

全蒸发顶空-气相色谱-质谱法快速测定 塑料玩具中的致敏性芳香剂

吕庆¹ 王志娟¹ 张庆¹ 马强¹ 白桦^{*1} 蔡亚岐^{*2}

¹(中国检验检疫科学研究院, 工业与消费品安全研究所, 北京 100176)

²(中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

摘 要 建立了全蒸发顶空-气相色谱-质谱技术(FEHS-GC-MS)快速检测 ABS 塑料玩具中 54 种致敏性芳香剂的方法。玩具样品经粉碎后采用丙酮溶解-甲醇沉淀的方式进行提取,以将芳香剂完全提取至溶液中,取上清液 40 μL 加入顶空瓶,在优化的顶空条件下(平衡温度 200 $^{\circ}\text{C}$,平衡时间 6 min,辅助气压力 80 kPa),芳香剂及溶剂全部蒸发转移至气态,并在 6 min 内形成动态平衡,然后将定量环中 1 mL 气体引入至 GC-MS 检测。通过 DB-35MS 色谱柱分离,外标法定量。结果表明,塑料基质由于沉积在瓶底,未对检测结果产生明显干扰。本方法对于不同物质的定量限(LOQ)为 0.5 ~ 15 mg/kg,在线性范围 0.5 ~ 750 mg/kg 内相关系数大于 0.9987。3 个浓度添加水平的回收率在 81.0% ~ 135.7% 之间,相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 1.7% ~ 16.8%。采用本方法对 20 个玩具实际样品进行了检测。本方法操作简便、快速、准确、成本低,可为塑料样品中挥发物及半挥发物的快速检测提供参考。

关键词 致敏性芳香剂; 全蒸发顶空; 气相色谱-质谱; 塑料玩具

1 引言

玩具产品加香通常是为了掩盖难闻的气味或提升对消费者的吸引力,然而一些致敏性芳香剂会引发鼻炎、哮喘、偏头痛、皮疹、神经毒性等过敏症状^[1~3],其暴露问题逐渐受到重视。欧盟玩具安全指令 2009/48/EC 规定了玩具中可能存在的禁限用 66 种致敏性芳香剂^[4],EN71-13:2014 规定了嗅觉棋盘游戏、化妆品套装、味觉游戏等产品中的芳香剂^[5]限量为 100 mg/kg。

欧盟曾在 2003 年对化妆品中 26 种致敏性芳香剂进行限制,芳香剂在化妆品、香水、室内空气、水等样品中的检测的报道较多^[6~9],主要基于不同的前处理手段结合气相色谱-质谱(GC-MS)检测。玩具样品方面,Masuck 等^[10]报道了动态顶空(DHS)结合 GC-MS 测定 24 种芳香剂在模拟唾液和汗液中的迁移量,以及基于顶空固相微萃取(HS-SPME)及 DHS 测定 24 种芳香剂在 23 $^{\circ}\text{C}$ 及 40 $^{\circ}\text{C}$ 时的挥发量^[11]。塑料玩具由于材质复杂,其中芳香剂的残留量检测报道较少,常规顶空、热解吸等方式通常用于测定挥发量或迁移量,超声提取难以保证提取率,文献中有采用溶解-沉淀的提取方式^[12,13],但萃取液的颜色通常较深,需经固相萃取进行净化,以减少基质干扰及对仪器的污染。顶空进样方式操作简单、自动化程度高,特别适用于沸点低于 250 $^{\circ}\text{C}$ 的挥发物(VOCs)检测。顶空操作温度通常要低于瓶内溶剂(如水、DMF 等)的沸点,以使得待测物在瓶内形成气-液平衡^[14,15]。然而这限制了沸点较高的半挥发物(如苯甲酸苄酯 323.5 $^{\circ}\text{C}$,肉桂酸苄酯 350 $^{\circ}\text{C}$)的检测,因为在低温平衡条件下,半挥发物的挥发量极少。Markelov 等^[16]提出采用全蒸发顶空(FEHS)技术分析半挥发物,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 或更高的顶空温度下,微量溶剂(<100 μL)及待测物质在顶空瓶内瞬间蒸发至气态,并快速达到动态平衡(通常<10 min),将顶空气体引入 GC 实现进样,而样品基质则大多沉积在瓶底,不会对检测产生干扰。目前 FEHS 已应用于食品、医药等领域^[17~19]。

本研究利用 FEHS 技术结合 GC-MS,建立 ABS 塑料(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,当前塑料玩具最主要的材质)玩具中 54 种致敏性芳香剂残留量的检测方法。采用溶解-沉淀法将样品中的芳香剂提

