104
10	邻苯二甲酸 丁基苄基酯	149:91:206:238 (100:72:23:4)	149
11	邻苯二甲酸 二(2-丁氧基)乙酯	149:223:205:278 (100:14:9:3)	149
12	邻苯二甲酸二环己酯	149:167:83:249 (100:31:7:4)	149
13	邻苯二甲酸 二(2-乙基)己酯	149:167:279:113 (100:29:10:9)	149
14	邻苯二甲酸二苯酯	225:77:153:197 (100:22:4:1)	225
15	邻苯二甲酸二正辛酯	149:279:167:261 (100:7:2:1)	149
16	邻苯二甲酸二壬酯	57:149:71:167 (100:94:48:13)	57

2 结果与讨论

2.1 标准样品色谱图

标准样品色谱图见图 1。

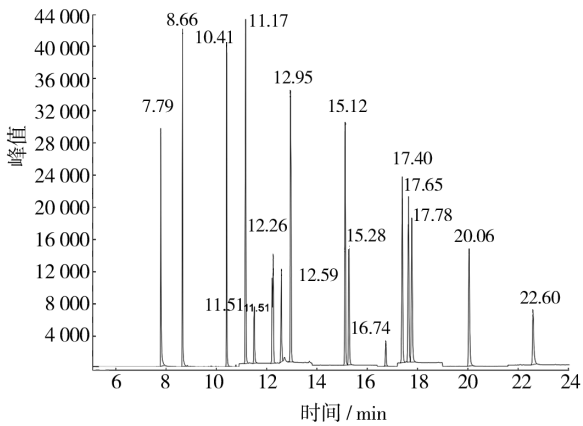

图 1 16 种邻苯二甲酸酯类化合物标准色谱图

Fig.1 The gas chromatogram of 16 phthalates

16 种邻苯二甲酸酯类化合物出峰顺序依次为:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸

二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)。

2.2　提取溶剂的选择

邻苯二甲酸酯类化合物属于脂溶性物质,溶于多数有机溶剂,可用二氯甲烷、正己烷、乙醇、甲醇、四氢呋喃等溶剂提取。乙醇和甲醇作为强极性溶剂,对气相色谱柱有影响,增加柱流失,降低柱子使用寿命;四氢呋喃的溶解性较好,但其易挥发,稳定性差,且溶解后的塑料残留物易堵塞毛细管柱,柱损耗严重。因此,主要考察二氯甲烷和正己烷 2 种溶剂的提取效果(以某种 PVC 材料为例)。

2.2.1　正己烷提取

称取剪碎混匀的 0.20 g 包装材料样品,加入适量正己烷浸泡过夜或者超声 30 min 后,取上清液进 GC-MS 分析,该方法简便,提取率较高,杂质干扰较小,色谱图见图 2。

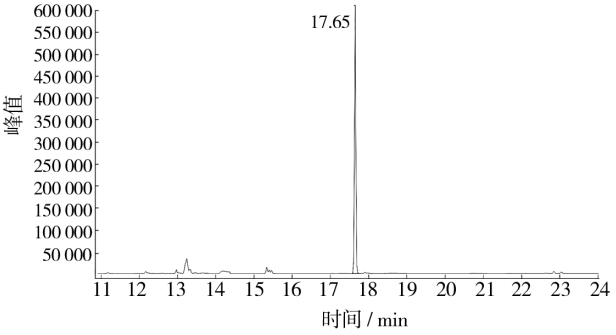

图 2　正己烷提取液色谱图

Fig. 2 The gas chromatogram of normal hexane extraction liquid

2.2.2　二氯甲烷提取

称取剪碎均匀的 0.20 g 包装材料样品,加入适量二氯甲烷浸泡过夜提取或超声提取,杂质干扰较大,色谱图见图 3。

上述针对包装材料样品的处理方法中,正己烷相比二氯甲烷提取效果好,杂质干扰小、毒性小,最终确定用正己烷为提取溶剂。

2.3　提取方式的选择

食品用塑料包装材料常见的样品前处理方法有索式抽提、超声提取、振荡提取、微波萃取等。

2.3.1　索式抽提

称取剪碎混匀的 0.20 g 塑料或橡胶成形品样品,加入色谱纯正己烷,90 ℃水浴索式抽提 6 h,提取液浓缩定容,过 0.45 μm 膜进行 GC-MS 分析。该方法提取效果好,但提取耗时长、速度慢、溶剂消耗量大,不适用于批量样品分析。

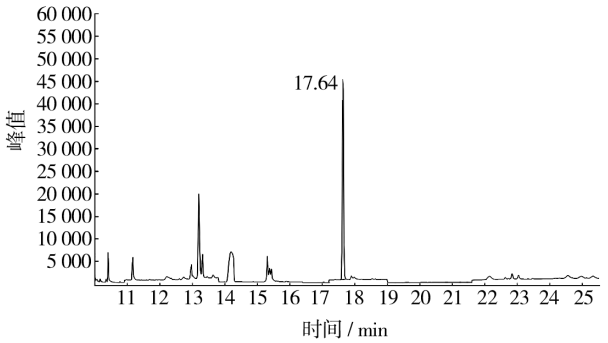

图 3　二氯甲烷提取液色谱图

Fig. 3 The gas chromatogram of dichloromethane extraction liquid

2.3.2　超声波提取

称取剪碎混匀的 0.20 g 塑料或橡胶成形品样品,加入色谱纯正己烷 25 mL,超声 30 min,取上清液过 0.45 μm 膜进行 GC-MS 分析。该方法简便,提取效率较高,杂质干扰较小。

