

# 气相色谱 – 质谱法测定聚醚砜奶瓶中二苯砜的含量及迁移量

许 华<sup>1,2</sup>, 王朝晖<sup>1</sup>

( 1. 国家食品质量监督检验中心, 北京 100094 2 北京市理化分析测试中心, 北京 100089)

**摘 要:** 采用气相色谱 – 质谱联用仪 (GC – MS) 对聚醚砜 (PES) 奶瓶中的二苯砜进行定性确证和定量分析。样品粉碎并用三氯甲烷超声溶解后, 用乙腈沉淀树脂。选用 HP-5MS 色谱柱并使用选择离子扫描 (SM) 模式进行定性和定量分析。定性离子为  $m/z$  77、97、125 和 218。定量离子为  $m/z$  125。二苯砜的线性范围为 0.1~100 mg/L, 仪器的定量检出限为 0.004 mg/L。奶瓶样品中二苯砜的加标回收率为 9%~113%, 相对标准偏差 (RSD) 小于 7.7%。将奶瓶进行迁移实验后, 水、酸性和油性食品模拟物分析的加标回收率分别为 88%~102%、96%~111% 和 89%~110%, RSD 分别为 5.2%、5.4% 和 8.7%。

**关键词:** 二苯砜; 聚醚砜树脂; 迁移; 奶瓶

中图分类号: O657.63 Q946.86 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2010)11-1194-04  
doi 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.11.017

## Determination of Content and Migration of Diphenylsulfone in Poly( ether sulfones) Baby Bottle by GC – MS Method

XU Hua<sup>1,2</sup>, WANG Zhao-hui<sup>1</sup>

( 1. China Food Quality Safety Supervision and Inspection Center Beijing 100094 China  
2. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis Beijing 100089, China)

**Abstract** A gas chromatography – mass spectrometric (GC – MS) method was developed for the confirmation and quantification of diphenylsulfone. The sample was dissolved with chloroform by ultrasonic treatment and deposited with acetonitrile. Then the sample solution was analyzed by GC – MS equipped with HP-5MS micro-column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) under selected ion monitoring (SM) mode. Fragment ions  $m/z$  77, 97, 125 and 218 were selected as qualification ions, and  $m/z$  125 was selected as quantitation ion. The linear range of diphenylsulfone was in the range of 0.1 – 100 mg/L with a determination limit of 0.004 mg/L. The spiked recoveries of diphenylsulfone from baby bottle sample were in the range of 9% – 113% with relative standard deviations (RSDs) less than 7.7%. The recoveries of diphenylsulfone from water, acid/water mixtures and oil food simulants were in the range of 88% – 102%, 96% – 111% and 89% – 110%, respectively with RSDs of 5.2%, 5.4% and 8.7%, respectively.

**Key words** diphenylsulfone; poly( ether sulfones); migration; baby bottle

聚醚砜树脂 (PES) 为一种综合性能优异的热塑性高分子材料, 是目前得到应用的为数不多的特种工程塑料之一, 具有优良的耐热性能、物理机械性能、绝缘性能等, 特别是具有可在高温下连续使用和温度急剧变化的环境中仍能保持稳定性能等突出优点, 在许多领域已经得到广泛应用<sup>[1-6]</sup>。其卫生标准被美国 FDA 认可, 也符合日本厚生省第 434 号和 178 号公告的要求。用聚醚砜材质制作的奶瓶不仅具有很好的物理性能, 还解决了聚碳酸酯奶瓶中的双酚 A 残留及迁移问题<sup>[7]</sup>, 是塑料奶瓶中的高档产品, 因此受到了越来越多的欢迎, 在美国和日本等国家得到了广泛使用。然而, 部分聚醚砜材质奶瓶中检出了二苯砜。二苯砜 (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S, 相对分子质量 218.27) 低温下不溶于水, 但在高温下微溶于水, 具有较强毒性, 小鼠急性经口的 LD<sub>50</sub> 值为 19 mg/kg, 欧盟规定的食品接触材料中二苯砜迁移的限

