

# 自动顶空-气相色谱-串联质谱法测定生乳中 8 种苯系物的研究

常建军, 马若影\*, 逯刚, 喻东威, 田茂, 王培嘉

(内蒙古蒙牛乳业(集团)股份有限公司, 呼和浩特 011500)

**摘要:** **目的** 建立同时测定生乳中 8 种苯系物的自动顶空-气相色谱-串联质谱法。**方法** 试样中的苯系物经顶空进样器加热挥发后进入 HP-InnoWax (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)毛细管色谱柱进行分离, 采用气相色谱质谱联用法进行测定, 采用外标法定量。**结果** 8 种苯系物在 0~25.6 ng/mL 浓度范围内线性良好, 相关系数大于 0.99, 定量限为 0.1~0.8 μg/kg、回收率为 85.0%~106.8%、精密度均小于 7%。**结论** 本方法前处理简单、灵敏度高, 可以满足生乳中 8 种苯系物的同时测定要求。

**关键词:** 生乳; 苯系物; 顶空; 气相色谱-串联质谱法

## Determination of eight benzene series in raw milk by automatic headspace gas chromatography mass spectrometry

CHANG Jian-Jun, MA Ruo-Ying\*, LU Guang, YU Dong-Wei, TIAN Mao, WANG Pei-Jia

(Inner Mongolia Mengniu Dairy (Group) Co., Ltd., Hohhot 011500, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the simultaneous determination of eight benzene series in raw milk by automatic headspace gas chromatography mass spectrometry. **Methods** The benzene series in the sample were heated and volatilized by the headspace sampler and then entered the HP-InnoWax (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) capillary column for separation. The determination was carried out by gas chromatography-mass spectrometry, external standard method was adopted for quantitative analysis. **Results** The benzene series had good linearity in the concentration range of 0~25.6 ng/mL, the correlation coefficient was greater than 0.99, the limit of quantification were 0.1~0.8 μg/kg, the recoveries were 85.0%~106.8%, and the precision was less than 7%. **Conclusion** The method has simple pretreatment and high sensitivity, and can meet the requirements of simultaneous determination of eight benzene series in raw milk.

**KEY WORDS:** raw milk; benzene series; headspace; gas chromatography mass spectrometry

### 1 引言

苯系物, 也称为芳香族有机化合物, 由于被广泛用于溶剂和化工等行业, 在环境中的污染不容小觑, 尤其作为

水体有机污染的先兆指标受到越来越多的关注<sup>[1]</sup>, 水中的苯系物通常包括苯、甲苯、乙苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、异丙苯和苯乙烯 8 种化合物苯系物, 生活饮用水卫生标准 GB 5749-2006 中对苯系物的各项组分作出了

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1606503)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program (2019YFC1606503)

\*通讯作者: 马若影, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: maruoying@mengniu.cn

\*Corresponding author: MA Ruo-Ying, Engineer, Inner Mongolia Mengniu Dairy (Group) Co. LTD, Shengle Economic Park, Hohhot city and Linger County, Inner Mongolia 011500, China. E-mail: maruoying@mengniu.cn

严格的限值规定<sup>[2-5]</sup>。

目前国内外对水体中苯系物的研究都比较关注与重视,但对生乳中的苯系物没有足够的重视与研究。生乳作为水分含量 86%~90%的食品,合理评估苯系物的安全风险对于保障乳品产业的健康发展具有重要意义<sup>[6-8]</sup>。

本研究选用 HP-InnoWax 毛细管色谱柱,采用自动顶空-气相色谱-串联质谱法对 8 种苯系物进行分离测定,旨在通过优化顶空条件和色谱、质谱条件,建立简单快捷、准确可靠的生乳中苯系物同时检测方法,为安全风险评估提供检测依据。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器与试剂

#### 2.1.1 仪 器

300MS/MS 气相色谱-串联质谱仪(配自动顶空进样器)(美国 Varian 公司); MS105DU 电子天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司); MS3 BASIC 漩涡混合器(德国 IKA 公司); 20 mL 顶空进样瓶(带磁性顶空进样瓶盖)(美国 Agilent 公司); 顶空进样瓶专用压盖器(美国 Varian 公司)。

