

# GC/MS法分析橡胶制品中的N-亚硝胺类化合物

GCMS-075

**摘要：**橡胶样品经超声萃取，C<sub>18</sub>小柱固相萃取后，用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)对其中的12种N-亚硝胺进行定性和定量分析。

**关键词：**气相色谱-质谱联用仪 N-亚硝胺 橡胶

N-亚硝胺是一类具有N-N=O结构的化合物。目前在已发现的130多种N-亚硝胺类化合物中，80%以上的都是强致癌物。根据动物试验证明，多次长期摄入和一次冲击摄入N-亚硝胺均可导致肿瘤。

绝大多数橡胶制品都是通过高温硫化最终成型。在硫化过程中，仲胺基硫化促进剂和硫黄给予体分解后会释放出仲胺，与空气或配合剂中的氮氧化物在酸性条件生成N-亚硝胺。自上世纪80年代以来，研究人员在如婴儿奶嘴、气球、乳胶手套、避孕套、医用导尿管等人们日常生活及工作中经常使用到的乳胶制品中均检测出N-亚硝胺。英国标准BS EN12868：1999对橡胶制奶嘴和吸嘴中释放的N-亚硝胺及N-亚硝基衍生物的检测方法做出规定，并限制该类产品中N-亚硝胺的总含量不得超过0.01 mg/kg。2009年发布的GB/T 24153-2009规定橡胶和弹性体材料中12种N-亚硝胺，每种含量不得超过0.5 mg/kg。

目前，N-亚硝胺的检测方法有LC/MS法，GC/MS法，GC/TEA法等。本文通过超声萃取，C<sub>18</sub>小柱净化，建立了GC/MS法对橡胶制品中12种N-亚硝胺的检测方法。该方法回收率控制在70%~110%以内，方法的重现性良好。

## 实验部分

### 1.1 实验仪器

GCMS-QP2010 Ultra气相色谱-质谱联用仪

### 1.2 GC/MS分析条件

色谱柱：StabilWax(30 m×0.25 mm×0.25 μm)

进样口温度：230℃

柱温程序：50℃(2 min) 6℃/min 170℃(6 min)

30℃/min 245℃(10 min)

