INTERNATIONAL COUNCIL OF BEVERAGES ASSOCIATIONS
WASHINGTON, DC · BRUSSELS · TOKYO

ICBA 指导文件
如何降低饮料中产生苯的潜在可能性

ICBA 理事会采纳 2006年4月9日

第一次更新 - 2006年6月22日

Secretariat 2005-2006
UNESDA - Union of European Beverages Associations
Boulevard Saint Michel 77-79, B-1040 Brussels, Belgium
Tel: 32 2 743 40 50 Fax: 32 2 732 51 02 · E-mail: icba@agep.be
www.icba-net.org

ICBA 指导文件
如何降低饮料中产生苯的潜在可能性

目录

1.	简介	3
2.	背景	3-4
3.	饮料中苯形成的触发和降低因素	4
4.	在苯形成方面ICBA对饮料制造商的重要建议	5
5.	指导：饮料中苯含量的检测	5
6.	指导：配方控制策略	6-7
附录: 分析方法示例		8-25

ICBA 指导文件
如何降低饮料中产生苯的潜在可能性

1. 简介

国际饮料协会理事会(ICBA)是非政府组织，代表全球饮料工业的利益。ICBA组织的成员生产、分销各种非酒精饮料，包括碳酸饮料和非碳酸饮料，比如果汁饮料，瓶装水，即饮咖啡和茶。

2. 背景

1990 - 1991年，软饮料工业界得知，在特定情况下某些饮料中的苯含量会有升高。经和美国FDA共同研究发现，当维生素C作为配料的一部分和苯甲酸钠（一种防腐剂）同时使用时，将会有苯生成。而且在高温环境长期保存时，苯的形成还会加剧。

虽然苯形成的水平和频率很低，不认为会对公众健康带来风险，但是业界还是立即主动采取措施，更改相关产品配方，将任何形式的潜在可能都降到最低，同时还要保证产品的微生物安全性。

对软饮料以及其他的食品和饮料的研究管理，世界各国的管理部门，例如澳大利亚和新西兰的FSANZ，欧盟的JRC，加拿大，英国的FSA和美国的FDA，都有一套全面的风险监督和评估程序。最新的研究结果是，美国FDA经过五年的研究并于2003年发表在Journal of Agriculture and Food Chemistry上的“ 食品中的挥发性有机物” 。根据这个研究结论，在对所有食品的检测中均发现苯，无论是美国奶酪和香草冰淇淋，还是水果和蔬菜等。苯含量从1到190ppb（微克/千克）。FDA的结论是，研究数据表明美国的食品供应是相对安全的，虽然会含有类似苯等挥发性有机物，但事实是从空气中吸入的苯都比这要高得多。实际上，根据2006年2月27日Food Chemical News的一片文章，一名美国FDA食品科学和应用营养中心的官员说，所有食品中的苯，仅占我们接触苯总量的5%。其他的研究成果也有类似的结论，比如：英国的MAFF Food Surveillance No58 - 食物中的苯和其他芳香烃 - 英国平均膳食摄入量 - 1995年3月；欧盟Joint Research Centre，HEXPOC, 2005 - 人类接触化学品描述；接触途径和接触量；加拿大B.D. Page et al - Journal of AOAC Intl., 1992, 75, (2) 334-340。

尽管如此，饮料工业界还是用负责任的方式去防止或减少饮料中苯的形成。今天，饮料工业继续成长和发展，ICBA也在回顾其承诺 - 提供防止或减少苯形成的行动指南。该指南将提供给全球所有的饮料公司，不管其是否属于ICBA的成员。同样的，理事会还会协调其成员共同努力，将该信息转达至所有的饮料制造公司。

3. 饮料中苯形成的触发因子和降低因子

3.1 导致饮料中苯的形成的触发因子

* ***主要机理：当某些饮料配方中苯甲酸钠或苯甲酸钾和抗坏血酸（维生素C）同时存在时，会形成ppb级含量的苯。[1]当饮料受热或受到光照时，热量作为主要的支配因素，会使形成的苯含量上升。***

***** 一些研究表明异抗坏血酸 - 如果允许使用 - 也和抗坏血酸一样会引起苯的形成。

* 苯的形成还会发生在以果汁为配料，或以含有苯甲酸源和抗坏血酸的原料作为配料的饮料中，无论这些苯甲酸和抗坏血酸是天然含有的还是添加的。

3.2 降低因子会减少含有苯甲酸源和抗坏血酸的饮料中苯的形成。

* 配料成分含有营养型甜味剂（如白砂糖糖，高果糖浆或淀粉糖浆）和 EDTA - 如果允许使用 - 或多聚磷酸钠、六偏磷酸钠可能减少苯的形成。

* 有证据表明营养甜味剂会延迟反应发生，因为在低热量饮料中生成苯的现象似乎更加明显。然而，产品的货架期越长，如果反应前体已经存在，苯形成的潜在可能性就越大。

* 还有证据表明，EDTA - 如果允许使用 - 可能因为会螯合某些可以作为反应催化剂的金属离子而延迟反应的发生。但在含有钙或其他矿物质的产品中其降低程度可能会被减弱，尤其是当这些矿物质被用作营养强化剂时，会对螯合反应产生干扰。

[1] L.K. Gardner and G.D. Lawrence, J. Agric. Fd. Chem. 1993, ~~41~~ (5), 693-695

4. ICBA 对饮料生成商的主要建议，如何防止苯形成或将苯产生量降到最低

基于上述饮料中苯形成的触发因素和降低因子（第三部分），ICBA建议如下：

建议 1：回顾
所有饮料企业**仔细检查现有产品和新配方**，根据上述信息，全面考虑与防止或减少苯形成相关的程序。

建议 2: 测试
所有饮料企业对**相关产品进行分析抽样**，并作针对苯形成进行加速储存试验。（详细测试指南参见第5部分）

建议 3: 重新设计配方
如果产品中可能有苯存在，饮料企业应该**对受影响的所有产品重新设计配方**，尽最大可能防止或减少苯的形成。

建议 4: 上市后的监控
公司应该采取措施**确认新配方或更新后的配方可以有效防止或减少苯的形成**，该措施可以作为饮料公司现场评价或市场抽样过程或其他相关程序的一部分。