量标准为  $3 \text{ mg/kg}^{[8]}$ 。

关于聚醚砜、二苯砜含量及其迁移量分析方法已报道的有红外光谱法、高效液相色谱法及色谱质谱联用技术等<sup>[9-13]</sup>。但对聚醚砜树脂及食品模拟物中二苯砜含量的检测方法未见报道, 也未见有文献对聚醚砜树脂中二苯砜迁移进行研究。本文建立了聚醚砜材质奶瓶中二苯砜含量的 GC-MS 分析方法。以、3% 乙酸溶液和异辛烷作为婴儿奶瓶的迁移食品模拟物<sup>[14]</sup>, 建立了奶瓶中二苯砜向食品模拟物中迁移的定量方法。本文还对部分市售聚醚砜材质奶瓶中的二苯砜含量及迁移情况进行了测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

7890A 气相色谱-5975C insert XL 质谱联用仪 (美国 Agilent 公司), ZM 200 超离心粉碎研磨仪 (德国 Retsch 公司); 三氯甲烷 (美国 J. T. Baker 公司)、甲醇 (美国 Fisher Scientific 公司)、乙腈 (美国霍尼韦尔公司)、正己烷 (美国 Fluka 公司) 均为 HPLC 级, 二苯砜 (纯度不低于 99%, 英国 Alfa Aesar 公司), 实验用水均为超纯水 (Millipore 公司), 乙酸 (北京化工厂)、异辛烷 (汕头市西陇化工厂) 均为分析纯试剂。

### 1.2 标准溶液的配制

准确称取二苯砜标准物质  $0.0500 \text{ g}$ , 用甲醇定容至  $25 \text{ mL}$ , 配制成  $2000 \text{ mg/L}$  的标准储备液, 该溶液在  $-18^\circ\text{C}$  保存, 可使用 1 年。根据需要, 用乙腈稀释上述标准储备溶液, 配制成不同浓度的标准工作液。

### 1.3 酸性溶液模拟物的配制

3% 乙酸溶液: 量取  $3.0 \text{ g}$  (精确至  $0.1 \text{ g}$ ) 乙酸于  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 用去离子水定容至刻度, 充分摇匀。

### 1.4 样品处理

1.4.1 聚醚砜奶瓶样品处理 将奶瓶样品破碎后, 用粉碎机粉碎成粒径小于  $0.5 \text{ mm}$  的粉末, 准确称取粉碎后的样品  $0.2 \text{ g}$  于  $50 \text{ mL}$  锥形瓶中, 加入  $5 \text{ mL}$  三氯甲烷, 超声萃取  $5 \text{ min}$  至全部溶解 (如未能全部溶解则继续进行超声直至溶解完全), 再加入  $25 \text{ mL}$  乙腈溶液, 超声处理  $5 \text{ min}$  混匀, 过  $0.45 \mu\text{m}$  有机相滤膜后, 供气相色谱-质谱测定。

1.4.2 迁移实验及样品处理 将奶瓶置于水平桌上, 用量筒注入水至离上边缘 (溢出面)  $5 \text{ mm}$  处, 记录其体积, 即为所需的食品模拟物水的体积<sup>[15]</sup>, 将准确量取并加热至  $40^\circ\text{C}$  的食品模拟物水、3% 乙酸溶液和异辛烷分别加入奶瓶中, 盖上盖子, 放入  $40^\circ\text{C}$  烘箱中保持  $2 \text{ h}$ , 取出冷却至室温, 备用。

从迁移实验中准确移取  $10 \text{ mL}$  水基食品模拟物至具塞玻璃管中, 加入  $20 \text{ mL}$  正己烷, 剧烈振摇  $1 \text{ min}$ , 用移液管量取上层萃取液  $10 \text{ mL}$ , 将萃取液挥发并吹干, 用  $1 \text{ mL}$  正己烷准确定容, 供气相色谱-质谱测定。