2.3.3　振荡提取

称取剪碎混匀的 0.20 g 塑料或橡胶成形品样品,加入色谱纯正己烷 25 mL,振摇 1 h,取上清液过 0.45 μm 膜进行 GC-MS 分析。该方法原理简单,但处理时间较长,提取效率不高。

2.3.4　微波萃取

称取剪碎混匀的 0.20 g 塑料或橡胶成形品样品,加入色谱正己烷 25 mL,100 ℃微波萃取 30 min,萃取液过 0.45 μm 膜进行 GC-MS 分析。该方法简便,提取效率高,但杂质干扰较大。

分别采用 4 种方法对复合膜包装袋、碳酸饮料瓶、聚氯乙烯垫片、塑料餐盒等不同材质的塑料和橡胶进行了测定,以样品中 DEHP 含量为例,测定结果见表 2。

表 2　4 种提取方法的回收率测定结果

Tab. 2 The result of four extraction methods　%

方法	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
索式抽提	111.3	112.4	118.9	116.7
超声提取	103.4	99.8	100.5	102.9
振荡提取	98.5	100.5	101.3	99.6
微波萃取	110.3	113.5	110.3	105.6

比较上述 4 种提取方法的测定结果,综合提取效

率、杂质干扰、操作的繁杂程度等因素来看:正己烷超声提取,前处理简单,污染小,回收率高,提取效果较好。

2.4 提取时间的选择

称取剪碎混匀的 0.20 g 塑料或橡胶成形品样品,加入色谱纯正己烷,分别超声 5,10,20,30,40,50 min 的时间,选择复合膜包装袋、碳酸饮料瓶、聚氯乙烯垫片、塑料餐盒等 4 种材质的样品,以样品中 DEHP 含量为例,比较不同超声时间的影响,结果见图 4。

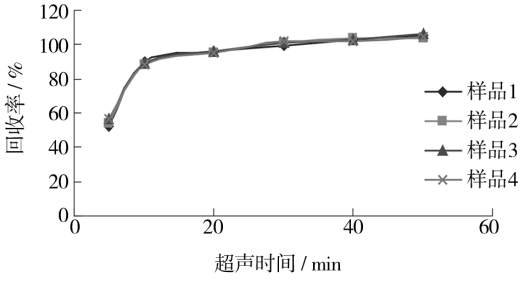

图 4 提取时间对回收率的影响

Fig. 4 The influence of different extraction time

2.5 方法回收率和检出限

实验针对多层复合包装膜、碳酸饮料瓶、垫片等不同材质的塑料包装产品进行试验,其中以 PVC 塑料垫片的结果为例进行说明。配制质量浓度为 1.0 mg/L 的邻苯二甲酸酯类化合物混合标准溶液,分别以 PVC 垫片为空白样品进行加标回收试验。准确称取空白塑料 5 份,按照确定方法的分析条件进行 5 次重复测定,并计算本方法的回收率。加标样品中各种邻苯二甲酸酯化合物的回收率为 86.9%~118.3%,相对标准偏差 0.78%~1.95%。16 种邻苯类化合物的检出限均小于 0.05 mg/kg。

3 结论

实验最终确定选择正己烷超声提取 30 min,采用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析,选择离子扫描(SIM)定量,来测定塑料包装材料中邻苯类化合物。该方法简便、快速、回收率高,能准确测定塑料包装材料中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物的含量。

参考文献:

[1] 胡雄星,韩中豪. 邻苯二甲酸酯的毒性及其在环境中的分布[J]. 环境科学与管理,2007,32(1):37-40.

[2] 肖乃玉,陆杏春. 塑料食品包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移研究进展[J]. 包装工程,2010,31(11):123-127.

[3] 廖玉文,曹国荣. 瓶盖垫圈中增塑剂的食品安全问题[J]. 包装工程,2008,29(10):228-231.

[4] 黄崇杏,王志伟. 纸质食品包装材料中的残留污染物[J]. 包装工程,2007,28(7):12-14.

[5] 谈金辉,蒋永祥. 食品包装用塑料制品中六种邻苯二甲酸酯类化合物的测定方法研究[J]. 分析试验室,2007,26(增刊):133-135.

[6] 吴刚,虞慧芳. 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯类化合物的 GC/MS 分析方法[J]. 检验检疫科学,2006,16(5):33-35.

[7] 陈惠,汪瑗. 两种色谱法对塑料食品包装袋中邻苯二甲酸酯类化合物的分析[J]. 分析试验室,2006,25(4):45-49.

[8] 俞晔,孙建刚. 食品包装用塑料内垫中五种邻苯二甲酸酯的检测[J]. 食品工业科技,2008,29(5):243-244.

(上接第 28 页)

计系统,为前规机构的设计与开发提供了设计平台,从而极大提高前规的设计效率。

参考文献:

[1] 成刚虎. 印刷机械行业发展之我见[J]. 包装工程,2001,22(5):55-57.

[2] 王芳,张伟. 影响我国印刷机械行业发展水平的一个关键因素[J]. 包装工程,2005,26(6):202-203.

[3] 师忠秀,王继荣. 机械原理设计[M]. 北京:机械工业出版社,2003.

[4] 石永刚,徐振华. 凸轮机构设计[M]. 上海:上海科学技社,1995.

[5] 王晓华. 印刷机前规机构三维参数化调整[J]. 包装工程,2006,27(2):110-112.

[6] 张景霞,王润孝,于江. 参数化设计方法在印刷机设计中的应用研究[J]. 包装工程,2003,24(1):39-41.

[7] 刘炳文,许蔓舒. Visiual Basic C++ 程序设计教程[M]. 北京:清华大学出版社,2001.

[8] 任得记. Visual Basic 绘图程序设计[M]. 武汉:武汉理工大学出版社,2005.