

顶空气质联用法测定塑料制品中三聚甲醛和1,3-二氧戊烷残留量

杨旦旦*, 魏 魏, 刘艇飞#

台州海关综合技术服务中心, 浙江 台州
Email: 479651499@qq.com, #504799691@qq.com

收稿日期: 2021年7月27日; 录用日期: 2021年8月27日; 发布日期: 2021年9月3日

摘 要

建立了塑料制品中三聚甲醛和1,3-二氧戊烷残留量的顶空-气相色谱-质谱联用检测方法。样品以N,N-二甲基乙酰胺为溶剂溶解, 经90℃, 30 min静态顶空后, 采用气质联用法测定, 外标法定量。三聚甲醛和1,3-二氧戊烷在1.0~20 μg范围内呈良好线性关系, 相关系数(r^2)均大于0.999, 方法定量限为1.0 mg/kg。1.0、2.0、5.0 μg添加水平下的加标回收率为91.8%~102%, RSD为2.8%~9.2% (n = 6), 该方法操作简便、准确可靠, 可满足塑料制品中三聚甲醛和1,3-二氧戊烷残留量的定性和定量检测, 可应用于塑料制品中三聚甲醛和1,3-二氧戊烷特定迁移量的筛检, 节约成本, 提高检测效率。

关键词

顶空气质联用, 三聚甲醛, 1,3-二氧戊烷, 塑料制品

Determination of 1,3,5-Trioxane and 1,3-Dioxolane Residues in Plastic Products by Headspace GC-MS

Dandan Yang*, Wei Wei, Tingfei Liu#

Taizhou Customs Comprehensive Technology Service Centre, Taizhou Zhejiang
Email: 479651499@qq.com, #504799691@qq.com

Received: Jul. 27th, 2021; accepted: Aug. 27th, 2021; published: Sep. 3rd, 2021

*第一作者。
#通讯作者。

Abstract

A headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) method was developed for the determination of 1,3,5-trioxane and 1,3-dioxolane residues in plastic products. The sample was dissolved in N, N-Dimethylacetamide, and then determined by GC-MS after static headspace at 90°C for 30 min. There was a good linear relationship between 1,3,5-trioxane and 1,3-dioxolane in the range of 1.0~20 µg, the correlation coefficient (r^2) was greater than 0.999, and the limit of quantitation was 1.0 mg/kg. The recoveries were 91.8%~102% with RSD of 2.8%~9.2% ($n = 6$) at the level of 1.0 µg, 2.0 µg and 5.0 µg. The method is simple, accurate and reliable. It can meet the requirements of qualitative and quantitative detection of the residues of 1,3,5-trioxane and 1,3-dioxolane in plastic products. It can be used to screen the specific migration of 1,3,5-trioxane and 1,3-dioxolane in plastic products, saving cost and improving detection efficiency.

Keywords

HS-GC-MS, 1,3,5-Trioxane, 1,3-Dioxolane, Plastic Articles

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

塑料材质大多为聚合物,在其生产制造时,为改善其性能往往加入一些化学添加剂或助剂。其中三聚甲醛是甲醛的环状三聚体,也称三噁烷,是环烷烃类化合物,作为重要的有机化工原料,被广泛地用作制备聚甲醛塑料、环氧树脂、双酚 A、丙烯酸、丙烯酸甲酯等合成树脂的单体原料、中间体或催化剂。1,3-二氧戊烷也称 1,3-二噁烷,也是环烷烃类化合物,主要是在合成树脂的过程中用作溶剂。由三聚甲醛、1,3-二氧戊烷参与合成的食品接触材料塑料制品,其残留的三聚甲醛、1,3-二氧戊烷在高温下会有挥发的风险,不仅会释放到空气中对大气产生污染,还会与食品接触发生迁移而进入食品,从而对人体健康产生潜在的危害。三聚甲醛可经吸入、食入和皮肤吸收,对呼吸道有强烈的刺激性,可引起鼻炎、咽喉炎、肺炎、肺水肿和皮肤红肿。1,3-二氧戊烷可经吸入、食入和皮肤吸收,对呼吸道、皮肤和眼睛有较强的刺激性,可造成严重眼损伤等。

