

GCMS 法测定皮革及制品中 5 种酰胺类溶剂残留量

GCMS-293

摘要：本文利用岛津公司的 GCMS-QP2020NX 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了一种皮革及制品中 5 种酰胺类溶剂的测定方法。在 0.1~5.0 mg/L 浓度范围内各组分线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.999 以上，检出限在 5.2~11.8 $\mu\text{g/L}$ 。0.2 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 5.0%。0.5 mg/L 加标浓度的加标回收率为 73.0~120.4%。该方法操作简单，能够有效的监测皮革中 5 种酰胺类溶剂的含量。

关键词：气相色谱质谱联用仪 酰胺类溶剂 皮革

甲酰胺、N- 甲基甲酰胺、N,N- 二甲基甲酰胺、N- 甲基乙酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺等酰胺类溶剂因优异的溶解性能和活泼的反应性能，在皮革工业中广泛应用。经长期研究表明，这类溶剂具有高度的生物毒性，如，甲酰胺和 N,N- 二甲基甲酰胺对皮肤有刺激性，可引起过敏，其蒸气或雾对眼睛、粘膜和上呼吸道有刺激作用，N- 甲基乙酰胺具有致癌性等。鉴于此，2009 年欧盟发布 2009/48/EC 指令，宣布自 2013 年 7 月起全面禁止使用上述 5 种酰胺类溶剂。Reach 法规也将其列入高度

关注清单，且规定残留量不得超过 0.1%。

目前，酰胺类溶剂的检测主要集中在水、空气及食品等方面，皮革中的检测较少涉及。针对酰胺类溶剂的检测常用的方法有高效液相色谱法，气相色谱法，因酰胺类溶剂极性且性质相似，高效液相色谱法和气相色谱法较难有效分离。为有效应对 REACH 法规，本文拟建立皮革中 5 种酰胺类溶剂的 GCMS 检测方法，可有效监控皮革及其制品质量，保障人们身体健康。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱 :SH-Rtx-Wax,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) $_10^{\circ}\text{C}/\text{min}_230^{\circ}\text{C}$
(5.0 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：39.7 cm/s

进样方式：分流进样

分流比：10:1

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集模式：SIM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

准确称量 0.5 g 皮革样品于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 乙酸乙酯，40 $^{\circ}\text{C}$ 超声萃取 30 min，萃取液转移至另一 50 mL 离心管中，样品中再加入 10 mL 乙酸乙酯，40 $^{\circ}\text{C}$ 超声萃取 30 min，合并萃取液。硅胶柱用 5 mL 乙酸乙酯活化，取 1 mL 萃取液经过活化的硅胶柱 (0.5 g/3 mL) 净化，当液面与固定相平齐时，加入 5 mL 甲醇洗脱，收集洗脱液，待液体全部流出后吹干硅胶柱。洗脱液经氮吹浓缩，甲醇定容至 1 mL，过 0.22 μm 滤膜，上机测试。

■ 结果与讨论

2.1 5种酰胺类溶剂标准溶液谱图

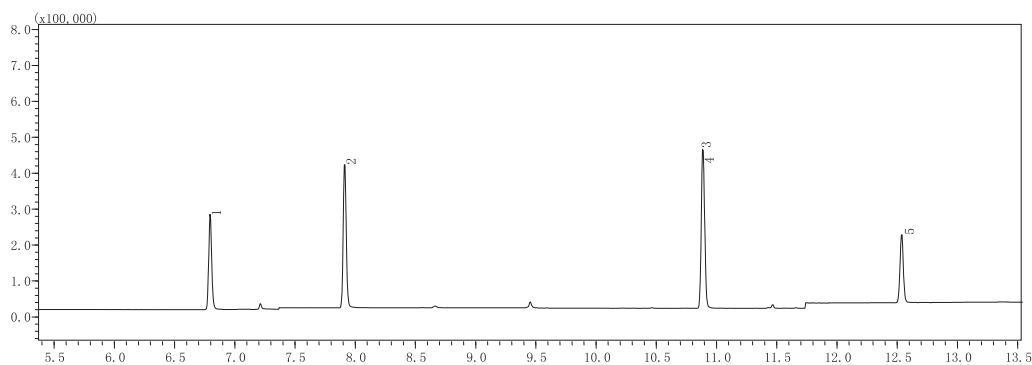


图1 酰胺类溶剂标准溶液TIC图 (5.0 mg/L)

