

GCMS法分析橡胶奶嘴中的 12 种 N-亚硝胺类化合物及其前体物的迁移含量

GCMS-083

摘要：本文参照欧盟 BS EN12868-1999 标准，建立了以人工唾液模拟迁移，采用 Carbon PCB 和 Coconut 小柱固相萃取富集，气相色谱-质谱联用仪测定橡胶奶嘴中 12 种 N-亚硝胺类化合物及其前体物迁移含量的检测方法。相对于原标准中采用液液萃取方法，该方法具有操作简单，节约溶剂，适用性强等特点。

关键词：气相色谱-质谱联用仪 橡胶奶嘴 N-亚硝胺 迁移含量

橡胶制品广泛应用于人们日常生活中。绝大多数橡胶都是通过高温硫化成型来生产的。在硫化过程中，仲胺基硫化促进剂和硫磺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下生成 N-亚硝胺。近年来，橡胶制品中的 N-亚硝胺污染已引发广泛关注，婴儿奶嘴、气球、避孕套等橡胶制品中均能检测出 N-亚硝胺。欧盟标准 BS EN 12868-1999 橡胶制奶嘴中释放的 N-亚硝胺检测方法中明确规定，N-亚硝胺的迁移量不得超过 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，N-亚硝胺前体物的迁移量不得超过 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

目前，欧盟标准中采用气相色谱热能检测器 (GC/TEA) 对 N-亚硝胺的进行检测。TEA 是亚硝胺类化合物的专用检测器，具有较强的选择性和高灵敏度，但 TEA 检测器应用范围窄，且价格昂贵。本文通过人工唾液模拟迁移，Carbon PCB 和 Coconut 小柱固相萃取富集，建立了 GC/MS 法对橡胶制品中 12 种 N-亚硝胺的检测方法，回收率在 90% ~ 112% 之间，重复性良好。该方法操作简单，节约溶剂，适用性强。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪

接口温度：240 $^{\circ}\text{C}$

1.2 分析条件

色谱柱：StabilWax, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _170 $^{\circ}\text{C}$ (6 min)_

30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _245 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

