

# 气相色谱-质谱法测定食品模拟物中全氟正丙基乙烯基醚的迁移量

童嘉琦<sup>1,2\*</sup>, 朱晓艳<sup>1,2</sup>, 刘江<sup>3</sup>, 詹何珊<sup>3</sup>, 孙银迪<sup>3</sup>, 李锦花<sup>1,2</sup>

(1. 宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 宁波 315000; 2. 宁波检验检疫科学技术研究院, 宁波 315000;  
3. 宁波中盛产品检测有限公司, 宁波 315000)

**摘要:** **目的** 建立一种顶空进样-气相色谱-质谱联用法测定各类食品模拟物(酸性、醇类、油性等)中全氟正丙基乙烯基醚的迁移量。**方法** 浸泡液中全氟正丙基乙烯基醚通过顶空进样的方式(顶空瓶中样品在 80 °C 温度下平衡 30 min)进入气相色谱柱, 经过键合苯乙烯-二乙烯基苯多孔高聚物的毛细管柱分离后由质谱检测分析(质荷比 69 作为定量离子)。**结果** 在优化的色谱柱、顶空平衡时间与温度等仪器条件下, 本方法最低检出限达到 0.01 mg/kg, 回收率在 86.5%~112.0%之间, 相对标准偏差小于 10%(n=6)。**结论** 该方法操作简单, 灵敏度高, 适合测定各类食品模拟物中全氟正丙基乙烯基醚迁移量。

**关键词:** 食品接触材料; 全氟正丙基乙烯基醚; 气相色谱-串联质谱法; 迁移量

## Determination of migration of perfluoro propyl vinyl ether in food simulants by gas chromatography-mass spectrometry

TONG Jia-Qi<sup>1,2\*</sup>, ZHU Xiao-Yan<sup>1,2</sup>, LIU Jiang<sup>3</sup>, ZHAN He-Shan<sup>3</sup>, SUN Yin-Di<sup>3</sup>, LI Jin-Hua<sup>1,2</sup>

(1. *Inspection and Quarantine Technology Center of Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315000, China*; 2. *Ningbo Science and Technology Institute of Inspection and Quarantine, Ningbo 315000, China*;  
3. *Ningbo Joysun Product Testing Service Company, Ningbo 315000, China*)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for determination of the migration of perfluoro propyl vinyl ether (PPVE) in various food simulants (acidity, alcohols, oils, etc) by headspace sampling-gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** PPVE in soak liquid got into the gas chromatography column by headspace sampling (top empty bottle samples at 80 °C temperature balanced in 30 min). After capillary column separation of bonded styrene-divinyl benzene porous polymer, it was analyzed by mass spectrometry (mass to charge ratio 69 as quantitative ion). **Results** Under the optimized conditions, the limit of detection reached 0.01 mg/kg, the recovery rate ranged from 86.5% to 112.0%, and the relative standard deviation was less than 10% (n=6). **Conclusion** The proposed method shows a good sensitivity and accuracy, which is suitable for determining migration of PPVE in food simulants.

**KEY WORDS:** food contact material; perfluoro propyl vinyl ether; gas chromatography-mass spectrometry; migration

基金项目: 原国家质检总局科技计划项目(2017IK080)、宁波市自然科学基金项目(2017 A610071)

Fund: Supported by the Former General Administration of Quality Supervision and Inspection and Quarantine of China (2017IK080) and Natural Science Foundation of Ningbo (2017 A610071)

\*通讯作者: 童嘉琦, 博士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料中有害物的分析检测与行为研究。E-mail: tyrls@yeah.net

\*Corresponding author: TONG Jia-Qi, Ph.D, Engineer, Inspection and Quarantine Technology Center of Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315000, China. E-mail: tyrls@yeah.net