早在 2011 年初,欧盟发布的食品接触用塑料材料及制品法规(EU) NO 10/2011 [1],就明确规定了三聚甲醛、1,3-二氧戊烷允许作为起始物、单体或添加剂、助剂在食品接触塑料材料及制品中使用,并规定了三聚甲醛、1,3-二氧戊烷的特定迁移量(SML)不得超过 5 mg/Kg,但没有提供相应的检测方法标准。2016 年 10 月,国家卫生和计划生育委员会发布了 GB 4806 系列食品安全国家标准,其中 GB 4806.6-2016 [2] [3]食品安全国家标准食品接触用塑料树脂的标准附录中也把三聚甲醛和 1,3-二氧戊烷的聚合物列入允许使用的塑料树脂清单,同时规定了三聚甲醛和 1,3-二氧戊烷的特定迁移量均不得超过 5 mg/Kg 的使用要求,但也未能提供相应的检测方法标准。直到 2019 年,山东省产品质量检验研究院的李林林等[4]首次采用顶空-气相色谱法测定食品用 POM 及其制品中三聚甲醛的特定迁移量,但是该研究有较大的局限性,只完成了蒸馏水和 50%乙醇模拟物中三聚甲醛迁移量的测定方法研究。2020 年,宁波海关技术中心的叶晴等[5]采用顶空-气相色谱质谱法测定食品接触材料中 1,3-二氧五环和三

聚甲醛的迁移量。建立了水基、酸性、醇类、油性等食品模拟物中 1,3-二氧五环和三聚甲醛特定迁移量的测定方法, 该研究数据详实, 操作简便, 准确率高, 完全满足欧盟法规和国家标准的要求, 填补了多年来的检测方法空白。但是对于所有特定迁移量的检测方法普遍存在的问题是首先需要根据产品的用途选择多种模拟物, 按照合适的面积体积比以及浸泡方式, 并在合适的温度和时间下进行迁移试验[6] [7]。然后对迁移实验后的模拟物进行分析。迁移试验不仅需要消耗大量的试剂, 而且耗时耗能, 特别是对于那些需要在 40℃ 条件下, 浸泡 10 天的产品, 严重影响了检测效率。因而非常有必要再建立一个残留量的检测方法作为筛选方法。

本研究采用顶空气质联用方法, 建立了塑料制品中三聚甲醛和 1,3-二氧戊烷残留量的筛选方法, 可有效地节约成本并提高检测效率, 为生产企业的质量控制和有关部门的检验监管提供便利。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

7890A/5975C 气相色谱 - 质谱联用仪(配 CTC 三合一自动进样器) (Agilent 公司); 20 mL 顶空进样瓶 (Agilent 公司)。三聚甲醛标准品(纯度大于 99.0%), 1,3-二氧戊烷标准品(纯度大于 98.0%)购于上海安谱科学仪器有限公司; 甲醇(色谱纯, CNW 公司); N,N-二甲基乙酰胺(色谱纯, CNW 公司)。

2.2. 标准溶液的配制

准确称取三聚甲醛和 1,3-二氧戊烷标准品各 0.1 g(精确至 0.1 mg)置于 10 mL 容量瓶中, 加入甲醇溶解并定容, 配制成 1.0 mg/mL 的混标储备液, 置于 4℃ 冰箱保存。使用时分别取适量的储备液用甲醇稀释并定容, 配成 10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L 的混合标准工作系列。

2.3. 标准曲线的绘制

在 6 个顶空瓶中预先加入 5 mL N, N-二甲基乙酰胺溶液, 并分别加入 100 μ L 上述混合标准工作系列, 迅速拧紧顶空瓶盖, 使得每个顶空瓶中的三聚甲醛和 1,3-二氧戊烷的含量分别为 1.0 μ g、2.0 μ g、5.0 μ g、10.0 μ g、20.0 μ g。在设定的顶空和色谱质谱条件下, 按含量从低到高依次测定, 以色谱峰峰面积为纵坐标, 混合标准工作液含量为横坐标, 绘制标准工作曲线。

