ThermoFisher
SCIENTIFIC

气相色谱-三重串联四极杆质谱法测定聚醚砜水杯中4,4′-二氯二苯砜迁移量*

周 韵[1] 清 江[1] 马 明[1**] 周宇艳[1] 任安书[2]

(1. 上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心, 上海, 200135; 2. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 上海, 201216)

摘 要 建立了气相色谱-三重串联四级杆质谱(GC-MS/MS)测定聚醚砜(PES)水杯中4,4′-二氯二苯砜迁移量的方法.以水为食品模拟物按一定条件浸泡样品,浸泡液经二氯甲烷液液萃取后进样分析.结果表明,4,4′-二氯二苯砜的平均加标回收率为 89.2%—96.8%,相对标准偏差(n=6)为 2.1%—3.8%,方法检出限为 0.4 μg·L^{-1}.该方法简便、快速、灵敏度高,可用于聚醚砜水杯中4,4′-二氯二苯砜迁移量的测定.

关键词 气相色谱-三重串联四级杆质谱, 聚醚砜水杯, 4,4′-二氯二苯砜.

聚醚砜(PES)具有优良的耐热性能、耐冲击性能, 特别是具有在高温下可连续使用和在温度急剧变化的环境中仍能保持稳定性能等突出优点[1-3], 因而已逐步成为生产吸管水杯及儿童训练水杯的主原材料之一.4,4′-二氯二苯砜对眼睛和皮肤有刺激作用,还可能引起呼吸道刺激,作为 PES 的合成单体之一其在水杯使用过程可能会迁移出来并影响使用者健康.因此,不少国家和地区对食品接触材料中4,4′-二氯二苯砜提出了较低的迁移限量,例如欧盟法规(EU) No 10/2011、韩国食品接触材料法规等均规定4,4′-二氯二苯砜迁移限量为 0.05 mg·L^{-1}[4].

目前,已有的4,4′-二氯二苯砜迁移量测定方法仅为高效液相色谱(HPLC)法,如韩国食品接触材料标准方法.该方法存在一定不足,如抗干扰能力差、定性的可靠性不强、灵敏度不高等.气相色谱-三重串联四级杆质谱法(GC-MS/MS)是分析有机物特别是基质干扰较高的塑料材料中某些微量有机物质的有效方法.其选择反应监测技术(SRM)具有灵敏度高、广谱性强及抗干扰好等特点,使得定量测定结果更准确和阳性结果确证更可靠[5].当前,使用 GC-MS/MS 测定 PES 制品中4,4′-二氯二苯砜迁移量的方法国内外尚未见报道.

本文建立了 PES 水杯中4,4′-二氯二苯砜迁移量的 GC-MS/MS 测定方法.样品用食品模拟物浸泡,然后将浸泡液经二氯甲烷液液萃取后直接通过 GC-MS/MS 分析.本法可最大程度地排除基体干扰,实现目标物4,4′-二氯二苯砜的同时定性定量,缩短了检测时间.

1 实验部分

1.1 仪器与材料

(TRACE GC Ultra)气相色谱-(TSQ QUANTUM XLS)三重四极杆串联质谱仪(美国赛默飞世尔公司)、恒温烘箱(德国 BINDER 公司).

4,4′-二氯二苯砜(纯度>98%);二氯甲烷(分析纯);水(Milli-Q 超纯水);无水硫酸钠(分析纯).

1.2 标准溶液

称取 10.0 mg 4,4′-二氯二苯砜标准品,置于 10 mL 容量瓶中,加入一定量二氯甲烷后超声溶解,用二氯甲烷稀释至刻度,混匀.该溶液的浓度为 1.0 mg·mL^{-1}.

1.3 浸泡液的处理方法

根据 PES 水杯的用途及使用条件,参照欧盟(EU) No.10/2011[4] 选择迁移实验条件,选取水作为食品模拟物.灌满水杯后在 100 ℃下浸泡 1 h.对于样品的水浸泡液,准确量取 25.0 mL 浸泡液于分液漏斗中,加入 8 mL 二氯甲烷,充分振摇 2 min后静置 5 min,放出下层有机层并使用无水硫酸钠干燥,以同样方式重复提取 2 次.合并上述 3 次二氯甲烷萃取液,用二氯甲烷定容至 25.0 mL,最后取 1 mL 溶液供仪器检测.样液可适当稀释,使其测定值在标准曲线的线性范围内.

* 新型质谱技术在复杂高分子材料检测中的应用(2012IK050); 食品接触材料中敏感物质迁移模型研究及预测评估(2011IK041)资助.

* * 通讯联系人,E-mail:gfmxm@ sina.cn

1.5　GC-MS/MS 条件

GC 条件　色谱柱:HP-5,15 m×0.25 mm(内径)×0.10 μm(膜厚);载气:高纯氦气(99.999%);柱流速:1.2 mL·min^{-1};进样量:1 μL,不分流进样;进样口温度:300 ℃;色谱柱箱升温程序:初始温度 100 ℃,保持 1 min,以 10 ℃·min^{-1}的速度升温至 200 ℃,保持 5 min.