## 1 引言

1,1,1,2,2,3,3-七氟-3-[(三氟乙烯基)氧]丙烷(即全氟正丙基乙烯基醚, perfluoro propyl vinyl ether, PPVE), 是一种含氟烯烃类化合物。其常作为共聚或改性单体, 用于合成氟塑料, 以调整或改善氟聚合物的特定性能<sup>[1-3]</sup>。例如, 少量全氟正丙基乙烯基醚与四氟乙烯共聚可合成可溶性聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PFA), 引入的 PPVE 单元可以有效降低以聚四氟乙烯为基础的聚合物的结晶度, 改善力学性能和加工性能<sup>[4,5]</sup>。此外, PPVE 也常作为有机氟官能团的引入剂, 用于制药和农业等领域。

由于氟树脂具有耐高低温、不粘、摩擦系数低等优异性, 因而也常被用于制造食品接触材料及制品, 比如典型的不粘锅的涂层<sup>[6-8]</sup>。而在使用过程中(尤其是氟树脂产品常用在高温等更为严苛的环境中), 产品中残留或生成的 PPVE 释放到环境中, 将对人体健康和环境造成危害<sup>[9,10]</sup>, 比如人体吸入后将可能对肺、肝等器官造成损伤<sup>[11,12]</sup>。因此对食品接触材料中 PPVE 的检测监控具有重要意义。我国食品安全国家标准也对食品接触的涂层中 PPVE 的迁移量提出了限制。GB 4806.10-2016<sup>[13]</sup>中规定了食品模拟物中 PPVE 的迁移限量为 0.05 mg/kg。

虽然食品安全国家标准中对食品接触材料中 PPVE 的迁移量提出了限制性要求, 但是却未给出相对应的检测方法。而食品接触材料中的 PPVE 迁移量的测定方法也鲜有报道。随着氟树脂类涂层在各类食品接触制品中的应用越来越广泛, 如不粘炒锅、电饭锅、煎烤机、烧烤盘等, 有必要建立一种食品接触材料中 PPVE 的迁移量的测定方法, 有助于评估这类产品的质量与安全风险。对此, 本文采用气相色谱-质谱联用技术, 建立了各类液态食品模拟物(水性、酸性、酒精类、油类等)之中全氟正丙基乙烯基醚迁移量的分析方法, 以期在日常监管工作提供参考。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器、试剂与材料

Markelov HS9000 顶空进样器(美国 EST 公司); 7890A 气相色谱仪(美国安捷伦公司); 5975C 单重四极杆质谱仪器、CP-PoraBOND Q 键合苯乙烯-二乙烯基苯多孔高聚物的毛细管柱(25 m×0.25 mm, 3 μm)(美国安捷伦公司)。

全氟正丙基乙烯基醚对照品: 纯度≥97.0%, 采购自 J&K 公司。

乙醇、乙酸、橄榄油(分析纯, 国药集团); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

食品接触用制品: 市售带有氟树脂涂层的烤箱用烤盘。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 溶液配制

称取 25 mg 的 PPVE, 加入到装有 25 mL 甲醇的 50 mL 容量瓶中, 而后用甲醇定容至 50 mL, 得到标准储备液(500 μg/mL)。准确移取标准储备液 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至 100 mL, 得到标准中间液(5.0 μg/mL)。移取一定体积的标准中间液至装有一定体积(水、乙酸水溶液、乙醇水溶液)或质量(橄榄油)的空白模拟物的顶空瓶(20 mL)中, 立刻加盖密封, 以此配制一系列不同食品模拟物的含有 PPVE 的标准工作溶液。

4%(体积分数)乙酸: 量取 20.0 mL 冰乙酸, 加 480 mL 水, 混匀。

50%(体积分数)乙醇: 量取 250.0 mL 无水乙醇, 加 250 mL 水, 混匀。

#### 2.2.2 样品前处理

##### (1) 迁移实验

取接触面积为 0.6 dm<sup>2</sup> 的带有聚四氟乙烯涂层的样品, 按照 GB 5009.156<sup>[14]</sup>及 GB 31604.1<sup>[15]</sup>的规定, 选择对应食品模拟物及实验条件进行迁移实验。分别选取水、4%乙酸、50%乙醇和橄榄油作为水基、酸性、酒精类和油类食品模拟物, 加入 100 mL(水、4%乙酸、50%乙醇)或 100 g(橄榄油)的食品模拟物浸没样品。而后, 对于水性的模拟物, 在加热回流装置中使模拟物回流的条件下, 保持 2 h; 对于油性的模拟物, 加热至 121 °C 并保持 1 h。