2.4. 样品前处理与测定

将塑料样品剪成 0.5 mm \times 0.5 mm 或以下颗粒状, 混合均匀后作为待测样品。取待测样品 0.5 g~1.0 g(精确至 0.1 mg)于 20 mL 顶空瓶中, 准确加入 5 mL 色谱纯 N,N-二甲基乙酰胺, 迅速拧紧顶空瓶盖。在设定的顶空和色谱质谱条件下进行测定, 每个待测样品做 2 个平行。

2.5. 仪器工作条件

2.5.1. 气相色谱条件

色谱柱: TG-624 毛细管柱, 30 m(柱长) \times 0.32 mm(柱内径) \times 1.8 μ m(膜厚)。柱温: 40℃ 保持 8 min; 30℃/min 升至 220℃, 保持 5 min。进样口温度: 230℃; 色谱 - 质谱接口温度: 280℃; 柱流速: 1.5 mL/min; 分流比: 10:1, 载气: 高纯氦气。

2.5.2. 质谱条件

电离源: EI; 电离能量: 70 eV; 离子源温度: 250℃; 四级杆温度: 150℃; 选择离子扫描模式(SIM); 溶剂延迟: 3.5 min; 定时事件: 12 min 后关闭质谱。保留时间、定性定量离子见表 1。

Table 1. Main parameters of the mass spectrometry of 1,3-Dioxolane and 1,3,5-Trioxane
表 1. 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛质谱参数

Compounds	Retention time/min	Quantitative ion	Qualitative ions
1,3-Dioxolane	5.209	73	73, 44, 29
1,3,5-Trioxane	9.302	89	89, 61, 44

3. 结果与讨论

3.1. 仪器条件的选择

3.1.1. 色谱条件的选择

文献 5 中选用了 CP-PoraBOND Q 柱, 分离效果良好, 但本实验室没有配备该色谱柱, 因而比较了 TG-624、DB-5MS 和 DB-35MS 柱的分离效果, 1,3-二氧戊烷在 DB-5MS 和 DB-35MS 色谱柱上都很难保留, 保留时间在 2~3 min 之间, 影响分离效果和定量准确性。最终选择了保留性能相对较好的 TG-624 色谱柱。经过对进样口温度、程序升温、柱流速等参数的优化, 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛能够达到基线分离。典型的色谱分离见图 1。