5. 指南：饮料中苯的检测

5.1 加速测试

如果产品配方中含有苯甲酸源 - 包括苯甲酸盐 - 和抗坏血酸，我们就应该进行加速测试。测试环境会因厂家不同而有所区别，但应该包括产品在正常分销过程中所经历的时间、温度等条件。作为测试起始点，制造商可以将考虑将产品在最低40 - 60摄氏度的环境中放置24小时；取决于产品配方，这个时间还可以更长，比如一些产品配方可能会需要对产品进行14天的加速测试，来评估反应的潜在可能性。

5.2 检测程序

应该进行性能测试或由权威的外部实验室来验证分析程序的可靠性，检测程序至少应该具有5ppm级饮料中苯含量测定的能力。(参见附件，测试方法举例。)

6. 指南：配方控制策略

如前所述，苯的形成通常是因为这些主要因子同时存在：苯甲酸源、抗坏血酸、热量和时间。然而，还有一些控制点是饮料开发人员在设计产品配方时希望考虑的：

- 产品用水
  → 必须符合当地饮用水法规要求，包括苯含量要求。*另外，还可参见下文“过渡性金属元素。”*
  控制点 – 检查水中苯含量

- 糖 (营养性甜味剂)
  → 似乎能减缓苯的形成，但不能完全抑制。

- 果汁
  →运输时可能会添加苯甲酸盐防腐剂 - 如果被允许 - 或其他天然苯甲酸源。
  控制点 – 和供应商一起回顾原料规格要求，控制苯甲酸盐使用量，或者不使用。

  →可能会是抗坏血酸的来源（添加的或天然的）
  控制点 – 检测抗坏血酸盐的含量或向供应商索取

- 甜味剂
  →如果有反应前体存在，低热量饮料是形成苯的高风险产品。

- 二氧化碳
  → 确保其符合当地法规或国际饮料技术委员会（ISBT）标准要求 - 苯含量上限 20ppm。
  控制点 – 供应商的规格要求，或分析测试

- 酸
  → 在pH低的环境，抗坏血酸或异抗坏血酸和苯甲酸相结合，将提高苯形成的风险。

- 香料和悬浊剂
  → 香料、乳化剂和悬浊剂可能会含有防腐剂和抗氧化剂成分
  控制点 – 和供应商一起检查更新原料规格，控制苯甲酸含量或去除苯甲酸。

  → 苯甲醛和抗坏血酸反应也会形成苯。
  控制点 – 检查是否一苯甲醛存在

- 色素
  →可能含有抗坏血酸盐作为抗氧化剂以防止褪色。
  控制点 – 和供应商一起检查，需要时重新制定标准。

- 防腐剂
  所有的饮料生产都应该在严格的卫生条件下进行，并遵守HACCP的原则。

  →出于技术需要（比如微生物安全性或山梨酸盐的溶解性），考虑使用山梨酸盐和苯甲酸盐的混合物。
  控制点 – 考虑是否可以将苯甲酸盐移除/减少/用山梨酸盐或其他防腐剂系统替代。请注意，山梨酸盐可能会在现调糖浆中沉淀析出。

  → 稀释: (Squashes, Cordials – 通常是5倍浓缩，饮用前需要稀释) 因为在较长的货架期内需要频繁的打开，所以需要防腐。
  控制点 -考虑是否可以将苯甲酸盐移除/减少/用山梨酸盐或其他防腐剂系统替代。
  请注意，应该小心使用山梨酸盐避免沉淀。可以考虑使用抗坏血酸的代替物。

- 抗氧化剂
  → 从整体的配方来考虑抗坏血酸的使用，尤其要注意是配方中是存在含有抗坏血酸的成分，如柑橘汁或其他天然物。
  控制点 – 如果有苯甲酸源存在，要移除/减少/适当代替抗坏血酸。

- 光
  → 紫外光会诱发产品中自由基的形成。
  控制点 – 检查储存条件和保质期条件要求，以及标签标识指引。

- 温度
  → 前体存在时，加速苯的形成。
  控制点 –检查储存条件和保质期条件要求，以及标签标识指引。

- 过渡金属
  → 当饮料中存在苯甲酸源和抗坏血酸时，痕量的金属离子，比如铜或铁，将成为苯形成的催化剂。产品水，甜味剂或其他配料中都可能含有过渡金属。
  控制点- 螯合剂，如EDTA（如果允许使用）或多磷酸钠可能会帮助减弱苯的形成。但饮料中强化钙或其他矿物质，将影响该效果。

附录：分析方法示例

注意：以下分析方法为非约束性建议和示例，请公司酌情使用。

1. 碳酸饮料和非碳酸饮料中苯的检测 - 顶空气相色谱法

2. 吹扫捕集-气相色谱 - 质谱法测定碳酸饮料和果汁产品中痕量苯

1. 碳酸饮料和非碳酸饮料中苯的检测 - 顶空气相色谱法

1. 范围和目的

本方法规定了一种利用顶空的气相色谱法检测碳酸饮料和非碳酸饮料中苯的含量。

2. 责任

2.1.由经过 培训的实验室人员负责准备试剂，进行分析。他们还要负责记录样品结果，检验样品，并正确填写原始数据表格。严格评估获得的结果，需要时通过校正、检验的方法进行控制。

2.2. 实验室经理负责程序的有效性，在评估方法和结果时还要提供专业协助。

2.3. 实验室经理负责确保实验室有必需的资源（设备和人员）正确地进行检测，检查和校正。

3. 原理

将样品在顶空密闭瓶中加热，以达到苯在样品上方顶空中浓度和样品中浓度的平衡。分析前，碳酸饮料样品需要用氢氧化钠处理，中和二氧化碳。为了提高苯的顶空效率，要将基体改进剂（氯化钠）加入密闭瓶中。平衡建立后，将气相部分注入色谱仪。为了获得更高的灵敏度，在注入毛细管色谱柱前，要用冷捕集器将苯捕集。用质谱仪全扫描模式检测样品成分。定性分析基于保留时间以及标准质谱图库对比。定量分析基于用四点校正的主要离子丰度以及内部标准方法。

4. 设备和仪器

4.1. 合适的实验室设备
4.2. 玻璃塞容量瓶
4.3. 20毫升顶空瓶带磁性瓶盖
4.4. Finnigan Trace GC- DSQ- 质谱仪，带Combipal自动顶空配置采样器(GC210 or 212)。

4.5. 毛细柱：Restek RTX-1 60m * 1µm df * 0.25 mm ID
4.6. 超纯水发生器: Millipore MilliQ（(PW202 or 203)
4.7. Graduated Hamilton 注射管 (10, 25 and 50 µl)
4.8. Hamilton 数字注射器 25 µl
4.9. 分析天平 (AB201, 202 or 203)

