

【解决方案】GC-MS 法测定橡胶类食品接触材料中多环芳烃

1 前言

多环芳烃又称为稠环芳香烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,简称 PAHs), 是指分子中含有两个或两个以上苯环结构的化合物; 具有致癌性、致畸性, 对生态环境和人体健康具有潜在的危害性, 已被列为优先控制的环境污染物。主要来源是煤炭、石油、木材以及高分子有机物等不完全燃烧。

橡胶在加工生产过程中, 根据产品性质不同需要添加填充剂, 软化剂、硫化剂, 补强剂、防腐剂, 抗老化剂、粘合增进剂等。而 PAHs 做为软化剂被使用。而作为与食品接触的橡胶材料要求 PAHs 不得检出。

本文建立了气相色谱-质谱联用法测定橡胶类食品接触材料中 18 种多环芳烃向食品模拟物中迁移量的检测方法, 选择离子监测模式, 外标法定量。

2 实验部分

2.1 设备与试剂

GC-MS 3200 型气相色谱-质谱联用仪;

色谱柱: Equity-5 (30m×0.25mm×0.25 μ m) 毛细管色谱柱;

涡旋混合器, 氮吹仪, 烘箱, 分析天平;

移液枪及其配套枪头, 微量注射器等;

25mL 具塞玻璃试管, 10mL 玻璃试管;

试剂: 异辛烷 (色谱纯), 18 种多环芳烃混标。

2.2 样品处理

标准溶液的配制

用多环芳烃标准储备液 (1000 μ g/mL) 用乙酸乙酯逐级稀释成浓度为 0、0.5、1、2、4 μ g/mL 的标准系列溶液, 取 1 μ L 上 GC-MS 测试。

参考 EN13130-1 标准方法进行样品处理: 用剪刀将样品剪碎至 5mm×5mm 以下, 分别准确称取 1g 剪碎后的样品 (精确至 0.1mg) 于 25mL 具塞玻璃试管中, 加入 10mL 异辛烷, 涡旋混合后放入烘箱中 60 $^{\circ}$ C 下恒温浸泡 4h, 涡旋混合 1min, 然后用定量滤纸过滤至 10mL 玻璃试管中, 放入氮吹仪中 60 $^{\circ}$ C 氮吹浓缩至 1mL 以下, 再用异辛烷定容至 1mL, 涡旋混匀, 放入冰箱中待上机测定。

2.3 仪器条件

2.3.1 气相色谱仪条件

Equity-5 (30m×0.25mm×0.25um) 石英毛细管柱，载气:高纯氦气，柱前压：90KPa，不分流进样，进样量：1μL，进样口：290℃，吹扫流量：2mL/min，柱温：50℃保持 1min，然后以 20℃/min 速率升至 200℃，再以 4℃/min 升至 290℃保持 20min。

2.3.2 质谱仪条件

EI 源，离子源温度：250℃，电子能量：70eV，扫描方式：全扫描定性，扫描范围：45u~350u，选择离子扫描定量；接口温度：290℃。

表1 18种多环芳烃定性及定量相关信息

| 序号 | 中文名称 | 保留时间 | 定性离子 | 定量离子 | CAS 号 |
|----|-----------------|-------|-------------|------|----------|
| 1 | 萘 | 6.82 | 127,128,129 | 128 | 91-20-3 |
| 2 | 芴烯 | 9.01 | 151,152,153 | 152 | 208-96-8 |
| 3 | 芴 | 9.30 | 152,153,154 | 153 | 83-32-9 |
| 4 | 芘 | 10.22 | 163,165,166 | 165 | 86-73-7 |
| 5 | 菲 | 12.42 | 176,178 | 178 | 85-01-8 |
| 6 | 蒽 | 12.56 | 176,178 | 178 | 120-12-7 |
| 7 | 荧蒽 | 16.55 | 101,200,202 | 202 | 206-44-0 |
| 8 | 芘 | 17.46 | 101,200,202 | 202 | 129-00-0 |
| 9 | 苯并 [a] 蒽 | 23.45 | 114,226,228 | 228 | 56-55-3 |
| 10 | 屈 | 23.66 | 114,226,228 | 228 | 218-01-9 |
| 11 | 苯并 [b] 荧蒽 | 29.23 | 126,250,252 | 252 | 205-99-2 |
| 12 | 苯并 [k] 荧蒽 | 29.34 | 126,250,252 | 252 | 207-08-9 |
| 13 | 苯并 [j] 荧蒽 | 29.39 | 126,250,252 | 252 | 205-82-3 |
| 14 | 苯并 [e] 芘 | 30.62 | 126,250,252 | 252 | 192-97-2 |
| 15 | 苯并 [a] 芘 | 30.88 | 126,250,252 | 252 | 50-32-8 |
| 16 | 茚并 [1,2,3-cd] 芘 | 37.66 | 138,274,276 | 276 | 193-39-5 |
| 17 | 二苯并 [a,h] 蒽 | 37.95 | 139,276,278 | 278 | 53-70-3 |
| 18 | 苯并 [g,h,i] 花 | 39.50 | 138,274,276 | 276 | 191-24-2 |