2017-12-14 收稿; 2018-04-24 接受

本文系国家重点研发计划项目(No. 2016YFF0203702)和中国检科院基本科研业务费项目(No. 2017JK040)资助

* E-mail: baihl111@sina.com; caiyaqi@cees.ac.cn

取至溶液中,取微量的溶液以 FEHS 方式进样,实现挥发物及半挥发物同时检测,减少塑料样品基质干扰。对色谱分离条件、质谱参数和顶空条件进行了优化,考察了不同样品基质影响情况,并对实际样品进行了检测。与固相萃取法相比,本方法简单、快速、环保,且节省费用。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

6890-5975 型气相色谱-质谱仪(美国 Agilent 公司);HSS 86.50 型 44 位顶空自动进样器,带 1 mL 定量环(意大利 Dani 公司)。54 种芳香剂物质的标准品购自 TCI、Sigma、Fluka、Aldrich、Alfa Aesar、TRC 等公司,纯度均大于 90%,部分标准品如柠檬醛、假紫罗兰酮、金合欢醇等为异构体的混合物,有两个色谱保留时间不同的组分,本研究将其视为一种物质进行定量分析;丙酮、甲醇(色谱纯,美国 J. T. Baker 公司);20 mL 顶空瓶,配铝盖及 PTFE/silicon 密封隔垫;PTFE 滤膜(0.45 μm ,天津津腾公司)。

2.2 检测条件

顶空条件:平衡温度 200℃;平衡时间 6 min;辅助气压力 80 kPa;加压时间 10 s;定量环温度:205℃;传输线温度:210℃;充满定量环时间 10 s;进样时间 20 s。

色谱及质谱条件:DB-35MS 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);载气为高纯氮(99.999%),流量 1.0 mL/min;分流进样,分流比 5:1,进样口温度 280℃;程序升温:初始温度为 40℃,保持 1 min 后以 5℃/min 升至 210℃,然后以 10℃/min 升至 300℃。离子源为 EI 源,电离能量 70 eV;溶剂延迟 2.5 min;SIM 模式检测。

2.3 标准溶液配制

称取各物质的标准品 0.1 g 至 50 mL 棕色容量瓶中,以丙酮-甲醇(1:1,V/V)混合溶剂定容,分别得到浓度为 2 mg/mL 的各物质单标储备溶液,利用单标储备溶液配制浓度为 30 mg/L 的 54 种物质混合储备溶液,密封后置于 0~4℃避光保存。使用时,根据需要稀释至 0.01~30 mg/L 的混合工作溶液。

空白基质标准溶液:采用空白玩具样品的提取溶液(空白玩具样品经溶解-沉淀提取、离心、0.45 μm PTFE 滤膜过滤后得到的溶液)将混合储备溶液稀释成不同浓度混合工作溶液。

2.4 样品处理

将样品粉碎至粒径小于 2 mm,准确称取 0.2 g 样品(精确至 0.1 mg)于 20 mL 玻璃瓶中,加入 5 mL 丙酮溶解,然后边摇晃边缓慢加入 5 mL 甲醇,待聚合物沉淀完全,取上清液 40 μL 置于 20 mL 顶空瓶中,迅速将瓶密封,置于顶空自动进样器。在设定的顶空条件下,芳香剂及溶剂全部蒸发转移至气态并达至动态平衡。定量环中 1 mL 气体引入至 GC-MS 检测。

3 结果与讨论

3.1 气相色谱-质谱检测条件优化

本研究涉及的 54 种芳香剂涵盖了香豆素、醛、酮、酯、醇、酚、烯等多类物质,物种和极性差异较大。文献报道的检测芳香剂的色谱柱有弱极性的 DB-5MS^[20, 21]、中等级性的 DB-17MS^[10, 11, 13] 和非极性的 DB-1MS^[12],能够实现 8~48 种芳香剂的较好分离。本研究对 4 种色谱柱(DB-35MS、DB-17MS、DB-1701 和 DB-1MS)进行考察,结果表明,采用中等极性的 DB-35MS 和 DB-17MS 可覆盖较大的物质极性范围,且耐受温度较高($\geq 320^\circ\text{C}$),所有物质的峰形尖锐对称,多数可实现基线分离,对于个别共流出色谱峰,通过提取特征离子可将其有效分离,不影响定性和定量分析。本研究选用 DB-35MS 色谱柱进行后续研究,54 种物质在经顶空进样及 GC-MS 检测后的总离子流图见图 1。

由于某些芳香剂之间性质较为接近,且具有相同的特征离子,容易混淆。采取将每种物质的单标溶液在 Scan 模式下进行逐一进样,以得到确定的色谱峰流出顺序和保留时间。对于所有物质,同时考虑了峰度较强和质荷比较大两方面因素,选择合适的离子做为定量离子及定性离子。色谱及质谱参数具体见表 1。