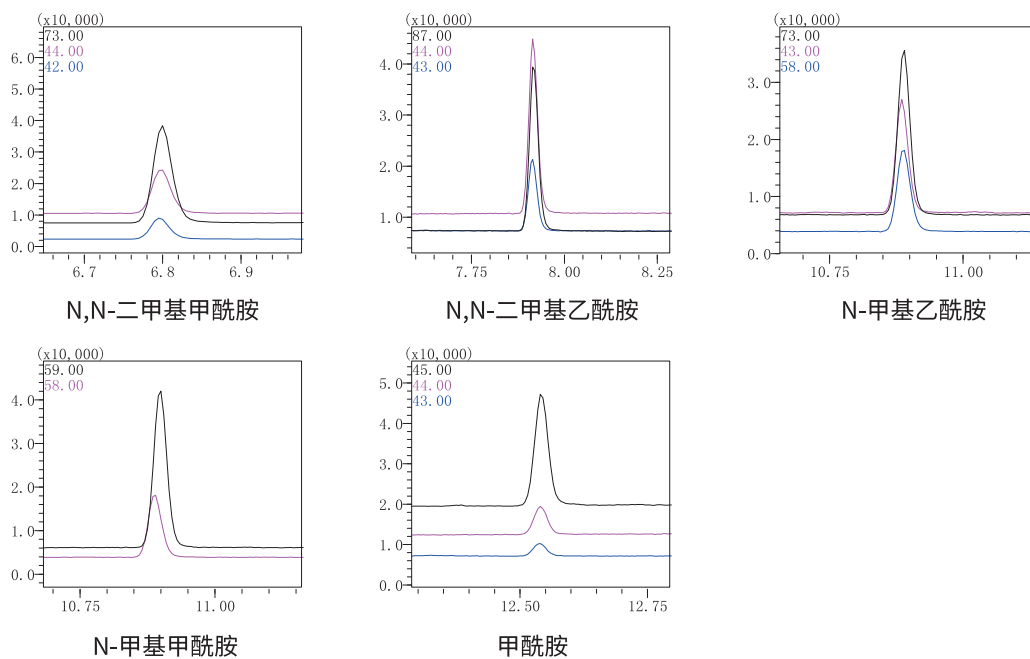


图2 5种酰胺类溶剂质量色谱图 (0.1 mg/L)

表1 酰胺类溶剂组分信息

No.	中文名称	英文名称	CAS号	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	N,N-二甲基甲酰胺	N,N-dimethyl formamide	68-12-2	6.810	73	44, 42
2	N,N-二甲基乙酰胺	N,N-dimethylacetamide	127-19-5	7.930	87	44, 43
3	N-甲基乙酰胺	N-methyl acetamide	79-16-3	10.900	73	43, 58
4	N-甲基甲酰胺	N-methyl formamide	123-39-7	10.920	59	58
5	甲酰胺	Formamide	75-12-7	12.565	45	44, 43

2.2 标准曲线和检出限

分别配制 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L 的酰胺类化合物混合标准溶液，取 1 μ L 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线，化合物标准曲线如图 3 所示。根据 0.1 mg/L 标样数据，以 3 倍信噪比 (峰至峰) 计算 5 种酰胺类化合物的检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