准确量取  $10 \text{ mL}$  异辛烷食品模拟物挥发并吹干, 用  $1 \text{ mL}$  正己烷准确定容, 供气相色谱-质谱测定。

### 1.5 色谱质谱条件

1.5.1 气相色谱条件 色谱柱: HP-5MS  $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$  (内径)  $\times 0.25 \mu\text{m}$  (膜厚) 或相当者; 进样口温度:  $250^\circ\text{C}$ ; 柱流速:  $1 \text{ mL/min}$ ; 进样量:  $1 \mu\text{L}$ ; 分流比:  $3:1$ ; 程序升温:  $80^\circ\text{C}$  保留  $1 \text{ min}$  以  $10^\circ\text{C/min}$  升至  $250^\circ\text{C}$ , 保留  $15 \text{ min}$ ; 接口温度:  $280^\circ\text{C}$ 。

1.5.2 质谱条件 溶剂延迟时间:  $5 \text{ min}$ ; 扫描模式: 全扫描; 扫描范围:  $20\sim 600 \text{ u}$ ; 质谱四极杆温度:  $150^\circ\text{C}$ ; 离子源温度:  $230^\circ\text{C}$ ; 选择离子监测模式: 定性离子  $m/z$  为  $218$ 、 $125$ 、 $97$ 、 $77$ , 定量离子  $m/z$  为  $125$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件的优化

2.1.1 溶剂的选择 聚醚砜不易溶于有机溶剂<sup>[16]</sup>, 可溶解各种塑料的溶剂主要有六氟异丙醇、三氟

乙烷、二氯甲烷、丙酮、甲苯、二甲苯和四氢呋喃，由于六氟异丙醇、三氟乙烷、四氢呋喃不是最常见的试剂，而甲苯、二甲苯毒性太大，因此选择二氯甲烷和丙酮进行溶解实验。实验结果表明二氯甲烷和丙酮并不能完全溶解 PES 塑料，而三氯甲烷能在一定条件下将 PES 塑料完全溶解，因此选择三氯甲烷为溶解试剂。

常用的沉淀溶剂有甲醇和乙腈，沉淀实验结果表明，在达到相同的沉淀效果时，乙腈的使用量比甲醇的使用量少，因此选择乙腈作为沉淀试剂。

2.1.2 溶剂使用量的选择 经过实验可知，样品与溶剂的使用量比为 1：25(*m* /*V*)时，超声后三氯甲烷能将聚醚砜完全溶解，若溶剂的使用量减少则样品不能完全溶解，若溶剂的使用量增加，则方法的检出限变差。

一般情况下，沉淀溶剂的使用量为溶解溶剂的 5~ 10 倍时即可达到饱和，即使再增加沉淀溶剂的量，也不会增加聚合物沉淀量。本文经过沉淀实验，发现沉淀溶剂的使用量是溶解溶剂量的 5 倍时，即可达到饱和。

2.1.3 仪器测试条件的选择 按照“1.5”所述全扫描模式的仪器条件对二苯砜进行分析，图 1A 为二苯砜的 GC-MS 总离子流图，二苯砜的出峰时间为 16.01 min。图 1B 为二苯砜标准溶液的质谱图。根据图 1B，选择丰度较大的 4 个碎片离子 *m/z* 为 218、125、97、77 作为定性分析离子，选择丰度最大的碎片离子 *m/z* 125 为定量分析离子。

2.2 方法的线性范围与检出限

用乙腈将标准储备液配成质量浓度分别为 0.1、1.0、5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 mg/L 的标准使用液，进行 GC-MS 分析，每个质量浓度的标样重复进样 6 次。以峰面积的平均值 (*y*) 为纵坐标，以标准溶液的质量浓度 (*x*, mg/L) 为横坐标，绘制标准曲线。标准曲线的线性方程为  $y = 38\,789x - 14\,126$ ，线性相关系数  $r = 1$ 。