5. 试剂和溶液

5.1. 试剂
5.1.1. 超纯水，冷却到 4 °C
5.1.2. 苯 (CHBEN92)
5.1.3. 苯-d6 (CHBEN91)
5.1.4. 甲醇, purge and trap grade (CHMET05)
5.1.5. 氢氧化钠 (CHSOH04)
5.1.6. 氯化钠 (CHSOC05)

5.2. 溶液
仅使用玻璃塞容量瓶 (4.2)

5.2.1. 苯储备溶液 1000 mg/l (溶液代码 SL-045-01)
用分析天平（AB201）称重干燥，50ml带塞空容量瓶，精确到0.1mg **(m1)**。将25ml甲醇(5.1.4)倒入容量瓶，将容量瓶放在分析天平上称皮重。用巴斯德吸管加+/- 50 mg 苯，称量准确重量(**m2**)。确保苯直接进入甲醇中，未接触到内壁。用甲醇补至刻度线。称量含溶液的带塞容量瓶重量，精确到0.1mg (**m3**)。
工作标准溶液浓度按下面公式计算：
C1 = (m2/ ((m3-m1)/0.7915)) * 1000 (mg/l)
其中：
C1：苯储备溶液浓度 (mg/l)
m1：空容量瓶质量 (g)
m2：苯质量 (mg)
m3：满容量瓶质量 (g)
0.7915 是甲醇密度 (20°C)
该溶液储存在 -18 °C黑暗环境中可保持稳定3个月。在 琥珀色玻璃瓶中保存该溶液。

5.2.2. 苯控制储备溶液 1000 mg/l (溶液代码 SL-045-02)
用5.2.1的相同程序准备独立的苯控制储备溶液1000 mg/l，该溶液储存在 -18 °C黑暗环境中可保持稳定3个月。在 琥珀色玻璃瓶中保存该溶液。

5.2.3. 苯工作加标溶液 2 ppm (溶液代码 SL-045-03)

称重干燥，50ml带塞空容量瓶，精确到0.1mg **(m4)**。放入+/- 45 ml 甲醇。用 0.25 ml 注射器加0.1ml苯储备溶液1000mg/l (5.2.1)。记录所加溶液的重量 (**m5**)。用甲醇补至刻度线，称量带塞满瓶重量 (**m6**)。
苯工作 加标溶液浓度按下面公式计算：
C2 = ((m5)/(m6-m4)) * C1 (mg/l)
其中
C2：苯工作 加标溶液浓度
m4：空容量瓶质量 (g)
m5：所加苯控制储备溶液1000 mg/l质量 (mg)
m6：满容量瓶质量 (g)
C1：苯储备溶液浓度 1000 mg/l (5.2.1)
该溶液储存在 -18 °C黑暗环境中可保持稳定1个月。在 琥珀色玻璃瓶中保存该溶液。

5.2.4. 苯控制 加标溶液 2 ppm (溶液代码 SL-045-04)
称重干燥，50ml带塞空容量瓶，精确到0.1mg **(m7)**。放入+/- 45 ml 甲醇。用 0.25 ml 注射器加0.1ml苯控制储备溶液1000mg/l (5.2.2)。记录所加溶液的重量 (**m8**)。用甲醇补至刻度线，称量带塞满瓶重量 (**m9**)。
苯工作 加标溶液浓度按下面公式计算：
C3 = ((m8)/(m9-m7)) * Ccontr (mg/l)
其中
C3：苯控制 加标溶液浓度
m7：空容量瓶质量 (g)
m8：所加苯控制储备溶液1000 mg/l质量 (mg)
m9：满容量瓶质量 (g)
Ccontr：苯控制储备溶液浓度 1000 mg/l (5.2.2)
该溶液储存在 -18 °C黑暗环境中可保持稳定1个月。在 琥珀色玻璃瓶中保存该溶液。

5.2.5. 内部标准储备溶液 1000 ppm(溶液代码 SL-045-05)
用分析天平称重干燥，50ml带塞空容量瓶，精确到0.1mg **(m10)**。将25ml甲醇(5.1.5)倒入容量瓶。称量+/- 50 mg 苯-d6(5.1.3)放入容量瓶，记录准确重量(**m11**)。用甲醇补至刻度线，加盖。确保苯直接进入甲醇中，未接触到内壁。称量含溶液的带塞容量瓶重量，精确到0.1mg (**m12**)。
每个内部标准溶液浓度按下面公式计算：
C4 = (m10/((m11-m9)/0.7915))*1000 (mg/l)
其中：
C4：内部标准储备溶液浓度 (mg/l)
m9：带塞空容量瓶质量 (g)

m11：含溶液带塞容量瓶质量 (g)
m10：内部标准液质量 (g)
0.7915 是甲醇密度 (20°C)
该溶液储存在 -18 °C黑暗环境中可保持稳定6个月。在 琥珀色玻璃瓶中保存该溶液。

5.2.6. 内部标准加标溶液 1 ppm (溶液代码 SL-045-06)
将± 40 ml 甲醇 (5.1.5) 加入50 ml 容量瓶。用0.25ml注射器注入50 µl 内部标准储备溶液 (5.2.5) 至甲醇液面以下。用甲醇补至刻度线。该溶液储存冷却黑暗环境中可保持稳定1个月。在– 18 °C黑暗环境中用 琥珀色玻璃瓶中保存该溶液。

5.2.7. VOC 校正标准 (0.4 – 4 ppb) 和控制标准 1 ppb
所有校正标准用冷却超纯水水(5.1.1)配置。
按以下步骤配置校正标准：

5.2.7.1. 0.4 ppb: 称量 +/- 3.5 g 氯化钠(5.1.6) 放入20 ml 顶空瓶。细管吸 10 ml 冷却超纯水。用25 µl数字注射器(4.8)加 10 µl 内部标准 加标溶液 (5.2.6)。用10 µl注射器加2 µl 苯工作 加标溶液 2 ppm (5.2.3) 。迅速用磁性瓶盖盖上顶空瓶。

5.2.7.2. 1 ppb: 称量 +/- 3.5 g 氯化钠 (5.1.6) 放入20 ml 顶空瓶。吸管吸取 10 ml 冷却超纯水。用25 µl数字注射器(4.8)加 10 µl 内部标准加标溶液 (5.2.6)。用10 µl注射器加5 µl 苯工作 加标溶液 2 ppm (5.2.3) 。迅速用磁性瓶盖盖上顶空瓶。

