

气相色谱/质谱联用测定纸质材料中五氯苯酚的残留量

李中皓, 唐纲岭, 边照阳, 范子彦, 杨飞, 胡清源

(国家烟草质量监督检验中心, 河南郑州 450001)

摘要: 以2,4,6-三氯苯酚为内标, 建立了纸质材料中五氯苯酚残留量的气相色谱/质谱联用(GCMS)测定方法。0.5 g纸质材料样品以乙醇为萃取溶剂, 超声提取30 min, 提取液经浓缩后用碳酸钾水溶液溶解, 经乙酸酐乙酰化后以正己烷提取, 以HP-5MS色谱柱分离, 采用选择离子扫描(SIM)方式对五氯苯酚进行了测定, 内标法定量。实验结果表明, 五氯苯酚线性关系良好($R^2 > 0.9999$), 在3种浓度(0.105 μg 、0.315 μg 和0.525 μg)的加标水平下, 回收率为85.0%~98.1%, 相对偏差小于6%, 方法的检出限为0.02 mg/kg, 定量限为0.07 mg/kg。方法的样品前处理过程简单, 易操作, 适用于纸质材料中五氯苯酚残留量的检测。

关键词: 五氯苯酚; 乙醇; 残留量; 气相色谱/质谱联用法

文章编号: 1673-9078(2012)12-1818-1821

Determination of Residual Pentachlorophenol in Paper Materials by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

LI Zhong-hao, TANG Gang-ling, BIAN Zhao-yang, FAN Zi-yan, YANG Fei, HU Qing-yuan

(China National Tobacco Quality Supervision & Test Center, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A rapid analytical method for the determination of pentachlorophenol (PCP) residual in paper materials with 2, 4, 6-trichlorophenol as the internal standard was developed. The paper material was extracted ultrasonically using ethanol in 30 minutes. The concentrated PCP extract was dissolved by 0.1 mol/L potassium carbonate solution, followed by derivatization with acetic anhydride. The derivative was extracted by n-hexane, and then analyzed in gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The separation was performed on a HP-5MS column (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm film thickness). The limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ) of PCP in the method were 0.02 mg/kg and 0.07 mg/kg by calculating the diluted standard mixture with the 0.5 g of sample matrix, and the recovery was 85.0%~98.1% with relative standard deviation (RSD) less than 6%. The study revealed that the method was suitable for the determination of residual pentachlorophenol in paper materials.

Key words: pentachlorophenol; ethanol; residual; GC/MS

五氯苯酚(Pentachlorophenol, PCP)其盐类作为灭藻剂、杀菌剂、杀虫剂,在工业、农业领域都有广泛的应用^[1-2]。由于PCP在生物体和环境中具有高累积性和危害性的特点,世界各发达国家均将其列为对环境不利的化学品,并在相关领域和产品中规定了严格的限制要求。欧盟ResAP(2002)1决议《关于拟于食品接触的纸和纸板材料及制品》中对于五氯苯酚的限量要求为0.15 mg/kg^[3]。国际生态纺织协会的Oeko-tex标准100和GB/T18885-2002《生态纺织品技术要求》都对残留在纺织品中PCP残留量有明确规定:婴儿类 ≤ 0.05 mg/kg,其它类 ≤ 0.5 mg/kg^[4]。

PCP化学性质如表1所示。目前有关PCP的检测技术主要有气相色谱法、气相色谱/质谱联用法、高效液

相色谱法和液相色谱串联质谱法^[6]。

表1 五氯苯酚性质^[5]

Table 1 The property of PCP

化合物名称	CAS	分子量	$\log P^*$	沸点
五氯苯酚	87-86-5	266.3	5.115	309.5

注: * 正辛醇/水分分配系数。

对于纸质材料中PCP常用的提取溶剂有冷水^[8]、热水^[8]和稀碱溶液^[9]。我国2010年颁布的GB/T 25002-2010^[10]标准等同采用了ISO 15320的试样制备及提取测定方法,即根据EN 645: 1993^[11]和EN 647: 1993^[12]对试样进行冷水和热水萃取,利用乙酸酐对萃取出五氯苯酚进行衍生化,然后用配有电子捕获检测器(ECD)或质谱(MS)的气相色谱仪对试样进行测定,其中冷水与热水提取时间分别为24 h和120 min;我国纺织品中含氯苯酚的检测方法标准采用GB/T 18414.2-2006^[13],与原GB/T 18414.2-2001^[14]相比,样品

