

ATR-FTIR 法测定 PVC 食品包装材料中邻苯二甲酸酯

梁煦, 张娟, 武茂聪

(黄岛出入境检验检疫局, 青岛 266500)

摘要: **目的** 为建立有效的邻苯二甲酸酯类增塑剂使用规范和监管制度, 建立衰减全反射 (ATR)-红外光谱法 (FTIR) 测定聚氯乙烯 (PVC) 食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的检测方法。**方法** 以聚氯乙烯食品包装材料为研究对象, 利用 ATR-FTIR 法直接测定。**结果** 邻苯二甲酸酯质量分数为 0.5%~35% 的 PVC, 具有 $1610\sim 1570\text{ cm}^{-1}$ 和 $750\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 共计 2 处红外特征峰, 且相关系数达到 0.9994, 线性关系良好; 该法测定的精密度相对标准偏差均小于 5.0%, 准确度相对偏差绝对值均在 10% 以内。**结论** 该方法简便、快速、环保, 能够满足聚氯乙烯食品包装材料中快速检测邻苯二甲酸酯类增塑剂的要求。**关键词:** 聚氯乙烯; 食品包装材料; 衰减全反射; 红外光谱法

中图分类号: TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2018)07-0112-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.07.020

Determination of Phthalates in PVC Food Packaging Materials by ATR-FTIR Method

LIANG Xu, ZHANG Juan, WU Mao-cong

(Huangdao Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266500, China)

ABSTRACT: The work aims to establish an effective phthalate plasticizer usage specification and regulatory system, and the method used to detect the content of phthalate plasticizer in polyvinyl chloride (PVC) food packaging materials by attenuated total reflectance (ATR)-infrared spectroscopy (FTIR). Taking PVC food packaging material as the research object, phthalate plasticizers were determined directly by ATR-FTIR method. PVC with phthalate mass fraction in the range of 0.5% to 35% had two infrared characteristic peaks at $1610\text{ to }1570\text{ cm}^{-1}$ and $750\text{ to }720\text{ cm}^{-1}$; the correlation coefficient was 0.9994, and the linear relationship was good; the relative standard deviations of precision measured in such method were all less than 5.0%; and the absolute relative deviations of accuracy were all within 10%. The method is simple, rapid and environmentally friendly, and can meet the requirements for rapid detection of phthalate plasticizers in PVC food packaging materials.

KEY WORDS: polyvinyl chloride; food packaging materials; attenuated total reflection; infrared spectroscopy

邻苯二甲酸酯类化合物 (PAEs) 是一类环境激素, 可通过食用、呼吸、皮肤接触和眼睛接触而进入人体, 可能会扰乱内分泌系统, 引起肝脏致癌。由于 PAEs 特殊的性能且价格低廉, PAEs 作为增塑剂和添加剂, 被普遍应用于聚氯乙烯食品包装材料的生产加工中^[1-4]。PAEs 与聚氯乙烯材质之间不是通过化学共价键连接, 而是通过氢键和范德华力互相作用, 各自的化学性质较为独立, 故而 PAEs 容易迁移出来, 经各种途径被人体所误摄入^[5-6]。随着该类化合物产量的不断增加, 使用范围不断扩大, 因此其不断地进入环境, 成为全球最普遍的一类污染物, 世界卫生组织

织、欧盟、美国、日本与中国等组织和国家先后均将 PAEs 纳入“优先控制污染物名单”^[7-9]。

目前, 邻苯二甲酸酯的检测主要集中于橡塑制品, 尤其是聚氯乙烯制品。国内外对这类增塑剂的检测技术研究主要有气相色谱法^[7]、液相色谱法^[9]、气相色谱-质谱联用法^[10-14]、薄层色谱法^[15]、紫外分光光度法^[16]等。这些方法均使用昂贵的检测仪器, 前处理过程复杂, 在样品处理与测试过程中使用到较多溶剂, 测试周期较长且成本较高, 无法在较短的时间内得到输出信号并对其进行分析测定。增塑剂定性定量分析的关键在于选择一种合适的前处理与测试方法,