5.2.7.3. 2 ppb: 称量 +/- 3.5 g 氯化钠(5.1.6) 放入20 ml 顶空瓶。吸管吸取 10 ml 冷却超纯水。用25 µl数字注射器(4.8)加 10 µl 内部标准加标溶液 (5.2.6)。用25 µl注射器加10 µl 苯工作 加标溶液 2 ppm (5.2.3) 。迅速用磁性瓶盖盖上顶空瓶。

5.2.7.4. 4 ppb: 称量 +/- 3.5 g 氯化钠 (5.1.6) 放入20 ml 顶空瓶。吸管吸取 10 ml 冷却超纯水。用25 µl数字注射器(4.8)加 10 µl 内部标准加标溶液 (5.2.6)。用25 µl注射器加20 µl 苯工作 加标溶液 2 ppm (5.2.3) 。迅速用磁性瓶盖盖上顶空瓶。

5.2.7.5. 控制标准 1 ppb: 称量 +/- 3.5 g 氯化钠 (5.1.6) 放入20 ml 顶空瓶。细管吸 10 ml 冷却超纯水。用25 µl数字注射器(4.8)加 10 µl 内部标准加标溶液 (5.2.6)。用25 µl注射器加5 µl 苯控制 加标溶液 2 ppm (5.2.4) 。迅速用磁性瓶盖盖上顶空瓶。

5.2.8. 氢氧化钠溶液 30 %
称量 +/- 60 g 氢氧化钠 (5.1.5) 放入干净烧杯，加200ml超纯水。溶解氢氧化钠并冷却至室温。

6. 样品储存
样品必须储存在 4 °C 黑暗环境中。

7. 程序

7.1. 样品预处理
对碳酸饮料样品，先加1ml 30%氢氧化钠至40ml瓶中并用样品注满至瓶顶。用含PTFE隔膜螺纹盖上瓶口。非碳酸饮料不需要预处理。

7.2 样品和空白准备
称量 +/- 3.5 g 氯化钠 (5.1.6) 放入20 ml 顶空瓶。吸管吸取 10 ml 样品放入20ml顶空瓶 (4.3)。用25 µl数字注射器(4.8)加 10 µl 内部标准 加标溶液 (5.2.6)。用带硅/PTFE隔膜磁性瓶盖盖上顶空瓶。空白样准备，10 ml 超纯水，用和样品相同的方法处理。

7.2. 准备顶空自动进样器
将瓶放在Combipal顶空自动进样器的托盘上。必须按以下次序对样瓶进行分析：空白样 - 校正标准 - 空白样 - 控制标准1ppb - 样品 - 控制标准1ppb。每10个样品后，必须做1个1ppb控制标准的分析。用Cycle Composer 软件指示将要分析哪个样品瓶并启动自动进样器。在第一个自动调温期即将过去时启动低温捕集。

7.3. Excalibur 软件
根据所分析的样品填写样品表。标出空白和样品作为未知以及校正标准作为标准。用适当的文件名保存数据。在样品名称区域清楚地描述样品。选择正确的气相色谱方法。气相色谱参数设置见附录2。保存并启用样品表。

7.4. 校正

7.5.1. 校正频率
完整的校正曲线分析必须至少每周一次。每天用1ppb校正标准作分析。

7.5.2. 校正类型
用内部标准做的线性校正曲线可以用于校正。
Y=aX+b 其中
Y=相关响应因子 As/Ai
As = 样品中苯面积
Ai = 样品中内部标准面积
X= 样品中苯浓度
a= 线性回归曲线斜率 (dY/dX)
b= 截距

8. 结果表达

8.1. 定性和定量
组分的定性分析基于保留时间以及标准质谱图库对比。表1是不同成分的指示保留时间。保留时间会因为柱的老化而有轻微差异，需要进行修正。成分定量分析由软件自动完成，软件会使用经内部标准补偿的线性回归。对碳酸饮料样品，修正因子是1.025，用来计算最终结果（考虑到添加了氢氧化钠）。从样品结果中减去空白值是不允许的。

表一：量化成分的指示保留时间

Component name	Retention time	Main ion
Benzene-d6	14.1	84
Benzene	14.17	78

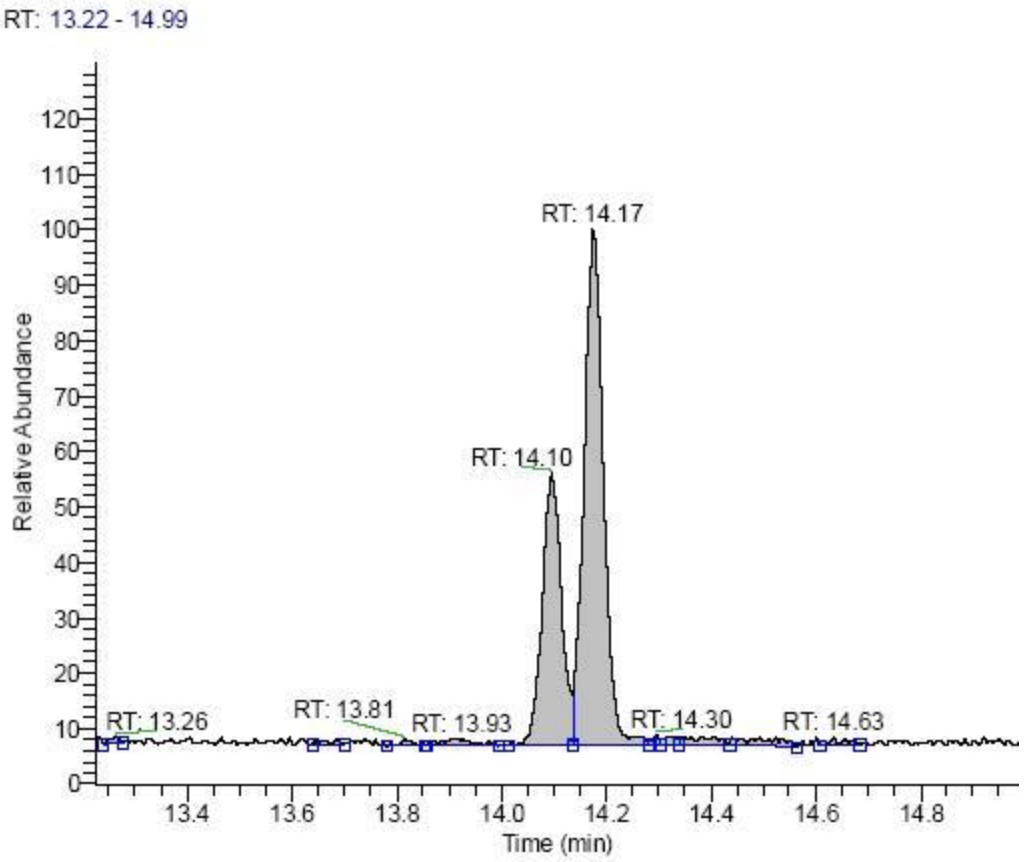
8.2.报告结果
结果用 µg/l 表示。低于0.5 µg/l 应写成 '<0.5 µg/l'.