用正己烷将标准溶液分别稀释至 0.001、0.004 mg/L，进样到 GC-MS 所得峰的信噪比分别为 3 和 15，因此计算得到本方法的定性检出限为 0.001 mg/L，定量检出限为 0.004 mg/L。

2.3 方法的精密度与回收率

称取奶瓶空白样品 12 份，分别加入二苯砜标样，使奶瓶中二苯砜的加标质量浓度为 0.2、20 mg/L，每一水平 6 个样品，分别按照“1.4.1”方法进行前处理，各样品重复进样 2 次，分析结果取平均值，结果见表 1。

从表中可以看出，奶瓶样品中二苯砜的加标浓度分别为 0.2、20 mg/L 时，回收率为 94%~ 113%、91%~ 98%，平均回收率分别为 102%、94%，6 次重复分析的相对标准偏差分别为 7.7%、2.9%。

表 1 奶瓶加标样品中二苯砜检测的回收率  
Table 1 Spiked recoveries of diphenylsulfone in baby bottles

| No | Added $\rho /(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | Found $\rho /(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ |       |       |       |       |       | Recovery <i>R</i> /% |    |    |    |     |     | RSD <i>s<sub>r</sub></i> /% |
|----|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------|----|----|----|-----|-----|-----------------------------|
| 1  | 0.2                                           | 0.188                                         | 0.198 | 0.192 | 0.196 | 0.226 | 0.218 | 94                   | 99 | 96 | 98 | 113 | 109 | 7.7                         |
| 2  | 20                                            | 19.6                                          | 18.4  | 18.2  | 19.4  | 18.4  | 18.8  | 98                   | 92 | 91 | 97 | 92  | 94  | 2.9                         |

向纯水模拟物、酸性溶液模拟物和异辛烷 (油性) 模拟物 3 种模拟物中分别加入二苯砜标样，使得二苯砜的质量浓度为 0.1 mg/L，每种模拟物分别制 6 份样品。将样品按照“1.4.2”步骤进行处理，每个样品重复进样分析 3 次，分析结果取平均值，结果见表 2。由表 2 可知，纯水、酸性溶液和异辛烷 3 种模拟物中，6 次测定的回收率分别为 88%~ 102%、96%~ 111%、89%~ 110%，平均回收率分别为

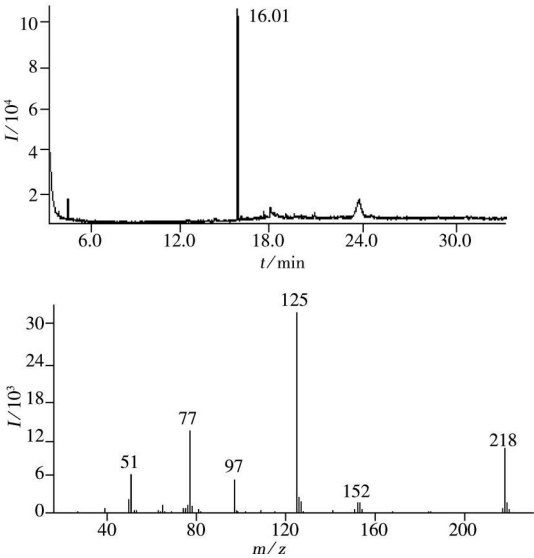


图 1 二苯砜标准溶液的总离子流图 (A) 及质谱图 (B)  
Fig. 1 TIC chromatogram (A) and MS spectrum (B) of diphenylsulfone standard