收稿日期: 2017-11-17

作者简介: 梁煦 (1987—), 女, 工程师, 主要研究方向为机电化矿产品检验。

以达到毒性小、污染少、分析时间短的目的。由此，很有必要建立一种更加便捷环保的测试方法，文中针对这一需求，以衰减全反射（ATR）-红外光谱法（FTIR）为基础，对聚氯乙烯食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂进行快速测定，为增塑剂监测监管提供高效分析方法。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂：邻苯二甲酸酯标准物质，纯度≥97%，详细信息见表 1，偏苯三酸三辛酯（TOTM），纯度≥97%，对苯二甲酸二辛酯（DOTP），纯度≥97%，上海安谱科学仪器有限公司；聚氯乙烯树脂 K-value 72-71，CAS 号为 9002-86-2，纯度≥98.0%，广东光华科技股份有限公司；四氢呋喃（THF）、乙腈、甲醇、甲苯、乙酸乙酯、正己烷，光谱纯，德国 MERCK 公司。主要仪器：傅里叶变换红外光谱仪，FT-IR-1700 型，美国 Perkin-Elmer 公司，配置衰减全反射（ATR）附件、锗（Ge）晶体材料；电子天平，BS2242S 型，赛多利斯（上海）贸易有限公司；恒温干燥箱，ED053 型，德国宾德公司；超纯水器，Milli-Q 型，美国密理博公司。

表 1 6 种邻苯二甲酸酯类标准品信息
Tab.1 Information sheet of six kinds of standard phthalates

名称	分子式	摩尔质量/ (g·mol ⁻¹)	CAS 号
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.35	84-74-2
邻苯二甲酸苝基丁 基酯 (BBP)	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.40	85-68-7
邻苯二甲酸二 (2- 乙基己基)酯 (DEHP)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	117-81-7
邻苯二甲酸二 正辛酯 (DNOP)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	117-84-0
邻苯二甲酸二异 壬酯 (DINP)	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.61	28553-12-0
邻苯二甲酸二异 癸酯 (DIDP)	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	446.68	26761-40-0

1.2 衰减全反射光谱

取待测样品平整表面部分，使其紧贴 ATR 附件晶体表面上，旋紧螺母，压紧样品，然后在衰减全反射光谱模式下进行扫描，扫描分辨率为 4 cm⁻¹，扫描范围为 2000 ~ 500 cm⁻¹。

1.3 傅里叶变换红外光谱

称取聚氯乙烯粉 10 mg，溶解在四氢呋喃溶剂中，缓慢加热并搅拌混合，直至聚氯乙烯全部溶解，静置 12 h，待溶剂挥发完后置于烘箱中，60 ℃下干燥 4 h，得到盘状薄膜，放入薄片夹，插入红外光路插槽，进

行红外光谱扫描，扫描分辨率为 4 cm⁻¹，扫描范围为 2000~500 cm⁻¹。

1.4 标准样品的制备

将纯净的聚氯乙烯粉 1 mg 置于纯四氢呋喃中，振荡摇匀后含已知质量的 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂和 2 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂（DOTP 和 TOTM）。因 DOTP 和 TOTM 毒性小而被广泛用作邻苯二甲酸酯类增塑剂的替代品，但由于其性质与 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂在 1610 ~ 1500 cm⁻¹ 和 800 ~ 700 cm⁻¹ 区域内均具有类似的红外吸收光谱特征峰，易对 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的定性造成误判，为了验证该测定方法的准确性，文中增加 DOTP 和 TOTM 这 2 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂。振荡摇匀，并不断加热搅拌，直至聚氯乙烯粉全部溶解，且与塑化剂标准品均匀分布，静置 12 h，待四氢呋喃挥发后，将其置于烘箱干燥（60 ℃，6 h），获得含有已知增塑剂质量的 PVC 薄膜标准样品，待用。

按照上述操作制备含 6 种等量邻苯二甲酸酯类增塑剂和 2 种等量非邻苯二甲酸酯类增塑剂的 15 种不同质量分数系列标准样品，其中 6 种等量邻苯二甲酸酯类增塑剂的质量分数分别为 0，0.5%，1%，1.5%，2%，2.5%，3%，6%，9%，12%，15%，20%，25%，30%，35%，而 2 种等量非邻苯二甲酸酯类增塑剂的质量分数分别为 0，5%，10%，15%，20%，23%，26%，29%，32%，32.5%，33%，33.5%，34%，34.5%，35%。

1.5 标准工作曲线的建立

对 15 个聚氯乙烯标样进行红外光谱扫描，根据特征吸收带特征峰面积，采用 TQ Analyst 软件运用偏最小二乘法(PLS)建立化学计量模型。在 1610 ~ 1570 cm⁻¹ 和 750 ~ 720 cm⁻¹ 两处特征吸收带建立 PLS 模型，当相关系数>0.99 时，该计量模型可被接受。

