

顶空固相微萃取/气相色谱法测定聚氯乙烯玩具在模拟唾液浸泡液中多种邻苯二甲酸二酯的溶出量

杨左军¹, 张伟亚¹, 王成云¹, 许德珍¹, 潘坤永¹, 吴采樱²

(1. 深圳出入境检验检疫局, 广东 深圳 518045; 2. 武汉大学化学系, 湖北 武汉 430072)

摘要 采用以溶胶-凝胶技术涂渍的富勒烯固相微萃取纤维头, 利用顶空固相微萃取/气相色谱法对聚氯乙烯(PVC)塑料玩具在模拟人体唾液浸泡液中邻苯二甲酸二酯类化合物的溶出量进行了测定, 并对模拟人体唾液中5种邻苯二甲酸二酯类增塑剂的固相微萃取时间、萃取温度、盐效应、热解吸时间、振荡速度等条件进行优化, 研究了PVC塑料玩具在模拟人体唾液中的浸泡条件对增塑剂溶出量的影响。该方法目标化合物的检出限为0.079~1.7 μg/L, 回收率为88.4~107.7%(RSD<8%)。应用于实际玩具样品的分析, 结果令人满意。对以溶胶-凝胶技术制备的富勒烯固相微萃取纤维头与商品聚二甲基硅氧烷(PDMS)固相微萃取纤维头的性能进行了对比。

关键词 顶空固相微萃取; 气相色谱法; 邻苯二甲酸二酯类化合物; 增塑剂; 模拟人体唾液; 溶胶-凝胶技术; 富勒烯涂层; 聚氯乙烯; 玩具

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-871X(2003)06-0617-04

Determination of the Leaching Quantity of Phthalic Diesters in Polyvinyl Chloride (PVC) Toys Dipped in Simulated Saliva

YANG Zuojun¹, ZHANG Weiya¹, WANG Chengyun¹, XU Dezhen¹,
PAN Kunyong¹, WU Caiying²

(1. Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China;

2. Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: A fiber coated with fullerene by sol-gel technique was used to determine the stripped phthalic diesters in polyvinyl chloride (PVC) toys dipped in simulated saliva by solid-phase microextraction-gas chromatography. Phthalic diesters were added as plasticizer in PVC materials. The operating conditions such as extraction time, extraction temperature, salt effect, thermal desorption time, oscillation rate and chromatographic conditions were studied. The infusion conditions were also discussed. The extraction capabilities of the fiber prepared and commercial polydimethylsiloxane (PDMS) fibers were compared. The detection limits of the method were 0.079 to 1.36 μg/L. The recoveries of phthalic diesters were 88.4% to 107.7%, and the relative standard deviations (RSDs) were less than 8%. This method has been applied to real samples and the results were satisfactory.

Key words: headspace solid-phase microextraction; gas chromatography; phthalic diester; plasticizer; simulated saliva; sol-gel technique; fullerene film; polyvinyl chloride; toy

我国是玩具生产和出口大国, 邻苯二甲酸二酯类化合物广泛应用于聚氯乙烯(PVC)塑料玩具中, 主要用于改善塑料的加工性能和强度。邻苯二甲酸二酯类化合物作为生物内干扰素的一种^[1], 干扰人体激素的分泌, 体内长期积累会导致畸形、癌变和突变^[2]。1982年美国国家毒理规划署的实验报告确认高剂量的邻苯二甲酸二酯类增塑剂可引起肝癌^[3]。美国和欧共体对玩具中邻苯二甲酸二酯的

含量有严格的限制, 主要是避免儿童通过接触而导致邻苯二甲酸二酯类增塑剂在体内积累。荷兰一项调查显示, 幼儿在舔塑料玩具时, 会吸入邻苯二甲酸二酯类物质。目前主要通过对样品进行提取、浓缩、气相色谱对玩具样品中邻苯二甲酸二酯类增塑剂的含量进行测定。然而, 对人体直接有害的是溶出的那一部分邻苯二甲酸二酯类增塑剂, 因此, 对唾液中邻苯二甲酸二酯类增塑剂溶出量的分析和研究具有

