

皮革中富马酸二甲酯的快速测定

李小侠, 杨晓燕

(江苏天瑞仪器股份有限公司, 江苏 苏州 215300)

摘要: 建立并验证了用HPLC-UV测定皮革中富马酸二甲酯的检测方法, 主要以乙腈为提取溶剂, 采用超声波提取法提取皮革中富马酸二甲酯, 以相对保留时间定性, 色谱峰面积定量; 实验结果表明, 乙腈平均回收率为94.31%~100.83%, RSD为0.993%~1.468%; 检测限(S/N=3)为0.12mg/kg, 乙腈提取皮革中富马酸二甲酯的方法操作简单, 结果准确。

关键词: 皮革; 富马酸二甲酯; 超声波

中图分类号: TS57 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673—999X (2011) 04—0032—03

富马酸二甲酯(Dimethyl fumarate, 简写DMF)是20世纪80年代开发的一种新型防霉剂, 具有高效、低毒、广谱和适应pH值范围宽(3.0~8.0)等特点, 能有效地抑制多种霉菌、酵母菌和细菌的生长, 对黄曲霉素抑制效果最佳, 适用于各种食品和饲料防霉、粮食贮存、水果防腐保鲜及蚕茧、衣物、图书防霉、防蛀等^[1]。曾广泛用于食品、饲料、烟草、皮革和衣物等的防腐防霉及保鲜。然而DMF会导致健康损害。根据临床试验, DMF可经食道吸入, 对人体肠道、内脏产生腐蚀性损害; 并且当该物质接触到皮肤后, 会引发接触性皮炎, 包括发痒、刺激、发红和灼伤, 对人类的身体健康造成了极大的危害。欧盟委员会于2009年3月17日通过《要求各成员国保证不将含有生物杀灭剂富马酸二甲酯(DMF)的产品投放市场或销售该产品的决议》, 同年5月1日开始执行。该草案明确规定, 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, 将禁止进入欧盟市场流通和销售。测定DMF含量的方法有紫外分光光度法^[2]、薄层色谱法^[3]、液相色谱法^[4,5]、气相色谱法^[6,7,8]、气相色谱/质谱法^[9]。本文根据现有测试方法, 选取三种不同提取试剂做对比, 选择更方便迅速的提取方法, 利用高效液相色谱仪进行测试, 具有分析结果准确、测定迅

速等优点。

1 实验材料及方法

1.1 实验仪器与材料

1.1.1 实验仪器

LC-310型高效液相色谱仪(包括P310高压输液泵, UV310紫外可见光检测器, CT310色谱柱温箱, LC-310液相色谱工作站, 均为江苏天瑞仪器股份有限公司产品), 电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司), 超声波清洗器(张家港市神科超声电子有限公司), 紫外分光光度计(上海精密仪器仪表有限公司), 精密酸度计(上海精密科学仪器有限公司), 旋转蒸发器(巩义市英峪予华仪器厂), 粉碎机(武义县屹立工具有限公司), 超纯水机(南京易普易达科学发展有限公司)。

1.1.2 实验试剂

乙酸乙酯(分析纯)、三氯甲烷(分析纯)、乙腈(色谱纯, 美国TEDIA), 超纯水。富马酸二甲酯标准品: 美国Accustandard, Inc.提供, 样品白色皮革。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱条件

色谱柱: Ultimate XB-C18 色谱柱: 250mm×4.6mm, 5 μ m(月旭材料科技(上海)有限公司); 流动相: 乙腈-水(40:60, V/V); 流速: 1.0mL/

收稿日期: 2011—02—28

作者简介: 李小侠(1981—), 女, 硕士, 江苏天瑞仪器股份有限公司职员, 研究方向: 仪器分析。

min; 柱温: 30℃; 检测器: 紫外检测器; 检测波长 216nm; 进样量 10μL.

1.2.2 DMF 对照品贮备液

准确称取对照品 3.37mg 于 25mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并定容做贮备液. 取 1mL 该贮备液于 10mL 容量瓶中稀释至刻度, 为对照品供试液.

