

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018053004

张喜荣, 王文娟, 蔡小芳, 等. 甲基硅氧烷的分析方法研究进展[J]. 环境化学, 2019, 38(4): 850-860.

ZHANG Xirong, WANG Wenjuan, CAI Xiaofang, et al. Analytical methods of methylsiloxanes: A review[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(4): 850-860.

甲基硅氧烷的分析方法研究进展*

张喜荣 王文娟 蔡小芳 戚冬雷 封 棣**

(北京工商大学食品学院, 北京市食品添加剂工程技术研究中心, 食品质量与安全北京实验室, 北京, 100048)

摘 要 甲基硅氧烷的产量及消耗量巨大. 作为全球环境中的新型污染物, 部分甲基硅氧烷已在工业生产中被限制使用. 甲基硅氧烷的同系物丰富, 存在于多种样品基质中, 且含量差异较大. 为了更好地表征甲基硅氧烷的污染程度, 以评估其对环境和人体健康的可能风险, 需要建立准确、灵敏、高效的分析方法. 本文系统地综述了国内外有关甲基硅氧烷的样品前处理技术及仪器分析方法, 比较了不同方法的优缺点, 提出了分析过程中要特别关注的问题, 并就未来的研究方向进行了展望.

关键词 甲基硅氧烷, 前处理, 检测, 定性分析, 综述.

Analytical methods of methylsiloxanes: A review

ZHANG Xirong WANG Wenjuan CAI Xiaofang QI Donglei FENG Di**

(School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives, Beijing Laboratory for Food Quality and Safety, Beijing, 100048, China)

Abstract: Methylsiloxanes have huge production and consumption. As a new class of pollutants in the global environment, some methylsiloxanes have been restricted in industrial production. The homologues of methylsiloxane are abundant. They exist in a variety of matrixes with large differences in content. To better represent the pollution levels of methylsiloxanes and assess their possible risk to the environment and human health, it is necessary to establish the accurate, sensitive and efficient analysis methods. In this review, pretreatments and analysis methods of methylsiloxanes in multiple sample matrixes were systematically summarized. The pros and cons of different methods were compared, and the problems that should be paid special attention to in analysis procedures were put forward. The prospect of further research direction is also included.

Keywords: methylsiloxanes, pretreatment, determination, qualitative analysis, review.

甲基硅氧烷是一类由 $\text{—Si(CH}_3\text{)}_2\text{—O—}$ 重复单元构成的有机化合物, 依据主链结构可分为线型甲基硅氧烷(linear methylsiloxane, LMS)和环型甲基硅氧烷(cyclic methylsiloxane, CMS)两大类, 通常分别用 L_n 和 D_n 表示(n 为硅原子数)^[1-2]. 甲基硅氧烷作为有机硅产品(硅油、硅橡胶、硅树脂和硅烷偶联剂)的主要原料或中间体, 被广泛应用于机械、电子电力、建筑、纺织染整、纸制品、医药、食品及个人护理产品等众多生产领域. 甲基硅氧烷已经在大气^[3-5]、水体^[6-7]、土壤及淤泥^[8-9]、沼气^[10-11]、生物^[12-13]等环境样品、个人护理产品(personal care products, PCPs)^[14-15]、硅橡胶制品^[16-17]以及人体组织样本^[18-19]中被

2018 年 5 月 30 日收稿(Received: May 30, 2018).

* 国家自然科学基金(31871722)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(31871722).

** 通讯联系人, Tel: 010-68985378, E-mail: fengdi0618@126.com

Corresponding author, Tel: 010-68985378, E-mail: fengdi0618@126.com

检出.文献已报导的 LMS 有 L2—L16,CMS 有 D3—D25.部分甲基硅氧烷,尤其是挥发性甲基硅氧烷 (volatile methylsiloxanes,VMSs)因具有高挥发性、脂溶性、环境持久性及生物富集性,其安全性备受关注,是目前环境领域的研究热点,尤以 CVMS (cyclic volatile methylsiloxane,环型挥发性甲基硅氧烷) (D3—D6)以及 LVMS (linear volatile methylsiloxane,线型挥发性甲基硅氧烷) (L2—L5)的研究最多,其理化性质及结构式见表 1.