十分重要的实际意义。

目前,商品固相微萃取纤维涂层品种少,且使用寿命短,操作温度低。本文采用溶胶-凝胶技术涂渍的富勒烯萃取纤维涂层,克服了商品固相微萃取(SPME)涂层的某些缺点,对PVC塑料玩具在模拟人体唾液浸泡液中5种邻苯二甲酸二酯类增塑剂的溶出量进行了测定,方法简便,灵敏,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

美国 Varian GC 3800 气相色谱仪,配 COMPAL 三合一自动进样器(具有自动 SPME 功能);英国 Grant OLS 200 恒温振荡水浴锅,Supelco 公司生产的聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头;采用溶胶-凝胶技术制备的富勒烯(C₆₀)石英萃取头(由武汉大学化学系研制);邻苯二甲酸二丁酯(DBP)由 Fluka 公司提供,纯度≥97%;邻苯二甲酸丁基苯甲基酯(BBP)、邻苯二甲酸二己酯(DHP,内标)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)等标准品均由 ChemService 公司提供,纯度≥95%;甲醇为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。实验用标准储备液用甲醇配制,标准溶液用模拟人体唾液配制。

1.2 模拟人体唾液的配制^[4]

准确称取氯化钠 4.5 g、氯化钾 0.3 g、硫酸钠 0.3 g、氯化氨 0.4 g、90%乳酸 3.0 g、尿素 0.2 g,用少量二次蒸馏水溶解后,定容至 1 000 mL,即得 pH 3.04 的模拟人体唾液。

1.3 色谱条件

DB-5 色谱柱:30 m×0.32 mm i.d.×0.25 mm;进样口温度:280℃;氢火焰离子检测器温度:280℃;载气流量:1.0 mL/min;分流比:1:5;柱温升温程序:50℃下保持 4 min,然后以 30℃/min 的速度升温到 200℃,再以 4℃/min 的速度升温至 280℃,保持 16 min。

1.4 样品制备及 SPME 方法

将塑料玩具剪碎,置于具塞的锥形瓶中,加入模拟人体唾液浸泡,加塞密封,在 37℃ 水浴中以 80 r/min 的速度振荡 1 h,取出后快速移取 10 mL 到样品瓶中,加入 NaCl 使之饱和,加盖密封。以富勒烯萃取头进行顶空固相微萃取,萃取温度为 90℃,萃取时间为 60 min,萃取时振荡速度为 300 r/min,萃取过程中,振荡速度恒定不变。萃取完毕后在 280℃ 下热解吸 3 min,进行色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 固相微萃取条件的优化

2.1.1 萃取温度的选择 温度升高时,给系统提供的能量增多,加快了传质,有利于水溶液中邻苯二甲酸二酯类物质向气相中扩散,使顶空气体中待测物浓度增加,因此萃取纤维对各邻苯二甲酸二酯的萃取量增大。但由于吸收和吸附都是放热过程,若温度太高,虽有利于高沸点化合物的蒸发,但同时降低了样品在 SPME 涂层中的分配,部分邻苯二甲酸二酯的萃取量反而会降低。综合考虑,本文选择 90℃ 为萃取温度。

2.1.2 萃取时间的选择 实验表明,于 90℃ 下萃取 120 min。DEHP 和 DNOP 的萃取量仍未达到恒定,说明其平衡时间超过 120 min。为了缩短分析时间,在牺牲部分灵敏度的情况下,根据非平衡体系的顶空萃取理论^[5],纤维上的待测物的含量在一定的条件下正比于其溶液中的初始浓度,可以定量分析。本文选择 60 min 为萃取时间。

2.1.3 解吸时间的选择 在进样口温度为 280℃ 时,解吸 2.5 min 后 5 种增塑剂的色谱峰面积达到最大值。解吸不完全不仅会影响方法的灵敏度,而且会污染后续样品,但长时间高温解吸会缩短萃取头的使用寿命。综合考虑,本文选择热解吸时间为 3 min。