##### (2) 浸泡液处理

对于迁移实验得到的浸泡液样品, 移取 5 mL(水基、酸性、酒精类模拟物)或 5 g(油类模拟物)至 20 mL 顶空瓶并加盖密封后, 利用顶空进样器进样测定。

#### 2.2.3 气相色谱-串联质谱条件

##### (1) 顶空进样条件

在 80 °C 平衡温度下, 顶空瓶中的样品平衡 30 min, 而后抽取 1 mL 气体样品进入后续分析。

##### (2) 气相色谱条件

色谱柱: CP-PoraBOND Q 键合苯乙烯-二乙烯基苯多孔高聚物的毛细管柱(25 m×0.25 mm, 3 μm); 载气: 氮气, 流速 1.0 mL/min; 进样口温度: 145 °C; 柱温: 70 °C, 保持 2 min; 而后以 20 °C/min 升温至 225 °C, 保持 2 min。

##### (3) 质谱条件

接口温度: 280 °C; EI 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 电离能量: 70 eV; 定性分析采用全扫描(full scan, SCAN)模式, 扫描范围(*m/z*)50~300。定量分析采用选择离子检测(selected ion monitoring, SIM)模式。

## 3 结果与分析

### 3.1 色谱柱的选择

全氟正丙基乙烯基醚分子, 碳数目(C5)少, 分子量小,

沸点低(35 °C), 挥发性强。尝试的弱极性柱(Agilent HP-5, 5%二苯基-1%乙烯基-94%二甲基聚硅氧烷)和极性柱(Agilent HP INNOWAX, 聚乙二醇)的固定相对全氟正丙基乙烯基醚分子的保留分离效果不佳, 出现 PPVE 色谱峰与溶剂峰重叠或色谱峰变宽的情况。实验结果显示, 在键合苯乙烯-二乙烯基苯多孔高聚物的毛细管柱上, PPVE 的保留分离效果较好。图 1 给出了标准溶液(0.5 mg/kg, 橄榄油)的总离子流图(图 1A)及 PPVE 质谱图(图 1C, 扣除背景), PPVE 的保留时间为 6.164 min。

为此采用键合苯乙烯-二乙烯基苯多孔高聚物的毛细管柱(CP-PoraBOND Q)进行测试分析。参照质谱图选取 266、169、119 和 69( $m/z$ )作为定性离子质荷比, 69( $m/z$ )作为定量离子质荷比(丰度比 69:119:169:266=100:20:24:7)。图 1B 为在 SIM 模式下, 检测选定的 PPVE 的定性/定量离子所得到的色谱图。