2 结果与讨论

2.1 定性筛选

采用傅里叶变换红外光谱法-ART 技术对含有邻苯二甲酸酯类增塑剂的聚氯乙烯进行红外光谱扫描，结合邻苯二甲酸酯类增塑剂的分子结构，考察其红外光谱的特性吸收峰，见图 1。可以看出，含有邻苯二甲酸酯类增塑剂的聚氯乙烯的红外光谱具有 2 个典型的特征吸收峰谱带，分别是位于（1580 ± 1）cm⁻¹ 和（1600 ± 1）cm⁻¹ 处的二重谱带，且这 2 处的吸收峰强度基本相当，这可能是因为邻苯二甲酸酯类增塑剂是邻苯二甲酸与具有 4 ~ 15 个碳的醇形成的酯，它含有具有邻位效应的芳香环而引起的二重谱带。若测试聚氯乙烯样品中出现图 1 中的 2 个强度基本相当的吸收峰，可以判断该样品中含有邻苯二甲酸酯类增塑剂。

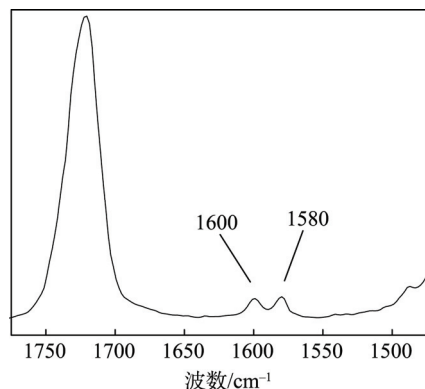
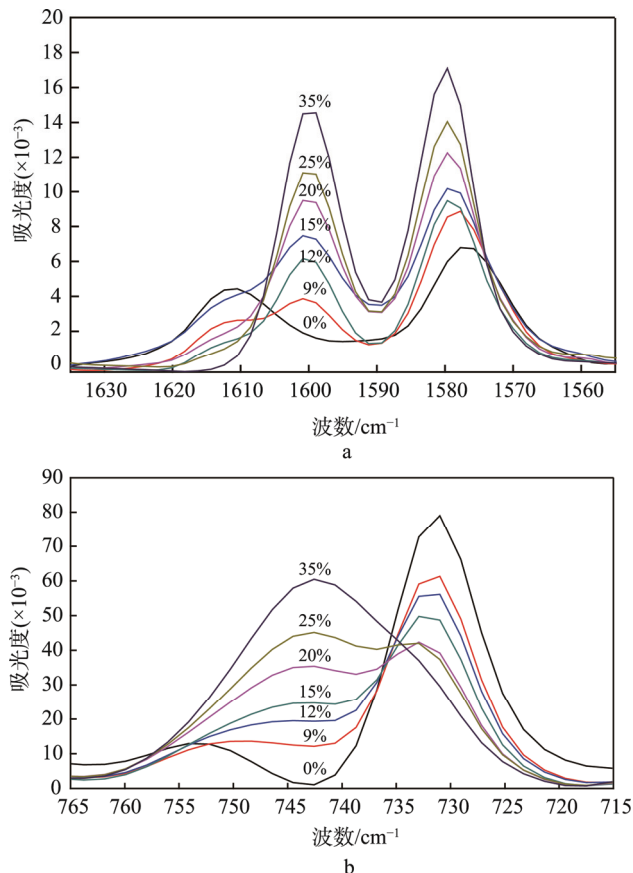


图1 含邻苯二甲酸酯的PVC参考红外光谱

Fig.1 Reference infrared spectra of PVC containing phthalate

2.2 建立标准工作曲线

依次对15个聚氯乙烯标样进行红外光谱扫描,根据邻苯二甲酸酯类增塑剂在红外光谱中 $1610 \sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ 和 $750 \sim 720 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰,见图2,采用PLS构建邻苯二甲酸酯类增塑剂红外光谱化学计量模型。由图2a可以看出,随着邻苯二甲酸酯类增塑剂质量分数的逐渐增加,其在 1600 和 1580 cm^{-1} 处的二重谱带特征吸收峰的吸光度值也随之增大。由图2b可以看出,随着邻苯二甲酸酯类增塑剂质量分

图2 邻苯增塑剂质量分数不同时标样在 $1610 \sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ 和 $750 \sim 720 \text{ cm}^{-1}$ 处的FTIR谱Fig.2 FTIR spectra of phthalate plasticizers with different mass fractions at $1610 \sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ and $750 \sim 720 \text{ cm}^{-1}$