载气控制方式：恒线速度方式

线速度：36 cm/sec

进样方式：不分流进样，进样时间1 min

离子化方式：EI

离子源温度：200℃

接口温度：240℃

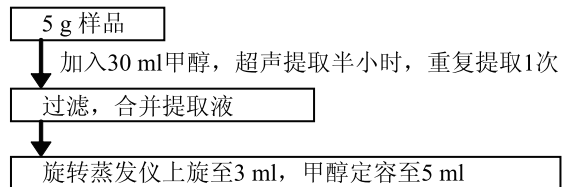
溶剂延迟时间：4 min

采集方式：SIM，具体离子见表1

### 1.3 样品前处理

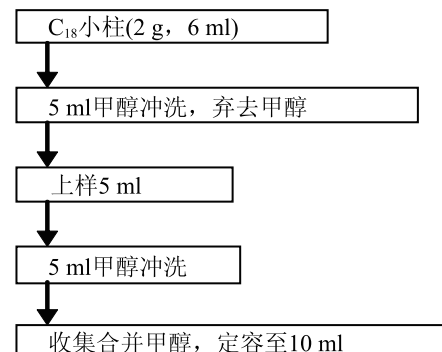
#### 1.3.1 提取

将样品剪碎后，按照以下步骤处理样品：



#### 1.3.2 净化

将上述甲醇溶液按照以下步骤进行固相萃取：



### 1.3.3 浓缩

取2 mL上述甲醇溶液于离心管中，氮吹至1 mL，摇匀后装入进样小瓶，上机分析。

## ■ 分析结果

### 2.1 12种N-亚硝胺的TIC图

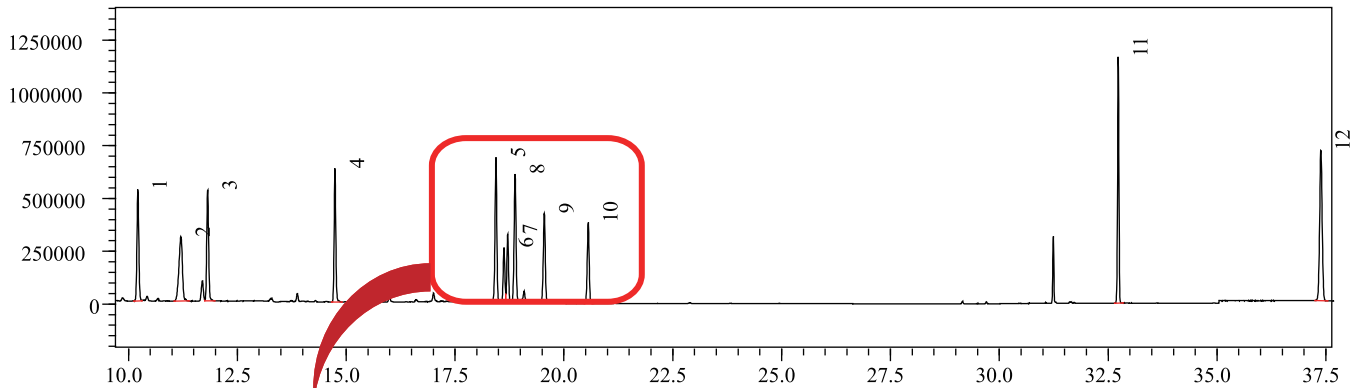


图1 N-亚硝胺标准品溶液(1 mg/L)的TIC图

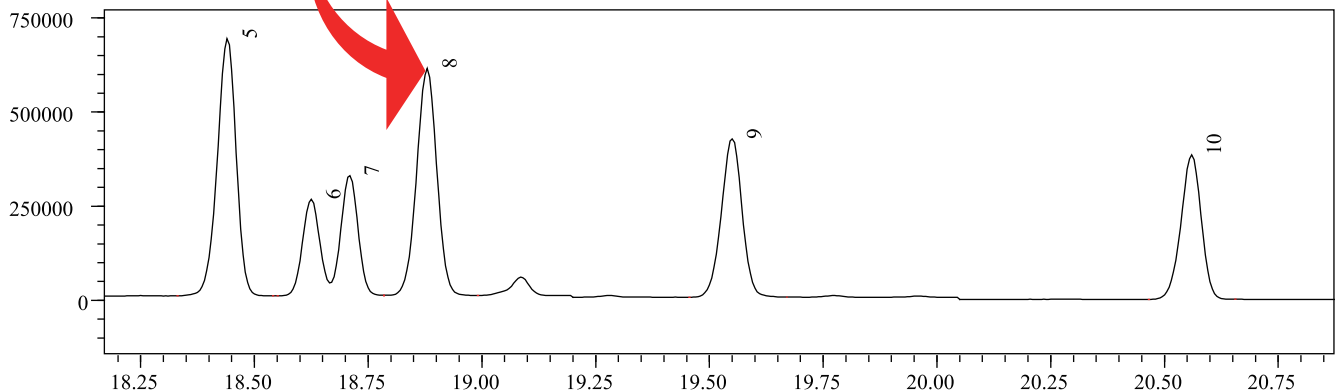


图2 局部放大的TIC图

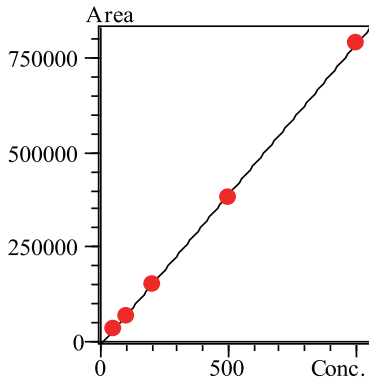
表1 各组分名称、保留时间及特征离子

NO.	化合物名称	保留时间(min)	目标离子(m/z)	参考离子(m/z)
1	N-亚硝基二甲胺	10.216	74	42, 43
2	N-亚硝基甲基乙基胺	11.201	88	42, 43
3	N-亚硝基二乙胺	11.820	102	42, 56
4	N-亚硝基二丙基胺	14.742	130	70, 43
5	N-亚硝基二丁基胺	18.441	84	57, 116
6	N-亚硝基-N-甲基苯胺	18.625	106	107, 77
7	N-亚硝基-N-乙基苯胺	18.708	121	106, 77
8	N-亚硝基哌啶	18.878	114	42, 55
9	N-亚硝基吡咯烷	19.551	100	41, 68
10	N-亚硝基吗啉	20.558	116	56, 86
11	N-亚硝基二苯基胺	32.732	169	168, 167
12	N-亚硝基二苄胺	37.383	91	65, 181