准确吸取上述标准溶液 10μL, 进样, 谱图如图 1 所示:

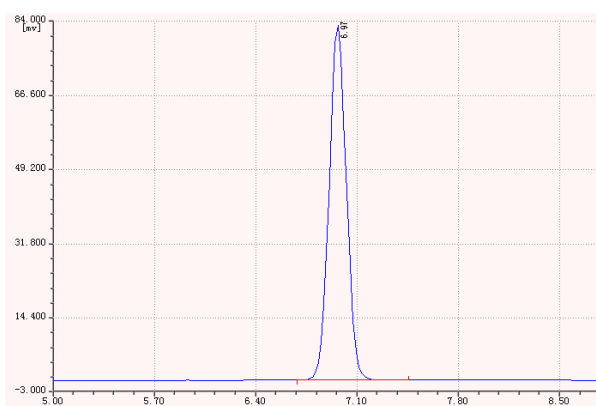


图 1 标准溶液在 216nm 波长处的图谱

1.2.3 样品处理

将白色皮革样品破碎成小于 3mm×3mm 的小块, 准确称取 0.5g 粉碎后的样品颗粒, 精确到 0.0001g, 放入 50mL 平底烧瓶中, 准确加入 10mL 乙腈溶剂, 并准确称定重量, 超声提取 20min; 取出, 静置至室温, 用擦拭纸擦干瓶表面的水, 并用乙腈溶液补重至超声前的重量, 摇匀, 用 0.45μm 的有机滤膜过滤, 取样品续滤液存入专用样品瓶中, 供液相色谱上机测定.

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化选择

采用乙腈和水、甲醇和水、甲醇和磷酸缓冲盐、甲醇、乙腈等作为流动相时, 用乙腈和水进行洗脱效果最好, 在富马酸二甲酯主峰周围干扰最少, 基线平稳. 考察了不同柱温 (25℃、30℃、35℃、40℃) 下峰分离的情况, 在 30℃ 条件下, 峰分离效果

最佳, 故选择 30℃ 为柱温. 对富马酸二甲酯进行紫外全波段扫描, 在 216nm 处该物质对紫外光的吸收最强, 同时也参考相关文献^[5], 故选择 216nm 为该方法检测波长.

2.2 前处理条件优化选择

2.2.1 提取方法考察:

参考相关文献, 常规的样品提取方法有: 超声提取^[10]、超声振荡^[11]、旋涡振荡^[5], 在考察这几种提取方法时, 超声提取的效率最高;

2.2.2 提取溶剂考察

考察了乙酸乙酯^[11]、乙腈^[12]、三氯甲烷^[8]三种溶剂的提取效率, 最后得出乙腈的提取效率最高, 基质干扰最小;

2.2.3 提取时间考察

在用三种溶剂进行超声波提取时, 考察了萃取时间为: 10min、20min、30min、40min、50min、1h, 以提取效率-提取时间做曲线, 在提取时间为 20min 处出现拐点, 故选择提取时间为 20min.

2.2.4 提取次数考察

用乙腈溶剂进行超声波提取时, 考察了分一次、两次、三次提取, 两次、三次提取因试剂用量大, 进样前需挥发掉部分溶剂而导致操作步骤增多, 使该物质部分被损耗, 从而使系统误差变大, 而一次提取操作过程简单, 避免了溶剂挥发对目标物质的影响, 效果最佳, 故选择一次提取.

2.3 峰位确定

取富马酸二甲酯标准品稀释溶液, 按本方法确定的色谱条件, 进样测定, 按保留时间进行定性.

2.4 阴性和系统适用性实验

不加入样品, 加入试剂, 按样品处理方法进行测定, 在相应保留时间处均没有吸收. 取该标准品稀释液 10μL 进样测定, 理论塔板数按富马酸二甲酯的峰计, 不得小于 5000.