## 3.2 顶空进样条件优化

### 3.2.1 平衡温度优化

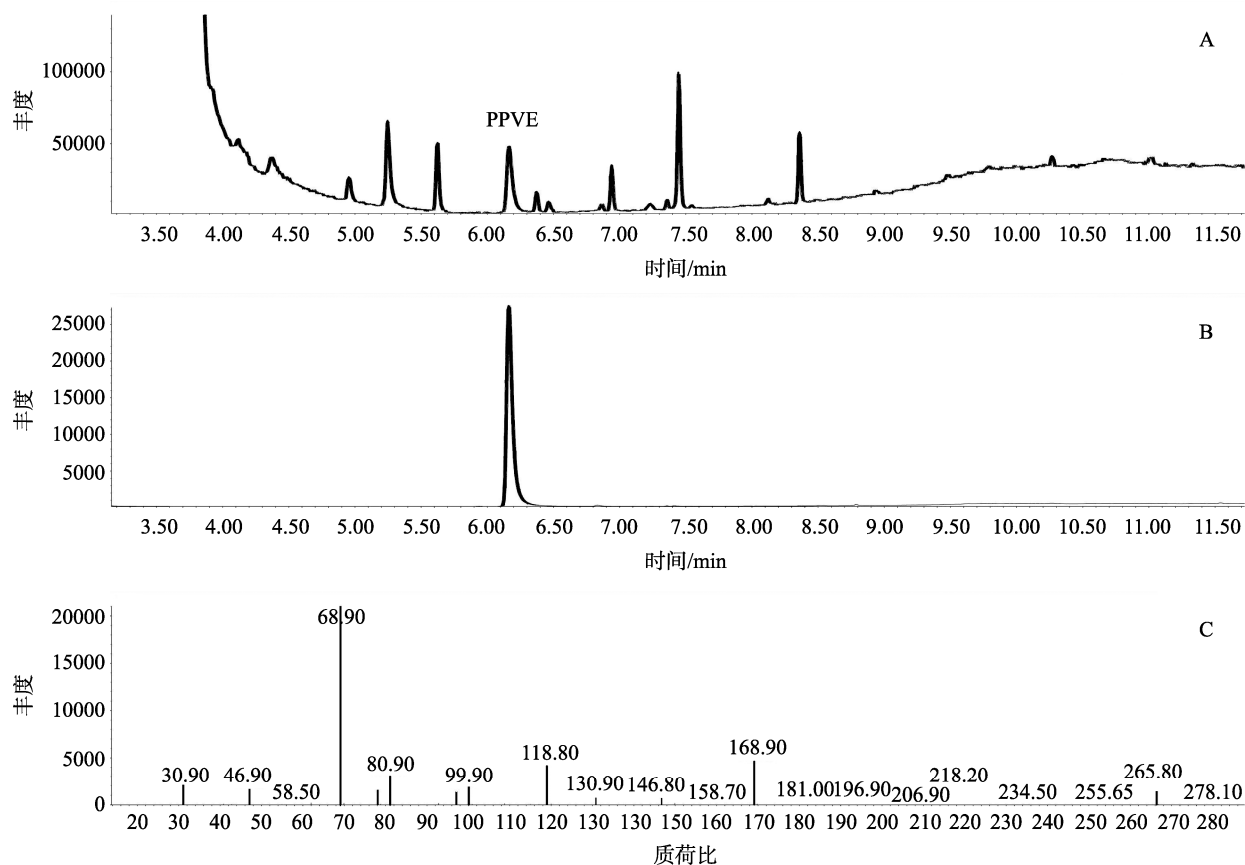
平衡温度是影响待测物质进样及后续信号强度的重

要因素之一。一般而言, 平衡温度越高, 可以使食品模拟物中的 PPVE 越多地释放到气体样品中, 提高检测信号强度。为此, 本实验考察了不同平衡温度对 PPVE 色谱峰面积的影响(图 2A)。分别在 60、65、70、75、80、85、90、95 °C 的平衡温度下, 测定浓度为 0.05 mg/kg 的各个模拟物标准溶液的 PPVE 色谱峰面积。结果显示, 总体上, 在各类食品模拟物中, 随着温度的提高, PPVE 定量离子的色谱峰面积均呈现逐渐增大的趋势, 分析灵敏度提高; 80 °C 后增加趋势减缓。

