

测试·分析

气相色谱-质谱联用快速测定玩具及儿童用品中4种多环芳烃

胡爱生¹, 陶小美², 熊海瑶¹

(1. 亿科检测认证有限公司, 江苏 昆山 215331; 2. 好孩子儿童用品有限公司, 江苏 昆山 215331)

摘要:建立气相色谱-质谱联用快速测定玩具及儿童用品中苯并[c]芘、苯并[b]蒽并[2,1-d]噻吩、5-甲基蒽和二苯并[cd,jk]芘4种多环芳烃的方法。结果表明,采用甲苯为萃取溶剂,超声波萃取50 min,采用DB-EUPAH毛细管色谱柱,选择离子监测模式下定量分析,可实现4种多环芳烃的有效分离。该方法的4种多环芳烃质量浓度测定线性范围为0.01~1 mg·L⁻¹,线性相关因数不小于0.999 2,加标回收率为86.5%~108.7%,相对标准偏差小于3%,可用于玩具及儿童用品中4种多环芳烃的快速测定。

关键词:气相色谱-质谱;超声萃取;多环芳烃;玩具;儿童用品

中图分类号:O657.7⁺1/.63;TQ336.9

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)05-0380-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.05.0380



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

多环芳烃是由多个苯环键合的一类有机化合物,迄今为止已发现200余种。多环芳烃是有机化工重要基础原料,多来自石油和煤焦油^[1-4],是纺织及皮革制品用染料和增塑剂的原材料^[5]。橡胶制品中必不可少的2种原材料炭黑和填充油含有多环芳烃^[6-9]。作为高沸点功能溶剂和有机成分,多环芳烃用于涂层产品的制造中。同时,多环芳烃是最早被发现的环境致癌物^[10],部分多环芳烃经皮肤吸收和肺部吸入,在人体内不断累积,易诱发皮肤癌、肺癌和胃癌等严重疾病^[11-12]。

随着多环芳烃的毒性不断被证实,越来越多的国家和环保组织制定此类物质管控法规和标准。美国环保署(EPA)对苯并(a)芘和芘等16种多环芳烃进行了评估。欧盟条例(EU)No1272/2013对玩具及儿童用品等消费品中的橡胶或塑料部件等可能含有的蒽和苯并(a)蒽等8种多环芳烃进行严格管控^[13]。德国产品安全法于2020年7月1日起

实施的多环芳烃新标准再次更新了儿童用品中多环芳烃标准要求,规定了蒽、菲和芘等15种物质新的限值要求^[14]。

2017年10月世界卫生组织国际癌症研究机构将多环芳烃中的苯并[c]芘、苯并[b]蒽并[2,1-d]噻吩和二苯并[cd,jk]芘新增为3类致癌物质,5-甲基蒽新增为2B类致癌物质^[15]。目前,国内外法规 and 标准均未对这4种新增多环芳烃限定物质进行管控,而消费市场上玩具和儿童用品中橡胶和塑料制品、纺织品、涂层产品等材料中均会含有这4种多环芳烃,长期反复接触此类物质会给儿童造成不可挽回的伤害。国外高端玩具和儿童用品买家及环保组织已开始对此类物质的风险评估,这4种物质势必纳入欧美国家玩具和儿童用品新的有毒有害物质管控范围,这将给我国玩具和儿童用品的出口提出新挑战。

目前国内外还没有玩具及儿童用品中苯并[c]

基金项目:江苏省中小企业公共技术服务示范平台建设项目(2020-2023)

作者简介:胡爱生(1983—),男,安徽舒城人,亿科检测认证有限公司高级工程师,硕士,主要从事儿童用品有毒有害物质分析和研究工作。

E-mail:has626@163.com

引用本文:胡爱生,陶小美,熊海瑶.气相色谱-质谱联用快速测定玩具及儿童用品中4种多环芳烃[J].橡胶工业,2021,68(5):380-384.

Citation:HU Aisheng,TAO Xiaomei,XIONG Haiyao.Rapid determination of four PAHs in toys or children's products by GC-MS[J].China Rubber Industry,2021,68(5):380-384.