表 1 常见 VMS 的性质及结构
Table 1 Property and structure of common VMS

化合物 Compounds	CAS 号 CAS NO.	分子式 Chemical formula	相对分子量 Relative molecular mass/ (g·mol ⁻¹)	蒸气压 (25℃) Vapour tension/Pa	沸点 Boiling point/℃	溶解度 (25℃) Solubility/ (mg·L ⁻¹)	结构式 Constitutional formula
L2	107-46-0	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	162.38	5626.2	101.0	0.93	
L3	107-51-7	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	236.53	465	153.0	—	
L4	141-62-8	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310.69	64.8	194.0	—	
L5	141-63-9	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	384.39	9.39	230.0	—	
M4Q	3555-47-3	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	384.84	—	104.0	—	
D3	541-05-9	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.46	1146.6	135.2	1.56	
D4	556-67-2	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296.62	131.99	175.7	0.056	
D5	541-02-6	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.77	23.198	211.2	0.017	
D6	540-97-6	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444.92	3.999	245.1	0.005	

2007 年美国环保署 (US EPA) 和国际经合组织 (OECD) 将 D4、D5 和 D6 认定为“高产量化学品”^[20-21].2009 年《加拿大政府公报》又先后将 10 个有机硅化合物列为“有生物积累性、对非人类生物有毒”的化学物质,其中包括 L3 和 L4^[22].2018 年 1 月,欧盟公布了一项正式修订欧盟法规《化学品注册、评估、许可和限制》(REACH) 附件 XVII 的法规——Regulation (EU) 2018/35.该法规在附件 XVII 中增加了第 70 项限制物质,即 D4 和 D5.2018 年 6 月,欧洲化学品管理局发布通报,经欧盟成员国委员会许

可,欧洲化学品管理局(ECHA)将 D4、D5 和 D6 列入高度关注物质(substances of very high concern, SVHC)候选清单。

本课题组前期已将近年来甲基硅氧烷对人体暴露途径的研究进展进行了综述^[23]。甲基硅氧烷的同系物丰富、样品基质多样、含量差异较大。为了更好地表征甲基硅氧烷的污染水平,以评估其对环境 and 人体健康的可能风险,需要建立高效、灵敏、准确的分析方法。本文对近年来甲基硅氧烷的样品前处理技术、定性及定量方法进行了综述,总结并比较了各方法的优点与局限之处,并提出需要重点关注和进一步研究的问题,以期对甲基硅氧烷后续的深入研究提供可靠的科学依据。甲基硅氧烷在不同样品基质中的样品前处理方法和检测方法见表 2。

1 样品前处理技术

样品前处理是指对样品中的待测目标物进行提取、净化以及浓缩富集的过程,目的是消除基质影响,提高检测方法的灵敏度、准确度和选择性。不同样品基质中的甲基硅氧烷的前处理方法多种多样,目前主要有三类:(1)溶剂萃取法,如传统的索氏提取、超声辅助萃取和加压溶剂萃取等;(2)无溶剂萃取法,如静态顶空(headspace)、吹扫捕集(purge & trap, P&T)、固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)和热脱附(thermal desorption, TD)等;(3)固相萃取(solid phase extraction, SPE)和 QuEChERS 法(Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe)等。

1.1 溶剂萃取法

(1) 索氏提取法(S Soxhlet extraction, SE)

索氏提取法是传统的溶剂提取法,该法利用溶剂回流和虹吸原理,通过索氏提取器装置对固体样品中的目标物进行反复多次的有机溶剂提取,萃取效率高,但耗时、溶剂用量大、且操作复杂,因此目前应用并不广泛。Helling 等人利用 SE 法提取出了高脂蛋糕中的 CMS(D6—D50)和 LMS。首先将样品均质并加入无水 Na_2SO_4 混合均匀,然后置于索氏提取器中,用乙醚提取 4 h 后,以甘油三酯为内标,采用 $^1\text{H-NMR}$ 方法进行半定量分析。该方法的检出限(limit of detection, LOD)为 $8.7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (甘油三酯),硅氧烷的回收率为 $101.3\pm 6.7\%$ ^[43]。

(2) 超声辅助萃取(Ultrasonnd—assisted extraction, UAE)