9. 参考文献
- EPA 方法 5021A. 平衡顶空分析法分析各种样品中挥发性有机化合物。
- EPA 方法 8260B 气相色谱 - 质谱法分析挥发性有机化合物。
- EPA 方法 524.2 水中可吹扫有机化合物的检测毛细管柱气相色谱 - 质谱发

附录1：Combipal 顶空参数
方法名：VOC-25min-benz
保温温度：60 °C
保温时间：25 min
注射温度：90 °C
搅拌速度：500 rpm
搅拌启动时间：2 sec
搅拌关闭时间：5 sec
注入速度：250 µl/sec
注射速度：15µl/sec
GC 运行时间: 30 min

附录2：气相色谱/质谱参数
方法名：VOC-20-benzene
质谱参数：
收集时间：16 min
源温度：280 °C
扫描模式：全扫描
扫描率：750 amu/s
扫描范围：40-250 amu
气相色谱参数：
烘箱法：
出时温度：40 °C
初始时间：5 min
速率 1: 5 °C/min
温度 1: 90 °C
保持时间1： 0 min
速率 2: 80 °C/min
温度 2: 300 °C
保持时间 2: 5 min
注射法:
注射温度：230 °C
模式：无分流
不分流(Splitless)时间：6 min
分流流速：25 ml/min
流动法：
模式：恒流(Constant flow)
流速： 1 ml/min

附录三：色谱图示例


RT: 13.22 - 14.99
Relative Abundance
Time (min)
RT: 14.17
RT: 14.10
RT: 13.26
RT: 13.81
RT: 13.93
RT: 14.30
RT: 14.63

2. 吹扫捕集-气相色谱 - 质谱法测定碳酸饮料和果汁产品中痕量苯

摘要：

A. 仪器运行参数

三种吹扫捕集-气相色谱 - 质谱仪可以用于分析：

1. Agilent 6890/5973 #1 GC/MS, Tekmar Velocity 吹扫捕集收集器和Tekmar Solatek 吹扫捕集自动进样器。
2 Agilent 6890/5973 #2 GC/MS, EST Encon 吹扫捕集收集器和EST Archon 5100吹扫捕集自动进样器。
3 Agilent 6890/5973 #3 GC/MS, Tekmar Velocity 吹扫捕集收集器和Archon (OI 4552)自动进样器。

1. 6890/5973 #1 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm HP-5MS 柱 (Agilent 19091S-433) 保持在45 ºC 2分钟，然后提高10 ºC/分钟到65 ºC，提高 25 ºC/分钟至250 ºC，保持在250 ºC 5分钟。注射口设置225 ºC，50:1 分流率，4 mm ID 分流/不分流衬管。载气由6890's EPC调节供给Velocity。通过内建在 GC入口的热传送管回到6890。

柱在恒压模式下操作，压力12.33 psig，额定流速0.8 mL/分钟。运行时间2分钟后，节气(gas saver)设定在20mL/分钟，柱中止在Agilent微流体分流器，将大约20%的柱出口引至Agilent µ-ECD. ECD数据并不用于收集分析。分流器压力3.8 psig弥补气的供应，使柱出口压力3.8 psig高于大气压。

MSD传输线设定在280 ºC，MS Quad在150 ºC，MS Source在 230 ºC。电子倍增器偏移106 伏，倍增电压1694伏。使用调机文件ATUNE，Selected-Ion-Monitoring用于分析测试。离子监控m/z 77, 78用于苯，在低分辨率模式下82, 84 用于 d^6-苯内部标准，离子驻留时间是100ms。
苯，靶离子m/z 78，辅助定量离子77；d6-苯，靶离子m/z 84，辅助定量离子82，监测3.23到3.65分钟。保留时间：苯，3.45分钟；d6-苯，3.43分钟。

Tekmar Velocity XPT 吹扫捕集收集器带Solatek自动进样器在soils mode下使用。在该模式下，自动进样器将样品在40-mL样品瓶(I-Chem Certified 200 series, Fisher Scientific 05-719-102)中吹扫，扫气被带入收集器前部通过加热的硅制钢管传输线捕集。

Supelco J型，或BTEX捕集器(Supelco 21064)。25 cm 长，1/8”不锈钢管，用7.7厘米 Carbopak C 和1.2厘米Carbopak B包装。吹扫捕集收集器/自动进样器分析条件如下： 这些条件在Tekmar’s Teklink软件中设置，当脱附循环开始时操作进样器并启动气相色谱/质谱仪运行。

变量	值	变量	值
Rinse Water Temp	90 ºC	Pre-Purge Flow	40 mL/min
Sample Cup Temp	40 ºC	Sample Heater	Off
Sample Needle Temp	50 ºC	Sample Preheat Time	1.00 min
Transfer Line Temp	150 ºC	Preheat Temp	40 ºC
Soil Valve Temp	125 ºC	Purge Temp	0 ºC (a default setting)
Sample Sweep Time	0.50 min	Purge Flow	40 mL/min
Needle Rinse Volume	15 mL	Dry Purge Time	0.50 min
Needle Sweep Time	1.00 min	Dry Purge Temp	20 ºC
Sample Preheat Time	1.00 min	Dry Purge Flow	50 mL/min
Preheat Stir	Off	GC Start	Start of Desorb（解析）
Preheat Stir Mode	Spin	Desorb（解析） Preheat Temp	250 ºC
Preheat Stir Speed	5	Desorb（解析） Drain	On
Purge Time	11.00 min	Desorb （解析） Time	2.00 min
Purge Stir	Off	Desorb （解析） Temp	250 ºC
Purge Stir Mode	Agitate	Desorb （解析） Flow	0 mL/min (a default setting)
Purge Stir Speed	5	Bake Time	4 min
Valve Oven Temp	150 ºC	Bake Temp	260 ºC
Transfer Line Temp	150 ºC	Dry Flow Bake Temp	300 ºC
Sample Mount Temp	90 ºC	Bake Flow	400 ml/min
Purge Ready Temp	35 ºC	Focus Temp	-150 ºC
Dry Flow Standby Temp	200 ºC	Inject Time	1.00 min
Standby Flow	20 mL/min	Inject Temp	180 ºC
Pre-Purge Time	0.50 min	Standby Temp	100 ºC