#### 2.1.2 试 剂

甲醇(色谱纯,美国 Fisher 公司); 氯化钠(优级纯,国药试剂集团)(在马弗炉中 400 °C 灼烧 4 h,冷却后转移至磨口玻璃瓶中,置于干燥器中保存)。

苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、异丙苯、苯乙烯标准物质(纯度 > 99%, 美国 Accustandard 公司)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 溶液的配制

标准储备液(10 μg/mL): 每种标准物质用甲醇配制成

浓度为 10 μg/mL 的标准储备液,冷冻可保存 6 个月。

混合标准中间液(1 μg/mL): 从各标准储备液中取适量用甲醇稀释配置成浓度为 1 μg/mL 的混合标准中间液,冷藏可保存一周。

混合标准系列工作液: 从标准混合中间液中分别取 40、80、160、320、640 μL,用甲醇定容到 10.0 mL 容量瓶中,现用现配。

#### 2.2.2 空白试样

称取 5.0 g 甲醇做试剂空白。称取 5.0 g 生乳(不含苯系物)试样做基质空白。

#### 2.2.3 标准曲线的制备

在 20 mL 顶空进样瓶中称取 5 g 左右(精确至 0.1 mg) 基质空白样品,分别加混合标准系列工作液 1 mL,再加 1 g 氯化钠后立即压好顶空进样瓶盖,在漩涡混合器上轻轻混匀 1 min,上机。

#### 2.2.4 样品的制备

在 20 mL 顶空进样瓶中称取 5 g 左右(精确至 0.1 mg) 样品,加 1.1 g 氯化钠和 1 mL 甲醇后立即压好顶空进样瓶盖,在漩涡混合器上轻轻混匀 1 min,上机。

#### 2.2.5 仪器条件

色谱柱: HP-InnoWax(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。柱温: 40 °C 保持 5.0 min、5 °C/min 升温到 80 °C、保持 0 min、10 °C/min 升温到 220 °C 保持 2 min。载气: 氦气(纯度 ≥ 99.999%)。离子化模式: 电子轰击离子源,选择离子扫描模式(single ion monitoring, SIM)。流速: 1.2 mL/min。分流模式: 分流。分流比 20: 1。进样口温度: 250 °C。离子源温度: 200 °C。传输线温度: 250 °C。搅拌器温度: 50 °C。搅拌时间: 30 min。进样针温度: 60 °C。进样量: 800 μL。

质谱信息见表 1。

表 1 质谱信息  
Table 1 Mass spectrometric information

| 苯系物名称 | 保留时间/min | 定量离子  | 定性离子                    | 丰度比例             |
|-------|----------|-------|-------------------------|------------------|
| 苯     | 3.59     | 78.0  | 77.0; 51.0; 49.9; 63.0  | 100:25:18:18:5   |
| 甲苯    | 5.920    | 91.0  | 92.0; 65.0; 63.0; 51.0  | 100:65:20:18:10  |
| 乙苯    | 7.980    | 91.0  | 106.0; 65.0; 77.0; 51.0 | 100:30:18:12:12  |
| 对-二甲苯 | 8.148    | 91.0  | 106.0; 77.0; 51.0; 65.0 | 100:40:18:14: 12 |
| 间-二甲苯 | 8.278    | 91.0  | 106.0; 77.0; 65.0; 51.0 | 100:40:15:13:12  |
| 异丙苯   | 8.955    | 105.0 | 120.1; 77.0; 51.0       | 100:30:25:15     |
| 邻-二甲苯 | 9.169    | 91.0  | 106.0; 77.0; 65.0; 51.0 | 100:38:16:13:11  |
| 苯乙烯   | 10.572   | 104.0 | 78.0; 50.9; 102.9       | 100:65:40:50     |