芴、苯并[b]蒽并[2,1-d]噻吩、5-甲基蒽和二苯并[cd,jk]芘的检测标准,研究建立一种快速、准确的检测方法迫在眉睫。本工作研究气相色谱-质谱联用法快速测定玩具及儿童用品中这4种多环芳烃。

1 实验

1.1 样品及试剂

儿童自行车橡胶轮胎,市售品;苯并[c]芴标准品(Dr. Ehrenstorfer,质量分数为0.98)、苯并[b]蒽并[2,1-d]噻吩标准品(Dr. Ehrenstorfer,质量分数为0.98)、5-甲基蒽标准品(Toronto Research Chemicals,质量分数为0.97)和二苯并[cd,jk]芘标准品(AccuStandard,质量分数为0.96)。甲醇、甲苯、四氢呋喃、丙酮和二氯甲烷均为色谱级,美国默克公司产品。

1.2 测试仪器及条件

GCMS-QP 2010 Ultra型气相色谱-质谱联用仪,日本岛津制作所产品;KQ3200DB型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产品;索氏提取器,意大利VELP公司产品;CEM Mars 6型高通量密闭高压微波消解仪,美国CEM公司产品。

色谱测试条件如下:毛细管色谱柱 Agilent J&W DB-EUPAH(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气 纯度大于99.999%的氦气;色谱柱气体流速 1.8 mL·min⁻¹;气相进样口温度 280 ℃;进样体积 1 μL;柱温升温程序 初始温度为180 ℃(保持1 min),以30 ℃·min⁻¹速率升至310 ℃(保持5 min)。

质谱测试条件如下:EI源,四级杆质量分析器;气相色谱-质谱接口温度 280 ℃;溶剂延迟时间 4 min;SCAN模式 定性;SIM模式 定量。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液配制

分别称取苯并[c]芴标准品、苯并[b]蒽并[2,1-d]噻吩标准品、5-甲基蒽标准品和苯并[cd,jk]芘标准品20.4,20.4,20.6和20.8 mg。每一标准品经逐步稀释,分别配制成0.01,0.02,0.05,1和2 mg·L⁻¹至少5个不同质量浓度梯度的标准溶液,同时配制空白溶液。

1.3.2 样品制备

将样品剪碎至尺寸小于3 mm×3 mm×3

mm。称取1.0 g(精确至0.001 g)试样,装入玻璃试样瓶中,加入甲苯10 mL,超声处理50 min后,萃取液经厚度为0.45 μm有机系一次性过滤膜过滤待测。一些成分复杂、受基质影响大的萃取液还需经离心、过层析等方式进一步净化、浓缩、定容后测试。不同制品、不同材质、不同颜色以及用物理的方法能够分开的样品应分别取样和测定。

2 结果与讨论

2.1 目标物色谱和质谱分析

4种目标物质的总离子色谱和质谱分别见图1和2,目标物质质谱定性和定量碎片离子见表1。

由分析结果确定苯并[c]芴、苯并[b]蒽并[2,1-d]噻吩、5-甲基蒽和二苯并[cd,jk]芘质谱定量离子质荷比分别为216,234,242和274,色谱保留时