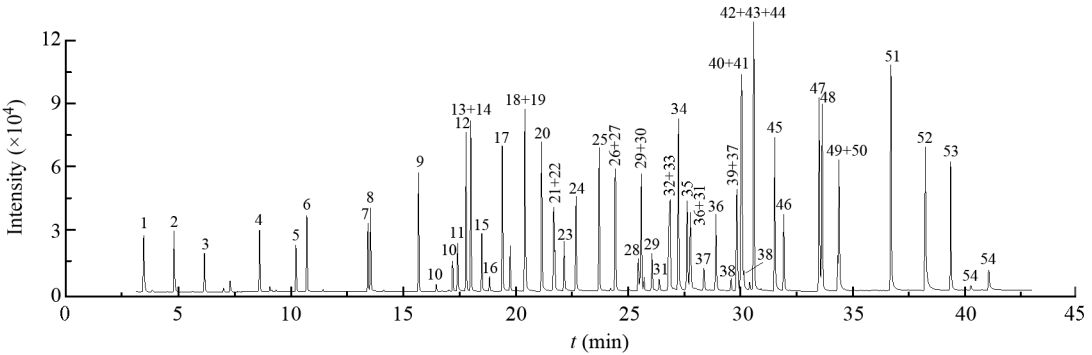


图 1 54 种芳香剂经全蒸发顶空进样及 DB-35MS 柱分离后得到的总离子流色谱图。程序升温：40℃保持 1 min，5℃/min 升至 210℃；10℃/min 升至 300℃。各物质编号与表 1 中一致

Fig. 1 Total ion chromatogram of 54 fragrances injected by full evaporation headspace (FEHS) and separated using DB-35MS column. The number codes are consistent with those in Table 1

表 1 54 种芳香剂物质的名称、CAS 号、色谱及质谱参数

Table 1 Compounds name, CAS number and GC-MS parameters of 54 kinds of fragrances

编号 No.	化合物 Compound	CAS 号 CAS number	保留时间 Retention time (min)	监测离子 Target ions (m/z)	定量限 LOQ (mg/kg)	线性范围 Linear range (mg/kg)
1	丙烯酸乙酯 Ethyl acrylate	140-88-5	3.33	55 *, 99, 73, 82	5.0	5.0 ~ 750
2	巴豆酸甲酯 Methyl trans-2-butenate	623-43-8	4.72	69 *, 85, 100, 41	2.5	2.5 ~ 750
3	5-甲基-2,3-己二酮 5-Methyl-2,3-hexanedione	13706-86-0	6.09	57 *, 85, 128, 43	2.5	2.5 ~ 750
4	异硫氰酸烯丙酯 Allylisothiocyanate	57-06-7	8.58	99 *, 72, 41, 45	1.0	1.0 ~ 750
5	反式-2-庚烯醛 trans-2-Heptenal	18829-55-5	10.22	83 *, 70, 55, 41	2.5	2.5 ~ 750
6	d-柠檬烯 d-Limonene	5989-27-5	10.71	93 *, 68, 136, 121	1.0	1.0 ~ 750
7	芳樟醇 Linalool	78-70-6	13.44	93 *, 71, 121, 80	1.0	1.0 ~ 750
8	苯甲醇 Benzyl alcohol	100-51-6	13.55	108 *, 79, 91, 51	2.5	2.5 ~ 750
9	柠康酸二甲酯 Dimethyl citraconate	617-54-9	15.70	127 *, 99, 59, 68	0.5	0.5-750
10	3,7-二甲基-2-辛烯-1-醇 3,7-Dimethyl-2-octen-1-ol	40607-48-5	16.49, 17.22	71 *, 81, 95, 123	15	15-750
11	香茅醇 Citronellol	106-22-9	17.44	69 *, 81, 95, 123	15	15 ~ 750
12	马来酸二乙酯 Diethyl maleate	141-05-9	17.81	99 *, 127, 143, 82	0.5	0.5 ~ 750
13	2-辛炔酸甲酯 Methyl heptine carbonate	111-12-6	18.02	95 *, 123, 139, 79	2.5	2.5 ~ 750
14	苯乙腈 Benzyl cyanide	140-29-4	18.03	117 *, 90, 116, 63	0.5	0.5 ~ 750
15	香叶醇 Geraniol	106-24-1	18.52	69 *, 93, 123, 41	5.0	5.0-750
16	柠檬醛 Citral	5392-40-5	18.86, 19.78	69 *, 94, 109, 84	5.0	5.0 ~ 750
17	4-甲氧基苯酚 4-Methoxyphenol	150-76-5	19.44	124 *, 109, 81, 53	2.5	2.5 ~ 750
18	4-叔丁基苯酚 4-tert-Butylphenol	98-54-4	20.44	135 *, 150, 107, 95	1.0	1.0 ~ 750
19	羟基香茅醛 Hydroxy-citronellal	107-75-5	20.49	59 *, 71, 139, 96	10	10 ~ 750
20	4-乙氧基苯酚 4-Ethoxy-phenol	622-62-8	21.18	110 *, 138, 81, 53	2.5	2.5 ~ 750
21	肉桂醛 Cinnamal	104-55-2	21.72	131 *, 103, 77, 51	1.0	1.0 ~ 750
22	茴香醇 Anisyl alcohol	105-13-5	21.77	138 *, 121, 109, 94	15	15 ~ 750
23	肉桂醇 Cinnamyl alcohol	104-54-1	22.19	134 *, 92, 115, 105	15	15 ~ 750
24	丁香酚 Eugenol	97-53-0	22.71	164 *, 149, 131, 103	5.0	5.0 ~ 750
25	苯亚甲基丙酮 4-Phenyl-3-buten-2-one	122-57-6	23.75	131 *, 145, 103, 77	1.0	1.0-750
26	3-甲基-4-(2,6,6-三甲基环己基-2-烯)-3-丁烯-2-酮 alpha-iso-Methylionone	127-51-5	24.48	135 *, 150, 206, 107	2.5	2.5-750
27	2-亚戊基-环己酮 2-Pentylidene-cyclohexanone	25677-40-1	24.48	137 *, 166, 109, 95	2.5	2.5-750
28	异丁香酚 Isoeugenol	97-54-1	25.48	164 *, 149, 131, 103	10	10 ~ 750
29	六氢香豆素 Hexahydrocoumarin	700-82-3	25.60, 26.06	152 *, 124, 184, 111	2.5	2.5 ~ 750
30	二氢香豆素 Dihydrocoumarin	119-84-6	25.62	148 *, 120, 91, 78	1.0	1.0 ~ 750
31	假紫罗兰酮 Pseudoionone	141-10-6	26.42, 27.82	69 *, 109, 81, 124	5.0	5.0-750