UAE 利用超声波辐射压力来增大物质分子的运动频率和速度,增加溶剂穿透力,以促进提取的进行。该法具有成本低、效率高、易于操作、应用广等优点,在甲基硅氧烷的溶剂萃取法中也被应用得最多。如 Sanchis^[38] 等建立了市售鱼肉中 VMS 的正己烷超声辅助萃取-气相色谱-串联质谱(UAE-GC-MS/MS)方法,方法定量限(limit of quantitation, LOQ)为 $0.1\text{—}1.3 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ (L3—L6),LOD 为 $13\text{—}39 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ (D3—D6),方法回收率为 71%—92%。Sánchez-Brunete^[44] 等利用 UAE(正己烷)提取土壤中的 D4—D6 和 L4—L14,LOD 为 $0.5\text{—}1.1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,回收率分别为 87.7%—108.0% 和 84.9%—107.6%。2012 年 10 月 1 日起我国实施的《硅橡胶中挥发性甲基硅氧烷残留量的测定》(GB/T 28112—2011)中规定用了 UAE(丙酮)结合 GC 或 GC-MS 测定硅橡胶生胶中甲基硅氧烷残留^[45]。与 SE 相比,UAE 操作简单,时间短,溶剂用量不大,因而具有更多优势。此外,超声辅助与分散液液微萃取法(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)联用,可用于液体样品中甲基硅氧烷的检测,该方法快速、成本低,操作简便,环境友好。如 Cortada 等^[29] 利用 UAE—DLLME—GC-MS 法测定废水样品中 8 种 VMS(L2、L4、L5、TMS、D3—D6)的含量,首先将待测水样中加入氯苯萃取溶剂,然后进行超声和离心,最后进行 GC-MS 分析。该方法的 LOD 为 $2.0\text{—}0.40\times 10^3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,回收率为 71%—106%。

(3) 加压溶剂萃取(Pressurized solvent extraction, PSE)

加压溶剂萃取也称加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE),在萃取过程中,加速溶剂萃取器通过控制温度和压力来改变萃取溶剂的物理和化学特性,如沸点变高、传质速率增加、溶解度增大等,可明显提高萃取效率,具有简单、快速、溶剂用量少等特点,多用于固体或半固体样品的前处理。Zhang 等^[36] 用高速全自动加压溶剂萃取仪,以乙酸乙酯-正己烷($V:V=1:1$)为萃取溶剂,在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 1500 psi 的条件下,对硅胶制品中 6 种 VMS(D4—D6, L3—L5)进行了萃取,方法回收率为 70%—120%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) $<15\%$ ($n=4$)。

表 2 甲基硅氧烷在不同样品基质中的前处理及检测方法
Table 2 Pretreatments and detection methods of methylsiloxanes in various sample matrixes

