

GC/MS-SIM 法测定皮革及其制品中富马酸二甲酯

刘莹峰, 周明辉, 李 丹, 翟翠萍, 李全忠, 郑建国, 岳大磊, 萧达辉

(广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东 广州 510623)

Determination of Dimethyl Fumarate in Leather and Leather Products by GC/MS-SIM

LIU Ying-feng, ZHOU Ming-hui, LI Dan, ZHAI Cui-ping,

LI Quan-zhong, ZHENG Jian-guo, YUE Da-lei, XIAO Da-hui

(Guangdong Inspection and Quarantine Technology Center, Guangzhou 510623, China)

Abstract: A GC/MS-SIM method for the determination of dimethyl fumarate in leather and leather products was developed. The dimethyl fumarate was extracted from leather by dehydrous ethyl acetate using ultrasonic instrument, and then cleaned by neutral Al_2O_3 column. The quality and quantity analysis can be done at the same time. Under the optimum analytical condition, the recovery can get up to more than 85%, and the detection limitation can be reached at the level of $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The method is simple, rapid, sensitive and accurate.

Key words: GC/MS-SIM; leather and leather products; dimethyl fumarate

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0222-04

富马酸二甲酯, 英文名为 dimethyl fumarate (DMF), 白色结晶或粉末, 是 20 世纪 80 年代开发的新型防腐防霉剂, 俗称“霉克星”, 是一种新的气氛型防霉剂。具有触杀和熏蒸作用, 不仅可用于饲料行业, 还可用于食品、粮食、果蔬、纺织品、皮革、化妆品及制药等行业。然而, 随着人们对富马酸二甲酯研究和了解的深入, 发现它属于微毒性、慢性积累型化合物, 人体接触富马酸二甲酯有刺激性, 对眼睛刺激较大, 会引起皮肤过敏, 导致咽喉肿痛、呕吐和腹痛。2009 年 3 月 17 日, 欧盟委员会通过了禁止在消费品中使用富马酸二甲酯的规定 (即 2009/251/EC 指令), 该指令已于 2009 年 5 月 1 日开始实施。目前, 只有食品中富马酸二甲酯残留量测定的报道^[1-4], 有关皮革及其制品中富马酸二甲酯的残留量测定, 国内外还没有一套成熟的方法。本工作采用 GC/MS-SIM 法对皮革及其制品中富马酸二甲酯的残留量进行定性定量分析, 所建立的方法满足欧盟 2009/251/EC 指令的检测要求。

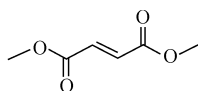


图 1 富马酸二甲酯的分子结构式

Fig.1 Molecule structure of dimethyl fumarate

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890GC/HP5975C MSD 气相色谱-质谱联用仪: 美国 Agilent 公司产品; 超声波提取器; 旋转蒸发仪。富马酸二甲酯标准样品 (纯度为 98.0%): Chem Service 公司产品; 脱水乙酸乙酯 (分析纯);

中性氧化铝小柱 (6 mL/1 000 mg)。

1.2 试验条件

1.2.1 色谱条件 DB-5 MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温程序: 柱初温 60 °C, 保留 2 min, 以 5 °C·min⁻¹ 升温至 100 °C, 再以 25 °C·min⁻¹ 升温至 280 °C, 保持 10 min; 进样口温度 250 °C; 载气 He; 柱流量 1.0 mL·min⁻¹, 恒流; 不分流进样, 1 min 后开阀。

1.2.2 质谱条件 EI 离子源; 电子能量 70 eV; 四极杆温度 150 °C; 离子源温度 230 °C; GC/MS 接口温度 280 °C; 选择离子监测 (SIM) 方式; 选择特征离子: *m/z* 113、85、59。

1.3 样品处理

1.3.1 标准溶液的配制 准确称取 0.02 g (精确至 0.000 1 g) 富马酸二甲酯标准品于 25 mL 容量瓶中, 用脱水乙酸乙酯溶解, 并定容至刻度, 摇匀。再逐级稀释, 配制成浓度分别为 0.01、0.1、0.5、1.0、5.0、10 mg·L⁻¹ 的标准工作溶液。