由于平衡温度过高会使模拟液中溶剂及其他物质挥发混入到气体样品中, 对仪器及检测信号产生不利影响, 因而本实验选择 80 °C 作为后续研究的平衡温度。

### 3.2.2 平衡时间优化

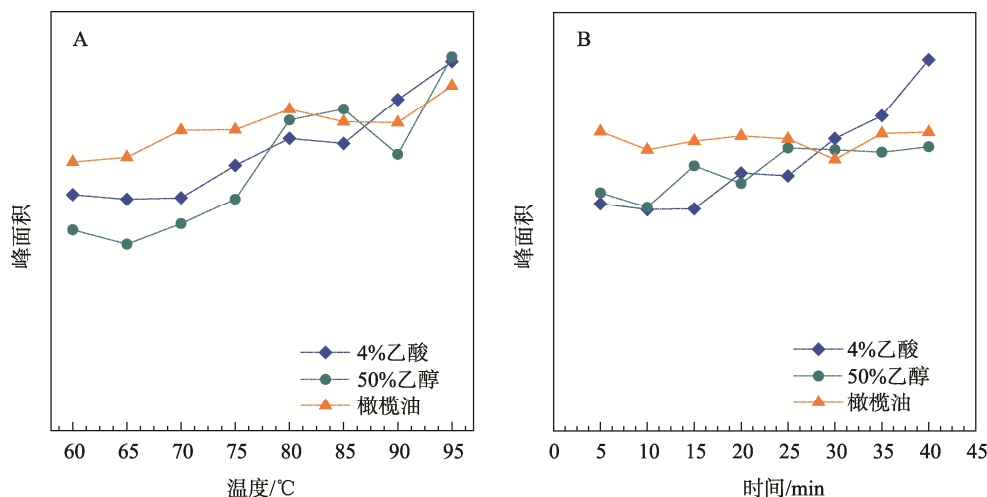
平衡时间同样会影响进样及检测信号。本实验测定了 5、10、15、20、25、30、35、40 min 等不同平衡时间下 0.05 mg/kg 的各个模拟物标准溶液的 PPVE 定量离子色谱峰面积的变化。结果显示(图 2B)在研究的平衡时间范围内峰面积随时间增长而稍有增加。



注: 总离子流图(A), 选择离子检测 SIM 图(B)及 SCAN 模式中 PPVE 峰提取的对应质谱图(C)。

图 1 全氟正丙基乙烯基醚标准溶液的谱图

Fig. 1 Spectrogram of standard solution of perfluoropropyl vinyl ether



注: (A)不同平衡温度对3种食品模拟物下全氟正丙基乙烯基醚定量离子色谱峰的面积的影响;  
(B)不同平衡时间对3种食品模拟物下全氟正丙基乙烯基醚定量离子色谱峰的面积的影响。

图2 不同条件下3种模拟物的峰面积

Fig. 2 Peak area of the three simulators under different conditions

考虑到一定平衡时间保证气体样品平衡充分而尽量避免过长检测时间及杂质逸出干扰,本实验选取30 min作为平衡时间。

### 3.3 方法的线性范围及检出限

对4类食品模拟物,分别配制一系列不同浓度的标准工作溶液,各依次从低浓度到高浓度在设定的测试条件下进行分析。然后以PPVE色谱峰面积为纵坐标,标准工作溶液的质量浓度为横坐标绘制标准曲线。表1中给出的各模拟物对应的回归方程和相关系数表明,在0.02~2.0 mg/kg的浓度范围内四氟乙烯线性关系较好。

参照标准工作液的配制方法及测试条件,对更低浓度的溶液进行分析,计算各浓度对应的信噪比,得出满足信噪比大于3.0的最低浓度,从而得到各模拟物中的检出限为0.01 mg/kg。以信噪比大于10.0为判断依据,得出各模拟物中的定量限为0.02 mg/kg。

表1 食品模拟物中的PPVE的线性范围、线性方程、相关系数和检出限

Table 1 Linear ranges, calibration curve equations, correlation coefficients and limits of detection for PPVE in food simulants

模拟物	线性范围/(mg/kg)	线性方程	相关系数 $r$	检出限/(mg/kg)
水	0.02~2.0	$Y=53470X-728.6$	0.999 41	0.01
4%乙酸	0.02~2.0	$Y=29010X-355.4$	0.999 26	0.01
50%乙醇	0.02~2.0	$Y=53960X-30.76$	0.998 87	0.01
橄榄油	0.02~2.0	$Y=85100X-115.5$	0.999 79	0.01

GB 4806.10-2016<sup>[13]</sup>中规定了食品模拟物中PPVE的迁移限量为0.05 mg/kg,该方法的线性范围和检出限完全可以达到限量对检测方法的要求。