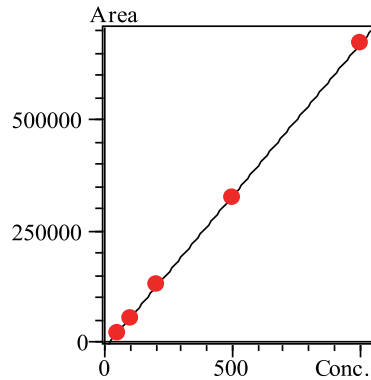
## 2.2 线性范围

取N-亚硝酸标准品溶液，配制成浓度为50，100，200，500，1000  $\mu\text{g/L}$ 的N-亚硝酸标准溶液。以SIM方式进行采集。标准曲线和线性相关系数如下所示。

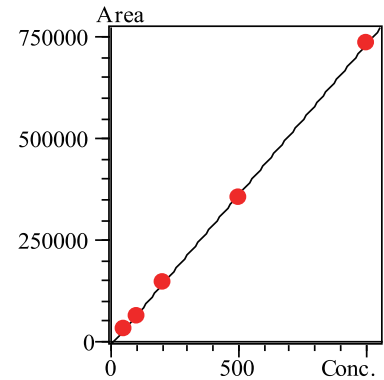
以3倍信噪计算检出限，结果见表2。



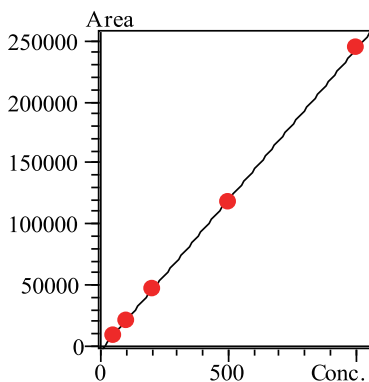
N-亚硝基二甲胺  $R=0.9999$



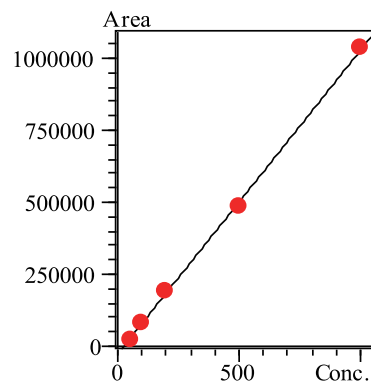
N-亚硝基甲基乙基胺  $R=0.9999$



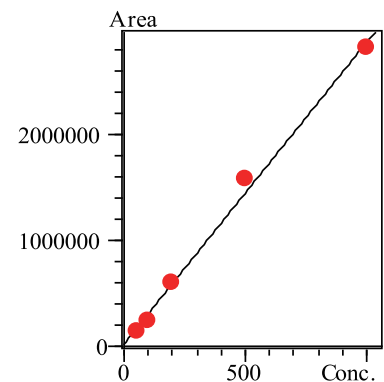
N-亚硝基二乙胺  $R=0.9999$



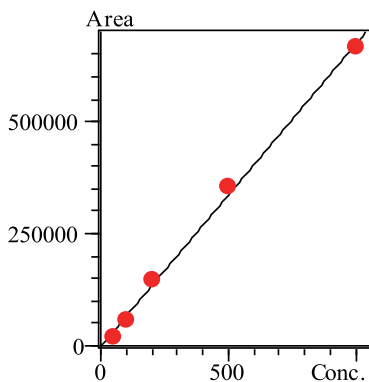
N-亚硝基二丙基胺  $R=0.9999$



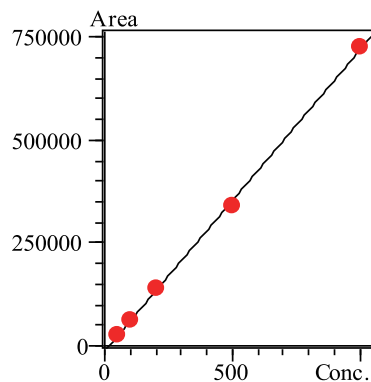
N-亚硝基二丁基胺  $R=0.9997$



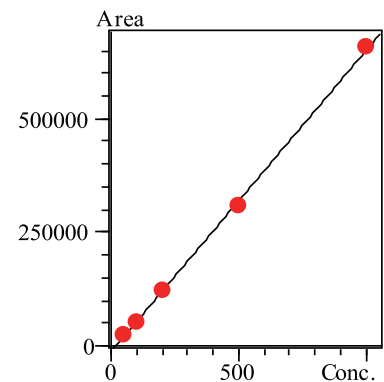
N-亚硝基-N-甲基苯胺  $R=0.9991$



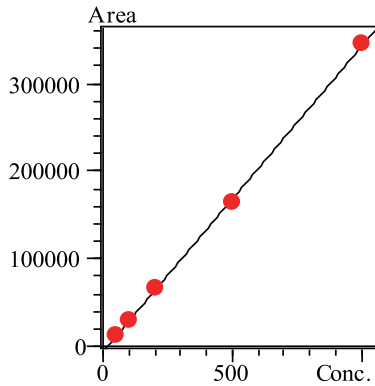
N-亚硝基-N-乙基苯胺  $R=0.9991$



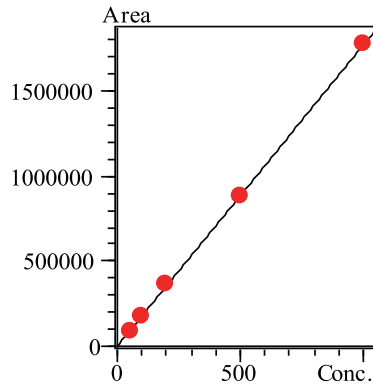
N-亚硝基哌啶  $R=0.9998$



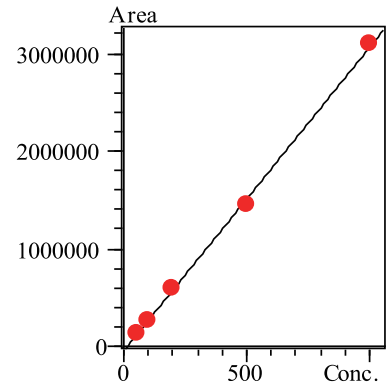
N-亚硝基吡咯烷  $R=0.9997$



N-亚硝基吗啉 R=0.9998



N-亚硝基二苯基胺 R=0.9999



N-亚硝基二苄胺 R=0.9996