99%、103%、101%，6 次分析的相对标准偏差分别为 5.2%、5.4%、8.7%。

表 2 食品模拟物加标样品中二苯砜检测的回收率  
Table 2 Spiked recoveries of diphenylsulfone in water stimulants sample

| Food stimulant<br>(食品模拟物类型) | Added<br>$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | Found $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ |       |       |       |       |       |     |     | Recovery $R/\%$ |     |     |     | RSD $s_r/\%$ |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|-----------------|-----|-----|-----|--------------|
| Water(水性)                   | 0.1                                           | 0.088                                      | 0.100 | 0.100 | 0.102 | 0.100 | 0.101 | 88  | 100 | 100             | 102 | 100 | 101 | 5.2          |
| Acid/water(酸性)              | 0.1                                           | 0.104                                      | 0.096 | 0.111 | 0.104 | 0.103 | 0.099 | 104 | 96  | 111             | 104 | 103 | 99  | 5.4          |
| Oil(油性)                     | 0.1                                           | 0.089                                      | 0.092 | 0.102 | 0.107 | 0.107 | 0.110 | 89  | 92  | 102             | 107 | 107 | 110 | 8.7          |

对 PES 奶瓶样品及食品模拟物的回收率实验结果表明，所建立的含量及迁移量分析方法的精密度和回收率均较好。

2.4 实际样品的分析

利用所建立的方法对市售的两款 PES 奶瓶进行分析，其中一个样品中检出二苯砜的含量为 1 466.2 mg/kg，对其进行迁移实验，结果表明在水性及油性食品模拟物中均未检出二苯砜。

参考文献:

[ 1 ] 石安富, 龚云表. 聚醚砜的性能、成型加工及其应用 [ J ]. 塑料科技, 1987, 4: 15- 21

[ 2 ] 谢光贤. 特种工程塑料——聚醚砜 [ J ]. 塑料工业, 1989, 5: 23- 27

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

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

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

[ 6 ] 张忠义, 赖胜民, 王文, 黄锐. PES 热稳定性的研究 [ J ]. 中国塑料, 1990, 4(2): 48- 52

[ 7 ] BLES J E, MCNEAL T P, BEGLEY T H, HOLLIFIELD H C. Determination of bisphenol A in reusable polycarbonate food-contact plastics and migration to food-simulating liquids [ J ]. J Agric Food Chem, 1997, 45: 3541- 3544

[ 8 ] 《欧盟食品接触材料安全法规实用指南》编委会. 欧盟食品接触材料安全法规实用指南 [ M ]. 北京: 中国标准出版社, 2005

[ 9 ] 匡莉, 伍齐贤, 陈永荣, 李平. 聚苯硫醚 - 聚醚砜嵌段共聚物的红外光谱分析 [ J ]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(1): 107- 110

[ 10 ] 付宏刚, 刘忠义, 毛桂杰, 刘树刚. PEEK - PES 共混物的制备及 FT- IR 表征 [ J ]. 黑龙江大学自然科学学报, 1992, 9(4): 87- 91

[ 11 ] 杨柏, 沈家骢. 高效液相色谱对聚醚砜低聚物及其单体组分的分离与测定 [ J ]. 色谱, 1994, 12(1): 59- 61

[ 12 ] 倪卓, 毛坤元, 吴忠文, 汤心颐. 聚醚砜酮后处理工艺的研究 ( I )——红外光谱法监测二苯砜 [ J ]. 哈尔滨电工学院学报, 1988, 11(3): 225- 228

[ 13 ] NNANE I P, DAMANIL A. Determination of sulfoxides and sulphones of three simple sulphides in rat urine: effects of phenobarbital,  $\beta$ -naphthoflavone and methinazole [ J ]. Biomed Chromatogr, 2005, 19: 87- 98

[ 14 ] 全国进出口食品安全检测标准化技术委员会. GB/T 23296. 1- 2009. 食品接触材料 塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南 [ S ]. 北京: 中国标准出版社, 2009

[ 15 ] 中华人民共和国卫生部. GB/T5009. 156- 2003. 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则 [ S ]. 北京: 中国标准出版社, 2003

[ 16 ] 黄锐, 张忠义, 王文. 聚醚砜的溶解特性 [ J ]. 工程塑料应用, 1990, 3: 16- 20