

纺织品中富马酸二甲酯的GCMS分析

No.GCMS-028

摘要：目前，富马酸二甲酯由于其在纺织品、食品等行业的滥用，其危害性受到普遍关注。本文采用色谱纯乙酸乙酯对纺织品试样中的富马酸二甲酯（DMF）进行超声提取，待提取液过滤后，以GCMS加以测定和确证，采用外标法定量。结果表明，待测纺织品试样中富马酸二甲酯的回收率达87.7%，其最低检出限为0.03mg/kg，完全能够满足欧盟草案规定的0.1mg/kg限量的检测要求。该方法是定性定量检测纺织品中富马酸二甲酯的有效手段。

关键词：纺织品 富马酸二甲酯 气相质谱

富马酸二甲酯（Dimethyl fumarate，简称DMF）是20世纪80年代发展起来的新型防霉防腐剂，具有毒性低、抑菌能力强、抑菌种类多、不受环境影响等优点（结构式见图1）。因此，DMF通常被用作防腐防霉剂产品，不仅用于食品、粮食、饲料、化妆品、烟草等防腐防霉及保鲜，同时也广泛用于皮革、鞋类、和纺织品等行业的产品生产、储存和运输过程。同时，其性能优于目前国内常用的苯甲酸、山梨酸、双乙酸钠等防腐剂。

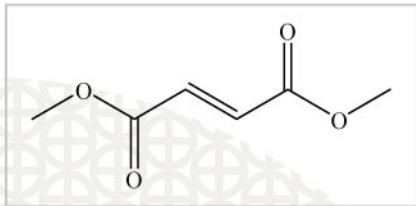


图1 富马酸二甲酯结构式

但是，富马酸二甲酯在常温下升华而具有熏蒸性，皮肤接触后易引起严重湿疹和灼伤。2008年10月以来，欧盟方面就陆续通报了多起因消费者接触含有富马酸二甲酯的鞋、皮沙发等而产生皮肤过敏、急性湿疹及灼伤

实验部分

1. 仪器与试剂

Shimadzu GCMS-QP2010 PLUS气相质谱；超声波清洗仪；旋转蒸发仪。标准品富马酸二甲酯（纯度99.0%），乙酸乙酯（色谱纯）。

DMF标准贮备溶液的配制：准确称取0.1g（精确至0.1mg）DMF标准品，用乙酸乙酯溶解并定容至100mL。

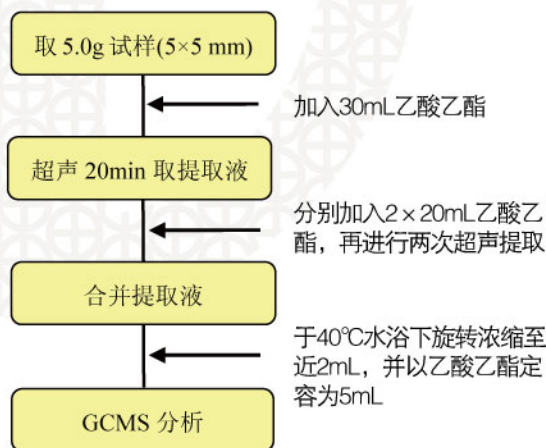
的案例，使其受到了广泛关注。欧盟在研究和分析后，其成员国通过了“保证含有富马酸二甲酯的消费品不会投放欧洲市场”的决议草案。草案明确规定，如果消费品或其部件中富马酸二甲酯的含量超过了0.1mg/kg，或者产品本身已声明了其富马酸二甲酯的含量，就将被认定为“含有富马酸二甲酯”的产品，其将禁止进入欧盟市场流通和销售。由于富马酸二甲酯在国内产品中的应用十分广泛，相当多的鞋类、皮革家具及家纺等产品都会在包装中放入含该成分的防潮袋，用于防潮防霉。这类产品占据欧盟市场相当比例的份额，从而导致相关商品出口受到影响。由于与人体间的密切接触，纺织品等产品更是处于热点关注范围之内。我国针对以上情况采取了积极的应对措施。2月国家卫生部在《食品中可能违法添加的非食用物质名单(第二批)》中将富马酸二甲酯列为违法添加剂。同时，我国的纺织品、干燥剂等样品中的DMF检测标准目前正在制定中。

本文采用乙酸乙酯超声提取处理试样与GCMS检测相结合，研究了纺织品中富马酸二甲酯的定性定量测定方法。

该溶液的浓度为1000mg/L，-20℃下储存备用。

DMF标准工作溶液的配制：移取适量体积1000mg/L的DMF标准贮备溶液，用乙酸乙酯逐级稀释成浓度分别为0.5 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、10mg/L和20 mg/L的标准工作溶液，现用现配。

2. 样品处理



3. 仪器条件

系统: Shimadzu GCMS-QP2010 PLUS

色谱柱: Rtx-5MS (30m × 0.25mm × 0.25 μm)

柱温: 60°C(1min) 5°C/min 100°C(5min)

30°C/min 280°C(10min)