收稿日期: 2012-07-25

作者简介: 李中皓,男,工程师,从事烟草化学检验研究

通讯作者: 唐纲岭,男,高级工程师,从事烟草化学检验研究

的提取液由碳酸钾提取溶液修订为丙酮,从而使样品的回收率和提取效率显著提高。因此,本研究针对纸质材料的特点,对上述方法的提取条件、衍生条件等方面进行了考察,建立了烟用纸质包装材料中五氯苯酚残留量的检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

五氯苯酚:纯度 $\geq 98\%$ (CHEM SERVICE公司); 2,4,6-三氯苯酚:纯度 $\geq 99\%$ (Accustandard公司); 乙酸酐和碳酸钾,均为分析纯;正己烷,农残级(DUKSAN公司);乙醇,色谱纯(丹麦ROE SCIENTIFIC公司);丙酮,农残级(美国J.T.Baker公司)。烟用纸质材料样品:样品A(定量规格:166 g/m²)、样品B(定量规格:35 g/m²)、样品C(定量规格:52 g/m²)。

美国Millipore超纯水器;AE163电子天平,感量:0.0001 g(瑞士Mettler公司);昆山舒美KQ-700DB台式数控超声仪(昆山市超声仪器有限公司);SHA-BA水浴恒温振荡器(江苏金坛市中大仪器厂);SHZ-D真空泵(巩义市予华仪器有限公司);旋转蒸发仪(瑞士BUCHI公司);美国Vortex mixer涡旋振荡仪;3-30K高速离心机(SIGMA公司);气相色谱/质谱联用仪(美国Agilent公司)。

1.2 标准工作溶液的配制

内标储备溶液:准确称取10 mg 2,4,6-三氯苯酚于100 mL容量瓶中,用乙醇配置浓度为100 mg/L。

内标工作溶液:移取5 mL内标储备溶液到50 mL容量瓶中,用乙醇稀释定容制刻度,此内标储备液浓度为10 mg/L。

五氯苯酚标准储备溶液:准确称取10.5 mg五氯苯酚于100 mL容量瓶中,精确至0.1 mg,用0.1 mol/L碳酸钾水溶液配置浓度为105 mg/L。

五氯苯酚标准溶液:移取1 mL五氯苯酚标准储备溶液到100 mL容量瓶中,用碳酸钾溶液稀释定容制刻度,此标准储备液浓度为1.05 mg/L。

1.3 样品处理

样品的处理按以下步骤进行:①将纸质材料的试样剪成1 cm \times 1 cm的碎片,混匀后置于密封自封袋中作为待测试样;②准确称取试样,精确至0.01 g,置于50 mL具塞三角瓶中,准确加入20 mL萃取剂和50 μ L内标工作溶液,进行超声萃取;③移取10 mL萃取液于100 mL梨形瓶中,用旋转蒸发仪(15 KPa, 50 $^{\circ}$ C)浓缩至近干,然后用20 mL碳酸钾溶液分2次将浓缩液转移至50 mL具塞离心管中;④准确加入1 mL乙酸酐,振摇2 min,准确加入5 mL正己烷,在涡旋振荡器上以2000

rpm的转速涡旋振荡1 min,以5000 r/min离心5 min,取上层清液供气相色谱-质谱联用仪分析。

1.4 GC/MS仪器条件

HP-5MS色谱柱:30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m;进样口温度:280 $^{\circ}$ C;载气:氦气(纯度 $\geq 99.999\%$),恒流流速:1.2 mL/min;进样量:1 μ L,不分流进样;升温程序:初始温度50 $^{\circ}$ C,保持2 min,以30 $^{\circ}$ C/min的速率至220 $^{\circ}$ C,保持1 min,再以6 $^{\circ}$ C/min的速率至260 $^{\circ}$ C,后运行(Post run)模式在280 $^{\circ}$ C条件下保持6 min;传输线温度:280 $^{\circ}$ C;电离方式:电子轰击源(EI);电离能量:70 eV;离子源温度:230 $^{\circ}$ C;四极杆温度:150 $^{\circ}$ C;溶剂延迟:5 min。采用选择性离子扫描模式(SIM)分段扫描,以特征离子进行定量分析。各组分特征离子选择见表2。