类型 Type	描述 Description	目标物 Target compound	预处理方法 Pretreatment	检测方法 Detection methods	检出限 Limit of detection/ (ng·g ⁻¹)	回收率 Recovery/%	RSD Relative standard deviation/%	参考文献 References
环境样品	气体样本	瑞典	SPE	GC-MS	0.30 ^a	94	≈1.00	[24]
		英国、意大利	TD	GC-MS	7—40 ^a	82—92	6.10—13.7	[25]
		北极圈	SPE	GC-MS	0.11—0.14 ^a	80—110	—	[26]
		西班牙	SPE	GC-MS	0.01—0.18 ^a	97—102	<9	[27]
		加拿大	—	APCI-MS/MS	1.50×10 ⁻³ —2.00×10 ⁻³ ^a	97—99	1—5	[28]
液体样本	西班牙	L2, I4—L5, D3—D6	UAE—DLLME	GC-MS	2.0—0.40×10 ³ ^b	71—106	10—24	[29]
	英国	D5	SHS	GC-MS	6.2 ^b	71—125	4.10—19.9	[30]
	日本	D3—D6, I3—L5	P&T	GC-MS	0.60 (I3, I4)—3.00 (D6) ^b	69—95	4.2—18	[7]
	英国	D5	PSE	GC-MS	37	73—89	3—15	[31]
	中国 (污水)	D3—D6, I3 和 L4	SPME	GC-MS	2.60—7.80 ^b	82—96	1.1—7.9	[32]
固体样本	河水沉积物	D4—D7, I4—L17	溶剂萃取	GC-MS/MS	6.0×10 ⁻³ —0.087	76—144	6.67—18.6	[8]
	松针和土壤	L2—L5, D3—D6	QuEChERS	GC-MS	1.80×10 ⁻³ —19.80×10 ⁻³	52—86	8—17	[33]
	沉淀物	D3—D5, I3—L5	UAE	GC-MS/MS	0.10×10 ³ —0.7×10 ³ ^b	80—108	<16	[9]
	葡萄牙	L2—L5, D3—D6	QuEChERS	GC-MS	0.17—3.75	84	<10	[14]
	中国	D4—D7, I4, L10—L14	UAE	GC-MS	1.57—6.63	73—80	—	[34]
个人护理产品	加拿大	D3—D6	溶剂萃取	GC-MS	0.80×10 ⁵ —1.20×10 ⁵ ^b	74—104	<15	[35]
	欧洲	D4—D6	UAE	GC-MS	328—353	65—68	<25	[15]
	硅胶制品	D4—D6, I3—L5	PSE	GC-MS	2.0×10 ⁻³ —5.0×10 ⁻³ ^b	70—120	<15	[36]
	硅胶奶嘴、热塑性弹性体	L2—L7, D3—D8	P&T	GC-MS	—	—	—	[17]
	橡胶胶模具	PDMS ^c	—	DART-MS	—	—	—	[37]
生物样本	鱼肉	D3—D6, I3—L6	UAE	GC-MS/MS	0.01—0.04	71—92	1.90—7.00	[38]
	鲈鱼、比目鱼等	D4—D6	P&T	GC-MS	0.21—0.53	56—79	—	[39]
	波罗的海	D4—D6	P&T	GC-MS	—	65—82	12—15	[40]
	动物血样	L2—L5, D3—D6, M4Q	QuEChERS	GC-MS	0.01—0.04	88—99	—	[13]
	动植物油脂	PDMS	—	AAS	0.55×10 ³ 和 2.38×10 ³	92—104	<5%	[41]
食品	植物油	PDMS	—	AAS	2.05×10 ³	95—103	2.30—3.10	[42]
	蛋糕	CMS; D6—D50, IMS	SE	NMR	8.70×10 ³	101.30	7.3	[43]

注: a: ng·m⁻³; b: ng·L⁻¹; c: PDMS (polydimethylsiloxane, 线型聚二甲基硅氧烷)。

Sparham 等^[31]利用 PSE—GC-MS 技术测定了水体沉积物中的 D5。样品在 1500 rpm 的转速下离心 10 min, 除去样品中的水分, 再以乙酸乙酯为溶剂, 加入 $^{13}\text{C}^5$ —D5 内标, 在 100 °C 和 1500 psi 条件下萃取 150 s, 提取液经无水 Na_2SO_4 干燥后由乙酸乙酯定容, 最后进行 GC-MS 分析。该方法回收率为 73%—89%, RSD 为 3%—15%。

1.2 无溶剂萃取法

(1) 静态顶空法 (static headspace, SHS)

静态顶空法是将样品置于有一定顶端空间的密闭容器中, 在一定温度下当两相达到动态平衡后, 取蒸气相进行 GC 分析的方法, 适合检测低沸点化合物, 具有操作简便、共存物干扰少等特点。Sparham 等^[30]建立了水质样品中 D5 的 SHS 方法。将样品放于顶空瓶中, 80 °C 下平衡 10 min, 用高纯 N_2 将气相部分导入 GC。该方法的 LOD 为 $6.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 回收率为 71%—125%。

(2) 吹扫捕集法 (purge & trap, P&T)

