



中华人民共和国国家标准

GB/T 24153—2009

橡胶及弹性体材料 N-亚硝基胺的测定

Rubber and elastomer materials—Determination of N-nitrosamines

2009-06-15 发布

2010-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位:福建莆田出入境检验检疫局、沈阳橡胶研究设计院、福建泉州出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:童玉贵、程群、林碧芬、李亦军、刘惠春、林中。

橡胶及弹性体材料 N-亚硝基胺的测定

警告:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了采用气相色谱-质量选择检测器(GC-MSD)测定橡胶及弹性体材料中 12 种 N-亚硝基胺(见附录 A)含量的方法。

本标准适用于橡胶、弹性体材料及其制品。

2 原理

试样用甲醇超声波提取,提取液浓缩后过 C_{18} 固相萃取小柱净化,样液进气相色谱-质量选择检测器(GC-MSD)进行测定,采用全扫描检测进行定性,选择离子进行外标法定量。

3 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为色谱纯。

3.1 甲醇,经空白试验检查无干扰物质存在。

3.2 C_{18} 固相萃取小柱,500 mg/3 mL。

3.3 标准储备液:分别准确称取适量的每种 N-亚硝基胺标准品,用甲醇分别配制成浓度为 200 mg/L 的标准储备液,装于棕色试剂瓶中,在低于 5 ℃ 冰箱中保存,有效期 3 个月。

注:N-亚硝基胺类物质易被紫外线分解,萃取液或标准溶液应避免暴露于日光或荧光灯等光源下。样品或标准溶液宜用铝箔包裹或用棕色瓶贮存于温度低于 5 ℃ 的暗处。

3.4 标准工作溶液:根据需要取适量体积的标准储备液(3.3)进行混合,再用甲醇稀释成适用浓度的标准工作溶液,装于棕色试剂瓶中,现配现用。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪:配有质量选择检测器(MSD)。

4.2 超声波发生器:工作频率 40 kHz。

4.3 旋转蒸发仪:配有真空表(可显示真空度至 10 kPa)。

4.4 固相萃取装置:配有真空泵。

4.5 旋涡混匀器。

4.6 锥形瓶:棕色,具磨口塞,100 mL。

4.7 浓缩瓶:棕色,150 mL。

4.8 离心管:棕色,10 mL。

5 分析步骤

5.1 试样制备及提取

取有代表性的试样,用适当工具碎至边长为 3 mm 以下的颗粒,混匀。从以上混匀后的试样中称取 5.0 g(精确至 0.01 g)试料,置于锥形瓶(4.6)中,加入 30 mL 甲醇(3.1),于超声波发生器(4.2)中超声提取 30 min。提取液移入浓缩瓶(4.7)中,再往锥形瓶中加入 20 mL 甲醇,重复提取一次,合并提取液。浓缩瓶置于旋转蒸发仪(4.3)上,控制真空度在 21.3 kPa~16.3 kPa,于 35 ℃ 水浴中缓慢浓缩至稍少于

4.5 mL。取下浓缩瓶,于旋涡混匀器(4.5)上充分旋转振荡 1 min(以便于瓶壁上所粘附物质溶入提取液),然后将浓缩瓶中样液移入 5 mL 棕色容量瓶中。另取 0.5 mL 甲醇淋洗浓缩瓶壁,于旋涡混匀器上充分旋转振荡 1 min 后,移入容量瓶合并,用甲醇定容至 5 mL,摇匀。

5.2 净化

将 C_{18} 固相萃取小柱(3.2)置于固相萃取装置(4.4)上,用 5 mL 甲醇预淋洗 C_{18} 小柱,弃去流出液。准确吸取 2.0 mL 样液(见 5.1)注入小柱,流出液收集于离心管(4.8)中;待样液液面下降至小柱填料的上层面时,再加入 2 mL 甲醇进行洗脱,收集合并全部流出液于离心管中。然后用缓慢的氮气流吹至 2 mL,样液摇匀后装入棕色进样小瓶,密封冷藏保存待测。