恒线速度方式：36 cm/sec

进样方式：不分流进样

离子化方式：EI

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间：4 min

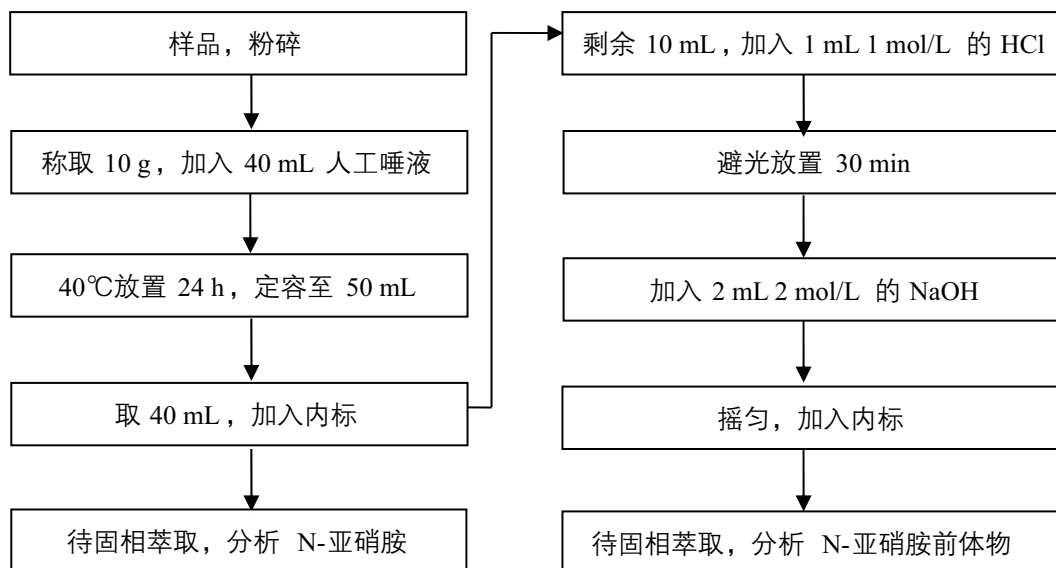
采集方式：SIM，具体离子见表 1

1.3 样品制备

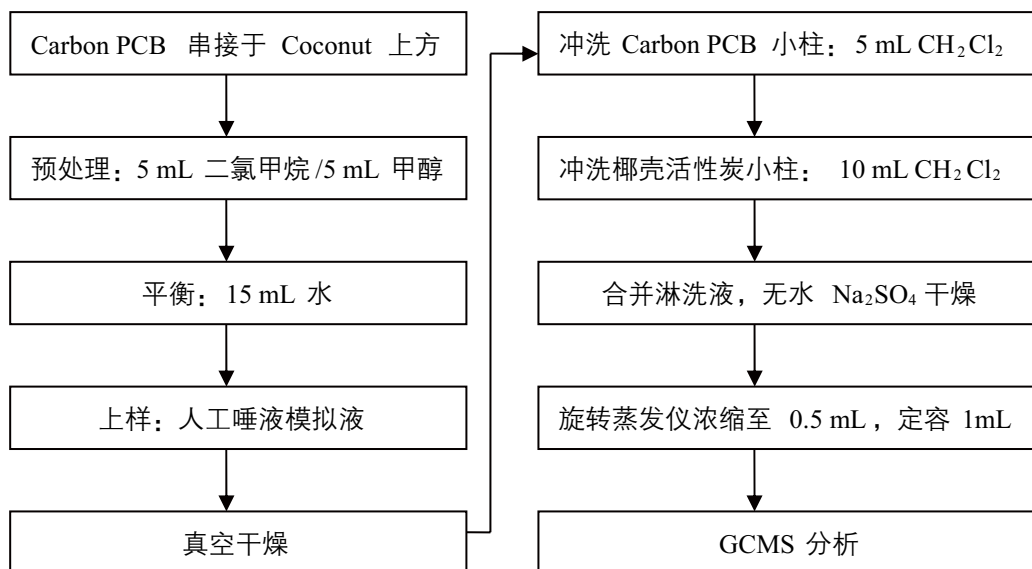
1.3.1 人工唾液的配制

称取 4.2 g NaHCO_3 、0.5 g NaCl 、0.2 g K_2CO_3 、30 mg NaNO_2 溶于 900 mL 蒸馏水中，用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH = 9 后，定容至 1 L，避光密闭保存。