### 3 结果与分析

#### 3.1 色谱柱筛选分析

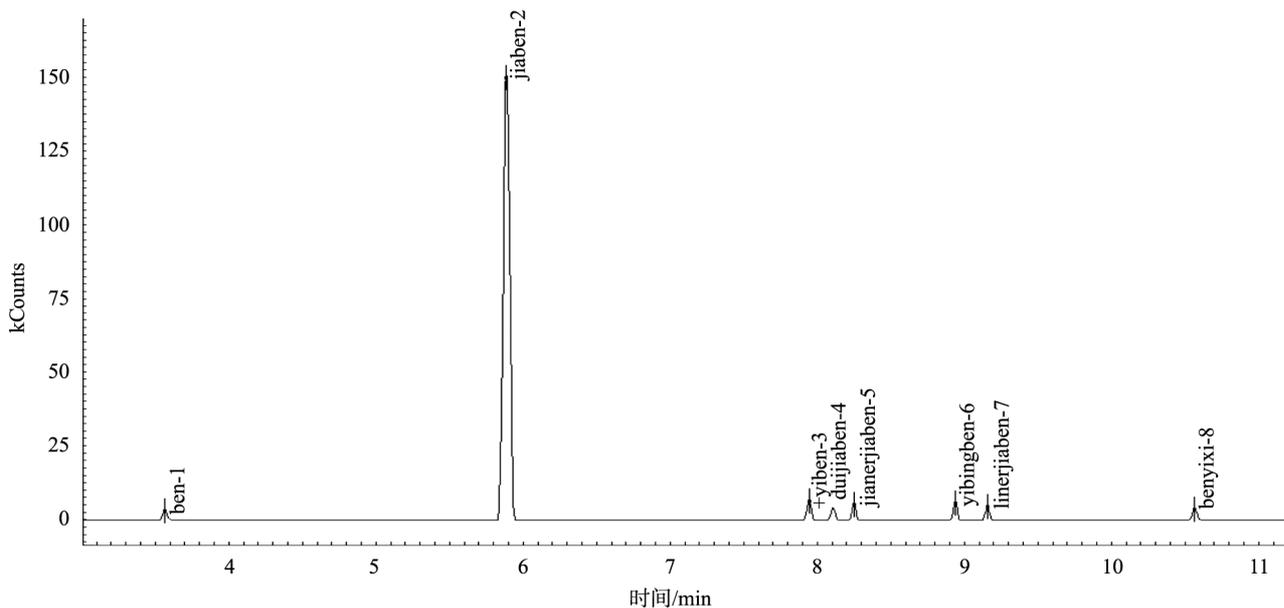
利用 2.2.5 仪器条件<sup>[9-13]</sup>对 VF-5、VF-WAX、DB-23、HP-InnoWax 等不同极性相同规格(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)的毛细管色谱柱进行筛选, VF-5、DB-23 的毛细管色谱柱对-二甲苯和间-二甲苯以及异丙苯和邻-二甲苯的峰分不开, 无法单独定性; VF-WAX 和 HP-InnoWax 毛细管色谱柱

可以将 8 种苯系物完全分开(分离度 > 1.5), 但是灵敏度 VF-WAX 不如 HP-InnoWax 毛细管色谱柱高; 故最终选择 HP-InnoWax 的毛细管色谱柱。8 种苯系物标准谱图见图 1。

#### 3.2 前处理条件优化

##### 3.2.1 氯化钠加入量的优化

当氯化钠加入量为 1.1 g 时响应最高, 加入量大于 1.1 g 时响应会开始下降, 因此加入 1.1 g 氯化钠时最佳。不同氯化钠加入量对灵敏度影响具体见图 2。



注: 出峰顺序: 苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、异丙苯、邻-二甲苯、苯乙烯。

图 1 8 种苯系物谱图(0.4 μg/kg)

Fig.1 Spectra of eight benzene series (0.4 μg/kg)