表1：Tekmar Velocity 和 Solatek 设置

2. 6890/5973 #2

60 m x 0.25 mm x 1.4 µm DB-624 柱 (Agilent 122-1364) 保持在40 ºC 2分钟，提升10 ºC/分钟至180 ºC，然后提升40 ºC/分钟至250 ºC，并在250 ºC 保持2分钟。注射口设定在200ºC，分流率40:1。载气由6890's EPC调节供给Encon。通过内建在 GC入口的加热传送管回到6890。

因为柱长度的原因，曾经遇到过一些假峰/样品残留问题。仪器因为其他分析实验而设置成需要这种柱。当做苯含量分析时，我们推荐柱的长度不要超过30米的薄膜柱。这种柱工作在恒流模式下，16.65psig初始压力，流速1.0mL/分钟。运行2分钟后，将节气设定在20 mL/分钟。

MSD传输线设定在280 ºC，MS Quad在150 ºC，MS Source在 230 ºC。电子倍增器偏移关闭，倍增电压1670伏。使用调机文件ATUNE，溶剂保留时间10分钟。

Selected-Ion-Monitoring用于分析。离子监控m/z 77, 78用于苯，82, 84 用于 d^6-苯内部标准，离子驻留时间是85ms。

苯，保留时间11.3分钟，用靶离子m/z 78探测，辅助定量离子77；d6-苯内部标准，用靶离子 84 探测，辅助定量离子82。质谱仪在高分辨率运行。

Encon 吹扫捕集收集器带Archon5100自动进样器在soils mode下使用。扫气被带入收集器前部通过加热的硅制钢管传输线捕集。Encon用K型，或Vocarb 3000捕集(PTS Catalog E70300-K03)。这是25 cm 长，1/8"不锈钢管，用10厘米 Carbopak B 和6厘米Carboxen 1000和1厘米Carboxen 1001包装。

变量	值	变量	值
Standby Flow	On	Drain	On
Bake Gas Bypass	On	Antifoam	Cont
Total GC Time	0 Minutes	Valve Oven	130 ºC
Transfer Line	130 ºC	MoRT Ready	40 ºC
MoRT Bake	260 ºC	Purge Ready	35 ºC
Purge Time	11 Minutes	Dry Purge Time	1 Minute
Purge Flow	40 mL/Minute	Desorb Flow	0 mL/Min (a default setting)
Preheat Temp	40 ºC	Preheat Time	0.5 Minute
Desorb Preheat	245 ºC	Desorb Temp	250 ºC
Desorb Time	2 Minute	Bake	260 ºC
Bake Time		10 Minutes	

表2：Encon 和 Archon设置

3. 6890/5973 #3

20 m x 0.18 mm x 1 µm DB-624 柱 (Agilent 122-1324)在40 ºC 保持3分钟，提升15 ºC/分钟至210 ºC，并在210 ºC 保持0.33分钟。注射口设定在210ºC，分流率50:1。载气由6890's EPC调节供给Encon。通过内建在 GC入口的加热传送管回到6890。

柱在恒流模式下操作，初始压力16.53 psig，流速0.8 mL/分钟。节气(gas saver)关闭。

MSD传输线设定在190 ºC，MS Quad在150 ºC，MS Source在 230 ºC。电子倍增器偏移关闭，倍增电压1176伏。使用调机文件ATUNE，溶剂保留时间4.5分钟。

Selected-Ion-Monitoring用于分析。离子监控m/z 77, 78用于苯，82, 84 用于 d^6-苯内部标准。MSD设在低分辨率，离子驻留时间是85ms。苯，保留时间5.19分钟，用靶离子m/z 78探测并定量；d6-苯，用靶离子 84 探测。

Velocity 吹扫捕集收集器带Archon自动进样器在soils mode下使用。扫气被带入收集器前部通过加热的硅制钢管传输线捕集。Velocity用K型，或Vocarb 3000捕集。这是25 cm 长，1/8"不锈钢管，用10厘米 Carbopak B 和6厘米Carboxen 1000和1厘米Carboxen 1001包装。

变量	值	变量	值
Valve Oven Temp	150	Dry Purge Temp	40
Transfer Line Temp	150	Dry Purge Flow	200 mL/Min
Sample Mount Temp	90	GC Start	Start of Desorb
Purge Ready Temp	40	Desorb Preheat Temp	245
Dry Flow Standby Temp	175	Desorb Drain	ON
Standby Flow	0 mL/min	Desorb Time	2 min
Pre-Purge Time	0.5 min	Desorb Temp	250
Pre-Purge Flow	40 mL/min	Desorb Flow	0 mL/min (a default setting)
Sample Heater	OFF	Bake Time	2 min
Sample Preheat Time	1 min	Bake Temp	270
Preheat Temp	40	DryFlow Bake Temp	300
Purge Time	11 min	Bake Flow	400 mL/min
Purge Temp	0 (a default setting)	Focus Temp	-150
Purge Flow	40 mL/min	Inject Time	1 min
Dry Purge Time	1 min	Inject Temp	180
Sample Type	Soil	Sample Vol	5 mL
Dilution Factor	0	Rinse Vol	0 (a default setting)
# Rinses	0	Standard 1	YES
Standard 2	NO	Sample Preheat Stir	NO
Stir	NO	W. Stir Time	0 (a default setting)
W. Settle Time	0	Syringe Flushes	0 (a default setting)
Opr. Mode	Remote	Cycle Timer	0 (a default setting)
Aux Timer	0	Link To Method #	#0

表3. Velocity 和 Archon设定

B. 仪器校正

试剂和标准 (d^6 benzene ISTD)

以下校正信息用于Tekmar Velocity and Solatek 气相色谱/质谱GC/MS #1

称量0.9251 g, 5.023 mg/mL 苯的甲醇溶液放入50 mL 容量瓶，用甲醇(111,448 µg/L苯)补至刻度线。用A级5mL玻璃吸管和50mL容量瓶连续按1:10稀释，至11,745µg/L 苯，1,174 µg/L苯和117 µg/L苯。加入有10 mL净化、去离子水 的40 mL EPA瓶中， 根据表5做校正标准