1.3.2 试样的制备和处理 取有代表性试样, 剪成约 5 mm×5 mm 小片, 混匀后, 从混合样中称取约 5.0 g (精确至 0.01g), 置于具塞锥形瓶。加入 30 mL 经 5 Å 分子筛脱水乙酸乙酯, 将锥形瓶密闭, 用力振摇, 使所有试样浸于液体中, 在超声波提取器中超声萃取 10 min, 将萃取液注入圆底烧瓶中, 再用 20 mL 脱水乙酸乙酯重复上述步骤 1 次, 合并萃取液。在旋转蒸发仪上浓缩至近 3 mL, 转移至具塞量筒, 用少量脱水乙酸乙酯淋洗圆底烧瓶, 洗液并入具塞量筒, 最后用脱水乙酸乙酯定容至 5.0 mL。用注射器取 2 mL 试液经中性氧化铝小柱净化后, 进行气相色谱-质谱分析。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂的选择

取 1 个阳性样品, 按照 1.3.2 步骤处理, 比较二氯甲烷、丙酮、正己烷和乙酸乙酯对皮革中富马酸二甲酯的萃取效果。结果表明, 乙酸乙酯对皮革中富马酸二甲酯的萃取效果最好, 同时对皮革中油脂有较低的萃取效果。考虑到富马酸二甲酯遇水会水解, 因此, 选择经 5 Å 分子筛脱水乙酸乙酯作为萃取溶剂。

2.2 萃取方式的选择

取 1 个阳性样品, 以脱水乙酸乙酯为萃取溶剂, 比较超声萃取、微波萃取和快速溶剂萃取 (ASE) 这 3 种萃取方式的萃取效果。结果表明, 超声萃取的萃取效率最好。这可能与富马酸二甲酯易升华的特性有关, 高温、高压或剧烈的萃取条件反而导致富马酸二甲酯的损失, 致使萃取效率降低。

2.3 SPE 小柱的选择

由于皮革样品的特殊性, 导致萃取溶液中除目标化合物外, 还有大量的油脂、皮革处理剂等难挥发性杂质, 因此, 萃取液必须经过净化后才能上机分析。经过比较 Florisil (硅酸镁)、Silica (硅胶) 和 Alumnum-N (中性氧化铝) 这 3 种填料的 SPE 柱对萃取液的净化效果和对富马酸二甲酯回收率的影响情况, 结果表明, 中性氧化铝小柱对萃取液有很好的净化效果, 同时对富马酸二甲酯有较高的回收率。

2.4 色谱条件的优化

采用 1.2 条件, 富马酸二甲酯在 DB-5 MS 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 得到很好的分离。标准样品总离子流色谱图示于图 2。

2.5 GC/MS 定量确证条件

对质谱条件进行考察, 选用全离子扫描时, 灵敏度相对较低; 选用选择离子扫描时, 灵敏度提高 10 倍左右。采用 1.2 条件, 选择特征离子 *m/z* 113、85、59, 得到 SIM 质谱图, 富马酸二甲酯在 6.68 min 出峰, 且峰形良好, 3 个特征离子的丰度比与质谱库基本一致 (丰度比为 100:60:30)。

2.6 定量分析的线性系数、线性范围和检出限

采用 1.2 条件, 分别测试按 1.3.1 配制的一系列不同浓度标准工作溶液, 得到方法的检测限和线

性响应范围。结果表明,在选定条件下,该方法的检出限达到 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在 $0.01\sim 10.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,线性相关系数为 0.999 98。

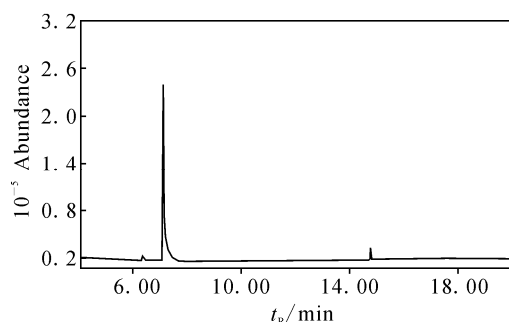


图 2 富马酸二甲酯标准样品的总离子流图
Fig.2 TIC of dimethyl fumarate standard sample

2.7 回收率试验

选取不含富马酸二甲酯的皮革样品作为空白样品,分别定量加入 0.1、1.0、3.0 μg 富马酸二甲酯,按照 1.3.2 步骤处理,再采用 1.2 条件,分别测试其中富马酸二甲酯的含量,进行加标回收率试验。加标回收率大于 85%。