2.4 实验结果

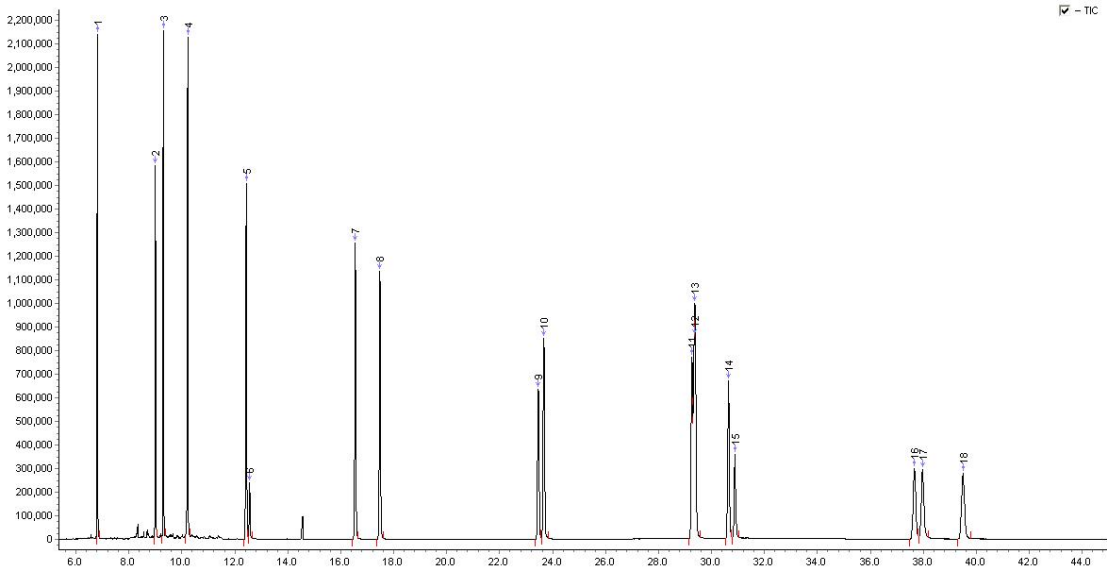


图 1 18种多环芳烃标样谱图

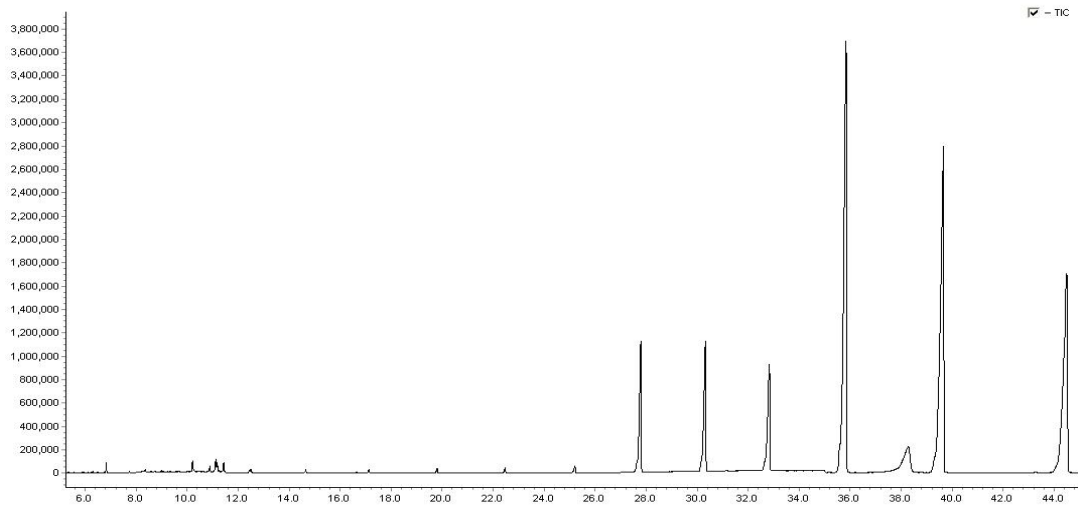


图 2 样品 1 提取液谱图

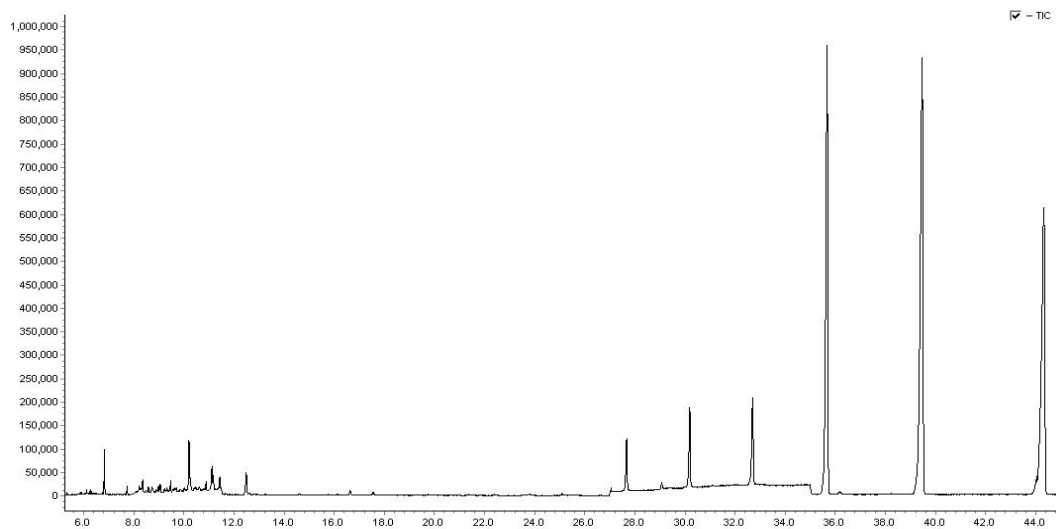


图 3 样品 2 提取液谱图

表2 18种多环芳烃线性方程和相关系数

| 序号 | 组分名称 | 保留时间 | 曲线方程 | 相关系数 |
|----|---------------|-------|-------------------------------------|--------|
| 1 | 萘 | 6.82 | $Y = 4.789559e+007 X + 130377.54$ | 0.9991 |
| 2 | 芴烯 | 9.00 | $Y = 2.328007e+007 X + 50698.26$ | 0.9996 |
| 3 | 芴 | 9.30 | $Y = 1.559293e+007 X + 67499.67$ | 0.9996 |
| 4 | 芴 | 10.22 | $Y = 2.206019e+007 X + 111277.62$ | 0.9985 |
| 5 | 菲 | 12.42 | $Y = 3.022480e+007 X + 297583.30$ | 0.9950 |
| 6 | 蒽 | 12.56 | $Y = 956050.119565 X + 54.85$ | 0.9967 |
| 7 | 荧蒽 | 16.53 | $Y = 2.935140e+007 X + 90674.80$ | 0.9992 |
| 8 | 芘 | 17.46 | $Y = 2.499642e+007 X + 44122.17$ | 0.9997 |
| 9 | 苯并[a]蒽 | 23.44 | $Y = 1.178863e+007 X - 33343.52951$ | 0.9990 |
| 10 | 屈 | 23.65 | $Y = 1.762862e+007 X + 19701.95$ | 0.9976 |
| 11 | 苯并[b]荧蒽 | 29.23 | $Y = 2.545933e+007 X + 135922.36$ | 0.9977 |
| 12 | 苯并[k]荧蒽 | 29.34 | $Y = 2.563856e+007 X + 106933.65$ | 0.9981 |