用Hamilton 800 Series 微晶注射器将校正标准加入含有水或样品的EPA瓶。表4是注射器星号：

Syringe Volume	Model Number	Fisher Catalog Number
10 µ	801RNW	14-815-300
25 µL	802RNW	14-815-301
50 µL	805RNW	14-815-302
100 µL	810RNW	14-815-303

表4：注射器用于将标准溶液加入样品瓶

称量0.9712 g of 2.015 mg/mL d^6-苯的甲醇溶液放入50 mL容量瓶，用甲醇 (49,460 µg/L d^6-苯)补至刻度线。用A级20mL玻璃吸管和100mL容量瓶将溶液稀释1:5，至9892 µg/L的d^6-苯作为内部标准。在吹扫前，用吹扫捕集自动进样法将5 µL 内部标准注射进每个EPA瓶。

该d^6-苯溶液仅用于GC/MS #1。Solatek自动进样器可以注射5 µL内部标准溶液。其他用于分析的自动进样器(比如Archon)可以注射1和2 µL 内部标准溶液以及不同浓度的d^6-苯溶液。Archons用10mL冲洗水将ISTD冲入样品。

用一部分内部标准溶液注满Solateks的一个标准储存容器。吹扫样品前，注射阀装5 µL d^6-苯溶液，然后加入含有10 mL冲洗水的EPA瓶。

Standard			Standard			Standard		
µL of 117 µg/L Benzene	Conc µg/L	Cal Level	µL of 1,174 µg/L Benzene	Conc µg/L	Cal Level	µL of 11,745 µg/L Benzene	Conc µg/L	Cal Level
10	0.117	1	10	1.17	4	10	11.74	7
20	0.235	2	20	2.35	5			
40	0.47	3	40	4.7	6			
µL of 9892 µg/L d^6-Benzene								
5	4.9	All						

表5：10mL校正标准和样品的准备标准

除了校正标准外，5和50 µL 1,174 µg/L 苯溶液也加入10 mL净化、去离子水。这将用于配置0.59 and 5.87 µg/L 的苯校正确认溶液。

最后，用独立苯源准备检查样，确认仪器能给出稳定的数据。100 µL，2000 µg/mL 苯的甲醇溶液加入100 mL净化、去离子水。

5 µL，2000µg/L 苯溶液加入含10 mL净化、去离子水的EPA 瓶，得到1.0 µg/L 苯溶液。该检查标准将作为未知样用于校正确认，以确保该项目的所有仪器可以给出稳定的结果。

Agilent 6890/5973 #1 GC/MS， Tekmar Velocity 吹扫捕集收集器和Tekmar Solatek吹扫捕集自动进样器都用这些标准液进行校正。ChemStation校正用响应比和量比的线性拟合。系统告诉ChemStation，对所有样品d^6-苯内部标准浓度是1.0 µg/L。使每次校正水平的量比显示和该水平的苯浓度相同。

下列是可采购校正标准。均为1 mL 密闭安培管溶液。

1- 苯标准：Supelco 40004, 5023 µg/mL 苯的甲醇溶液
2- d^6-苯标准：Supelco 48940-U, 2015 µg/mL苯的甲醇溶液
3- 苯标准检查样：Restek 30249, 2000 µg/mL 苯

仪器校正

制备校正和确认样，添加表5的标准液至含10mL净化去离子水的EPA瓶。由Solatek添加5 µL内部标准液。对其他仪器，d^6-苯标准的浓度必须调整以适应ISTD溶液的规格，以便自动进样器可以注射进样品。表5对苯校正标准的稀释仍然适用。

表6展示了6890/5973/Velocity/Solatek 吹扫捕集气相色谱/质谱仪的校正数据。注意 d^6-苯的实际浓度是4.9 µg/L，系统告诉ChemStation该浓度是1 µg/L来调节量比等于苯浓度。

校正的第一个和最后一个样品是净化、去离子水，用于检查仪器本底。典型的分析顺序是，从水空白样开始，然后5.87 µg/L 苯确认样，未知样，每8到10个未知样之间加一个0.59或5.87 µg/L 校正样。图1是ChemStation校正图表。

下表是由ChemStation数据创建的Excel表。

Sample Name	Benzene	Benzene	d6 Benzene	d6 Benzene	Benzene
	Area	Conc µg/L	Area	Area	Found µg/L
0 µg/L	10942	0	1	818157	0
0.12 µg/L	32807	0.12	1	817882	0.1
0.24 µg/L	57300	0.24	1	827709	0.3
0.47 µg/L	101968	0.47	1	828011	0.5
1.17 µg/L	221872	1.17	1	818283	1.2
2.35 µg/L	419894	2.35	1	818604	2.2
4.70 µg/L	906480	4.7	1	831742	4.8
11.74 µg/L	2192056	11.74	1	835169	11.7
0 µg/L	17214	0	1	825647	0
0.59 µg/L Check Sample	123141	0.59	1	833539	0.6
5.87 µg/L Check Sample	1153599	5.87	1	837021	6.1