### 3.4 回收率及精密度实验

选择市售的某品牌带有氟树脂涂层的烤盘样品按照建立的测试方法进行分析,测定其中的PPVE,结果均为未检出。为此,对实际样品进行PPVE的加标回收实验。分别用水、4%乙酸、50%乙醇和橄榄油4种食品模拟物配制成PPVE浓度分别为0.02、0.04、0.10 mg/kg的标准溶液。而后用该食品模拟物按给出的迁移实验处理方法对待测样品进行迁移实验。取浸泡液在选定的测试条件下测定PPVE的含量。每个添加水平平行测定6次,并按GB 5009.156-2016计算迁移量。测定的浓度及计算的回收率、相对标准偏差等计算结果列于表2中。实验表明本方法具有较好的加标回收率(86.5%~112.0%)和精密度(<10%),满足测试需求。

## 4 结论

本文建立了采用气相色谱-质谱联用测定食品接触材料中全氟正丙基乙烯基醚的方法。将迁移实验浸泡液中的PPVE通过顶空进样方式进入气相色谱柱,经分离后用质谱进行定量分析。该方法可以检测各种不同类型液体食品模拟物(水基、酸性、酒精类、油类)中PPVE的迁移量,最低检出限可以达到0.01 mg/kg,加标回收率在86.5%~112.0%之间,相对标准偏差小于10%,适用于食品接触材料中PPVE迁移量的分析检测,并满足现有国家食品安全标准中PPVE迁移量限量(0.05 mg/kg)对检出限的要求。

表 2 4 种食品模拟物中 PPVE 的加标回收率和精密度( $n=6$ )  
Table 2 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) for PPVE in four food simulants ( $n=6$ )

模拟物	添加量 (mg/kg)	测定值/(mg/kg)						平均值 (mg/kg)	回收率 /%	RSD /%
		1	2	3	4	5	6			
水	0.02	0.0188	0.0172	0.0188	0.0183	0.0200	0.0184	0.0186	93.0	4.9
	0.04	0.0351	0.0371	0.0344	0.0350	0.0331	0.0328	0.0346	86.5	4.5
	0.10	0.0836	0.0853	0.0884	0.0847	0.0886	0.0971	0.0880	88.0	5.6
4%乙酸	0.02	0.0211	0.0226	0.0222	0.0233	0.0227	0.0224	0.0224	112.0	3.3
	0.04	0.0397	0.0396	0.0396	0.0395	0.0434	0.0391	0.0402	100.5	4.0
	0.10	0.1029	0.0991	0.0991	0.0995	0.0986	0.1029	0.0974	97.4	8.8
50%乙醇	0.02	0.0184	0.0213	0.0205	0.0177	0.0194	0.0224	0.0200	100.0	8.9
	0.04	0.0406	0.0382	0.0433	0.0431	0.0419	0.0405	0.0413	103.2	4.6
	0.10	0.1021	0.1102	0.1020	0.1025	0.1009	0.0955	0.1010	101.0	7.7
橄榄油	0.02	0.0208	0.0201	0.0206	0.0209	0.0219	0.0210	0.0209	104.5	2.8
	0.04	0.0361	0.0414	0.0376	0.0383	0.0379	0.0372	0.0381	95.2	4.7
	0.10	0.0974	0.0987	0.0976	0.1073	0.1056	0.1107	0.1012	101.2	6.4