2.8 方法精密度

取 10 份同一待测样品,按照 1.3.2 步骤处理,分别测试其中富马酸二甲酯的含量,计算方法的精密度。结果表明,该方法具有良好的精密度,富马酸二甲酯的保留时间、特征质量离子、回收率、相关系数以及相对标准偏差列于表 1。

表 1 富马酸二甲酯的保留时间、特征质量离子、回收率、相关系数以及相对标准偏差
Table 1 Determination results of characteristic ion, recovery, correlation coefficient, and relative standard deviation of dimethyl fumarate

组分名称	定性用特征离子/ (<i>m/z</i>)	定量用特征离子/ (<i>m/z</i>)	回收率/%			线性相关系数	相对标准偏差/%
			1#	2#	3#		
富马酸二甲酯	113、85、59	113	105	93.4	86.3	0.999 98	4.23

2.9 实际样品分析

用以上方法对客户提供的十种不同的皮革样品进行富马酸二甲酯含量测定,结果列于表 2。

表 2 不同的皮革样品中富马酸二甲酯含量测定结果
Table 2 Determination results of dimethyl fumarate in different leather products

组分物名称	含量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)									
	样 1	样 2	样 3	样 4	样 5	样 6	样 7	样 8	样 9	样 10
富马酸二甲酯	3.31	0.92	53.01	8.23	110.53	10.68	45.86	38.82	0.23	25.56

自 2008 年以来,采用本方法共检测了 1 000 多批皮革及其制品样品,均获得满意结果。

3 小结

本工作所建立的 GC/MS-SIM 法测定皮革及其制品中富马酸二甲酯的残留量,方法简便快捷、干扰少、灵敏度高、准确性好、适用范围广,适用于各种皮革及其制品中富马酸二甲酯残留量的定性定量分析。

参考文献:

- [1] 曹华娟, 冯家力, 潘振球, 等. 食品中富马酸二甲酯残留量的 GC-MS 法测定[J]. 实用预防医学, 2005, 12(1): 173-174.
- [2] 阚周密, 林建阳, 王戏丹. 气相色谱-质谱联用法测定食品中富马酸二甲酯的含量[J]. 食品科学, 2007, 28(1): 1 739: 247-249.
- [3] 顾秀英, 鲍忠定, 等. 毛细管气相色谱法测定食品中的富马酸二甲酯[J]. 食品科技, 2006, 9: 248-249.
- [4] 张凤枰, 齐朝富, 等. 毛细管气相色谱内标法测定防霉剂中富马酸二甲酯[J]. 粮食储藏, 2007, 36(1): 40-42.
- [5] 刘万山, 李 青, 杨大鹏, 等. 富马酸二甲酯食品中残留检测方法的研究进展[J]. 中国卫生工程, 2007, 6(4): 250-251.
- [6] 肖 前, 郑建国, 翟翠萍. GC-MS 特征质量离子分析法在禁用偶氮染料检验中的应用[J]. 分析测试学报, 1999, 18(2): 32-35.

(上接第204页)

参考文献:

- [1] XU D P, GUO X K, ZHANG F, et al. Study on coliquefaction of Cornstalk and Chinese Lignite[C]. Proceedings of the 26th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, Sep.20-23, 2009.
- [2] WANG Z H, HE X W, XU D P, et al. Study of co-liquefaction of Chinese Bituminous Coal and Lignin[C]. Proceedings of the 25th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, USA, Sep.29- Oct.2, 2008.
- [3] 许德平, 邓庆德, 董敏等. 胜利煤与木屑共液化研究[J]. 煤炭转化, 2009, 32(2): 41-44.

(上接第 211 页)

参考文献:

- [1] VARDAR N, ESEN F, TASDEMIR Y. Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey[J]. Environmental Pollution, 2008, 155: 298-307.
- [2] 陆晨刚, 李春雷, 陈立民. 大气中多环芳烃气固分配与颗粒物粒径关系[J]. 中国环境科学, 2006, 26(2): 153-156.

(上接第 218 页)

- [7] 李 敏, 朱杰民, 黄湘东, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中苏丹红染料的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(10): 1 735-1 736.
- [8] DESIDERIO C, MARRA C, FANALI S. Quantitative analysis of synthetic dyes in lipstick by micellar electrokinetic capillary chromatography[J]. Electrophoresis, 1998, 19(8/9): 1 478-1 483.
- [9] RODGER C, BROUGHTON D. The in-situ analysis of lipsticks by surface enhanced resonance Raman scattering[J]. Analyst, 1998, 123: 1 823-1 826.