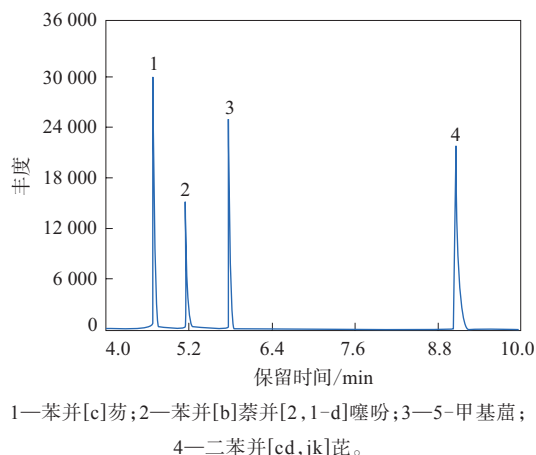


图1 4种多环芳烃总离子色谱
Fig. 1 Total ion chromatograms of four PAHs

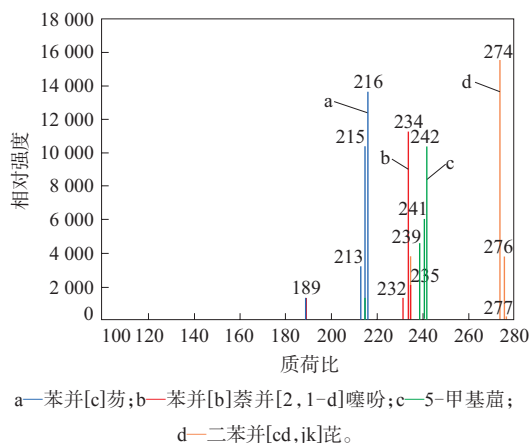


图2 4种多环芳烃质谱
Fig. 2 Mass spectra of four PAHs

表1 4种目标物质质谱定性和定量碎片离子质荷比
Tab. 1 Mass-to-charge ratios of qualitative and quantitative fragment ions of four target mass spectra

目标物	定性离子质荷比	定量离子质荷比
苯并[c]芘	189, 213, 215, 216	216
苯并[b]蒽并[2, 1-d]噻吩	189, 232, 234, 235	234
5-甲基蒈	215, 239, 241, 242	242
二苯并[cd, jk]芘	235, 274, 276, 277	274

间分别为4.63, 5.17, 5.77和9.07 min。

2.2 毛细管色谱柱选择

研究DB-EUPAH和DB-WAX毛细管色谱柱对4种多环芳烃的分离效果。

结果表明:选用极性毛细管色谱柱DB-WAX, 目标物保留时间不稳定, 测试重复性差, 无法实现目标物的分离和定量; 选用非极性毛细管色谱柱DB-EUPAH, 获得的4种目标物色谱半峰宽度小, 无拖尾, 保留时间稳定, 测试重复性好, 完全满足苯并[c]芘、苯并[b]蒽并[2, 1-d]噻吩、5-甲基蒈和二苯并[cd, jk]芘4种目标物的定量分析检测。因此, 本研究选用DB-EUPAH毛细管色谱柱。

2.3 样品萃取条件

2.3.1 萃取方法

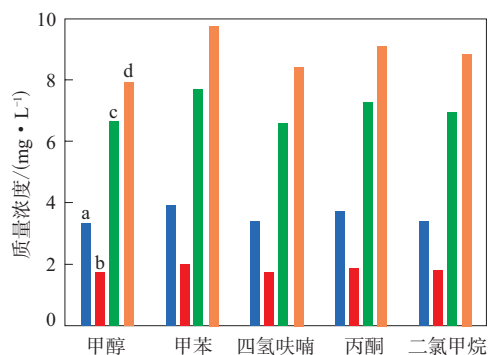
以甲苯为溶剂, 分别采用索氏萃取法(110℃, 回流6 h)、超声波萃取法(25℃, 超声50 min)和微波萃取法(120℃, 20 min)对同一均匀样品中含有的目标物萃取效果进行研究, 结果显示3种萃取方法的目标物萃取率相当。

索氏萃取法萃取时间长且使用大量有机溶剂, 完成萃取后需进一步浓缩、转移和定容待测液, 操作步骤冗长, 容易污染样品, 工作效率低; 微波萃取法使用甲苯溶剂时高温高压下存在暴沸危险, 且每批次处理样品个数较少; 超声波萃取法操作步骤简单, 不易带入污染, 使用萃取溶剂少, 工作效率高, 一次可同时萃取40个以上样品。综上, 本研究选择超声波萃取样品中目标物。

2.3.2 萃取溶剂和萃取时间

萃取溶剂和萃取时间是影响4种多环芳烃提取效果的2个重要因素。结合目标物性质, 研究了甲醇、甲苯、四氢呋喃、丙酮和二氯甲烷5种有机溶剂对目标物萃取率的影响。在相同条件, 对同一个均匀样品中含有的4种多环芳烃进行萃取, 平行试验6次, 测定结果如图3所示。