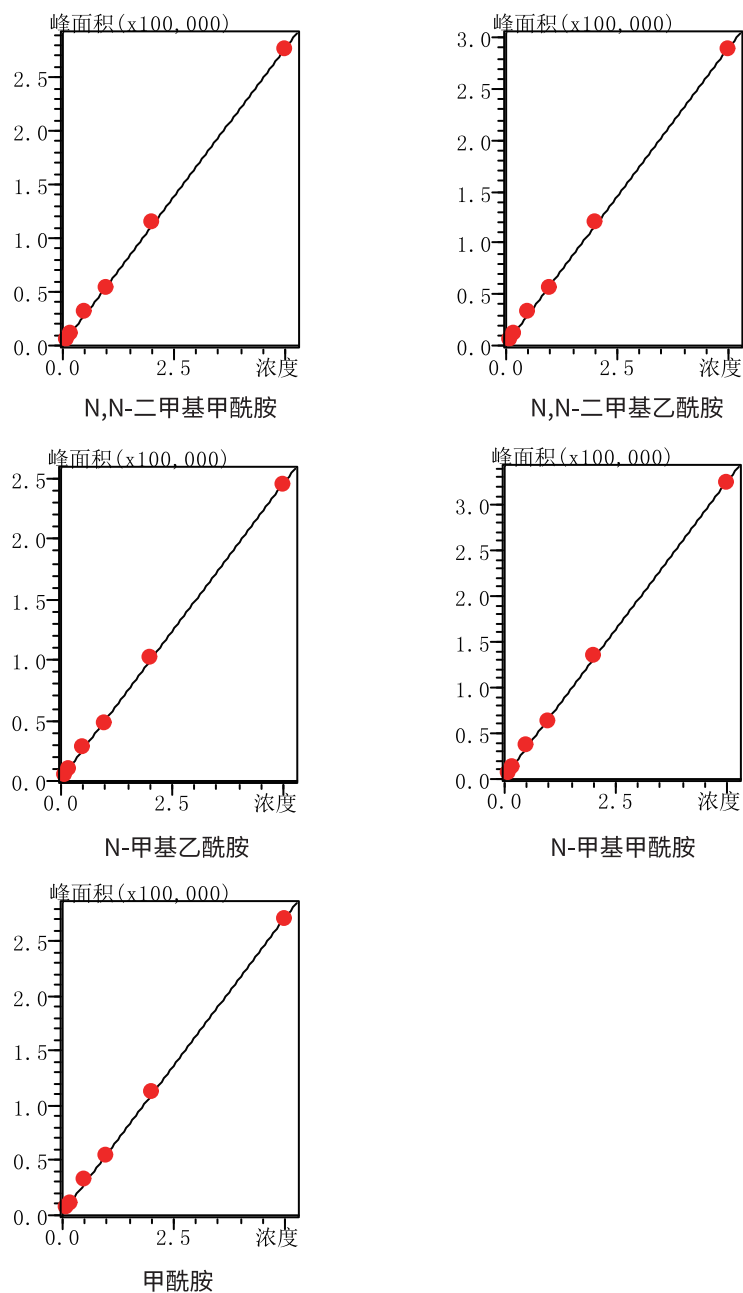


图3 酰胺类溶剂标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	N,N-二甲基甲酰胺	0.9998	6.6
2	N,N-二甲基乙酰胺	0.9994	7.0
3	N-甲基乙酰胺	0.9994	6.2
4	N-甲基甲酰胺	0.9995	5.2
5	甲酰胺	0.9993	11.8

2.3 重复性实验

取 0.2 mg/L 标准品溶液, 连续进样 6 次, 考察仪器的重复性, 测定结果见表 3。

表3 5种酰胺类化合物重复性结果

No.	组分名称	RSD(%)
1	N,N-二甲基甲酰胺	3.5
2	N,N-二甲基乙酰胺	4.0
3	N-甲基乙酰胺	4.0
4	N-甲基甲酰胺	4.6
9	甲酰胺	3.8

2.4 加标回收率

将皮革空白样品进行 0.5 mg/L 浓度加标后, 按照上述前处理方法处理后上机, 平行测定 3 份样品考察回收率和 RSD, 具体结果见表 4。

表4 样品添加回收率结果

No.	组分名称	添加水平 (0.5 mg/L)	
		平均回收率 (%)	RSD (%)
1	N,N-二甲基甲酰胺	117.3	2.3
2	N,N-二甲基乙酰胺	119.7	1.7
3	N-甲基乙酰胺	93.2	1.5
4	N-甲基甲酰胺	85.1	3.4
5	甲酰胺	77.0	4.6

结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 检测皮革及制品中 5 种酰胺类化合物, 在 0.1~5.0 mg/L 浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上, 检出限在 5.2~11.8 $\mu\text{g/L}$ 。0.2 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 5.0%, 精密度良好。0.5 mg/L 加标浓度的加标回收率为 73.0~120.4%。该方法操作较简单, 能够有效的监测皮革及制品中 5 种酰胺类化合物的含量。