商品化的全自动吹扫捕集样品浓缩仪与 GC-MS 联用, 可集动态顶空样品萃取-吸附捕集-热脱附-进样于一体, 实现样品的全自动操作, 改进了重现性并提高了检测效率。本课题组利用全自动 P&T—GC-MS 对硅胶奶嘴和热塑性弹性体中 VMS 进行了定性及半定量分析, 检出 L2—L7, D3—D8^[46]。此外, 利用 P&T 完成目标物的富集之后, 除了用热脱附之外, 还可用有机溶剂脱附。如 Kierkegaard 等^[39]建立了测定生物样本 (鲈鱼、比目鱼、沙蚕等) 中 D4、D5、D6 的 P&T—GC-MS 方法, 该方法以 ENV+ (羟化聚苯乙烯—二乙烯基苯的共聚物) 为吸附剂, 采用 P&T 对生物样本中的 CVMS 进行富集, 随后用正己烷进行洗脱, GC-MS 进行测定, 结果显示 LOD 为 0.21 — $0.53 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 回收率为 56%—79%, RSD 为 12%—15%^[39]。Hori^[7]等建立了地表水中的 D3—D6 和 L3—L5 的 P&T—GC-MS 联用方法。该方法将用大气将水样品在 50 °C 条件下以 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率吹扫至预先淋洗的固相萃取 (SPE) 柱捕获目标物, 然后用二氯甲烷进行洗脱, 方法的 LOD 为 $0.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (L3, L4)— $3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (D6), 回收率为 69%—95%, RSD 为 4.2%—18%。

(3) 固相微萃取 (solid-phase microextraction, SPME)

SPME 集萃取、浓缩与解吸附于一体, 操作方便, 高效灵敏, 适用于挥发性和半挥发性物质的萃取。Companioni 等^[47]建立了 SPME—GC-MS 法对水质样品中的 7 种甲基硅氧烷 (L2—L5, D3—D6) 的分析方法。其中对 4 种纤维头 ($100 \mu\text{m}$ PDMS, $65 \mu\text{m}$ PDMS/DVB, $50/30 \mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS 和 $85 \mu\text{m}$ CAR/PDMS) 及萃取条件进行了优化, 最优条件为 $65 \mu\text{m}$ PDMS/DVB 纤维头在 25 °C 下萃取 40 min。方法的 LOQ 为 0.01 — $34 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, RSD < 17%。徐琳等^[32]利用 SPME—GC-MS 法对北京清河污水处理厂及环境水体中的 D3—D6、L3 和 L4 进行了分析, 最优条件为 $65 \mu\text{m}$ PDMS/DVB 纤维头在 24 °C 下萃取 45 min, 与 Companioni 的结果相似。方法 LOD 为 2.6 — $7.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 回收率为 82%—96%, RSD 为 1.1%—7.9%。封棣等^[17, 48]优化了 SPME 对硅胶喂食奶嘴和热塑性弹性体中 VMS 的萃取条件, 并进行了定性及半定量分析。结果表明采用 $50/30 \mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS 在 70 °C 下萃取 50 min 有最优的萃取效果^[17, 48]。在已报道的文献中, PDMS/DVB 和 DVB/CAR/PDMS 优于 PA、CAR/PDMS 和 PDMS, 可作为 SPME 分析 VMS 的优先选择。

(4) 热脱附 (thermal desorption, TD)

TD 是一种能有效将挥发性和半挥发性物质从样品基质或吸附剂中解吸出来并转移至 GC 进行分析的技术。用于不能直接注入 GC 的样品, 如固体样品及浓度极低的气态样品等。Wang 等^[49]将硅胶、碳分子筛和木炭填入商品化的多段不锈钢样品采集管中进行空气样品的采集, 用 TD—GC-MS 联用仪进行脱附及检测。Lund 等^[50]利用 TD 结合 GC—IR (红外)—MS 方法在硅胶奶嘴中检出了硅氧烷的低聚物, 但未对 VMS 的定性及定量进行深入研究。Helling 等^[51]利用 TD—GC-MS 联用在用了 10 次的披萨模具检出环状硅氧烷 D6—D18。

1.3 固相萃取法

(1) 固相萃取 (solid phase extraction, SPE)

SPE 利用高效吸附材料, 集富集与纯化为一体, 已被用于环境样品中甲基硅氧烷的分析。如 Kierkegaard 等^[24]利用吸附剂 Isolute ENV+ 对空气中的 D5 进行吸附后用少量正己烷洗脱, 然后用 GC-MS 分析, LOQ 约为 $0.3 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 回收率为 94%。黄焱等^[52]采用 SPE (C18 小柱) 与 GC-FID 联用测定大连

市地表水中的 D4 和 D5,LOD 为 $0.30\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,方法回收率为 80%—122%,重现性良好.