## 参考文献

- 陈焱锋. 全氟正丙基乙烯基醚(PPVE)的合成方法及性质研究[J]. 有机氟工业, 2011, (4): 21–23.  
Chen YF. Synthesis and properties of perfluoro *n*-propyl vinyl ether (PPVE) [J]. *Organo-Fluorine Ind*, 2011, (4): 21–22.
- Reardon JP, Zisman WA. Critical surface tensions of tetrafluoroethylene-perfluoro (propyl vinyl ether) copolymers [J]. *Macromolecules*, 1974, 7(6): 920–923.
- 兰军, 张建新, 李斌, 等. 全氟烷基乙烯基醚改性聚全氟乙丙烯树脂研究[J]. 化工生产与技术, 2015, 22(1): 1–3.  
Lan J, Zhang JX, Li B, *et al.* Research on the modification of fluorinated ethylene-propylene resin with perfluoroalkyl vinyl ether [J]. *Chem Prod Technol*, 2015, 22(1): 1–3.
- Marigo A, Marega C, Zannetti R, *et al.* Lamellar morphology by small-angle X-ray scattering measurements in some perfluorinated copolymers of tetrafluoroethylene [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(6): 2197–2200.
- Napolitano R, Pucciariello R. Random fluorinated copolymers of tetrafluoroethylene: a study of the inclusion/exclusion of defects from the crystal by conformational and packing energy calculations [J]. *Macromol Theory Simul*, 1996, 5(6): 1007–1018.
- 毕智涛, 单智华, 佟哲, 等. 不粘锅行业情况及产品质量状况的分析[J]. 五金科技, 2016, 44(3): 78–91.  
Bi ZT, Shan ZH, Tong Z, *et al.* Analysis of non-stick cookware industry situation and product quality status [J]. *Hardware Sci Technol*, 2016, 44(3): 78–91.
- 刘丽霞, 马志强, 赵腾, 等. 不粘锅产品的质量分析[J]. 理化检验: 物理分册, 2016, 52(3): 183–185.  
Liu LX, Ma ZY, Zhao T, *et al.* Quality analysis of non-stick pan products [J]. *PTCA(Part B: Chem Anal)*, 2016, 52(3): 183–185.
- 白桦, 崔艳妮, 郝楠, 等. 不粘锅涂层中全氟辛酸及其盐的气相色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2016, 26(6): 921–923.  
Bai H, Cui YN, Hao N, *et al.* Determination for perfluorooctanoic acid and its salts in the coating layer of nonstick pan by GC [J]. *J Instrum Anal*, 2016, 26(6): 921–923.
- Seidel WC, Scherer KV, Cline D, *et al.* Chemical, physical, and toxicological characterization of fumes produced by heating tetrafluoroethene homopolymer and its copolymers with hexafluoropropene and perfluoro (propyl vinyl ether) [J]. *Chem Res Toxicol*, 1991, 4(2): 229–236.
- Zenkevich IG, Ivanova TL, Zigel AN. Gas-chromatographic identification of the products of the thermal degradation of a tetrafluoroethylene and perfluoro(propyl vinyl ether) copolymer [J]. *J Anal Chem*, 2003, 58(3): 251–256.
- 张亮. 全氟正丙基乙烯基醚毒性实验[J]. 化工劳动保护(工业卫生与职业病分册), 1987, (3): 27–28.  
Zhang L. Perfluoro(*n*-propyl vinyl ether) toxicity test [J]. *Chem Ind Occupat Saf Health*, 1987, (3): 27–28.
- 丁训诚, 胡木兰, 陈刚, 等. 全氟正丙基乙烯基醚对小鼠肝微粒体酶系和脂类过氧化作用的影响[J]. 生物化学与生物物理学报, 1980, 12(1): 3–8.  
Ding XC, Hu ML, Chen G, *et al.* Effect of perfluoro *n*-propyl vinyl ether (*n*-PPVE) on liver microsomal enzymes and lipid peroxidation in mice [J]. *Acta Bioch Bioph Sin*, 1980, 12(1): 3–8.
- GB 4806.10-2016 食品安全国家标准 食品接触用涂料及涂层[S].  
GB 4806.10-2016 National food safety standard-Food contact coatings [S].
- GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移实验预处理方法通则[S].  
GB 5009.156-2016 National food safety standard-General principle for the pretreatment of migration of food contact materials and products [S].
- GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移实验通则[S].  
GB 31604.1-2015 National food safety standard-General principle for the determination of migration of food contact materials and products [S].

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



童嘉琦, 博士, 工程师, 主要研究方向为食品接触材料中有害物的分析检测与行为研究。

E-mail: tyrls@yeah.net