由图3可见, 甲苯对4种多环芳烃目标物萃取



注同图2。

图3 5种溶剂萃取效果的比较

Fig. 3 Comparison of extraction effects with five solvents

效果最好, 因此采用甲苯作为萃取溶剂。

以甲苯为溶剂, 分别超声萃取样品30, 40, 50, 60和70 min。结果表明, 超声萃取50 min后, 萃取液中的目标物含量不再增大, 因此选择超声萃取时间为50 min。

2.4 方法检出限、精密度及回收率

采用外标法定量分析样品中4种多环芳烃含量。分别依次测定各多环芳烃标准溶液, 绘制标准工作曲线。以定量离子的峰面积(y)对其质量浓度(x)进行线性回归, 得到线性回归方程和线性相关因数见表2。

表2 4种多环芳烃测定的线性回归方程和相关因数

Tab. 2 Linear regression equations and correlation coefficients of determination of four PAHs

目标物	线性回归方程	相关因数
苯并[c]芘	$y = 48\ 070x + 1\ 781.2$	0.999 7
苯并[b]蒽并[2, 1-d]噻吩	$y = 23\ 817x + 480.46$	0.999 6
5-甲基蒈	$y = 34\ 075x + 1\ 740.3$	0.999 2
二苯并[cd, jk]芘	$y = 35\ 040x + 1\ 837.7$	0.999 4

由表2可见, 该方法定量分析的线性关系良好, 线性相关因数不小于0.999 2。

按照实际样品测试流程, 在空白样品中添加不同量的4种多环芳烃的标准物质, 按信噪比不小于10计算, 得出苯并[c]芘、苯并[b]蒽并[2, 1-d]噻吩、5-甲基蒈、二苯并[cd, jk]芘检测限分别为0.08, 0.15, 0.10和0.16 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。选取一个塑料玩具, 分别按样品中目标物质量浓度为0.01和1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 制作试样, 每个质量浓度按上述试验平行试验6次, 得到线性范围内的回收率, 见表3。

由表3可见, 该方法的准确性和精密度满足测定要求, 回收率为86.5%~108.7%, 相对标准偏差

表3 4种多环芳烃测定的回收率和精密度
Tab.3 Recoveries and precisions of determination of four PAHs

目标物	加标质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	回收率/%	相对标准 偏差/%
苯并[c]芘	0.01	105.2	1.6
	1	108.7	1.4
苯并[a]芘并[1,2,3-cd]苯并[a]蒽	0.01	86.5	2.8
	1	88.1	2.5
5-甲基茈	0.01	101.4	2.0
	1	103.6	1.7
二苯并[cd,jk]芘	0.01	95.7	2.3
	1	97.7	2.1

小于3%。

2.5 实际样品分析

取3个儿童自行车橡胶轮胎,按照本方法测定苯并[c]芘、苯并[b]芘并[2,1-d]苯并[a]蒽、5-甲基茈和二苯并[cd,jk]芘含量,每个样品平行测定6次。样品中未检出苯并[c]芘、苯并[b]芘并[2,1-d]苯并[a]蒽和5-甲基茈,但均检出二苯并[cd,jk]芘。

儿童自行车橡胶轮胎的二苯并[cd,jk]芘含量见表4。

表4 儿童自行车橡胶轮胎的二苯并[cd,jk]芘含量
Tab.4 Contents of dibenzo[cd,jk] pyrene in rubber tires of children's bicycles