| 13 | 苯并[j]荧蒽 | 29.39 | $Y = 2.559936e+007 X + 120877.32$ | 0.9976 |
| 14 | 苯并[e]芘 | 30.61 | $Y = 1.147318e+007 X + 28835.39$ | 0.9993 |
| 15 | 苯并[a]芘 | 30.87 | $Y = 4.464726e+006 X - 14452.76$ | 0.9957 |
| 16 | 茚并[1,2,3-cd]芘 | 37.66 | $Y = 5.986241e+006 X - 10875.78$ | 0.9989 |
| 17 | 二苯并[a,h]蒽 | 37.95 | $Y = 5.878913e+006 X - 56358.67$ | 0.9970 |
| 18 | 苯并[g,h,i]花 | 39.50 | $Y = 6.490224e+006 X + 28120.11$ | 0.9960 |

表3 样品测试结果

单位: mg/kg

| 序号 | 中文名称 | 样品 1 | 样品 2 |
|----|---------|--------|------|
| 1 | 萘 | ND | ND |
| 2 | 芴烯 | ND | ND |
| 3 | 芴 | ND | ND |
| 4 | 芴 | 0.0188 | ND |
| 5 | 菲 | ND | ND |
| 6 | 蒽 | 0.0111 | ND |
| 7 | 荧蒽 | ND | ND |
| 8 | 芘 | ND | ND |
| 9 | 苯并[a]蒽 | ND | ND |
| 10 | 屈 | ND | ND |
| 11 | 苯并[b]荧蒽 | ND | ND |
| 12 | 苯并[k]荧蒽 | ND | ND |
| 13 | 苯并[j]荧蒽 | ND | ND |
| 14 | 苯并[e]芘 | ND | ND |
| 15 | 苯并[a]芘 | ND | ND |

| | | | |
|----|-----------------|----|----|
| 16 | 茚苯 [1,2,3-cd] 芘 | ND | ND |
| 17 | 二苯并 [a,h] 蒽 | ND | ND |
| 18 | 苯并 [g,h,i] 芘 | ND | ND |

注：ND 表示未检出。

3 实验结论

本文建立的气相色谱-质谱法检测食品接触橡胶类材料中 18 种多环芳烃的分析方法，对各组分进行分离，质谱仪进行检测，样品前处理过程简单易操作，各组分精密度和线性关系良好，可以满足检测要求。