1.3.2 N-亚硝胺及其前体物的人工模拟迁移



1.3.3 N-亚硝胺类化合物固相萃取



结果讨论

2.1 标准谱图

N-亚硝胺类化合物混合标准溶液的 TIC 图及特征离子如下：

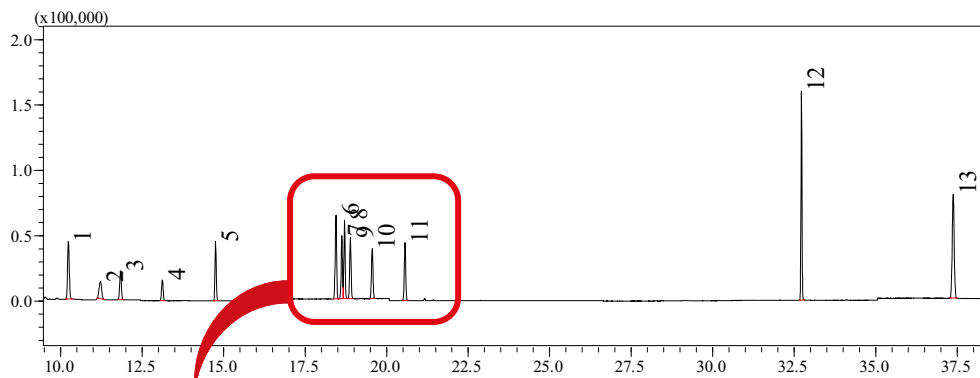


图1 N-亚硝胺类化合物混合标准溶液(500 μ g/L)的 TIC 色谱图

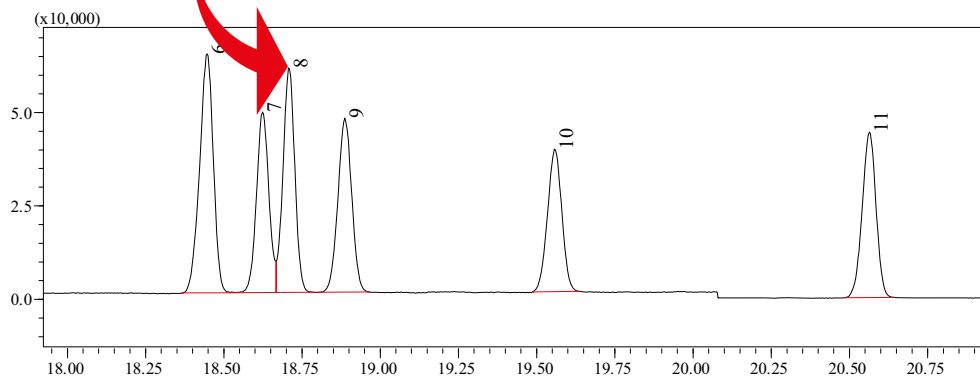


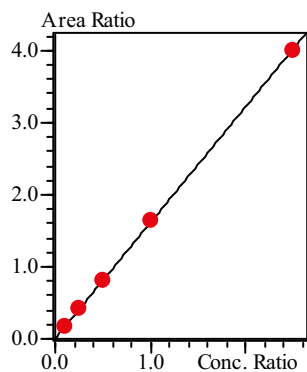
表1 N-亚硝胺类化合物名称、保留时间及特征离子

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	42,71
3	N-亚硝基二乙胺	11.820	102	85,71
4	N-亚硝基二异丙基胺	13.113	130	70,88
5	N-亚硝基二丙基胺	14.742	130	70,113
6	N-亚硝基二丁基胺	18.441	158	84,116
7	N-亚硝基- N-甲基苯胺	18.625	106	107,77
8	N-亚硝基- N-乙基苯胺	18.708	121	106,77
9	N-亚硝基哌啶	18.878	114	83,55
10	N-亚硝基吡咯烷	19.551	100	73,68
11	N-亚硝基吗啉	20.558	116	56,86
12	N-亚硝基二苯基胺	32.732	169	168,167
13	N-亚硝基二苄胺	37.383	91	65,181

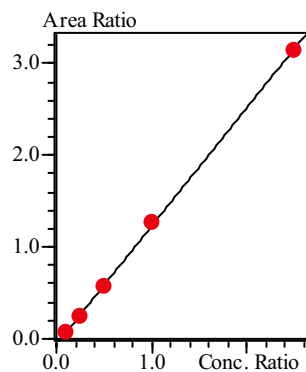
2.2 标准曲线

取 N-亚硝胺标准品溶液，配制浓度为 20、50、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 的 N-亚硝胺混合标准系列溶液，再分别添加 20 μL 浓度为 10 mg/kg 的 N-亚硝基二异丙基胺作为内标。以 SIM 方式进行采集。标准曲线和线性相关系数如下所示。