载气: He(纯度99.999%) 载气控制方式: 恒线速度

流速: 1mL/min

进样口温度: 280°C

色谱-质谱接口温度: 280°C

进样方式: 不分流进样, 1min后开分流阀

进样体积: 1 μL

离子源: EI源

离子源温度: 230°C

溶剂延迟时间: 3min

扫描方式: FASST全扫描(Scan)和选择离子扫描

(SIM) 同时进行

质量扫描范围: 20-350amu

DMF定性离子: 113, 59, 85 定量离子: 113

结果与讨论

1. 富马酸二甲酯的定性确证和定量检测

当试样总离子流图在DMF的保留时间处有色谱峰出现, 则根据定性离子对其进行确证; 其含量则根据定量离子的色谱峰面积以外标法定量。

按上述分析条件对标准溶液进行分析, 其总离子流色谱图、选择离子色谱图和质谱图见图2-4。

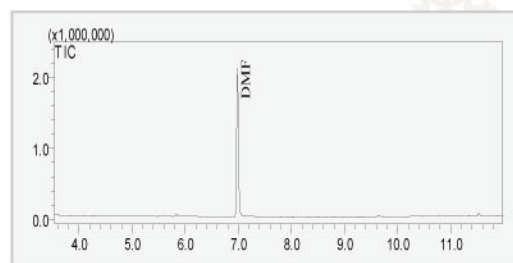


图2 DMF标准溶液的总离子流色谱图

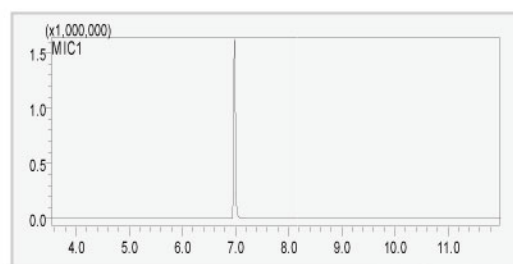


图3 DMF标准溶液的选择离子色谱图

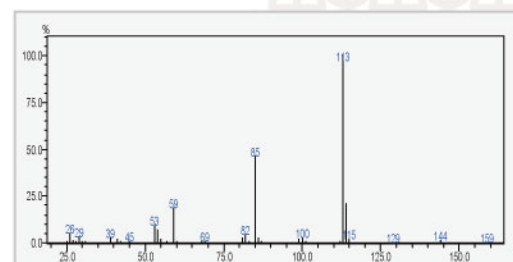


图4 DMF标准溶液的质谱图

2. 校准曲线

对0.5mg/L、1.0mg/L、5.0mg/L、10mg/L和20mg/L的DMF标准工作溶液进样, 以浓度对峰面积作图得到DMF校准曲线如图5。其中, 在标准曲线浓度范围内DMF线性关系良好 ($r=0.9992$)。以3倍信噪比计算其最低检出限为0.03mg/kg。

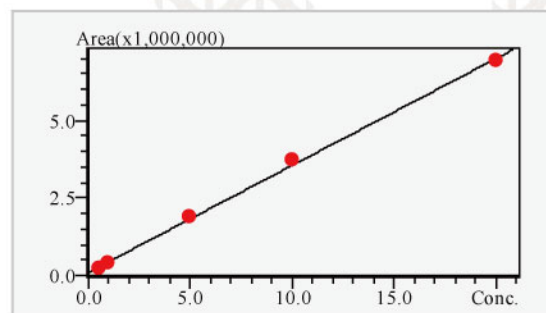


图5 DMF标准溶液的校准曲线

3. 试样检测及DMF回收率

待测试样检测结果显示未检测到DMF的存在。试样总离子流图见图6。

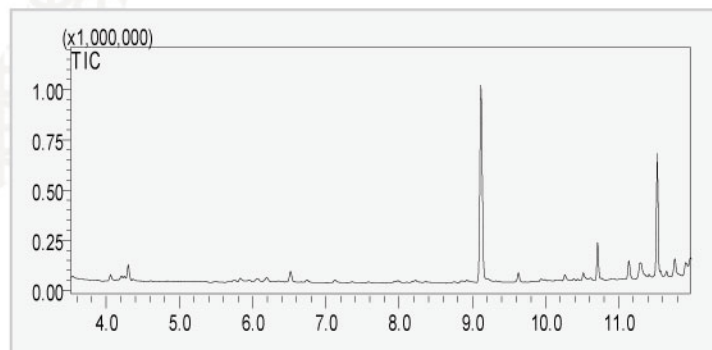


图6 试样溶液总离子流图

称取三份上述试样约5.0g，向其中加入20mg/L的DMF标准工作溶液1mL，即此加标试样中DMF浓度为4mg/kg。混匀后等待乙酸乙酯尽量挥发完全后进行前处理。对此试样按照如上所述步骤前处理后进行GCMS检测（结果见图7）。

结果显示，加标试样中DMF的平均回收率为87.7%，满足检测需要。同时，三份加标样品中DMF的浓度RSD值为0.9%。

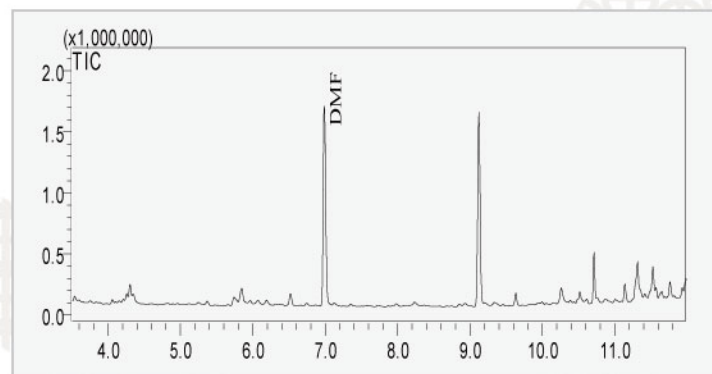


图7 加标试样溶液总离子流图

■ 结论

以乙酸乙酯提取结合GCMS检测纺织品中的富马酸二甲酯含量，具有灵敏度高、方法简便、测试快速等优点，加标回收率为87.7%，且重现性较好，其最低检测限为0.03mg/kg，完全能够满足欧盟草案规定的0.1mg/kg限量的检测要求。该方法是定性定量检测纺织品中富马酸二甲酯的有效手段。