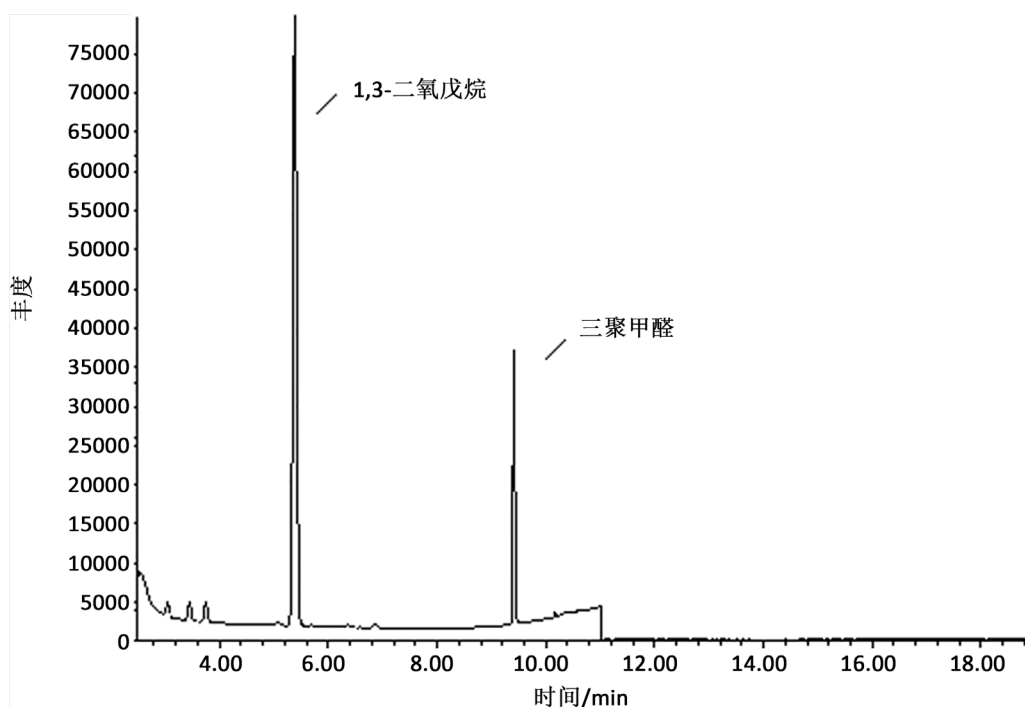


Figure 1. Chromatograms of 1,3-Dioxolane and 1,3,5-Trioxane

图 1. 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛的色谱分离图

3.1.2. 顶空条件的优化

根据 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛的物理特性, 并结合文献 4 和文献 5 的研究结果, 最终确定顶空平衡温度为 90℃, 没有再进行优化。采用阳性 POM 粒子混合均匀后, 选择顶空平衡时间分别为 10 min、20 min、25 min、30 min、35 min 和 40 min, 比较测得 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛的峰面积大小。发现 1,3-二氧戊烷在 POM 粒子中没有检出, 三聚甲醛的峰面积则随着平衡时间的增加而变大, 30 min 后变化趋势变得平缓, 详见图 2。综合考虑检测效率, 最终确定顶空平衡时间为 30 min。

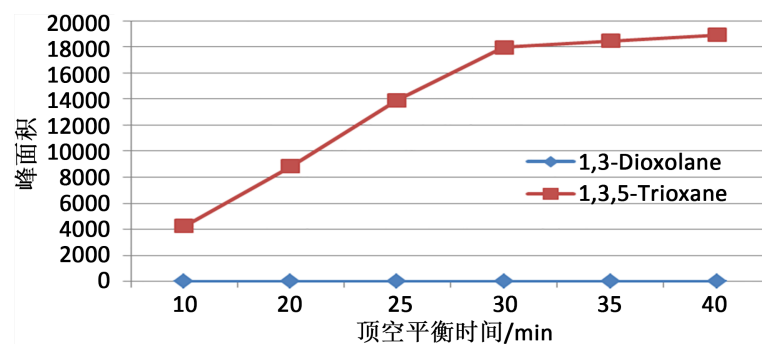


Figure 2. Optimization of Headspace Balance Time

图 2. 顶空平衡时间优化

3.2. 线性和定量限

按 1.3 所述绘制标准工作曲线, 结果详见表 2。在 1.0~20 μg 线性范围内, 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛的线性相关系数(r^2)均大于 0.999。选择聚甲醛(POM)塑料制品为基体, 逐渐降低加标浓度至最小信噪比 $S/N = 10$ 为方法定量限, 确定 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛的定量限均小于等于 1.0 mg/kg。

Table 2. Linear ranges, correlation coefficients, regression equations, limits of 1,3-Dioxolane and 1,3,5-Trioxane

表 2. 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛的线性范围、相关系数、线性方程和检出限

化合物	线性范围(μg)	相关系数(r^2)	线性方程	定量限(mg/kg)
1,3-Dioxolane	1.0~20	0.9994	$Y = 4116.2x + 622.3$	1.0
1,3,5-Trioxane	1.0~20	0.9996	$Y = 1970.8x - 168.8$	1.0