(2) QuEChERS(Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe).

QuEChERS 是 SPE 与基质固相分散技术的衍生和进一步发展,适用于复杂样品基质中痕量目标物的分析.均质后的样品经乙腈(或酸化乙腈)提取后,采用萃取盐析分层后,利用基质分散萃取机理,采用 PSA 或其它吸附剂与基质中绝大部分干扰物(有机酸、脂肪酸、碳水化合物等)结合,通过离心方式去除,从而达到净化的目的.该法具有回收率高、分析速度快、溶剂使用量少、污染小、成本低、操作及装置简便的等诸多优点,已被越来越多地应用于复杂基质中甲基硅氧烷的前处理.如 Wang 等^[13]利用该技术对动物(乌龟、鸬鹚、海豹)血浆中的 VMS 进行了分析,方法回收率为 70%—108%(RSD 为 5%—15%).血浆样品中加入乙腈及内标,振荡 30 min,提取后加入 NaCl 分层后,再加入戊烷震荡提取 30 min, $5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,最后提取液进行大体积进样的 GC-MS 分析.Capela 等^[53]建立了个人护理产品(保湿剂、牙膏、护发素等)中 VMS 的 QuEChERS—GC-MS 方法.样品加入内标及正己烷旋涡震荡 3 min,超声 10 min 后,加入无水 MgSO_4 和 CH_3COONa 震荡 3 min,离心 10 min.上清液再加入无水 MgSO_4 、PSA 和 C18,震荡离心,氮吹至干,正己烷定容,GC-MS 分析.该法的 LOD 为 $0.17\text{—}3.75\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,平均回收率为 84%(RSD<10%).Ramos 等^[33]利用 QuEChERS—GC-MS 方法对松针和土壤样品中 8 种 VMS(L2—L5, D3—D6)进行了分析,方法的 LOD 为 $1.8\text{—}10.8\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ (松针), $3.4\text{—}19.8\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ (土壤),其方法回收率分别为 $75\pm 11\%$ 和 $69\pm 17\%$.

2 甲基硅氧烷的仪器分析方法

甲基硅氧烷的仪器检测方法较多,主要有光谱法、色谱法、质谱法及色谱-质谱联用.其中,光谱法包括红外分光光度法(IR)、核磁共振(NMR)、原子吸收法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES),主要用于甲基硅氧烷的定性分析.随着质谱技术的普及,能兼顾分离、定性及定量分析的高灵敏的气质联用(GC-MS)成为甲基硅氧烷目前最常用的分析方法.甲基硅氧烷在 IR、NMR 以及 MS 定性分析中的特征谱峰或特征离子见表 3.

表 3 甲基硅氧烷的特征谱峰及特征离子

Table 3 Characteristic peaks and ions of methylsiloxanes

仪器方法 Methods of instrument	表征 Characterization	参考文献 References
IR	$866, 800\text{ cm}^{-1}$; $\text{V}_{\text{Si}(\text{CH}_3)_2}$ 的 Si—C 的变形振动;	[54-55]
	2963 cm^{-1} ; $\text{V}_{\text{—CH}_3}$ 伸缩振动;	
	2909 cm^{-1} ; $\text{V}_{\text{CH}_3\text{—Si—}}$ (伸缩振动);	
	1260 cm^{-1} ; $\text{V}_{\text{CH}_3\text{—Si—CH}_3}$ 对称变形振动;	
	$1086, 1016\text{ cm}^{-1}$; $\text{V}_{\text{Si—O—Si}}$ (伸缩振动)	
NMR	$^1\text{H}\delta=0.05\text{ ppm}$, ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$)	[43]
	$^1\text{H}\delta=0.11\text{ ppm}$, ($\text{HO—Si}(\text{CH}_3)_2\text{O—Si}(\text{CH}_3)_2\text{O—}$)	
	$^1\text{H}\delta=0.16\text{ ppm}$, ($\text{HO—Si}(\text{CH}_3)_2\text{O—}$)	
	$^1\text{H}\delta=0.08\text{ ppm}$, ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O—}$)	
	$^1\text{H}\delta=0.03\text{ ppm}$, ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O—Si}(\text{CH}_3)_2\text{O—}$)	
MS	$m/z=221$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{—O—Si}(\text{CH}_3)_2\text{—O}^+=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	[9,56]
	$m/z=207$; $\left[\text{—O—Si—}(\text{CH}_3)_2\right]_2\text{O—Si}^+(\text{CH}_3)$	
	$m/z=147$; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{—O}^+=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	
	$m/z=73$; $\text{Si}^+(\text{CH}_3)_3$	