### 2.3 重现性及回收率测试

称取市售婴儿橡胶奶嘴样品5 g, 分别称取3个平行样, 加入25  $\mu$ L的10 mg/L标准溶液, 加标浓度50  $\mu$ g/kg, 按照上述前处理步骤进行重现性及回收率测试, 结果见表2:

表2 N-亚硝胺的回收率、重现性及检出限结果

化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)	检出限 ( $\mu$ g/L)
	1	2	3			
N-亚硝基二甲胺	67.81	74.12	75.59	72.51	5.70	0.15
N-亚硝基甲基乙基胺	73.62	79.43	71.84	74.96	5.29	0.27
N-亚硝基二乙胺	86.48	98.33	81.54	88.78	9.72	0.12
N-亚硝基二丙基胺	96.17	108.00	92.03	98.73	8.39	0.61
N-亚硝基二丁基胺	81.95	82.52	83.37	82.61	0.86	0.48
N-亚硝基-N-甲基苯胺	104.30	98.77	105.98	103.02	3.66	0.19
N-亚硝基-N-乙基苯胺	108.21	91.76	104.60	101.52	8.51	0.91
N-亚硝基哌啶	102.06	109.35	93.72	101.71	7.69	0.28
N-亚硝基吡咯烷	104.94	112.67	96.46	104.69	7.75	0.36
N-亚硝基吗啉	97.93	104.60	90.15	97.56	7.42	0.51
N-亚硝基二苯基胺	103.59	111.18	112.79	109.19	4.50	0.33
N-亚硝基二苄胺	106.44	114.77	106.29	109.16	4.44	0.23

### 结论

本文建立了GC/MS测定橡胶制品中N-亚硝胺类化合物的检测方法, 在浓度50 ~ 1000  $\mu$ g/L范围内, 各化合物的标准曲线线性良好。在50  $\mu$ g/kg的添加浓度之下, 回收率控制在70% ~ 110%以内, 方法的重现性良好。