

橡胶制品和纺织品中16种N-亚硝胺的定量分析检测

Quantitation of 16 N-nitrosamines in Rubber and Textiles by LC-MS/MS

陈玉锟, 刘冰洁, 郭立海

Chen Yukun, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX中国应用技术中心

Key word: N-nitrosamines, Rubber, Textiles, MRM

前言

N-亚硝胺物质是含有亚硝基官能团的化合物总称。橡胶制品中N-亚硝胺化合物的主要来源于橡胶生产过程中的硫化反应, 这个过程会使用到硫化促进剂, 而以仲胺为基础的硫化促进剂在一定的条件下能够生成稳定的N-亚硝胺。而纺织品助剂二乙醇胺、三乙醇胺等则是N-亚硝胺残留在纺织品中的原因。大部分的N-亚硝胺类物质具有致癌性。欧盟REACH法规1993/11/EC和2009/48/EC分别对橡胶奶嘴和玩具中的N-亚硝胺做出约束^[1,2]。全球最大的生态纺织品组织-国际生态纺织品研究和检验协会(Oeko-Tex)发布的STANDARD 100也将N-亚硝物质列为禁用物质, 规定纺织品中检出含量单个物质不得超过0.5 mg/kg, 总量不得超过5 mg/kg^[3]。我国也出台了相应检测方法标准^[4-6]: GB/T 30917-2014/ISO 29941:2010《天然胶乳橡胶避孕套中可迁移亚硝胺的测定》, GB/T 41413-2022《玩具中N-亚硝胺及其前体物迁移量的测定 高效液相色谱-串联质谱法》, 以及在公示期中的《纺织品N-亚硝胺类化合物的测定 高效液相色谱-

串联质谱法》。这三个标准的定量限总结于表1中。

目前主流的检测方法为气相色谱(GC), 检测器一般为热能分析仪(TEA)或质谱(MS)。但是GC-TEA只可用于对含亚硝基化合物进行检测, 专用性强, 多数实验室都未配备, 因而其应用受到了限制。相较于GC-TEA, GC-MS的准确度更高, 但难以检测不易汽化或热稳定性差的N-亚硝胺。这两种检测方法相应的前处理步骤均比较繁琐。因为部分N-亚硝胺水溶性较强, 需用水提。因此使用GC检测前需置换溶剂。因此建立一个简单高效、覆盖度高、灵敏度高、准确度高的LC-MS/MS检测方法十分必要。

实验方法

样品前处理

取代表性试样, 剪碎。称取1.0 g(精确至1 mg), 置于50 mL锥形瓶中, 并加入10 mL水使试样完全浸没于水中, 在40°C水浴中超声提取10 min, 冷却后取1 mL上清液过0.22 μm孔径滤膜, 转移至1.5 mL棕色进样小瓶中立即上机测定。

表1. 国家关于橡胶制品和纺织品中N-亚硝胺的检测方法标准

标准号	标准名	基质	检测仪器	N-亚硝胺数目	定量限
GB/T 30917-2014/ ISO 29941:2010	天然胶乳橡胶避孕套中可迁移亚硝胺的测定	天然胶乳橡胶避孕套	GC-TEA	5种	—
GB/T 41413-2022	玩具中N-亚硝胺及其前体物迁移量的测定 高效液相色谱-串联质谱法	画颜料、弹性体玩具	LC-MS/MS	画颜料1种 弹性体13种	画颜料中NDELA: 0.006 mg/kg; 弹性体中NDMA: 0.003 mg/kg, NDiNA: 0.004 mg/kg, 其余11种: 0.002 mg/kg
—	纺织品N-亚硝胺类化合物的测定 高效液相色谱-串联质谱法	纺织品	LC-MS/MS	—	0.05 mg/kg

液相条件

液相色谱仪：SCIEX ExionLC™系统

色谱柱：Phenomenex Kinetex Biphenyl (100 × 3 mm, 2.6 μm)

流速：0.5 mL/min

流动相A：水（0.1%甲酸） 流动相B：甲醇

柱温：40℃

洗脱程序：梯度洗脱

质谱条件

电离模式：大气压化学电离（atmospheric pressure chemical ionization, APCI），正离子模式。

离子源参数：

气帘气（CUR）：30 psi 碰撞气（CAD）：8 (Medium)