表6：0.12 到 11.74 µg/L 苯标准的校正数据

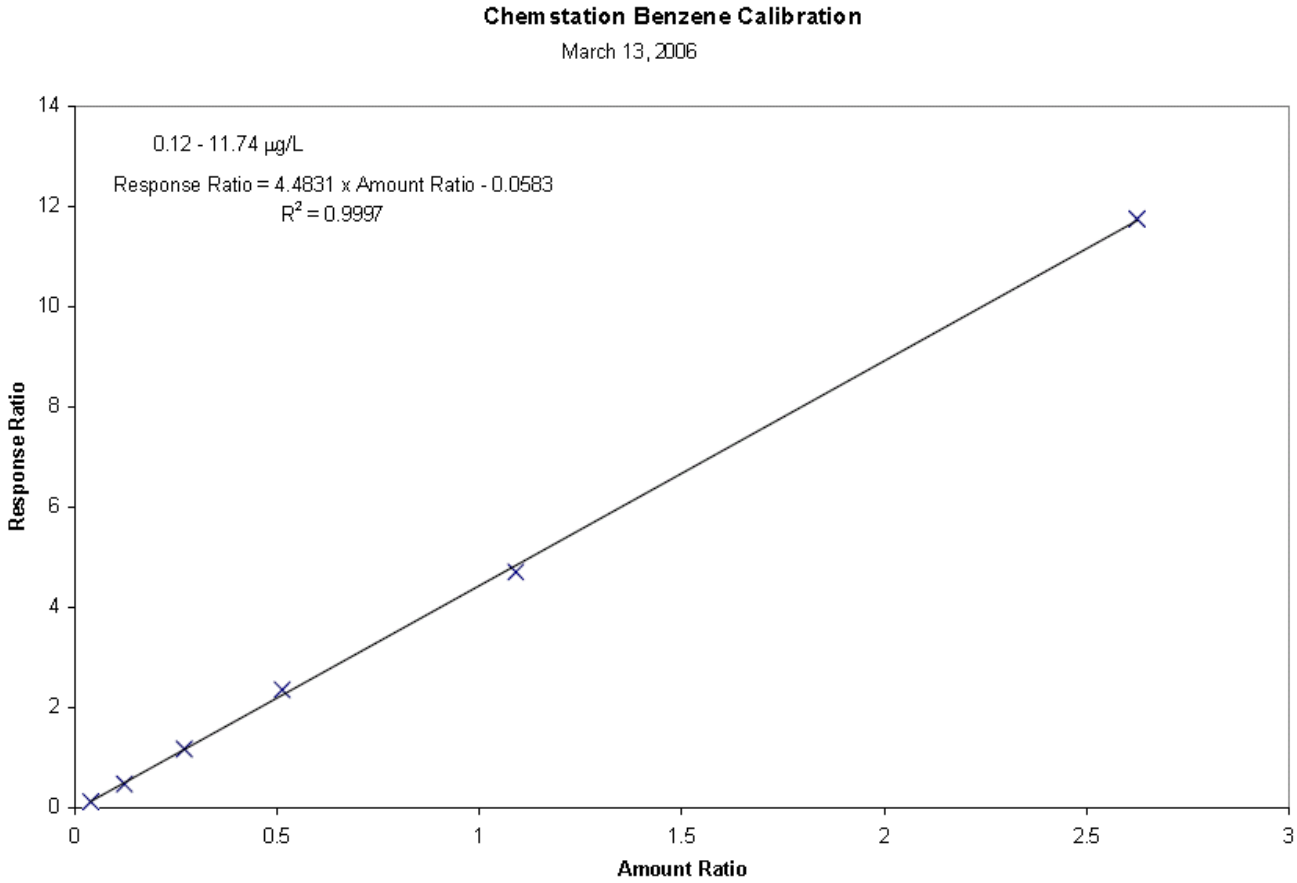


图1. ChemStation 校正曲线 0.12 to 11.74 µg/L 苯标准液

d^6-标准溶液的制造商声称纯度99.9 %。 4.9 µg/L d^6-苯内部标准含有等量0.004 µg/L 苯。另外，d^6-苯在NIST库中的质谱有少量m/z 78 和77。

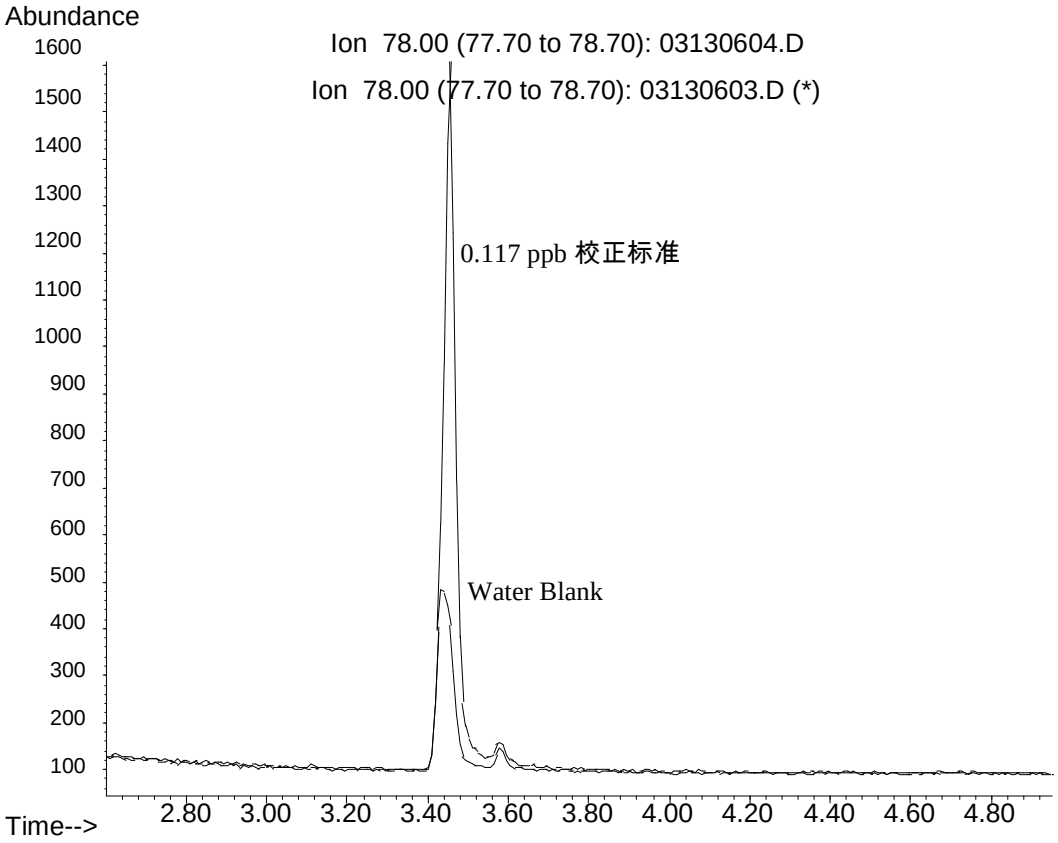


图2. 叠加离子色谱图，空白样和 0.12 µg/L苯

样品准备

10 mL样品 (加上10 mL 冲洗水)直接放入40-mL EPA瓶。样品吸入瓶中，盖好待分析。

碳酸饮料 (CSDs)在开盖和吸样时可能会发生CO2 逸出，这不可避免，而且会导致一定量(未知)的挥发物损失。可以在打开碳酸饮料前，将其冷藏过夜或放在冰盒中几个小时，使CO_2逸出降到最低。打开前尽量避免摇动容器。用样品预湿吸管内壁然后排掉，可以降低冒泡带来的损失。缓慢充满、排空吸管，降低CO_2逃逸。让样品沿40mL容量瓶内壁流下，减少CO_2 和挥发物损失。

注：

含果肉的果汁和其他固性物含量高的产品不能用吹扫捕集法分析测试，因为样品会堵塞管道和阀门。这些样品必须使用顶空 – 气相色谱/质谱法 测试。