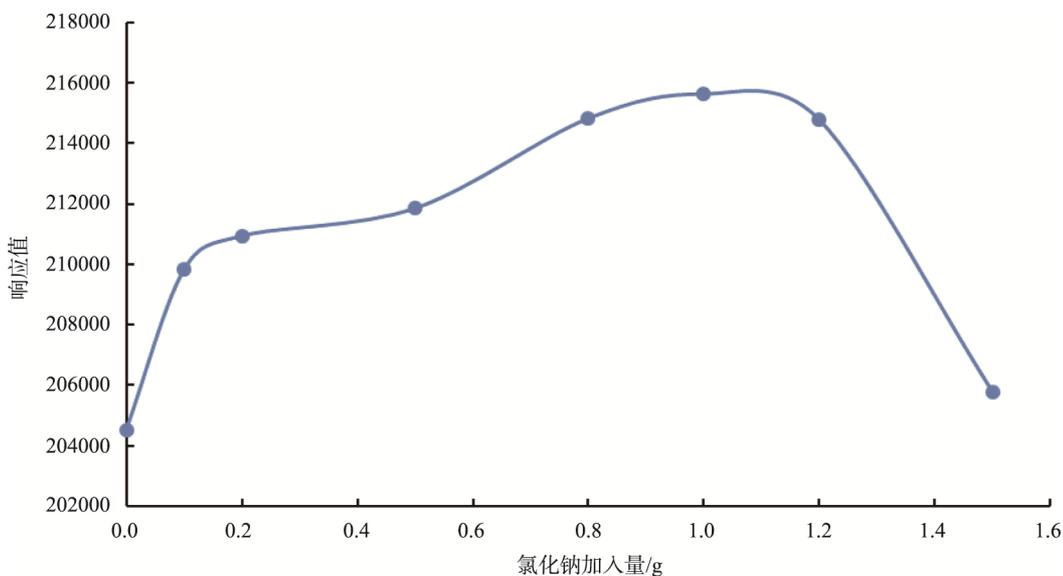


图 2 氯化钠加入量对灵敏度的影响

Fig.2 Effects of sodium chloride addition on sensitivity

### 3.2.2 搅拌温度和时间的优化

搅拌温度在 50~60 °C 时响应值最高, 随着温度继续升高响应开始下降, 考虑到温度高的时候样品中的水分挥发增多会影响毛细管色谱柱对苯系物的分离以及丢失目标峰, 因此选择 50 °C 为最佳搅拌温度, 搅拌温度对灵敏度的影响如图 3。搅拌时间从 30 min 开始响应趋于稳定, 因此选择 30 min 为最佳搅拌时间, 搅拌时间对灵敏度的影响如图 4。

## 3.3 方法验证

### 3.3.1 标准曲线和相关系数

将混合标准系列工作液按 2.2.2 制备后上机, 以响应

值(峰面积)为纵坐标, 标准工作液浓度为横坐标拟合曲线, 结果表明 8 种苯系物均具有良好的线性关系( $r^2 > 0.99$ ), 结果见表 2。

### 3.3.2 检出限与定量限

检出限按照 GB/T 27404-2008 中附录 F<sup>[14]</sup> 进行计算:

$$CL=3Sb/b$$

$CL$ -检出限;

$Sb$ -空白值标准偏差(平行测定 20 次);

$b$ -方法校准曲线的斜率;