表2 五氯苯酚及内标物选择离子

Table 2 The selective ions of PCP and ISTD

化合物名称	定性离子及其丰度比	定量离子	辅助定量离子
2,4,6-三氯苯酚乙酯	198:196:200:238 (100:98:31:10)	198	196、200、238
五氯苯酚乙酯	266:264:268:308 (100:64:63:14)	266	264、268、308

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

为保证纸中的PCP的提取,实验采用添加标准溶液法制备含有PCP的阳性样品,即在制备好的1 g纸张待测试样中加入300 μ L中间标准溶液,样品加标量为0.315 μ g,放置2 h后,分别在加标样品中加入丙酮、乙醇和碳酸钾水溶液(0.1 mol/L)和水各20 mL和50 μ L内标溶液,超声提取30 min。分别移取10 mL提取液,其中水提取液中添加0.138 g无水碳酸钾后按照1.3步骤④进行处理和GC/MS分析;碳酸钾水溶液提取液直接按照1.3步骤④进行处理和GC/MS分析;丙酮和乙醇提取液按照1.3样品进行处理后进行GC/MS分析。不同萃取溶剂对纸张中五氯苯酚提取效果如图1所示。

从图1中可以看出,不同溶剂的萃取对纸张中五氯苯酚提取的回收率大小为:乙醇 $>$ 丙酮 $>$ 碳酸钾水溶液 $>$ 水,其中乙醇和丙酮的萃取效果最好,五氯苯酚的回收率均在79%~89%之间;碳酸钾水溶液次之,回收率在57%~60%之间;水的提取能力最差,回收率在48%~63%之间,这与PCP的疏水的性质是一致的(正辛醇/水分配系数log P为5.115)。因此,为保证良好而对回收率,同时兼顾环境友好的要求,本实验采用乙醇作为提取溶剂。

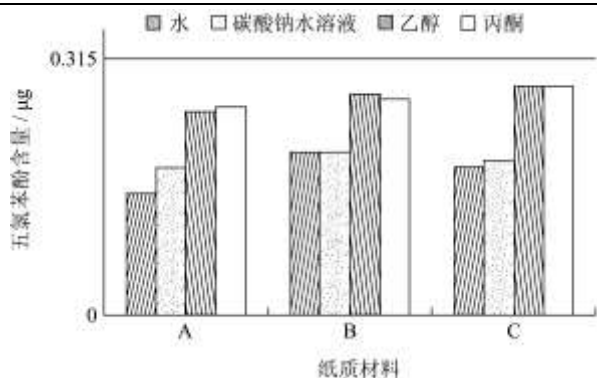


图 1 不同溶剂提取效果

Fig.1 Effect of extract solvent on the recovery of PCP

2.2 提取时间的选择

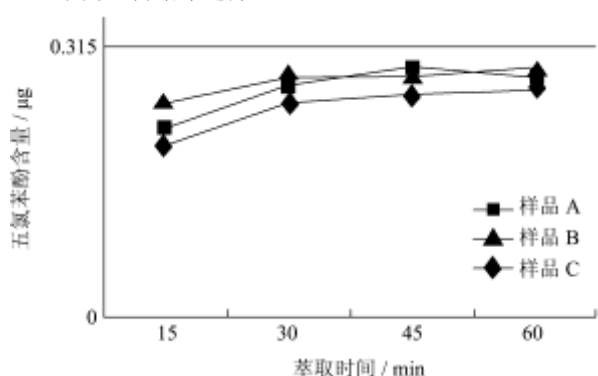


图 2 不同提取时间提取效果

Fig.2 Effect of extract time on the recovery of PCP

按照 2.1 制备加标样品，分别加入乙醇溶液各 20 mL 溶液和 50 μ L 内标溶液，经超声提取 15 min、30 min、45 min、60 min，萃取液按照 1.3 实验条件进行处理后进行 GC/MS 分析。超声提取时间对样品中五氯苯酚的提取效果如图 2 所示，从实验结果可见，随着提取时间的延长，五氯苯酚的提取效率逐渐增高，试样在 30 min~60 min 提取中五氯苯酚的萃取含量基本不变，不同时间超声提取之间的差异并不显著（偏差小于 5%）。30 min 超声处理对于三种纸张材料中五氯苯酚提取回收率在 79%~89%。同时从图 2 可见，样品 A 中 PCP 的提取回收率相对最差，这可能与样品基质的特征有关。因此，兼顾萃取效率与回收率，本方法确定实际样品的超声的提取时间为 30 min。