2.1.4 盐效应的影响 通过实验,可以观察到在模拟人体唾液中加入 NaCl 使之成为饱和溶液后,对 5 种增塑剂的萃取量要远大于不加 NaCl,在样品基体中加入 NaCl,可增加溶液的离子强度,降低基体对挥发物的束缚,增大顶空气相中待测物的浓度。

2.2 浸泡条件的优化

2.2.1 浸泡温度和浸泡振荡速度的选择 本文选择人体正常体温 37℃ 为浸泡温度。选择浸泡的振荡速度应模拟儿童触摸、舔玩具的行为,一般来说,应选择一个较为缓慢的振荡速度。在模拟人体唾液中,对 DEHP、BBP、DNOP、DBP、DCHP 含量分别为 3%(质量分数)的玩具样品进行 5 种振荡速度的浸泡溶出实验,结果见表 1。实验表明,当振荡速度达

表 1 振荡速度对玩具样品在模拟人体唾液中增塑剂溶出量的影响
Table 1 Effect of oscillation rate on the leaching of plasticizer in toys dipped in simulated saliva

Oscillation rate/ (r/min)	Peak areas				
	DBP	BBP	DCHP	DEHP	DNOP
0	816 853	71 060	29 521	8 908	681
40	1949 545	156 263	40 477	10 015	2 112
60	1888 341	155 658	43 028	11 030	2 413
80	1980 485	154 982	46 514	11 938	2 585
100	1961 424	158 528	48 474	12 003	2 540
120	1971 709	158 543	46 306	11 770	2 610

DBP: di-*n*-butyl phthalate; BBP: butyl benzyl phthalate; DCHP: dicyclohexyl phthalate; DEHP: di-(2-ethyl hexyl) phthalate; DNOP: di-*n*-octyl phthalate.

到 80 r/min 时, 5 种增塑剂溶出的峰面积达到恒定, 因而, 本文选择 80 r/min 为模拟人体唾液浸泡的振荡速度。

2.2.2 浸泡时间的选择 PVC 塑料玩具中的邻苯二甲酸二酯类化合物通过唾液转移到幼儿体内有一

个积累的过程, 因此研究浸泡液中邻苯二甲酸二酯类化合物达到平衡的时间尤为重要。选取含有以上 5 种邻苯二甲酸二酯的塑料玩具样品进行浸泡时间实验, 结果见表 2。实验表明, 浸泡时间超过 60 min 时, 各峰面积达到恒定。

表 2 浸泡时间对模拟人体唾液浸泡液中增塑剂溶出量的影响(以峰面积计)

Table 2 Effect of dipping time on the leaching of plasticizers in toys dipped in simulated saliva (counted as peak area)

Plasticizer ¹⁾	Dipping time/min						
	5	10	20	30	60	120	180
DBP	843 277	1 530 722	1 589 360	1 635 602	1 694 460	1 675 564	1 65 933
BBP	72 024	143 192	135 023	134 565	125 847	122 340	125 780
DCHP	27 059	40 292	42 970	45 873	50 739	48 785	50 386
DEHP	8 972	20 117	22 164	19 822	18 650	19 201	18 350
DNOP	405	3 306	2 789	4 205	2 179	2 164	1 960

1) For plasticizers, see Table 1.