续表 1(Continued to Table 1)

编号 No.	化合物 Compound	CAS 号 CAS number	保留时间 Retention time (min)	监测离子 Target ions (<i>m/z</i>)	定量限 LOQ (mg/kg)	线性范围 Linear range (mg/kg)
32	兔耳草醇 Cyclamen alcohol	4756-19-8	26.84	133 [*] , 192, 177, 159	5.0	5.0~750
33	铃兰醛 Lilial	80-54-6	26.91	189 [*] , 204, 147, 131	1.0	1.0~750
34	香豆素 Coumarin	91-64-5	27.28	146 [*] , 118, 89, 63	1.0	1.0~750
35	6-异丙基-2-十氢萘酚 6-Isopropyl-2-decahydronaphthalenol	34131-99-2	27.66	135 [*] , 178, 93, 107	2.5	2.5~750
36	3,6,10-硼酸三甲酯-3,5,9-十一烷三烯-2-酮 3,6,10-Trimethyl-3,5,9-undecatrien-2-one	1117-41-5	27.78, 28.95	123 [*] , 138, 95, 69	2.5	2.5~750
37	7,11-二甲基-4,6,10-十二烷三烯-3-酮 7,11-Dimethyl-4,6,10-dodecatrien-3-one	26651-96-7	28.42, 29.88	69 [*] , 81, 109, 138	5.0	5.0~750
38	金合欢醇 Farnesol	4602-84-0	29.61, 30.19	69 [*] , 81, 93, 107	15	15~750
39	甲位戊基桂醛 Amyl cinnamal	122-40-7	29.86	129 [*] , 202, 115, 145	2.5	2.5~750
40	7-甲基香豆素 7-Methylcoumarin	2445-83-2	30.06	160 [*] , 132, 104, 77		
41	6-甲基香豆素 6-Methylcoumarin	92-48-8	30.08	160 [*] , 132, 104, 77	1.0	1.0~750
42	二苯胺 Diphenylamine	122-39-4	30.62	169 [*] , 84, 77, 141	1.0	1.0~750
43	戊基肉桂醇 Amylcinnamyl alcohol	101-85-9	30.64	133 [*] , 204, 129, 115	15	15~750
44	新铃兰醛 Lylal	31906-04-4	30.66	136 [*] , 192, 177, 149	15	15~750
45	对甲氧苯乙烯基甲基酮 4-(<i>p</i> -Methoxyphenyl)-3-butene-2-one	943-88-4	31.57	161 [*] , 176, 133, 118	2.5	2.5~750
46	己基肉桂醛 Hexylcinnamaldehyde	101-86-0	31.97	129 [*] , 216, 145, 117	5.0	5.0~750
47	1-(4-甲氧苯基)-1-戊烯-3-酮 1-(<i>p</i> -Methoxyphenyl)-1-penten-3-one	104-27-8	33.54	161 [*] , 190, 133, 118	2.5	2.5~750
48	苯甲酸苄酯 Benzyl benzoate	120-51-4	33.68	105 [*] , 212, 194, 91	1.0	1.0~750
49	葵子麝香 4- <i>tert</i> -Butyl-3-methoxy-2,6-dinitrotoluene	83-66-9	34.36	253 [*] , 268, 115, 91	5.0	5.0~750
50	7-甲氧基香豆素 7-Methoxycoumarin	531-59-9	34.42	176 [*] , 148, 133, 105	2.5	2.5~750
51	4,6-二甲基-8-叔丁基香豆素 4,6-Dimethyl-8- <i>tert</i> -butylcoumarin	17874-34-9	36.73	215 [*] , 230, 187, 128	1.0	1.0~750
52	7-乙氧基-4-甲基香豆素 7-Ethoxy-4-methylcoumarin	87-05-8	38.26	148 [*] , 204, 176, 91	2.5	2.5~750
53	肉桂酸苄酯 Benzyl cinnamate	103-41-3	39.40	131 [*] , 192, 238, 103	15	15~750
54	氢化松香醇 Hydroabietyl alcohol	13393-93-6	40.27, 41.09	261 [*] , 109, 123, 205	5.0	5.0~750