2.3 样品量的选择

实验发现，纸张基质本身对 PCP 的提取效率也有一定影响，单位面积质量较高的样品（样品 A）的 PCP 提取回收率要低于单位面积质量较低的样品（样品 B 和 C），因此实验考察了样品量对实验结果的影响。从

2.1 和 2.2 的实验结果发现，样品基质对 PCP 回收率存在一定影响，其中样品 A 回收率相对较低。因此，实验考察不同样品量基质对五氯苯酚提取回收率的影响。分别称取 0 g、0.5 g、1 g、2 g 样品 A，然后按照 2.1 制备加标样品。不同称样量对五氯苯酚提取回收率的影响如图 3。

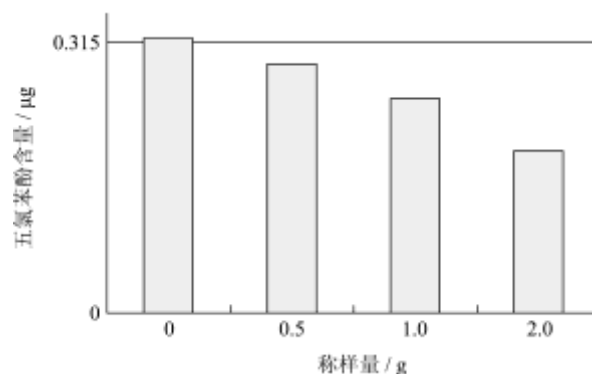


图 3 不同称样量对五氯苯酚提取回收率的影响

Fig.3 Effect of amount of matrix on the recovery of PCP

从图 3 可见，随着称样量的增加，样品中五氯苯酚的提取回收率逐步降低。0.5 g、1 g、2 g 卷烟条盒样品称样量相对 0 g 样品的回收率分别为 90%、78% 和 59%。这说明纸质样品基质对五氯苯酚存在一定的基质抑制效应。虽然样品量的减少会降低实际方法的灵敏度，但五氯苯酚的回收率会显著提高，因此，为保证数据的准确性，本方法实验选择 0.5 g 样品量进行提取。

2.4 标准曲线和检出限

分别准确移取 0 μ L、100 μ L、200 μ L、300 μ L、500 μ L、1000 μ L 五氯苯酚标准溶液和 50 μ L 内标工作溶液于 50 mL 具塞离心管中，准确加入 20 mL 碳酸钾溶液和 1 mL 乙酸酐，振荡 2 min，准确加入 10 mL 正己烷，在涡漩振荡器上以 2000 rpm 的转速涡漩振荡 1 min，以 5000 r/min 离心 5 min，移取上层清液从而获得 6 级标准工作溶液。标准工作溶液按照 1.4 仪器方法进行分析，以五氯苯酚乙酯与内标物峰面积的比值对五氯苯酚相应质量 (μ g) 进行回归分析，获得标准工作曲线的回归方程和相关系数；逐级稀释加标样品溶液（样品量为 0.5 g），以信噪比 (S/N) = 3 计算得到分析方法的检出限 (LOD)，以 S/N = 10 计算得到分析方法的定量限 (LOQ)。结果见表 3，标准溶液选择离子色谱示例图如图 4。

表 3 五氯苯酚标准曲线和检测限

Table 3 Regression analysis and limits of detection of PCP

化合物	保留时间	线性方程	线性范围/ μ g	R ²	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
五氯苯酚乙酯	9.297	y=2.6071x+0.0032	0~1.05	0.9999	0.02	0.07