样品编号	平均含量/(mg · kg ⁻¹)	相对标准偏差/%
1	0.7	3.17
2	1.3	2.23
3	0.9	3.21

3 结论

确定了气相色谱-质谱联用法快速测定玩具及儿童用品中4种多环芳烃苯并[c]芘、苯并[b]芘并[2,1-d]苯并[a]蒽、5-甲基茈和二苯并[cd,jk]芘的方法。

使用甲苯溶剂,样品超声波萃取50 min,选用DB-EUPAH毛细管色谱柱,苯并[c]芘、苯并[b]芘并[2,1-d]苯并[a]蒽、5-甲基茈和二苯并[cd,jk]芘质谱定量离子质荷比分别为216,234,242和274。在初始温度为180 ℃(保持1 min),以30 ℃ · min⁻¹升至310 ℃(保持5 min)的程序升温条件下,苯并[c]芘、苯并[b]芘并[2,1-d]苯并[a]蒽、5-甲基茈和二苯并[cd,jk]芘的色谱保留时间分别为4.63,5.17,5.77和9.07 min,检出限分别为0.08,0.15,0.10和0.16 mg · kg⁻¹。

该方法的4种多环芳烃质量浓度测定线性范围

为0.01~1 mg · L⁻¹,线性相关因数不小于0.999 2,加标回收率为86.5%~108.7%,相对标准偏差小于3%。试验表明本方法测定4种多环芳烃快速、精确,完全满足玩具及儿童用品中4种多环芳烃的检测和质量控制需求。

参考文献:

[1] CHANG Q Y, WANG M T, ZHANG G J, et al. Carbon nanospheres as solid-phase microextraction coating for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and soil samples[J]. Journal of Separation Science, 2020, 43 (13) : 2594–2601.

[2] KRALAN S. Phthalate and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in liquid ingredients of packaged fish sold in Turkish markets[J]. Journal of Oleo Science, 2020, 69 (8) : 851–858.

[3] 万云洋, 杜卫东. 土壤和沉积物石油类污染防治方法与技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2017: 17–19.

WAN Y Y, DU W D. Soil and sediment petroleum pollution prevention methods and technologies[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2017: 17–19.

[4] 王静, 朱利中. 空气中多环芳烃的污染源研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2001, 28 (3) : 302–308.

WANG J, ZHU L Z. A study of polycyclic aromatic hydrocarbons as pollution sources in air[J]. Journal of Zhejiang University (Sciences Edition), 2001, 28 (3) : 302–308.

[5] 陈荣圻. 高度关注物质及其毒性与用途[J]. 染料与染色, 2011, 48 (1) : 47–52.

CHEN R Q. SVHCs, their toxic and uses[J]. Dyestuffs and Coloration, 2011, 48 (1) : 47–52.

[6] 刘文权, 武爱军. 橡胶填充油生产技术进展[J]. 石油化工应用, 2010, 29 (2) : 16–19.

LIU W Q, WU A J. Progress on production technology of rubber processing oil[J]. Petrochemical Industry Application, 2010, 29 (2) : 16–19.

[7] 谢忠麟. 多环芳烃与橡胶制品[J]. 橡胶工业, 2011, 58 (6) : 359–376.

XIE Z L. Polycyclic aromatic hydrocarbons and rubber products[J]. China Rubber Industry, 2011, 58 (6) : 359–376.

[8] 李锡东, 丁华, 殷丽娜, 等. 多环芳烃检测方法研究进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (2) : 123–126.

LI X D, DING H, YIN L N, et al. Research progress of detection methods for polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. China Rubber Industry, 2017, 64 (2) : 123–126.

[9] 张清智, 刘雪姣, 郭鹤莹, 等. 气相色谱-质谱联用测定炭黑中的多环芳烃[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (11) : 693–695.

ZHANG Q Z, LIU X J, GUO H Y, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in carbon black by gas chromatography-mass spectrometry[J]. China Rubber Industry, 2017, 64 (11) : 693–695.

[10] 惠秀娟. 环境毒理学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 154–157.