通过平行测定 20 次基质空白计算得出 8 种苯系物的检出限( $S/N=3$ ), 从而确定出定量限( $S/N=10$ ), 详见表 3。

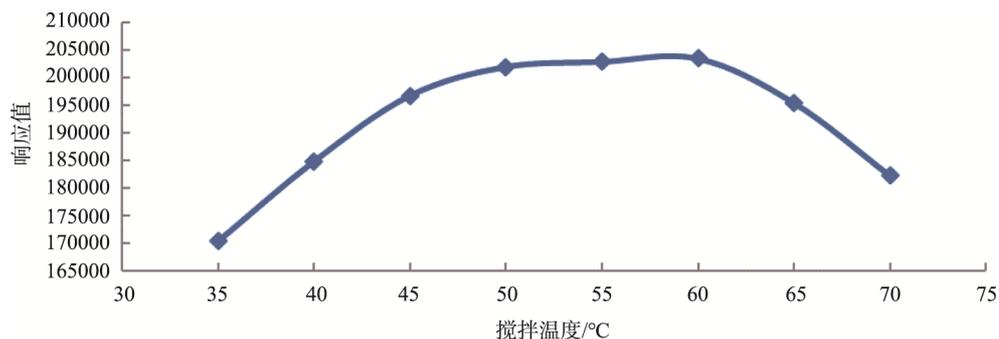


图 3 搅拌温度对灵敏度的影响

Fig.3 Effects of stirring temperature on sensitivity

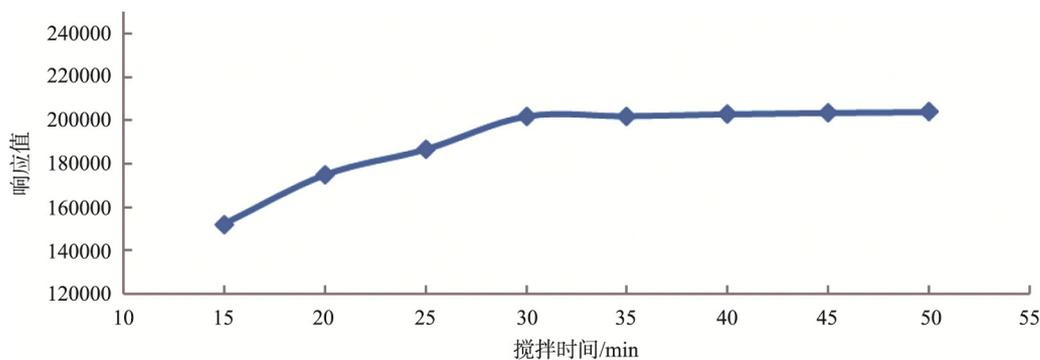


图 4 搅拌时间对灵敏度的影响

Fig.4 Effects of stirring time on sensitivity

表 2 标准曲线和相关系数

Table 2 Standard curve and correlation coefficient

| 苯系物名称 | 标准曲线                          | 相关系数         |
|-------|-------------------------------|--------------|
| 苯     | $Y=1.6057 \times 104X-14263$  | $r^2=0.9964$ |
| 甲苯    | $Y=1.4837 \times 105X-30521$  | $r^2=0.9997$ |
| 乙苯    | $Y=1.2680 \times 104X-9893.7$ | $r^2=0.9997$ |
| 对-二甲苯 | $Y=0.9477 \times 104X-7284.5$ | $r^2=0.9979$ |
| 间-二甲苯 | $Y=0.9859 \times 104X-7405.1$ | $r^2=0.9994$ |
| 异丙苯   | $Y=1.1547 \times 104X-8700.6$ | $r^2=0.9991$ |
| 邻-二甲苯 | $Y=0.8676 \times 104X-6633.7$ | $r^2=0.9994$ |
| 苯乙烯   | $Y=0.9438 \times 104X-12845$  | $r^2=0.9995$ |

## 3.3.3 回收率与精密度

通过对定量限在内的 3 个添加水平进行 6 平行回收率和精密度测试, 8 种苯系物回收率在 85.0%~106.8%, RSD 值均小于 7%, 详见表 4。

## 3.3.4 实际样品测定

采用本方法对随机 6 个生乳样品和 1 个质控样品(2 倍定量限加标)进行苯系物测定, 质控样的回收率在 85%~91.3%之间, 生乳样品均未检出, 可以满足检测要求。

表 3 检出限与定量限  
Table 3 LOD and LOQ

| 苯系物名称                           | 苯    | 甲苯   | 乙苯   | 对-二甲苯 | 间-二甲苯 | 异丙苯  | 邻-二甲苯 | 苯乙烯  |
|---------------------------------|------|------|------|-------|-------|------|-------|------|
| 检出限/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 0.24 | 0.03 | 0.24 | 0.24  | 0.24  | 0.24 | 0.24  | 0.24 |
| 定量限/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 0.8  | 0.1  | 0.8  | 0.8   | 0.8   | 0.8  | 0.8   | 0.8  |

表 4 回收率和精密度( $n=6$ )  
Table 4 Recoveries and precision( $n=6$ )

| 苯系物名称 | 添加水平/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 平均回收率/% | RSD/% |
|-------|----------------------------------|---------|-------|
| 苯     | 0.80                             | 85.8    | 6.4   |
|       | 2.00                             | 94.5    | 5.1   |
|       | 3.20                             | 97.5    | 2.8   |
| 甲苯    | 0.10                             | 86.4    | 6.9   |
|       | 0.80                             | 90.6    | 4.6   |
|       | 2.40                             | 106.8   | 3.2   |
| 乙苯    | 0.80                             | 87.9    | 6.6   |
|       | 2.00                             | 85.0    | 4.1   |
|       | 3.20                             | 101.6   | 2.5   |
| 对-二甲苯 | 0.80                             | 89.0    | 5.7   |
|       | 2.00                             | 96.5    | 2.7   |
|       | 3.20                             | 99.7    | 2.6   |
| 间-二甲苯 | 0.80                             | 88.6    | 5.3   |
|       | 2.00                             | 94.5    | 3.1   |
|       | 3.20                             | 95.0    | 3.0   |
| 异丙苯   | 0.80                             | 90.4    | 5.5   |
|       | 2.00                             | 93.0    | 4.8   |
|       | 3.20                             | 97.2    | 2.8   |
| 邻-二甲苯 | 0.80                             | 91.0    | 6.0   |
|       | 2.00                             | 97.5    | 2.6   |
|       | 3.20                             | 101.9   | 2.7   |
| 苯乙烯   | 0.80                             | 86.4    | 5.7   |
|       | 2.00                             | 94.0    | 3.4   |
|       | 3.20                             | 99.4    | 3.6   |