数的增加,其在 $750 \sim 720 \text{ cm}^{-1}$ 处特征吸收峰的吸光度值也随之增大。由此,邻苯二甲酸酯类增塑剂质量分数与其吸光度值呈现出较好的线性相关性,因此选择 $1610 \sim 1570 \text{ cm}^{-1}$ 和 $750 \sim 720 \text{ cm}^{-1}$ 这2处特征峰作为定量的依据。

采用上述方法得到标准工作曲线,见图3,可知其线性相关性良好,相关系数达到0.9994,表明邻苯二甲酸酯类增塑剂的特征光谱吸光度和质量分数具有良好的线性关系。

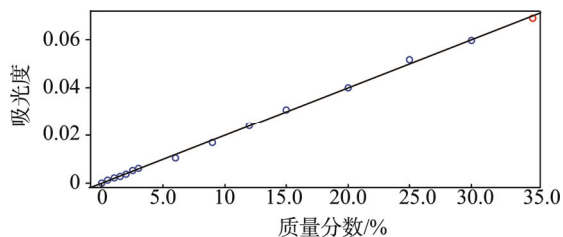


图3 由PVC标样制备的工作曲线

Fig.3 Working curve prepared by standard PVC samples

2.3 精密度实验

为考察所建立的ATR-FTIR法的精密度,按1.4节标准样品的制备配制了6种不同质量分数待测样品,其质量分数分别为3%,5%,9%,15%,20%,30%,利用所建立的ATR-FTIR法测定待测样品10处不同位点的红外光谱,利用所建立的标准工作曲线(图3)计算所测待测样品中10处位点的邻苯二甲酸酯类增塑剂含量,具体测定结果见表2。可以看出,该方法的精密度很好,其相对标准偏差(RSD)均小于5.0%。

2.4 准确度实验

为考察所建立的ATR-FTIR法的准确性,按1.4节标准样品的制备配制不同浓度的待测样品,见表3,利用所建立的ATR-FTIR法测定待测样品的红外光谱,再利用所建立的标准工作曲线计算所测待测样品的邻苯二甲酸酯类增塑剂含量,具体测定结果见表4。由表4可知,序号为2~12的待测样品,其测定值与配方值的RSD绝对值均小于10%,说明该方法定量准确性好;序号为1的待测样品,其测定值与配方值的相对标准偏差绝对值达到90%,准确度差,这可能是由于该样品中增塑剂质量分数仅为0.1%,从而导致测定结果偏差较大。结合表3—4,5号样品中不再使用6种等量的邻苯二甲酸酯,而只采用1种邻苯二甲酸酯,即DEHP,其测试结果仍较准确;8~10号样品中并未添加任何非邻苯二甲酸酯,其邻苯二甲酸酯的质量分数为1.5%~30%,测试结果相对偏差绝对值均在10%以内,说明该工作曲线在此范围内同样可用于不含非邻苯二甲酸酯类增塑剂的聚氯乙烯样品;11~12号样品中含有另外一种较常见的非邻苯二甲酸酯(环己烷1,2-二甲酸二异壬基酯,DINCH),以DINCH代替DOTP和TOTM,其测试结果相对偏差

表 2 精密度实验
Tab.2 Precision experiments

质量分数 配方值/%	质量分数测定值/%										平均 值/%	回收 率/%	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
3	2.86	2.79	2.91	2.79	2.95	2.89	2.91	2.95	2.84	2.87	2.88	95.9	4.3
5	4.64	4.81	4.82	4.73	4.64	4.77	4.61	4.55	4.61	4.76	4.69	93.9	3.6
9	8.87	8.81	9.01	8.67	8.92	8.56	8.87	8.64	8.69	8.78	8.78	97.6	4.2
15	14.12	14.23	14.82	14.72	13.87	14.78	14.77	14.53	14.91	14.69	14.52	96.8	4.1
20	18.04	19.12	19.25	19.65	19.77	19.01	19.56	19.32	19.51	19.45	19.27	96.3	3.8
30	28.79	27.95	28.47	28.24	28.69	27.94	28.91	29.13	29.46	28.78	28.64	95.5	3.4