* 定量离子 Quantification ions

3.2 顶空进样条件优化

对于定量分析,获得较高的提取效率是很重要的,本研究中待测物近乎完全地由样品转移至顶空。理论上,只要顶空在一定条件达到平衡,即可对物质进行定量分析,但为了得到较高的灵敏度以及更加节省时间,仍然需要优化顶空条件。文献以及前期实验结果表明,高平衡温度有利于芳香剂快速挥发,通常顶空加热的温度上限是 200℃;全蒸发顶空平衡时间通常小于 10 min^[22,23];辅助气压力通常为 70 kPa 左右。在此基础上,深入考察顶空各参数对 54 种物质响应值的影响,基于沸点及物质类别,选择了 8 种代表性芳香剂(异硫氰酸烯丙酯(4 号)、d-柠檬烯(6 号)、茴香醇(22 号)、丁香酚(24 号)、六氢香豆素(29 号)、铃兰醛(33 号)、1-(4-甲氧苯基)-1-戊烯-3-酮(47 号)和氢化松香醇(54 号)),优化顶空进样条件。

3.2.1 顶空溶剂量的影响 通常,在一个密闭的瓶内即使环境温度高于其沸点,溶剂也不能达到绝对完全挥发。但是对小于 100 μL 的微量溶剂,在较高温度下可得到近乎完全挥发。溶剂的挥发会影响瓶内的压力,随着溶剂量的增加,瓶内压力增大,同时瓶内待测物的分压将会变小。本研究中,将平衡温度、平衡时间和辅助气压力固定为 200℃、10 min 和 70 kPa,在顶空瓶内加入 10~100 μL 不同量的 10 mg/L 混合作溶液后上样。图 2A 表明,随着溶剂量的增加,各物质响应值大体呈上升趋势,10~40 μL 呈较好的线性,随后线性开始变差,在 80~90 μL 处发生突变。接下来采用 20 μL 30 mg/L、40 μL 15 mg/L、60 μL 10 mg/L、80 μL 7.5 mg/L 分别进样,发现随着溶剂量的增加,响应值逐渐缓慢

下降。综合考虑选择溶剂量 $40\ \mu\text{L}$ 。

3.2.2 平衡温度的影响 平衡温度直接决定芳香剂挥发以及达到动态平衡的快慢。通常, 高温对于芳香剂的挥发以及形成平衡是有利的, 但是顶空装置的耐受温度有限, 特别是对于瓶密封隔垫和传输管线。设定平衡时间和辅助气压力为 $10\ \text{min}$ 和 $70\ \text{kPa}$, 考察平衡温度 100°C 、 120°C 、 140°C 、 160°C 、 180°C 和 200°C 的影响。对于沸点较低的物质(4、6 和 22 号物质, 沸点分别为 151°C 、 177°C 和 259°C), 峰面积几乎没有发生变化, 而对于沸点较高的物质(特别是 47 和 54 号物质, 沸点 324°C 和 375.5°C), 峰面积随温度升高逐渐增大。为了保证方法对所有物质均有较高的灵敏度, 温度设定为 200°C 。