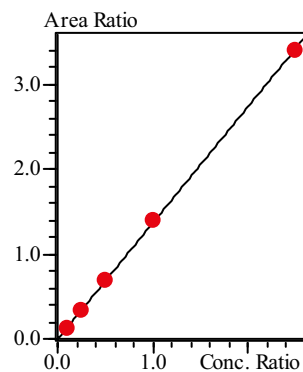
以 3 倍信噪比计算检出限，以 10 倍信噪比计算定量限，结果见表 2。



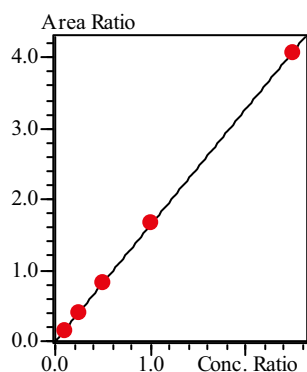
N-亚硝基二甲胺
R = 0.9999



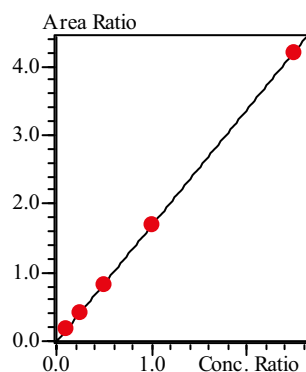
N-亚硝基甲基乙基胺
R = 0.9999



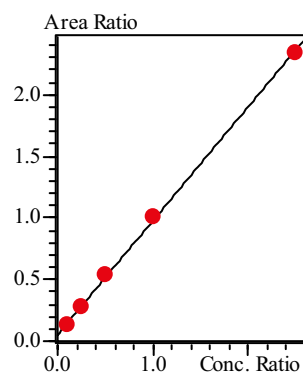
N-亚硝基二乙胺
R = 0.9999



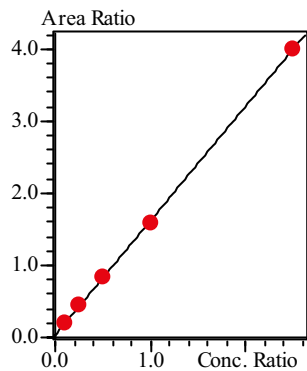
N-亚硝基二丙基胺
R = 0.9999



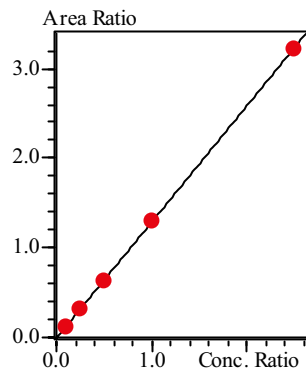
N-亚硝基二丁基胺
R = 0.9999



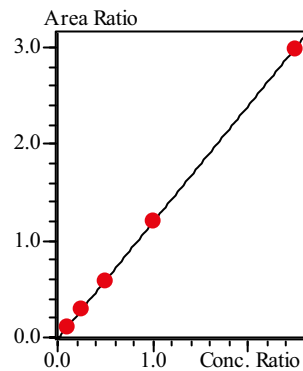
N-亚硝基-N-甲基苯胺
R = 0.9997



N-亚硝基-N-乙基苯胺
R = 0.9998



N-亚硝基吡咯烷
R = 0.9999



N-亚硝基吡咯烷
R = 0.9999

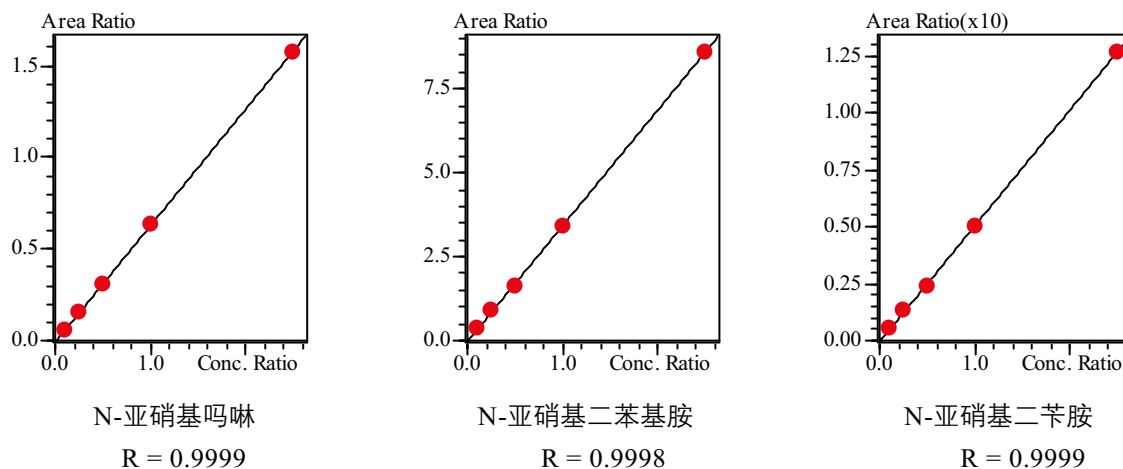


图3 12种N-亚硝胺标准曲线图

2.3 回收率测试

准确称取3份粉碎的空白橡胶奶嘴样品，各取10g，用50mL人工唾液进行模拟迁移。移取其中40mL模拟液，加入浓度为1mg/L的N-亚硝胺标准溶液20μL，添加浓度为2.5μg/kg，再分别添加20μL浓度为10mg/L的N-亚硝基二异丙基胺作为内标，按照上述前处理步骤进行回收率测试，结果见表2。