离子源温度（TEM）：350℃ 针电流（NC）：2.5 μA

雾化气（Gas1）：45 psi

表2. 16种亚硝胺离子对信息表

序号	化合物名称	CAS号	英文缩写	Q1	13	DP	CE
1	N-亚硝基二甲基胺	62-75-9	NDMA	75	43.1	40	22
				75	58	40	16
2	N-亚硝基甲基乙基胺	10595-95-6	NMEA	89.1	61	50	17
				89.1	43	40	14
3	N-亚硝基二乙基胺	55-18-5	NDEA	103	75.1	50	15
				103	47	50	21
4	N-亚硝基吡咯烷	930-55-2	NPYR	101.1	55	45	23
				101.1	41	45	31
5	N-亚硝基-N-甲基苯胺	614-00-6	NMPHA	137	66.1	45	26
				137	107	45	17
6	N-亚硝基吗啉	59-89-2	NMOR	117	86	65	19
				117	87	65	16
7	N-亚硝基二丙基胺	621-64-7	NDPA	131	89.1	30	12
				131	43	30	20
8	N-亚硝基二异丙胺	601-77-4	NDiPA	131	89.1	30	12
				131	43	30	20
9	N-亚硝基哌啶	100-75-4	NPIP	115	69.1	60	20
				115	41.1	60	31
10	N-亚硝基-N-乙基苯胺	612-64-6	NEPhA	151	77	55	26
				151	121	55	16
11	N-亚硝基二丁基胺	924-16-3	NDBA	159	103	50	14
				159	57	50	20
12	N-亚硝基二异丁胺	997-95-5	NDiBA	159	103	50	14
				159	57	50	20
13	N-亚硝基二苄胺	5336-53-8	NDBzA	227.1	91.1	48	26
				227.1	181.2	48	14
14	N-亚硝基二异壬胺	1207995-62-7	NDiNA	299.2	57	100	43
				299.2	71.2	100	29
15	N-亚硝基二乙醇胺	1116-54-7	NDELA	135	74.1	45	18
				135	104	45	8
16	N-亚硝基二苯基胺	86-30-6	NDPhA	169.1	66	40	37
				169.1	77.1	40	44

实验结果

1 标准曲线及灵敏度结果

16种N-亚硝胺在μg/kg范围内均具有良好的线性关系（ $r > 0.998$ ），灵敏度满足各个标准的要求。

2 重复性

位于定量限附近浓度的标准品连续进样6针，16种N-亚硝胺峰面积的标准偏差均在2%以内，仪器的稳定性良好（表3）。

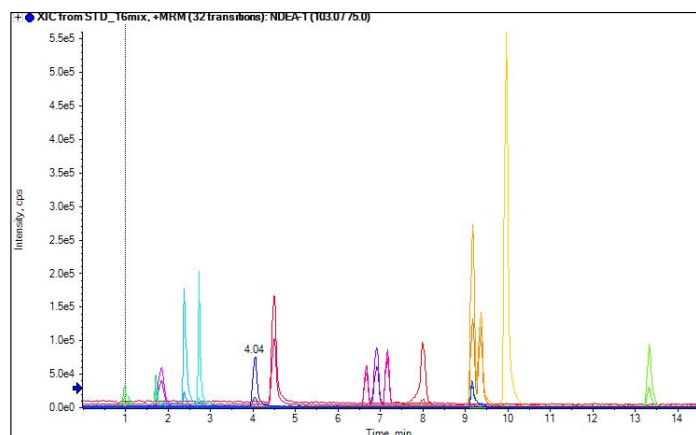


图1. 16种N-亚硝胺的提取离子流色谱图

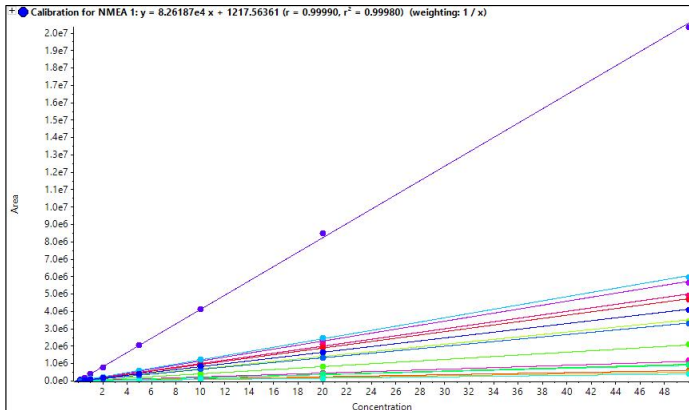


图2. 16种N-亚硝胺的标准曲线图

表3. 16种N-亚硝胺连续进样重复性

化合物名称	连续进样峰面积的标准偏差 (%)
NDMA	1.96
NMEA	1.17
NDEA	1.20
NPYR	1.36
NMPhA	1.06
NMOR	1.45
NDPA	1.19
NPIP	1.18
NDiPA	1.04
NEPhA	1.10
NDBA	1.71
NDiBA	1.79
NDBzA	1.34
NDiNA	1.90
NDELA	1.16
NDPhA	1.06

总结

建立了一种基于SCIEX LC-MS/MS快速检测橡胶制品和纺织品中16种N-亚硝胺的方法。该方法前处理无需浓缩、无需置换溶剂，简单快捷；检测的化合物种类齐全、灵敏度高、重复性好、准确度高，能完全满足标准的限量要求。

参考文献

- [1] 1993/11/EC Release of N-nitrosamines from rubber teats[S].
- [2] Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 on the safety of toys (Text with EEA relevance) [S].
- [3] International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology. Oeko-Tex Standard 100 [EB/OL]. <https://www.oeko-tex.com>
- [4] GB/T 30917-2014/ISO 29941:2010 天然胶乳橡胶避孕套中可迁移亚硝胺的测定[S].
- [5] GB/T 41413-2022玩具中N-亚硝胺及其前体物迁移量的测定 高效液相色谱-串联质谱法[S].
- [6] 纺织品 N-亚硝胺类化合物的测定 高效液相色谱-串联质谱法[S].

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-31912-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)