3.2.3 平衡时间的影响 平衡时间与物质在两相间的动态平衡有关。传统的静态顶空平衡时间一般为 $30\sim 50\ \text{min}$, 本方法中, 微量的溶剂在 200°C 高温下瞬间气化, 在瓶内形成稳定的气压, 有利于芳香剂近乎完全地转移至气相, 并迅速达到平衡。由图 2B 可见, 当平衡温度和辅助气压力为 200°C 和 $70\ \text{kPa}$ 时, 各物质峰面积在 $2\sim 6\ \text{min}$ 随时间逐渐增加, $6\ \text{min}$ 达到最高值, 即实现顶空平衡。当时间大于 $6\ \text{min}$ 时, 峰面积随着时间延长而逐渐稳定或略微减小。最终选择平衡时间为 $6\ \text{min}$ 。

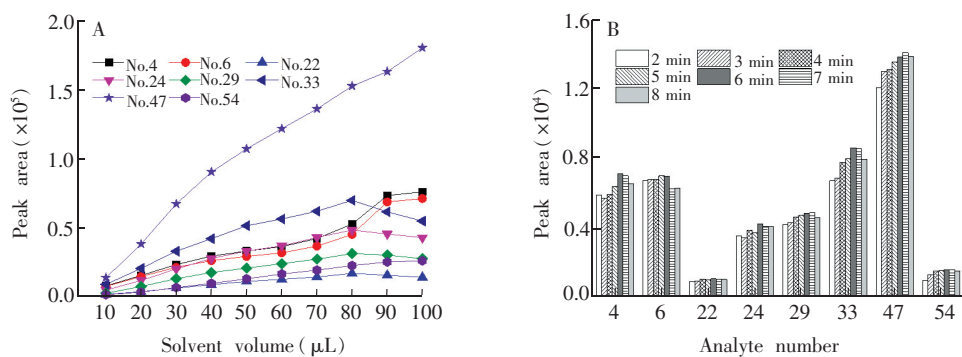


图2 顶空条件对8种代表性物质峰面积的影响。(A) 溶剂量的影响; (B) 平衡时间的影响

Fig. 2 Effect of headspace (HS) conditions on peak areas of eight representative fragrances. (A) Effect of solvent amount; (B) Effect of equilibration time

3.2.4 辅助气压力的影响 顶空瓶内的压力不足以充满定量环, 通常需要加额外的辅助气(He 或者 N_2), 而辅助气会影响瓶内芳香剂的分压, 即其在气相中的浓度。本研究将平衡温度和时间固定为 200°C 和 $6\ \text{min}$, 考察辅助气压力对芳香剂响应的影响。结果表明, 当压力由 $60\ \text{kPa}$ 增加至 $80\ \text{kPa}$ 时, 芳香剂的峰面积略增, 特别是对于高沸点的物质。推测原因当辅助气压力小于瓶内压力时, 可能会产生倒吹现象, 导致瓶内物质浓度降低。当辅助气压力由 $80\ \text{kPa}$ 增加至 $180\ \text{kPa}$ 时, 各物质的响应值明显逐渐减小, 这可能是由于引入太多的辅助气导致瓶内待测物质的分压变小, 因而响应值变小。本研究中选择辅助气压力为 $80\ \text{kPa}$ 。

3.3 色谱分流比的影响

对于顶空进样, 通常需要优化分流比, 以得到较好的色谱峰形, 其对检测结果产生的影响少见报道, 本研究对此进行了考察。在一系列顶空瓶中均加入 $2\ \text{mg/L}$ 全混溶液 $40\ \mu\text{L}$, 分别在 $1:1$ 、 $2:1$ 、 $5:1$ 、 $10:1$ 、 $20:1$ 和 $30:1$ 分流比条件下测定(图 3)。结果表明, 随着分流比增大, 色谱峰面积逐渐减小, 多数物质在 $5:1$ 和 $10:1$ 之间变化明显。分流比 $5:1$ 可得到较好的灵敏度, 同时各物质具有较好的色谱峰形(见图 1)。

3.4 样品基质干扰情况

为了考察不同样品基质对检测结果的干扰情况, 选择 9 个空白玩具样品。 $0.2\ \text{g}$ 样品经 $5\ \text{mL}$ 丙酮溶解和 $5\ \text{mL}$ 甲醇沉淀后, 取 $4\ \text{mL}$ 上清液, 加入