3.3. 回收率和精密度

分别选用三种不同牌号的聚甲醛塑料制品进行 1.0 μg , 2.0 μg , 5.0 μg 三水平六平行的加标回收和精密度试验, 结果详见表 3。结果表明, 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛平均回收率在 91.8%~102%之间, 相对标准偏差(RSD)在 2.8%~9.2%之间, 回收率和精密度良好, 满足定性定量方法要求。

Table 3. Recoveries and precisions of 1,3-Dioxolane and 1,3,5-Trioxane in POM materials ($n = 6$)

表 3. 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛在三种不同牌号 POM 中的加标回收率和精密度($n = 6$)

化合物	添加量(μg)	POM-1(%)		POM-2(%)		POM-3(%)	
		平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
1,3-Dioxolane	1.0	91.8	8.8	92.5	9.0	93.1	9.2
	2.0	95.6	4.3	95.2	5.1	96.9	6.7
	5.0	102	2.8	100	3.5	96.2	4.7
1,3,5-Trioxane	1.0	94.7	9.2	92.6	8.6	97.5	9.0
	2.0	98.2	4.6	98.4	3.8	96.0	5.7
	5.0	99.3	4.5	95.3	6.5	98.6	6.2

3.4. 实际样品的测定

在超市购买了 8 种不同材质的塑料制品按建立的方法进行测定, 分别为 POM 材质 3 个, PP 材质 2 个, MS 材质 2 个, ABS 材质 1 个。其中 3 个 POM 材质或多或少都有检出三聚甲醛残留量, 1,3-二氧戊烷都未检出, 其他材质两者均未检出。说明在 POM 材质的食品接触用制品有较大的风险迁移出三聚甲醛

迁移量,这和文献5中的样品检测结果基本一致,文献5中测了5款POM材质的样品,其中有1款同时检测到橄榄油模拟物和50%乙醇模拟物中有三聚甲醛迁出。8种不同材质的检测结果详见表4。

Table 4. Contents of 1,3-Dioxolane and 1,3,5-Trioxane in 8 plastic samples (mg/kg)

表4. 八种塑料样品中1,3-二氧戊烷和三聚甲醛含量(mg/kg)

化合物名称	POM-1	POM-2	POM-3	PP-1	PP-2	MS-1	MS-2	ABS
1,3-Dioxolane	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
1,3,5-Trioxane	6.5	2.8	1.2	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

3.5. 特定迁移量的筛检

国标GB 4806.6和欧标(EU) NO 10/2011法规对于1,3-二氧戊烷和三聚甲醛都只有特定迁移量的要求,并没有残留限量的要求,因而本研究的最终目的就是用测得的残留量来筛检特定迁移量。因为特定迁移量检测过程中的迁移试验要根据样品的不同形态选择不同的浸泡方式,会产生不同的接触面积和体积比,需要分别考虑。

以全浸没迁移试验为例:根据GB/T 5009.156-2016《食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则》规定,当样品的厚度 ≤ 0.5 mm时,计算试样的单面面积,取单面面积为 6 dm^2 ,厚度取 0.5 mm,使用 1 L 模拟物进行迁移试验。此时,样品的体积为 $6\text{ dm}^2 \times 0.5\text{ mm} = 30\text{ cm}^3$,常用塑料制品的密度约为 $0.8\sim 1.7\text{ g/cm}^3$,其中POM材质的密度为 1.42 g/cm^3 。当样品密度是 0.8 g/cm^3 时,样品的质量为 24 g ,当检出1,3-二氧戊烷或三聚甲醛的残留量 $\leq 208\text{ mg/kg}$ 时,按残留量100%迁移到食品模拟物中,模拟物中1,3-二氧戊烷或三聚甲醛的迁移量 $\leq 208\text{ mg/kg} \times 24\text{ g/1 L} \leq 5\text{ mg/kg}$ 。当密度是 1.7 g/cm^3 时,样品的质量为 51 g ,当检出1,3-二氧戊烷或三聚甲醛的残留量 $\leq 98\text{ mg/kg}$ 时,按残留量100%迁移到食品模拟物中,模拟物中1,3-二氧戊烷或三聚甲醛的迁移量 $\leq 98\text{ mg/kg} \times 51\text{ g/1 L} \leq 5\text{ mg/kg}$ 。其中POM制品的质量为 42.6 g ,当检出1,3-二氧戊烷或三聚甲醛的残留量 $\leq 117\text{ mg/kg}$ 时,按残留量100%迁移到食品模拟物中,模拟物中1,3-二氧戊烷或三聚甲醛的迁移量 $\leq 117\text{ mg/kg} \times 42.6\text{ g/1 L} \leq 5\text{ mg/kg}$ 。