HUI X J. Environmental toxicology [M]. Beijing: Chemical Industry

- Press, 2003: 154-157.
- [11] 林振兴, 袁丽凤, 张樱, 等. 裂解气相色谱-质谱联用快速鉴别进口橡胶固体废物属性[J]. 橡胶工业, 2019, 66(12): 939-943.
- LIN Z X, YUAN L F, ZHANG Y, et al. Rapid identification of solid waste property of imported rubber by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(12): 939-943.
- [12] European Food Safety Authority. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food—scientific opinion of the panel on contaminants in food chain[J]. EFSA Journal, 2008, 724: 1-114.
- [13] 府雨月, 丁洪流, 金琦, 等. 儿童玩具和用品中18种多环芳烃含量检测与风险分析[J]. 中国塑料, 2018, 32(12): 126-131.
- FU Y Y, DING H L, JIN Q, et al. Detection and risk analysis of 18 types of polycyclic aromatic hydrocarbons in children's toys and products[J]. China Plastics, 2018, 32(12): 126-131.
- [14] BAuA. AfPS-GS-2019-01-PAK[EB/OL]. (2019-5-15) [2020-5-21]. https://www.baua.de/DE/Aufgaben/Geschaeftsfuehrung-von-Ausschuessen/AfPS/pdf/AfPS-GS-2019-01-PAK.pdf?__blob=publicationFile&v=5.
- [15] 国家药品监督管理局. 世界卫生组织国际癌症研究机构致癌物清单[EB/OL] (2017-10-30) [2020-5-24]. <http://www.nmpa.gov.cn/WS04/CL2068/329742.html>.
- National Medical Products Administration. Carcinogen list of World Health Organization International Agency for Research on Cancer[EB/OL] (2017-10-30) [2020-5-24]. <http://www.nmpa.gov.cn/WS04/CL2068/329742.html>.

收稿日期: 2020-11-20

Rapid Determination of Four PAHs in Toys or Children's Products by GC-MS

HU Aisheng¹, TAO Xiaomei², XIONG Haiyao¹

(1. EQO Testing and Certification Co., Ltd, Kunshan 215331, China; 2. Goodbaby Child Product Co., Ltd, Kunshan 215331, China)

Abstract: A gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method was established for the rapid determination of four polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in toys and children's products: Benzo[c]fluorene, benzo[b]naphtho[2, 1-d]thiophene, 5-methylphenanthroline and dibenzo[cd, jk]pyrene. The results showed that those four PAHs could be effectively extracted and tested by using toluene as the extraction solvent, ultrasonic extraction for 50 minutes, using a DB-EUPAH capillary column and the quantitative analysis with ion monitoring mode. The linear range for the determination of the mass concentration of the four PAHs by this method was $0.01 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the linear correlation coefficient was not less than 0.999 2, the recovery rate was from 86.5% to 108.7%, and the relative standard deviation was less than 3%. This method could be used for the rapid determination of four PAHs in toys and children's products.

Key words: GC-MS; ultrasonic extraction; PAHs; toy; children's product

《橡胶工业》首次被日本科学技术振兴机构数据库(JST)收录 《橡胶工业》被日本科学技术振兴机构数据库(Japan Science & Technology Agency, JST)收录为来源期刊。

日本《科学技术文献速报》(CBST)与美国《科学引文索引》(SCI)、美国《工程索引》(EI)、美国《化学文摘》(CA)、英国《科学文摘》(SA)以及俄罗斯《文摘杂志》(РЖ)一同被誉为世界六大著名期刊检索系统。

JST是在CBST基础上发展起来的网络版,隶属于日本文部科学省的科学技术管理组织,是日本重要的科技信息机构。日本科学技术振兴机构中国文献数据库(JSTChina)由日本科学技术振兴机

构于2007年首次出版,每年向中国科学技术期刊编辑学会国际交流工作委员会和国际检索系统咨询部等机构提供当年计划收录的中国期刊名单。

2020年《橡胶工业》首次被JST收录,这是《橡胶工业》继被美国《化学文摘》(CA)、英国《橡胶和塑料文摘》(RAPRA ABSTRACTS)收录后,在提高学术质量、持续推动刊网融合转型发展、扩大国际影响力方面取得的又一成绩。《橡胶工业》的发展离不开编委、通讯员、广大作者和读者的关心与支持。今后,我们将继续努力,充分发挥科研平台交流作用,更好地为广大橡胶行业科技工作者服务。

(本刊编辑部 杨逸雯)