MS/MS 条件　电子轰击(EI)离子源;电子能量:70 eV;EI 源温度:255 ℃;色谱-质谱接口温度:300 ℃;碰撞气氩气压力:1.5 mTorr;检测方式:选择性监测模式(SRM).4,4′-二氯二苯砜的质谱检测参数,见表 1.

表 1　4,4′-二氯二苯砜的选择反应监测模式扫描的参数

通道	母离子	子离子	碰撞电压/eV
1	159.11	110.96	19
2	159.11	130.93	11

定性　进行样品测定时,如果检出色谱峰的保留时间与标准品的保留时间相一致,并且在扣除背景后样品质谱图中所选择的离子均出现,所选择的离子丰度比与标准品的离子丰度比相一致,则可判断存在4,4′-二氯二苯砜.

定量　4,4′-二氯二苯砜采用通道 1 中子离子 110.96 为定量离子,以外标标准曲线法定量.

2　结果与讨论

2.1　食品模拟物及浸泡条件的选择

根据欧盟法规(EU)No.10/2011[4],对食品接触材料进行迁移量测试时,需选择与食品性质相似的食品模拟物按一定条件浸泡食品接触材料.其中,水代表无酸醇的食品、3%(*W/V*)乙酸代表酸性食品、50%(*V/V*)乙醇代表高醇、牛奶或水包油食品,以上 3 种均为水溶性模拟物;橄榄油代表油性食品.确定食品模拟物种类后,选择食品接触材料中与食品接触的部分,以接触面积每 600 cm^{2}取 1 L 模拟液比例选取模拟物浸泡液体积,并按照食品与接触材料实际接触状态来确定模拟物与食品接触材料的浸泡时间及温度.根据 PES 吸管水杯及儿童训练水杯的用途为主要用来盛装水,因此,考虑比较苛刻的浸泡条件是选取水作为食品模拟物并在 100 ℃进行浸泡 1 h.

2.2　对食品模拟物浸泡液的前处理

对于水浸泡液中的4,4′-二氯二苯砜,由于无法直接进样气相色谱而需要通过有机溶剂液液萃取后再进样.考察了不同溶剂正己烷、二氯甲烷和乙醇对碳酸二苯酯的萃取效率.结果表明,提取水浸泡液中碳酸二苯酯时,乙醇与水互溶而无法用于提取,而正己烷与二氯甲烷相比其提取效率远远低于后者.这是因为4,4′-二氯二苯砜为极性物质,在二氯甲烷中的溶解度要明显大于其在弱极性正己烷中的溶解度.因此,选择二氯甲烷作为提取溶剂.

2.3　气相色谱条件的选择

试验比较了 HP-INNOWAX、HP-5 两种不同极性色谱柱对测定4,4′-二氯二苯砜的响应值.结果表明,该类物质在极性较强的 HP-INNOWAX 色谱柱上保留时间过长,且峰形扩散较严重;而 HP-5 对4,4′-二氯二苯砜有较高的响应值,且峰形尖锐,而选用长度短、液膜薄的 15 m×0.25 mm(内径)×0.10 μm(膜厚)能使出峰更快,响应更高.另外,对载气流量、进样口温度、色谱柱升温程序等进行选择并优化,获得较好的分离效果及较快的分析速度.优化的气相色谱条件见 1.5 节.

2.4　母离子、子离子的选择及碰撞能量的优化

利用气相色谱-三重四极杆质谱分析目标物,先通过全扫描确定物质出峰保留时间和一级碎片离子,选择强度高且质荷比较大的特征离子作为母离子.然后,在一定碰撞能量下利用碰撞气氩气的作用使得母离子再次碎裂,优化碰撞能量获得信号强度较强的至少两个二级碎片离子作为子离子,一个作为定量离子,另一个作为定性离子,最终获得最佳的选择反应监测模式(SRM)测定条件.由于三重四极杆气质在做实际样品的时候有更好的选择性,它所提供的 SRM 模式,不仅可以有效的去除基质干扰、大大提高仪器灵敏度,而且可同时完成目标物的定性定量.

通过全扫描方式,发现 m/z 159.11 的丰度为最大,因此将其确定为母离子.对母离子 m/z 159.11 分别使用不同能量与氩气碰撞,结果发现 m/z 110.96、130.93 为两个丰度相对较大的子离子,并且在 19 eV 的能量下,母离子 m/z 159.11 产生的子离子 m/z110.96 丰度较其他能量下大;在 11 eV 的能量下,母离子 m/z 159.11 产生的子离子 m/z 130.93 丰度较其他能量下大.因此,分别将 19 eV 与 11 eV 作为通道 1 与通道 2 的碰撞能量,m/z 110.96 作为通道 1 的子离子,m/z 130.93 作为通道 2 的子离子.通过比较发现,以通道 1 子离子 m/z 110.96 比通道 2 子离子 m/z 130.93 灵敏度更高.因此,以 m/z 110.96为定量离子,以 m/z 130.93 为定性离子.