表 5 实际样品的测定  
Table 5 Determination of samples

| 序号 | 样品名称 | 苯          | 甲苯         | 乙苯         | 对二甲苯       | 间二甲苯       | 异丙苯        | 邻二甲苯       | 苯乙烯        |
|----|------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1  | 样品 1 | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          |
| 2  | 样品 2 | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          |
| 3  | 样品 3 | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          |
| 4  | 样品 4 | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          |
| 5  | 样品 5 | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          |
| 6  | 样品 6 | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          | /          |
| 7  | 质控   | 1.38 μg/kg | 0.17 μg/kg | 1.40 μg/kg | 1.38 μg/kg | 1.42 μg/kg | 1.44 μg/kg | 1.46 μg/kg | 1.40 μg/kg |
|    |      | 86.3%      | 85%        | 87.5%      | 86.3%      | 88.8%      | 90%        | 91.3%      | 87.5%      |

注：“/”表示 < 检出限。

## 4 结 论

本研究通过筛选顶空、色谱、质谱最佳条件,同时对前处理步骤进行优化,建立了生乳中 8 种苯系物的自动顶空-气相色谱-串联质谱分析方法,可实现 8 种苯系物的同时分析检测,并对建立方法的检出限、精密度、回收率等进行了研究,该方法的回收率在 85.0%~106.8%之间,精密度均小于 7%,灵敏度、精密度等均能达到要求,并具有前处理简单、灵敏度高优点,可以满足生乳中 8 种苯系物的测定要求。