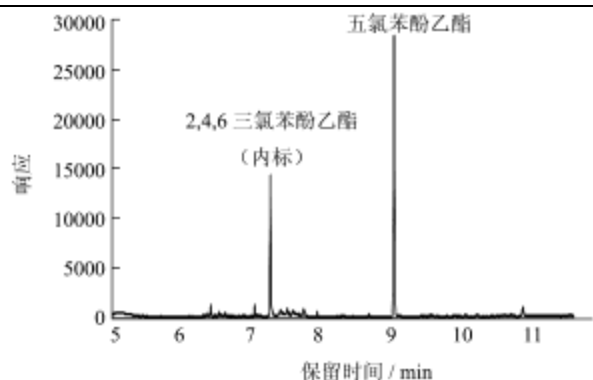


图4 标准溶液色谱示例图

Fig.4 The chromatogram of standard solution

从表3和图4可知, PCP与内标物分离良好, 回归线性方程的截距几乎为零, 在(0~1.05) μg线性范围内线性关系很好, 方法的检出限和定量限可以满足相关法规对光引发剂的限制需求。2.5 回收率与精密度

对0.5 g样品A、B、C进行高、中、低不同浓度水平的标准溶液加标回收率试验, 每个样品测定5次, 回收率及精密度测定结果见表4。实验结果表明, 方法的回收率在85.0%~98.1%之间, 相对偏差小于6%。说明本法的回收率较高, 重复性较好。

表4 回收率和重复性 (n=5)

Table 4 Recovery and repeatability (n=5)

样品	加标量/μg	RSD/%	平均	回收	平均回
			RSD/%	率/%	收率/%
A	0.105	9.6		85.0	
	0.315	4.5	5.3	91.7	90.0
	1.050	1.9		93.3	
B	0.105	7.6		95.2	
	0.315	5.3	5.0	96.8	96.7
	1.050	2.1		98.1	
C	0.105	5.4		91.1	
	0.315	3.4	4.2	92.1	92.9
	1.050	3.8		95.6	

2.5 实际样品分析

按照本方法对20种卷烟纸、烟用接装纸、条与盒包装纸和烟用内衬纸进行分析, 结果显示, 所有样品均未检出PCP残留。这说明, 烟用纸质材料在五氯苯酚的残留量控制方面做得很好。

3 结论

本文以乙醇为提取溶剂, 建立了一种GC/MS法分析纸中五氯苯酚残留量的方法。该方法提取效率高, 前处理简便快速, 灵敏度和回收率高, 重复性好, 能够满足五氯苯酚相关法规的限制定量要求, 适合纸以及纸质烟草、食品、药品包装材料中五氯苯酚残留量的快速检测和监督检验。

参考文献

- [1] 李小桥, 官琼, 王林, 等. 气相色谱法检测牛奶中五氯苯酚残留量[J]. 华南农业大学学报, 2012, 33(2): 253-255
- [2] 区棋铭, 余国枢, 吴庆棠. 纸质品中五氯苯酚的高效液相色谱测定方法[J]. 科技与企业, 2012, 3: 220-221
- [3] Resolution ResAP (2002) 1 on paper and board materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. http://www.coe.int/t/e/social_cohesion/soc-sp/public_health/food_contact
- [4] 张开庆, 黄伟雄, 张晓利, 等. GC/MS与GC测定纺织品PCP含量的比较[J]. 印染, 2009, 35(16): 43-45
- [5] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.967.html>
- [6] 李梦耀, 杨婧晖, 钱会. 五氯苯酚测定方法研究进展[J]. 分析测试技术与仪器, 2007, 13(4): 285-290
- [7] 杨左军, 王成云, 顾浩飞, 等. 纸质食品包装材料中五氯苯酚的测定[J]. 中国造纸, 2010, 29(5): 43-46
- [8] ISO 15320-2011 [S]. Pulp, paper and board-Determination of pentachlorophenol in an aqueous extract
- [9] SN/T 2276-2009[S]. 食品接触材料 纸浆、纸和纸板水提取液中五氯苯酚的测定 气相色谱-质谱法
- [10] GB/T 25002-2010[S]. 纸、纸板和纸浆 水抽提液中五氯苯酚的测定
- [11] EN 645:1993[S]. 目的用于食品接触的纸和纸板 冷水萃取物的制备
- [12] EN 647L:1993[S]. 目的用于食品接触的纸和纸板 热水萃取物的制备
- [13] GB/T 18414.2-2006[S]. 纺织品 含氯苯酚的测定 第2部分: 气相色谱法
- [14] GB/T 18414.2-2001[S]. 纺织品 含氯苯酚的测定 第2部分: 气相色谱法