5.3 测定

5.3.1 气相色谱-质谱测定条件

由于测试结果取决于所用仪器,因此不可能给出色谱分析的通用参数。下面给出的操作参数已被证明是可行的,仅作为测定时的参考:

- a) 毛细管色谱柱:DB-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μ m,或相当者;
- b) 柱温:38 $^{\circ}$ C(4 min) $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 83 $^{\circ}$ C(4 min) $\xrightarrow{15\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 300 $^{\circ}$ C(6 min);
- c) 进样口温度:260 $^{\circ}$ C;
- d) 质谱接口温度:280 $^{\circ}$ C;
- e) 载气:氮气(纯度 $\geq 99.999\%$),流量:1.0 mL/min;
- f) 电离方式:EI;
- g) 电离能量:70 eV;
- h) 质量扫描范围:35 amu~260 amu;
- i) 进样方式:不分流进样;
- j) 进样量:1 μ L。

5.3.2 气相色谱-质谱分析定性及定量

分别取 1 μ L 标准工作溶液(3.4)与样液(见 5.2)注入色谱仪进行测定。如果样液与标准工作溶液的总离子流图中,在相同保留时间有色谱峰出现,通过比较样品与标准品的特征离子进行定性,用选择离子监测方式进行外标法定量。

根据样液中被测物的含量情况,选定浓度相近的标准工作溶液,对标准工作溶液与样液等体积参插进样测定,标准工作溶液和样液中每种 N-亚硝基胺的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

注 1: 如果样液的检测响应值超出仪器检测的线性范围,可适当稀释后测定。

注 2: 在上述分析条件下,12 种 N-亚硝基胺标准品的气相色谱-质谱总离子流图参见附录 B。

6 结果计算

样品中每种 N-亚硝基胺的含量,由式(1)计算:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i ——试样中 N-亚硝基胺 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——样液中 N-亚硝基胺 i 的峰面积;

A_{is} ——标准工作液中 N-亚硝基胺 i 的峰面积;

c_i ——标准工作液中 N-亚硝基胺 i 的浓度,单位为微克每毫升(μ g/mL);

V ——样液(见 5.1)的定容体积,单位为毫升(mL);

m ——样液(见 5.1)代表的试样质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后一位。当结果超过 100 mg/kg 时,表示到个位。

7 测定低限

本方法的测定低限为 0.5 mg/kg。

8 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

- a) 本标准编号；
- b) 样品描述；
- c) 试验结果；
- d) 偏离本标准的差异；
- e) 试验日期。

附 录 A
(规范性附录)