## 参考文献

- 蓝路梅, 朱霞萍, 宋坤红. 超声辅助-乳化液液微萃取-气相色谱法测定水体中 7 种苯系物[J]. 中国测试, 2017, 43(2): 50-54.  
Lan LM, Zhu XP, Song KH. Ultrasound assisted-emulsification liquid microextraction-gas chromatography for determination of seven kinds of benzene series in water samples [J]. China Measure Test, 2017, 43(2): 50-54.
- 周涛, 韩彬, 白红妍, 等. 顶空-固相微萃取/气相色谱-质谱联用法快速分析海水中 13 种苯系物[J]. 分析测试学报, 2014, 33(1): 1-6.  
Zhou T, Han B, Bai HY, et al. Fast analysis of benzene series in seawater by headspace solid phase microextraction coupled with GC-MS [J]. J Instr Anal, 2014, 33(1): 1-6.
- 张卓, 崔磊, 朱双会, 等. 顶空-气相色谱法测定水体中 7 种苯系物[J]. 湖北理工学院学报, 2017, 33(1): 31-34.  
Zhang Z, Cui L, Zhu SH, et al. Determination of 7 benzene compounds in water by using head space-GC [J]. J Hubei Polytech Univ, 2017, 33(1): 31-34.
- 王苗, 尹延震, 马晓, 等. 饮用水源水中痕量苯系物测定的自动顶空气相色谱法研究[J]. 环境科学导刊, 2019, 38(6): 82-86.  
Wang M, Yin YZ, Ma X, et al. Determination of trace benzene series (BTEX) in drinkingwater source by headspace gas chromatography [J]. Environ Sci Surv, 2019, 38(6): 82-86.
- 朱华婷, 王乐华. 饮用水中苯系物的自动顶空-毛细管柱气相色谱测定法[J]. 职业与健康, 2018, 34(18): 2519-2522.  
Zhu HT, Wang LH. Determination of benzene series in drinking water by automatic headspace-capillary column gas chromatography [J]. Occup Health, 2018, 34(18): 2519-2522.
- 王俊平, 郭楠, 王硕. 不同菌种发酵酸奶过程中产生的苯系物的安全性分析[J]. 现代食品科技, 2017, 43(4): 278-282.  
Wang JP, Guo N, Wang S. Safety assessment of benzenes produced during the yogurt fermentation process by different yogurt strains [J]. Mod Food Sci Technol, 2017, 43(4): 278-282.
- 卢声宇, 蓝锦昌, 杨方, 等. 气相色谱-质谱法检测饮料中苯残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(4): 585-586.  
Lu SY, Lan JC, Yang F, et al. Determination of benzene residue in beverage by GC-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2008, 18(4): 585-586.
- 陈志锋, 孙利, 储晓刚, 等. 顶空气相色谱质谱法测定软饮料中的微量苯[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(9): 1033-1035.  
Chen ZF, Sun L, Chu XG, et al. Determination of benzene in soft drinks by static headspace and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2006, 16(9): 1033-1035.
- 薄维平, 乔晓平, 顾军玲, 等. 毛细管柱气相色谱法测定水中苯系物的研究[J]. 广州化工, 2014, 42(24): 136-138.  
Bo WP, Qiao XP, Gu JL, et al. Determination of benzenes in water by capillary column gas chromatography [J]. Guangzhou Chem Ind, 2014, 42(24): 136-138.
- Ata R, Juana MDS, Elham G, et al. Use of urinary biomarkers to characterize occupational exposure to BTEX in healthcare waste autoclave operators [J]. Sci Total Environ, 2018, (631-632): 857-865.
- 陈虹, 韩勇, 王曦, 等. 优化顶空-气相色谱/质谱联用法测定水中苯系物[J]. 土壤学报, 2013, 50(5): 991-996.  
Chen H, Han Y, Wang X, et al. Optimized determination of btxes in water samples with headspace-gas chromatography/mass spectrometer [J]. Acta Pedol Sin, 2013, 50(5): 991-996.
- 向传宝, 孙力平, 高士奇, 等. 顶空-毛细管柱气相色谱法测定水中八种苯系物的研究[J]. 天津城市建设学院学报, 2011, 17(1): 44-47.  
Xiang CB, Sun LP, Gao SQ, et al. Study on measuring eight volatile benzene series compounds in water by headspace-gas chromatography [J]. J Tianjin Inst Urban Constr, 2011, 17(1): 44-47.
- 雷凯, 王芳, 王建国, 等. 自动顶空毛细管柱气相色谱法测定饮用水中苯

系物[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(22): 2705—2708.

Lei K, Wang F, Wang JG, *et al.* Determination of benzene homologues in drinking water by auto headspace capillary gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2018, 28(22): 2705—2708.

- [14] GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].  
GB/T 27404—2008 Criterion on quality control of laboratories—Chemical testing of food [S].

(责任编辑: 王 欣)

## 作者简介

常建军, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向乳品质量安全研究。

E-mail: changjianjun@mengniu.cn

马若影, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: maruoying@mengniu.cn

---

## “饮料品质控制及检测分析”专题征稿函

饮料工业是我国食品工业的重要组成部分, 与人民物质生活息息相关。近年来, 随着人们物质生活水平的不断提高, 对饮料的品质要求也在不断提升, 好喝与安全已经成为一种潮流与时尚。

近年来的塑化剂风波、勾兑门、农残门、致癌门等诸多事件或多或少地困扰着饮料行业发展, 饮料品质安全问题越来越得到社会和广大消费者的关注。

鉴于此, 本刊特别策划“饮料品质控制及检测分析”专题, 主要围绕饮料产业发展现状、饮料加工过程中质量控制与品质安全管理、饮料质量检测标准、饮料中有毒有害物质的检测方法、饮料包装材料等或您认为本领域有意义问题展开讨论, 计划在 2021 年 3/4 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心 吴永宁 研究员和专题主编北京市营养源研究所 许洪高 研究员特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力, 综述及研究论文均可。请在 2021 年 2 月 28 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题饮料品质控制及检测分析):

网站: [www.chinafoodj.com](http://www.chinafoodj.com)(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者

登录-注册投稿-投稿栏目选择“2021 专题: 饮料品质控制及检测分析”)

邮箱投稿: E-mail: [jfoodsq@126.com](mailto:jfoodsq@126.com)(备注: 饮料品质控制及检测分析专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部