2.3 线性方程和检出限

分别用模拟人体唾液配制 5 种邻苯二甲酸二酯的系列标准溶液, 得到其回归方程、相关系数, 在 $S/N=5$ 时, 计算各自的检出限, 结果见表 3。DBP, BBP, DCHP, DEHP 的线性范围均为 $2 \sim 10^3 \mu\text{g/L}$, DNOP 的线性范围则为 $10 \sim 10^3 \mu\text{g/L}$ 。

表 3 5 种增塑剂的线性方程、相关系数及检出限

Table 3 The linear regression, correlation coefficients and the detection limits of 5 plasticizers

Plasticizer ¹⁾	Linear regression ²⁾	Correlation coefficient	Detection Limit/ $(\mu\text{g/L})$
DBP	$y = 713.42x + 29 809$	0.977 9	0.079
BBP	$y = 366.34x + 61 483$	0.988 0	0.29
DCHP	$y = 92.32x + 10 009$	0.996 7	0.30
DEHP	$y = 33.10x + 4 651$	0.975 2	0.47
DNOP	$y = 10.02x + 14.69$	0.992 0	1.37

1) For plasticizers, see Table 1. 2) y , peak area; x , mass concentration of the plasticizer ($\mu\text{g/L}$).

2.4 方法的回收率和精密度

取塑料样品 7 份(各约 1 g), 按上述实验方法和浸泡条件, 加入以上 5 种酯的标准溶液及内标 DHP 后进行分析测定, 结果见表 4。图 1 为添加 5 种标准溶液和内标溶液的样品色谱图。

表 4 实际样品中 5 种增塑剂的加标回收率($n=7$)

Table 4 Recoveries of 5 plasticizers spiked in real samples ($n=7$)

Plasticizer	Background/ mg	Added/ mg	Found/ mg	Recovery/ %	RSD/ %
DBP	0.248	2.557	3.002	107.7	7.5
BBP	0.128	2.681	2.952	105.3	5.7
DCHP	0.036	2.594	2.431	92.3	4.6
DEHP	0.192	2.600	2.521	89.6	4.3
DNOP	0.120	2.669	2.480	88.4	3.5

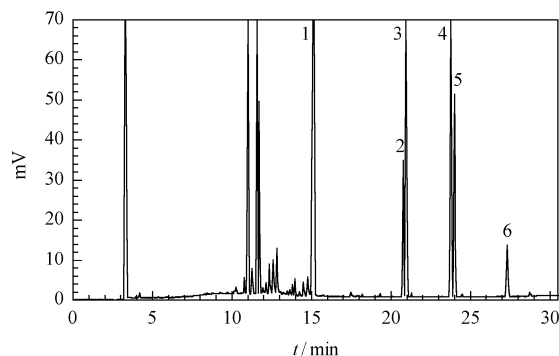


图 1 添加 5 种增塑剂的样品色谱图

Fig. 1 Chromatogram of a sample spiked with 5 plasticizers

1. DBP; 2. DHP (internal standard); 3. BBP; 4. DCHP; 5. DEHP; 6. DNOP.

2.5 样品中增塑剂含量与溶出量的关系

按照某种 PVC 玩具工艺制成含有不同量的 5 种增塑剂的玩具样品, 然后进行浸泡试验, 得到样品中增塑剂含量与溶出量的关系(见图 2)。实验表明, 随着样品中 5 种增塑剂含量的增加, 模拟人体唾液

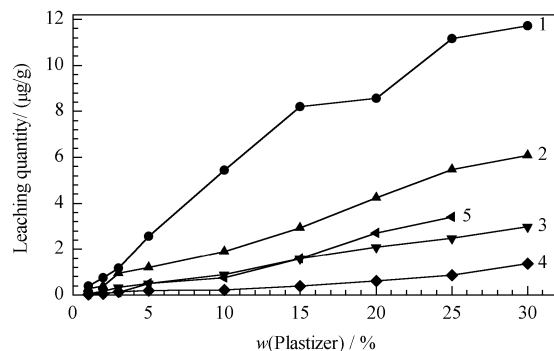


图 2 塑料中增塑剂的含量与溶出量的关系曲线

Fig. 2 The curve of leaching quantity versus the content of plasticizers in plastics