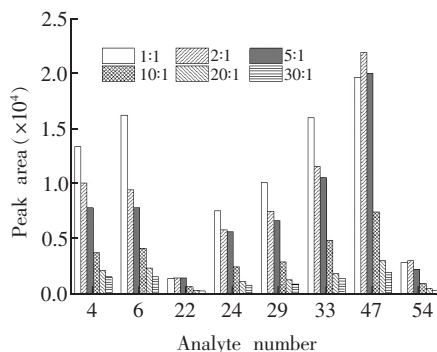


图3 气相色谱分流比对响应值的影响

Fig. 3 Effect of GC split ratio on peak area of fragrances

1 mL 15 mg/L 全混溶液,混匀后取 40 μ L 加入顶空瓶进样。对照的标准溶液为 3 mg/L 标液(丙酮-甲醇(1:1,V/V)),取 40 μ L 进样。由图 4 可见,与标准溶液相比,各物质响应值在不同样品基质中的检测结果偏差较小。推测这主要是由于芳香剂在瓶内挥发至气态,少量固态的塑料基质沉积在瓶底,对芳香剂不会产生明显影响。因此在实际样品检测中,无论是采用空白基质加标的标准曲线法,还是普通溶液标准曲线法进行定量分析都能够保证检测结果的准确性。

3.5 方法的回收率及精密度

将空白基质标准溶液按浓度从低到高依次进行测定,以 10 倍信噪比计算得到各物质的定量限 0.5 ~ 15 mg/kg。以得到的定量离子色谱峰的峰面积为纵坐标,对应各物质的含量为横坐标作图,绘制标准工作曲线。结果(表 1)表明,各物质在其线性范围 0.5 ~ 750 mg/kg 内有良好的线性关系,相关系数均大于 0.9987。通过在空白玩具样品中对每种芳香剂设定 3 个不同添加水平,每个添加浓度重复进行 6 次实验。结果表明,本方法对不同物质的回收率在 81.0% ~ 135.7% 之间,相对标准偏差(RSD, $n=6$)在 1.7% ~ 16.8% 之间。

3.6 实际样品分析

应用本方法对市售 20 个 ABS 塑料玩具样品进行测定。在 4 个样品中检出 4-叔丁基苯酚,含量分别为 3.9、4.5、4.8 和 4.1 mg/kg;在 3 个样品中检出 4-甲氧基苯酚,含量分别为 11.3、13.6 和 10.1 mg/kg;在 1 个样品中检出兔耳草醇,含量为 15.2 mg/kg;在 1 个样品中检出香豆素,含量 2.0 mg/kg;在 1 个样品中检出 7-甲氧基香豆素,含量 5.3 mg/kg。所有样品均符合欧盟玩具标准 100 mg/kg 的限量要求。

4 结 论

本研究建立了 ABS 塑料玩具中致敏性芳香剂的全蒸发顶空-气相色谱质谱检测方法,单个样品顶空平衡时间仅需 6 min,当多个样品交叠进样时可忽略不计。塑料基质由于沉积在瓶底,不会对顶空气体的检测结果产生干扰。本方法操作简便、快速、准确且成本低,符合当前检测技术快速、环保的发展趋势,可为塑料样品中挥发性有机物(VOCs)及半挥发物(SVOCs)的快速检测提供参考。

References

1 Basketter D, Kimber I. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **2015**, 73: 897–902

2 Smith V M, Clark S M, Wilkinson M. *Contact Dermatitis*, **2016**, 74: 37–43

3 Wolkoff P, Nielsen G D. *Environ. Int.*, **2017**, 101: 96–107

4 Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 on the Safety of Toys

5 BS EN 71-13: 2014 Safety of Toys-Part 13: Olfactory Board Games, Cosmetic Kits and Gustative Games

6 Celeiro M, Guerra E, Lamas J P, Lores M, Garcia-Jares C, Llompart M. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1344: 1–14

7 Desmedt B, Canfyn M, Pype M, Baudewyns S, Hanot V, Courselle P, De Beer J O, Rogiers V, De Paepe K, Deconinck E. *Talanta*, **2015**, 131: 444–451

8 Lamas J P, Sanchez-Prado L, Garcia-Jares C, Llompart M. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217: 1882–1890