2.5　串联质谱方法的快速、专一特性

采用选择反应监测(SRM)扫描模式,由同一个母离子(159.11)获得的 2 个子离子(159.11→110.96、159.11→130.93),在定性上相当准确.气相色谱测定法若初步检出阳性结果,尚需进一步用质谱或其他手段确证,而本方法对待分析物和杂质有良好的区分能力,一步完成,高效准确.气相色谱串联质谱法测定塑料中4,4′-二氯二苯砜的色谱图及质谱图

见图 1,从中可以看出没有杂质干扰目标化合物的定性定量分析.

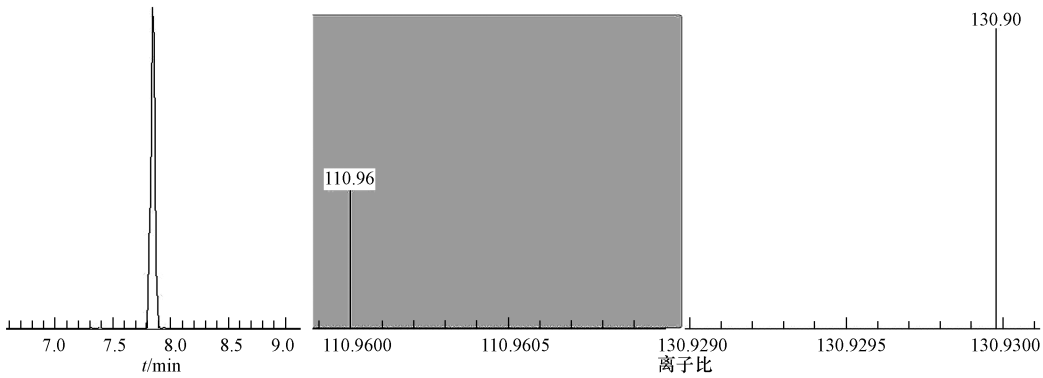

图 1 样品中4,4′-二氯二苯砜的 GC-MS/MS(MRM)谱图及子离子质荷比

2.6 标准曲线、线性范围及方法检出限

以二氯甲烷为溶剂,配制4,4′-二氯二苯砜标准溶液 1.0、2.0、5.0、10.0、50.0、100.0、500.0 μg·L^{-1},进样 1 μL,以4,4′-二氯二苯砜的质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线.其线性方程 $y=8325x+15110$,相关系数为 0.9997.4,4′-二氯二苯砜的质量浓度在 1.0—500.0 μg·L^{-1}范围内呈线性.选择不含目标化合物的 PES 水杯浸泡液作为空白基质添加4,4′-二氯二苯砜,以信噪比(S/N)为 3 确定目标化合物的检出限为 0.4 μg·L^{-1}.

2.7 方法的回收试验和精密度

采用在空白浸泡液中添加标准溶液的方法, 对 PES 制品进行加标回收试验, 添加 5.0、50.0、100.0 μg·L^{-1}等 3 个水平的4,4′-二氯二苯砜, 每个浓度水平平行测定 6 次, 计算平均回收率和相对标准偏差(RSD),结果见表 2.

表 2 样品中4,4′-二氯二苯砜的回收率及相对标准偏差(RSD)

加标量/(μg·L^{-1})	回收量/(μg·L^{-1})	平均回收率/%	RSD/%
5.0	4.46	89.2	3.8
50.0	46.55	93.6	3.3
100.0	96.30	96.8	2.1

3 结论

本工作建立了 PES 水杯中4,4′-二氯二苯砜迁移量的 GC-MS/MS 检测方法.该方法具有灵敏度高、抗干扰能力强、重复性好、结果准确等特点,可应用用于市场上 PES 吸管水杯及儿童训练水杯中4,4′-二氯二苯砜微量迁移量的检测.

参 考 文 献

[1] 黄锐,王勇,林旭.特种工程塑料聚醚砜[J].塑料科技,1994,1:52-55

[2] 毛博.高性能树脂-聚醚砜树脂[J].化工新型材料,2007,35(12):72-73

[3] 黄锐,齐昆.聚醚砜树脂的表征[J].塑料工业,1993,5:53-57

[4] COMMISSION REGULATION (EU) No 10/2011. On plastic materials and articles intended to come into contact with food[S].Official Journal of the European Union,2011,15(1):1-89

[5] 清江,马明,周韵. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定橡胶类食品接触材料中的多环芳烃[J].环境化学,2014,33(7):1243-1246