表 3 准确度样品的配置
Tab.3 Configuration of accuracy samples

序号	邻苯总质 量分数/%	质量/mg									
		聚氯乙烯	DOTP	TOTM	DINCH	DEHP	DBP	BBP	DINP	DIDP	DNOP
1	0.1	0.5	138.38	138.38	0	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
2	1.0	0.5	134.81	134.81	0	1.29	1.29	1.31	1.29	1.29	1.31
3	1.75	0.5	131.84	131.84	0	2.27	2.27	2.29	2.27	2.25	2.29
4	5.0	0.5	118.95	118.95	0	6.47	6.47	6.54	6.47	6.44	6.54
5	5.0	0.5	118.95	118.95	0	38.85	0	0	0	0	0
6	18.0	0.5	67.41	67.41	0	23.31	23.31	23.55	23.31	23.20	23.55
7	32.0	0.5	11.9	11.9	0	41.44	41.44	41.87	41.44	41.24	41.87
8	1.5	0.5	0	0	0	1.28	1.28	1.30	1.28	1.28	1.3
9	18.0	0.5	0	0	0	18.48	18.48	18.66	18.48	18.38	18.66
10	30.0	0.5	0	0	0	36.08	36.08	36.44	36.08	35.89	36.44
11	1.5	0.5	0	0	0.1	1.54	1.54	1.55	1.54	1.53	1.55
12	15.0	0.5	0	0	0.1	17.83	17.83	18.01	17.83	17.74	18.01

表 4 验证样品测试结果
Tab.4 Test results of verified samples

序号	质量分数 配方值/%	质量分数 测定值/%	偏差/%
1	0.1	0.19	+90.00
2	1.0	1.08	+8.00
3	1.75	1.81	+3.43
4	5.0	4.68	-6.40
5	5.0	4.65	-7.00
6	18.0	18.67	+3.72
7	32.0	29.27	-8.53
8	1.5	1.62	+8.00
9	18.0	19.51	+8.39
10	30.0	31.36	+4.53
11	1.5	1.64	+9.33
12	15.0	16.10	+7.33

分别只有 9.33%和 7.33%，说明非邻苯二甲酸酯类增塑剂的种类对测试结果影响不大。

2.5 实际样品的测定

随即选取 30 份聚氯乙烯食品包装材料，采用 ATR 附件对未知实际聚氯乙烯制品表面平整部位进行红外测试，根据所建立的工作曲线测定未知聚氯乙

烯制品中邻苯二甲酸酯含量。结果表明，30 份试样中有 21 份聚氯乙烯食品包装材料检出邻苯二甲酸酯类增塑剂，其中 DBP 和 DEHP 的检出值较高，分别为 2.6%和 1.7%。这表明聚氯乙烯食品包装材料中含有邻苯二甲酸酯类增塑剂，其质量存在安全隐患，文中方法可针对含高浓度邻苯二甲酸酯的 PVC 制品进行无损测定。

3 结语

红外光谱法不仅可以有效降低检测成本，减少大型化学仪器的使用，还可大大减少化学试剂的使用，具有重要的环境保护意义。文中以红外光谱法（FTIR）为基础，对聚氯乙烯食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂进行快速测定，建立了衰减全反射-红外光谱法测定聚氯乙烯食品包装材料中 6 种邻苯二甲酸酯含量的检测方法，该法简便快速，对样品甚至无需前处理，便可对 PVC 食品包装材料中邻苯二甲酸酯进行无损检测。FTIR 方法可作为现有检测方法的有效补充，在相关产品的风险监测中进行快速检测。

参考文献:

- [1] 李京辉. 红外光谱法检测聚氯乙烯塑料中的邻苯二甲酸酯[J]. 食品工业, 2017, 38(9): 298—300.
LI Jing-hui. Determination of Phthalates in Polyvinyl Chloride Plastics by Infrared Spectroscopy[J]. Food Industry, 2017, 38(9): 298—300.
- [2] MEEKER J D, STAPLETON H M. Urinary Phthalate Metabolites in Relation to Preterm Birth in Mexico City[J]. Environmental Health Prospect, 2009, 117(10): 1587—1592.
- [3] 魏风军, 贾秋丽, 郭福全, 等. PP/纳米 SiO₂/氮磷阻燃剂复合材料的研究[J]. 包装工程, 2016, 37(9): 16—20.
WEI Feng-jun, JIA Qiu-li, GUO Fu-quan, et al. PP/nano-SiO₂/N-P Compound Flame Retardant Composites[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(9): 16—20.
- [4] UMEZU T, YONEMOTO J, SOMA Y, et al. Tris(2-chloroethyl) Phosphate Increases Ambulatory Activity in Mice: Pharmacological Analyses of Its Neurochemical Mechanism[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1998, 148(1): 109—116.
- [5] ISHFAQ A S, MUHAMMAD Y, MUHAMMAD A, et al. Human Sex Hormone-binding Globulin as a Potential Target of Alternate Plasticizers: an in Silico Study[J]. BMC Structural Biology, 2016, 16(1): 56—63.
- [6] BERTOLINO G, LAROCETTE P A, CASTRODEZA E M. Mechanical Properties of Martensitic Cu-Zn-Al Foams in the Pseudoelastic Regime[J]. Materials Letters, 2010, 64(13): 1448—1450.
- [7] 雷家珩, 李玲, 郭丽萍, 等. 沉淀分离-气相色谱法快速测定 PET 包装材料中 6 种邻苯二甲酸酯[J]. 塑料工业, 2017, 45(10): 139—143.
LEI Jia-yu, LI Ling, GUO Li-ping, et al. Rapid Determination of Six Phthalates in PET Packaging Materials by Precipitation Separation and Gas Chromatography[J]. Plastics Industry, 2017, 45(10): 139—143.
- [8] 张玉才, 邓人攀, 木合塔尔·吐尔洪. 气相色谱-质谱/离子选择法对 PE 保鲜膜中邻苯二甲酸酯类的测定[J]. 中国测试, 2017, 43(11): 37—41.
ZHANG Yu-cai, DENG Ren-pan, MUHEITAL T. Determination of Phthalates in PE Preservative Films by Gas Chromatography-Mass Spectrometry/ion Selective Method[J]. China Test, 2017, 43(11): 37—41.
- [9] 陈茹, 张静, 姜浩, 等. PVC 塑料制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂向空气的迁移[J]. 大连工业大学学报, 2017, 36(6): 436—439.
CHEN Ru, ZHANG Jing, JIANG Hao, et al. Migration of Phthalate Ester Plasticizer into Air in PVC Plastic Products[J]. Journal of Dalian Dalian University of Technology, 2017, 36(6): 436—439.
- [10] 张力群, 任韧, 金铨, 等. 液液萃取-气相色谱-质谱法测定涉水管材水浸液中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(24): 3504—3511.
ZHANG Li-qun, REN Ren, JIN Quan, et al. Liquid-Liquid Extraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Determination of 17 Phthalate Ester Compounds in Immersed Pipe Aqueducts[J]. Chinese Journal of Health Laboratory, 2016, 26(24): 3504—3511.
- [11] MA Y Q, CUI K Y. Microwave-assisted Extraction Combined with Gel Permeation Chromatography and Silica Gel Cleanup Followed by Gas Chromatography-mass Spectrometry for the Determination of Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Biological Samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2013(1): 47—53.
- [12] 李正义, 张金龙, 殷乐, 等. 气相色谱-质谱法测定橡皮擦中五种邻苯二甲酸酯增塑剂含量[J]. 分析科学学报, 2017, 33(1): 52—56.
LI Zheng-yi, ZHANG Jin-long, YIN Le, et al. Determination of Five Phthalate Plasticizers in Erasers by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2017, 33(1): 52—56.
- [13] 陈建军, 刁春霞, 孙玉萍, 等. 学生用橡皮擦邻苯二甲酸酯类塑化剂含量调查[J]. 中国学校卫生, 2016, 37(12): 1863—1864.
CHEN Jian-jun, DIAO Chun-xia, SUN Yu-ping, et al. Investigation on the Content of Phthalate Plasticizers for Students with Eraser[J]. Chinese Journal of School Health, 2016, 37(12): 1863—1864.
- [14] 张玉才, 木合塔尔·吐尔洪. 气相色谱-质谱法测定聚乙烯膜中邻苯二甲酸酯[J]. 实验技术与管理, 2017, 34(12): 61—65.
ZHANG Yu-cai, MUHEITAL T. Determination of Phthalates in Polyethylene Films by Gas Chromatography Mass Spectrometry[J]. Experiment Technology and Management, 2017, 34(12): 61—65.
- [15] NELE V E, ALIN C. Multi-residue Method for the Determination of Brominated and Organo Phosphate Flame Retardants in Indoor Dust[J]. Talanta, 2012, 89(1): 292—300.
- [16] PYEON H B, PARK J E, DONG H S. Non-phthalate Plasticizer from Camphor for Flexible PVC with a Wide Range of Available Temperature[J]. Polymer Testing, 2017, 63(2): 34—42.