9 Martínez C, Ramírez N, Gómez V, Pocurull E, Borrull F. *Talanta*, **2013**, 116: 937–945

10 Masuck I, Hutzler C, Luch A. *J. Sep. Sci.*, **2011**, 34: 2686–2696

11 Masuck I, Hutzler C, Luch A. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217: 3136–3143

12 Lv Q, Zhang Q, Li W, Li H, Li P, Ma Q, Meng X, Qi M, Bai H. *J. Sep. Sci.*, **2013**, 36: 3534–3549

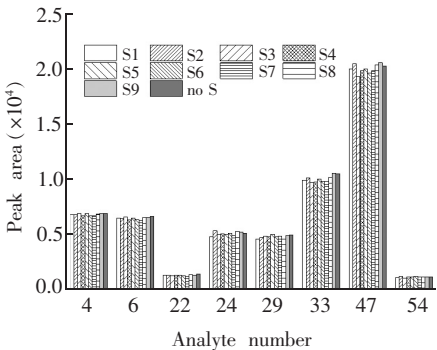


图 4 不同样品对芳香剂的基质干扰情况(S, 样品; no S, 纯溶液不加样品)

Fig. 4 Effect of matrix interference on peak area of fragrances. (S, sample; no S, so sample)

- 13 CUI Shu-Hua, NIU Zeng-Yuan, ZHANG Xiao-Mei, QIN Liang-Yong, LUO Xin. *J. Chin. Mass. Spectrom. Soc.*, **2016**, 37(2): 163–172
崔淑华, 牛增元, 张晓梅, 秦良勇, 罗忻. 质谱学报, **2016**, 37(2): 163–172
- 14 MA Bo-Kai, GAO Xia, LIU Wei-Li, LIN Yu-Qing. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2016**, 44(10): 1528–1532
马博凯, 高峡, 刘伟丽, 林雨青. 分析化学, **2016**, 44(10): 1528–1532
- 15 JIANG Zhen-Zuo, WANG Yue-Fei, CHEN Rong-Rong, ZHU Yan, ZHANG Lei, LIU Shuang, LIU Hai-Li. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(3): 429–435
江振作, 王跃飞, 陈荣荣, 朱彦, 张蕾, 刘双, 刘海利. 分析化学, **2014**, 42(3): 429–435
- 16 Markelov M, Guzowski J P J. *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 276: 235–245
- 17 Hu H, Yang X, He T, Huang L, Chen L. *Energy Fuels*, **2015**, 29: 7428–7432
- 18 Liew C S M, Li X, Lee H K. *Anal. Chem.*, **2016**, 88: 9095–9102
- 19 Tankiewicz M, Namieśnik J, Sawicki W. *TrAC-Trend. Anal. Chem.*, **2016**, 80: 328–344
- 20 Lamas J P, Sanchez-Prado L, Garcia-Jares C, Lores M, Llompart M. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217: 8087–8094
- 21 Tsiallou T P, Sakkas V A, Albanis T A. *J. Sep. Sci.*, **2012**, 35, 1659–1666
- 22 Chai X S, Hou Q X, Schork F J. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1040: 163–167
- 23 Li H, Chai X S, Zhan H, Fu S. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217: 7616–7619

Determination of Fragrance Allergens in Plastic Toys by Full Evaporation Headspace with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LYU Qing¹, WANG Zhi-Juan¹, ZHANG Qing¹, MA Qiang¹, BAI Hua^{*1}, CAI Ya-Qi^{*2}

¹(Institute of Industrial and Consumer Product Safety, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

²(State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology,
Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract A rapid method based on a full evaporation headspace gas chromatography-mass spectrometry (FEHS-GC-MS) for determination of 54 fragrance allergens in ABS plastic toys was developed. The samples were extracted by dissolution-precipitation approach. In this way, a complete extraction of fragrances could be obtained from plastic samples. Then 40 μL of supernatant was transferred into a headspace vial. Under the optimized headspace conditions (equilibration temperature = 200°C; equilibration time = 6 min; pressing pressure = 80 kPa), the fragrances and solvent were evaporated to gaseous state quickly and reached dynamic equilibrium within 6 min, then 1 mL of gas in the quantitative loop was introduced to GC-MS. The separations were performed on a DB-35MS column and then quantified by external standard method. As the plastic matrix was deposited at the bottom of the vial, the results showed that the interference caused by different sample matrices was negligible. The proposed method exhibited sufficient sensitivity with LOQ of 0.5–15 mg/kg for all fragrances. The calibration curves showed good linearity in the range of 0.5–750 mg/kg with the correlation coefficients greater than 0.9987. The average recoveries ranged from 81.0% to 135.7%, and the RSD ($n=6$) varied from 1.7% to 16.8%. Finally, the method was applied to monitor the fragrances in 20 commercial toys. This study provides a good reference for rapidly determining the volatile organic compounds and semi-volatile organic compounds in plastic samples.

Keywords Fragrance allergens; Full evaporation headspace; Gas chromatography-mass spectrometry; Plastic toys

(Received 14 December 2017; accepted 24 April 2018)

This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2016YFF0203702).