表2 N-亚硝胺类化合物的回收率、重复性、检出限、定量限结果

化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%) (n=3)	检出限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)
	1	2	3				
N-亚硝基二甲胺	95.16	93.62	103.46	97.41	5.43	0.12	0.39
N-亚硝基甲基乙基胺	100.90	104.90	91.32	99.04	7.04	0.24	0.78
N-亚硝基二乙胺	106.86	100.29	94.79	100.65	6.00	0.08	0.25
N-亚硝基二异丙基胺	102.77	98.94	110.33	104.02	5.57	0.20	0.67
N-亚硝基二丙基胺	98.33	104.02	111.76	104.70	6.44	0.11	0.36
N-亚硝基二丁基胺	101.70	118.57	103.94	108.07	8.48	0.12	0.42
N-亚硝基- N-甲基苯胺	106.43	114.87	99.89	107.06	7.01	0.09	0.31
N-亚硝基- N-乙基苯胺	115.41	103.45	116.46	111.77	6.46	0.29	0.95
N-亚硝基哌啶	112.22	94.78	106.18	104.40	8.48	0.19	0.63
N-亚硝基吡咯烷	113.52	102.81	108.57	108.30	4.95	0.17	0.57
N-亚硝基吗啉	93.15	105.37	107.2	101.91	7.49	0.06	0.21
N-亚硝基二苯基胺	100.59	105.06	110.45	105.36	4.69	0.12	0.41

2.4 样品分析

按照 1.3.2 的方法处理橡胶奶嘴，分析结果见表 3 和表 4。

表 3 橡胶奶嘴中N-亚硝胺的迁移含量

No.	化合物名称	分析结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
		橡胶奶嘴 -1	橡胶奶嘴 -2	安抚奶嘴
1	N-亚硝基二甲胺	未检出	未检出	7.40
2	N-亚硝基甲基乙基胺	未检出	未检出	未检出
3	N-亚硝基二乙胺	未检出	未检出	179.93
4	N-亚硝基二异丙基胺	未检出	未检出	未检出
5	N-亚硝基二丙基胺	未检出	未检出	未检出
6	N-亚硝基二丁基胺	未检出	未检出	9.83
7	N-亚硝基 - N-甲基苯胺	未检出	未检出	9.10
8	N-亚硝基 - N-乙基苯胺	未检出	未检出	9.15
9	N-亚硝基哌啶	未检出	未检出	未检出
10	N-亚硝基吡咯烷	未检出	未检出	未检出
11	N-亚硝基吗啉	未检出	未检出	6.00
12	N-亚硝基二苯基胺	未检出	未检出	5.11

表 4 橡胶奶嘴中N-亚硝胺前体物的迁移含量

No.	化合物名称	分析结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
		橡胶奶嘴 -1	橡胶奶嘴 -2	安抚奶嘴
1	N-亚硝基二甲胺	未检出	未检出	未检出
2	N-亚硝基甲基乙基胺	未检出	未检出	未检出
3	N-亚硝基二乙胺	未检出	未检出	224.65
4	N-亚硝基二异丙基胺	未检出	未检出	未检出
5	N-亚硝基二丙基胺	未检出	未检出	未检出
6	N-亚硝基二丁基胺	未检出	未检出	192.63
7	N-亚硝基 - N-甲基苯胺	未检出	未检出	153.81
8	N-亚硝基 - N-乙基苯胺	未检出	未检出	未检出
9	N-亚硝基哌啶	未检出	未检出	未检出
10	N-亚硝基吡咯烷	未检出	未检出	未检出
11	N-亚硝基吗啉	未检出	未检出	未检出
12	N-亚硝基二苯基胺	未检出	未检出	未检出

■ 结论

以人工唾液进行模拟迁移，Carbon PCB 串接 Coconut 小柱进行固相萃取富集，利用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪对橡胶奶嘴中的 12 种 N-亚硝胺类化合物及其前体物迁移量进行分析，方法操作简单，重复性好，定量准确，回收率在 90% ~ 112% 之间。完全满足橡胶制品中 N-亚硝胺类化合物检测的要求。