以上为使用残留量检测结果来筛检特定迁移量结果的理论模型,在实际检测过程中,只要在样品取好后,称得迁移试验用样品的质量 $m(\text{g})$,将测得的残留量结果 $C(\text{mg/kg})$ 乘以质量 $m(\text{g})$ 除以1000再除以迁移试验用模拟物的体积 $V(\text{L})$,即可得假设100%迁移效率的特定迁移量检测结果。以常规的塑料制品密度、厚度、形状规格来看,本方法小于等于 1.0 mg/kg 的残留量定量限完全可以满足特定迁移量检测的筛检要求。全浸没方式下使用残留量筛检特定迁移量的部分举例说明详见表5,其他使用填入式(空心制品)、迁移池和制袋等浸泡方式可予以参照。

Table 5. Example of screening specific migration by residue test results (full immersion)

表5. 以残留量检测结果筛检特定迁移量示例(全浸没方式)

样品厚度(mm)	单面面积(dm^2)	样品体积(cm^3)	样品密度(g/cm^3)	样品质量(g)	模拟物体积(L)	残留量(mg/kg)	特定迁移量(mg/kg)
≤ 0.5 , 取 0.5	6	≤ 30	≈ 0.8	≤ 24	1	≤ 208	≤ 5
	6	≤ 30	≈ 1.7	≤ 51	1	≤ 98	≤ 5
> 0.5 , ≤ 2 , 取 2	3	≤ 60	≈ 0.8	≤ 48	1	≤ 104	≤ 5
	3	≤ 60	≈ 1.7	≤ 102	1	≤ 49	≤ 5
> 2 , 取 3	≤ 3	≤ 90	≈ 0.8	≤ 72	1	≤ 69	≤ 5
	≤ 3	≤ 90	≈ 1.7	≤ 153	1	≤ 33	≤ 5
> 2 , 取 10	≤ 2.8	≤ 280	≈ 0.8	≤ 224	1	≤ 22	≤ 5
	≤ 2.8	≤ 280	≈ 1.7	≤ 476	1	≤ 10.5	≤ 5

4. 结论

本文建立了塑料制品中 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛残留量的顶空气质联用检测方法,该方法操作简便,准确度高,可应用于食品接触塑料制品中 1,3-二氧戊烷和三聚甲醛特定迁移量检测的筛检,有效地节约成本,提高检测效率。

参考文献

- [1] Commission Regulation (EU) No. 10/2011 of 14 January 2011 on Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food. *Official Journal of the European Union*, **L372**, 14-21.
- [2] 国家卫生和计划生育委员会. GB 4806.6-2016 食品安全国家标准. 食品接触用塑料树脂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [3] 国家卫生和计划生育委员会. GB 4806.7-2016 食品安全国家标准. 食品接触用塑料材料及制品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [4] 李林林, 王立, 康兆广, 等. 顶空-气相色谱法测定食品用 POM 及其制品中三聚甲醛的特定迁移量[J]. 塑料科技, 2019, 47(9): 115-118.
- [5] 叶晴, 童嘉琦, 朱晓艳, 等. 气相色谱-质谱法测定食品接触材料中 1,3-二氧五环和三聚甲醛的迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1095-1100.
- [6] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.156-2016 食品安全国家标准. 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [7] 国家卫生和计划生育委员会. GB 31604.1-2015 食品安全国家标准. 食品接触材料及制品迁移试验通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.