2.5 精密度实验

取稀释的标准品 10μL 进样 6 针, 进行测定, 考察峰面积的相对标准偏差, 分析结果如表 1 所示:

表 1 精密度实验结果

分析次数	1	2	3	4	5	6	平均值	相对标准偏差
测定值	69084.0	70219.7	69873.9	70971.3	68894.6	69956.0	69833.25	1.09%

2.6 线性和检出限实验

在本方法确定的实验条件下, 富马酸二甲酯在进样量为 5~500ng 条件下, 线性关系良好, 线性方程为 $Y=86.53x + 4631$, 相关系数为 0.9994, 在 $S/N=3$

的条件下, 富马酸二甲酯的检出限为 0.12mg/kg.

2.7 回收率实验

采用在实际样品中加入不同添加水平的标准品的方式进行回收率实验, 按 2.2.3 中的方法处理

后分析,采用峰面积定量,每个添加水平单独测3次,实验结果表明,该方法的平均回收率为94.31%~100.83%,RSD为0.993%~1.468%.

2.8 实际样品的测试

用HPLC法对五种不同皮革样品进行富马酸二甲酯的定性定量测试,结果如表2所示.

表2 皮革样品中富马酸二甲酯含量

样品名称	DMF含量(mg/kg)
白色皮革	22.27
灰色皮革	18.91
黄色皮革	—
蓝色皮革	15.62
棕色皮革	—

3 总结

综上所述,通过对皮革中富马酸二甲酯的测试,以乙腈为提取试剂进行超声波提取,测试皮革中富马酸二甲酯具有方便快捷、灵敏度高、回收率高、精密度好的特点,且前处理过程简单,测试结果误差小的特点.因此,利用该方法测定皮革中富马酸二甲酯的含量是简单可行的.

参考文献:

- [1]王之德.四川化工,1996(1):47-50.
 [2]于宝杰,张龙,盖秀兰.紫外分光光度法测定富马酸二甲酯的含量[J].广州化学,1999,24(1):32-33.
 [3]张杨,陈伟强.薄层法检测富马酸二甲酯方法探讨[J].中国卫生检验杂志,2001,11(6):

687.

[4]刘升一,苏柯.高效液相色谱法测定防霉剂富马酸二甲酯[J].色谱,1998,16(3):180-181.

[5]谢丽琪,郑卫平,岳振峰,等.焙烤食品中糖精钠、富马酸二甲酯、苯甲酸和山梨酸的高效液相色谱法测定[J].分析测试学报,2003,22(3):94-96.

[6]胡冬生.气相色谱法测定食品中DMF[J].食品科学,2002,23(3):113-115.

[7]陈明,梁春穗,黄伟雄.广式月饼中富马酸二甲酯残留量测定方法[J].中国卫生检验杂志,2001,11(1):76.

[8]邵昭明.毛细管柱气相色谱法测定月饼中富马酸二甲酯残留量[J].中国卫生检验杂志,2001,11(4):460.

[9]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):247-249.

[10]刘达雄,蒋卓勤.超声波提取-高效液相色谱法测定月饼中富马酸二甲酯[J].海峡预防医学杂志,2006,12(2):51-52.

[11]何小青,罗美中,等.高效液相色谱法测定食品中的富马酸二甲酯[J].光谱实验室,2004,21(4):701-704.

[12]金良正,胡浩军.高脂糕点中富马酸二甲酯的气相色谱测定[J].中国卫生检验杂志,2006,12(10):1209-1210.

[责任编辑:李广伟]

The Determination of Dimethylfumarate' Contents Which in Leather

LI Xiao-Xia, YANG Xiao-Yan

(Jiangsu Skyray-Instrument Co., Ltd., Suzhou, Jiangsu 215300, China)

Abstract: Established and tested the dimethylfumarate(DMF) which in leather using HPLC-UV, using acetonitrile as solvent, adopting supersonic wave extracted the DMF from the leather, qualitative with relatively retention time and quantitative with peak area. The average recovery rate is 94.31%~100.83%, RSD is 0.993%~1.468%, and the detection limit (S/N=3) is 0.012mg/kg. The experiment shows that this method which using acetonitrile as solvent to extract the DMF from the leather is simple and accurate.

Key words: leather; DMF; supersonic wave