12 种 N-亚硝基胺名称及其标准品的 GC/MS 选择定量离子

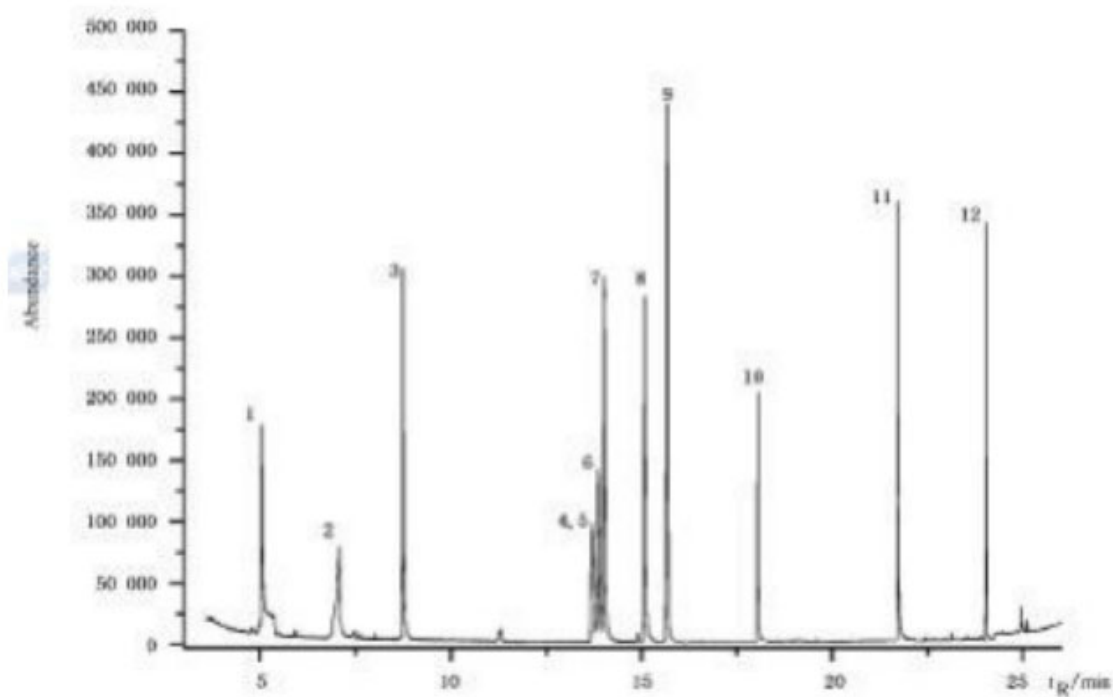
表 A. 1

序号	N-亚硝基胺名称	英文名称	化学文摘编号 (CAS No.)	化学分子式	定量离子/ amu
1	N-亚硝基二甲基胺	N-nitroso dimethylamine	62-75-9	$C_2H_6N_2O$	74
2	N-亚硝基甲基乙基胺	N-nitroso methyl-ethylamine	10595-95-6	$C_3H_8N_2O$	88
3	N-亚硝基二乙基胺	N-nitroso diethylamine	55-18-5	$C_4H_{10}N_2O$	102
4	N-亚硝基吡咯烷	N-nitroso pyrrolidine	930-55-2	$C_4H_8N_2O$	100
5	N-亚硝基-N-甲基苯胺	N-nitroso-N-methylaniline	614-00-6	$C_7H_8N_2O$	106
6	N-亚硝基吗啉	N-nitroso morpholine	59-89-2	$C_4H_8N_2O_2$	56
7	N-亚硝基二丙基胺	N-nitroso dipropylamine	621-64-7	$C_6H_{14}N_2O$	70
8	N-亚硝基哌啶	N-nitroso piperidine	100-75-4	$C_5H_{10}N_2O$	114
9	N-亚硝基-N-乙基苯胺	N-nitroso-N-ethylaniline	612-64-6	$C_8H_{10}N_2O$	106
10	N-亚硝基二丁基胺	N-nitroso dibutylamine	924-16-32	$C_8H_{18}N_2O$	84
11	N-亚硝基二苯基胺	N-nitroso-diphenylamine	86-30-6	$C_{12}H_{10}N_2O$	169
12	N-亚硝基二苄胺	N-nitroso dibenzylamine	5336-53-8	$C_{14}H_{14}N_2O$	91

附录 B

(资料性附录)

N-亚硝基胺标准品的 GC/MS 总离子流图



- 1——N-亚硝基二甲基胺
- 2——N-亚硝基甲基乙基胺
- 3——N-亚硝基二乙基胺
- 4——N-亚硝基吡咯烷
- 5——N-亚硝基-N-甲基苯胺
- 6——N-亚硝基吗啉
- 7——N-亚硝基二丙基胺
- 8——N-亚硝基哌啶
- 9——N-亚硝基-N-乙基苯胺
- 10——N-亚硝基二丁基胺
- 11——N-亚硝基二苯基胺
- 12——N-亚硝基二苄胺

图 B.1 N-亚硝基胺标准品的 GC/MS 总离子流图