1. DBP; 2. BBP; 3. DCHP; 4. PEHP; 5. DNOP.

浸泡液中 5 种增塑剂的溶出量也增加,但并不呈线性关系。碳链较短的增塑剂比碳链较长的增塑剂容易溶出。在 $S/N=5$ 时,本方法对 5 种增塑剂在模拟人体唾液中的最低检出量为 $0.26 \sim 50.56 \mu\text{g/g}$ 。因此,通过本方法可以检测到唾液中较低含量的邻苯二甲酸酯类增塑剂。即使塑料玩具本身不含邻苯二甲酸酯类增塑剂,设备上的增塑剂残留也可以被检出。

2.6 实际样品分析

分别取 3 种 PVC 塑料玩具样品各约 1 g,用 10 mL 模拟人体唾液浸泡,按上述实验条件进行分析,样品中增塑剂溶出量结果见表 5。

表 5 3 种 PVC 样品在模拟人体唾液中 5 种增塑剂溶出量的分析结果

Table 5 Leaching quantity analysis of 5 plasticizers in 3 PVC samples dipped in simulated saliva $\mu\text{g/g}$

Sample	DBP	BBP	DCHP	DEHP	DNOP
Packaging material	1.400	0.120	- ¹⁾	2.129	-
PVC sheet	3.986	0.389	-	1.149	-
PVC flat cable	11.101	-	0.152	1.916	-

1) - : not detected.

2.7 富勒烯萃取头与商品 PDMS 萃取头的比较

富勒烯(C_{60})独特的结构使其具有较强的亲电能力,表现出缺电子多烯性质,这些特点决定了富勒烯具有较好的选择性和较大的吸附量。溶胶-凝胶技术通过溶胶-凝胶反应过程使得涂层主成分 $C_{60}(OH)_n$ 与石英纤维表面发生键合反应,将涂层牢固地键合在石英纤维表面。由于发生了键合作用,这种涂层耐高温、耐溶剂,使用寿命长。另外,溶胶-凝胶涂层表面具有多孔性,使涂层的总表面积增大,因此可以在不增加涂层厚度的情况下增大萃取容量,

提高检测灵敏度,降低检出限。商品 PDMS 涂层采用高分子涂渍,属物理涂渍,非化学键合,其在耐高温性、萃取量和耐溶剂冲洗等性能方面不如 C_{60} 涂层。在其他条件相同的情况下,本文比较了涂层厚度为 $40 \mu\text{m}$ 的富勒烯纤维萃取头与 $100 \mu\text{m}$ 厚度的商品 PDMS 萃取头对 5 种邻苯二甲酸二酯类增塑剂的萃取能力,列于表 6 中。很明显,前者对 5 种邻苯二甲酸二酯的萃取优于后者。检出限实验结果表明,采用 $40 \mu\text{m}$ 厚度的富勒烯纤维萃取头时,检出限比采用 $100 \mu\text{m}$ 厚度的商品 PDMS 萃取头对 5 种邻苯二甲酸二酯类增塑剂的检出限低 1~2 个数量级,可见其灵敏度较高。

表 6 两种萃取头的萃取能力比较(以峰面积计)

Table 6 Comparison of the extraction capabilities of two fibers (counted as peak area)

Plasticizer	Fullerene ($40 \mu\text{m}$)	PDMS ($100 \mu\text{m}$)
DBP	170 597	105 907
BBP	162 012	53 317
DCHP	51 484	17 782
DEHP	17 220	8 310
DNOP	41 552	5 868

参考文献:

[1] Ren Jin, Jiang Ke. Progress in Chemistry, 2001, 14(2):135
任 晋,蒋 可. 化学进展, 2001, 14(2):135

[2] Ding Peng, Zhao Xiaosong, Liu Jianfeng. Journal of Jilin Agricultural University, 1999, 21(3):119
丁 鹏,赵晓松,刘剑峰. 吉林农业大学学报, 1999, 21(3):119

[3] Pang Jinmei, Chi Baoliang, Duan Yali. Chinese Journal of Environmental Science, 1994, 15(3):88
庞金梅,池宝亮,段亚利. 环境科学, 1994, 15(3):88

[4] DIN53160

[5] Ai J. Anal Chem, 1997, 69:1230