2.1 红外光谱(infrared spectroscopy, IR)及傅里叶变换红外光谱法(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

IR 是一种重要的分子振动光谱,其原理是利用分子振动能级的变化来鉴定分子中存在的官能团^[57].FTIR 是基于对干涉后的红外光作傅里叶变换而得到的光谱,克服了普通色散型仪器由于使用单

色器所造成的弊端.曹翠玲等^[54]利用 FTIR 测定医用硅橡胶的成分,得到主要特征谱峰:2963 cm^{-1} (V_{CH_3} 伸缩振动)、2909 cm^{-1} ($\text{V}_{\text{CH}_3-\text{Si}}$ 伸缩振动)、1260 cm^{-1} ($\text{V}_{\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3}$ 对称变形振动吸收峰); 1086 cm^{-1} 和 1016 cm^{-1} ($\text{V}_{\text{Si-O-Si}}$ 伸缩振动)、866 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} ($\text{V}_{\text{Si}(\text{CH}_3)_2}$ 中 Si—C 的变形振动),从而得出其主要成分为线型聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS).Hepburn 等^[11]利用 FTIR 技术对沼气中的硅氧烷进行在线监测,监测的流量范围分别为 2.2—4.3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 86.1—157.5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,该方法的 LOD 为 3.2 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,流量在 86.1—157.5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 范围时,使用偏最小二乘法分析其精密性,得均方差为 10%.

2.2 核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

NMR 是交变磁场与物质相互作用的一种物理现象^[58],是有机化合物结构鉴定中的重要技术,具有无破坏性、无偏向性以及测定快速等特点^[59].Helling 等^[43]利用 ^1H -NMR 对硅胶模具中甲基硅氧烷向高脂蛋糕中的模拟迁移进行了定性和半定量分析,利用氢化学位移鉴定出 CMS.研究发现,CMS 结构单元 $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]$ 中 6 个质子氢在 $^1\text{H}\delta = 0.05$ ppm 有一个尖锐的单峰;末端为 $-\text{OH}$ 的甲基硅氧烷在 $^1\text{H}\delta = 0.11$ ppm 和 $^1\text{H}\delta = 0.16$ ppm 处有显著响应,分别由 $(\text{HO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)$ 和 $\text{HO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 所产生;PDMS 末端甲基 $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-)$ 在 $^1\text{H}\delta = 0.08$ ppm 处有响应,紧邻末端的甲基 $(\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)$ 在 $^1\text{H}\delta = 0.03$ ppm 处有响应^[43].NMR 对鉴定复杂官能团及取代基的有机硅化合物的结构十分有利,但是灵敏度太低.此外,NMR 法对于纯品 (纯度 $\geq 95\%$) 的结构分析非常有效,但不适用于混合物,尤其是复杂体系混合物的组成分析.

2.3 原子吸收法 (Atomic absorption spectroscopy, AAS)

近几年 AAS 法被用于油脂中消泡剂 PDMS 的检测.祖文川等^[41]建立了植物油脂和动物油脂中 PDMS 的氧乙炔火焰 AAS 法,该方法的 LOD 分别为 0.55 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 2.38 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,方法回收率为 92.1%—104.0%.汪雨等^[42]建立了植物油中 PDMS 的氧化亚氮-乙炔火焰-连续光源 AAS 法,方法回收率在 95.6%—103.7%之间,LOD 为 2.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

光谱技术中的 AAS 能对 Si 元素的总量进行分析,但不能对甲基硅氧烷的单体进行研究.此外,IR 和 ^1H -NMR 能通过特征谱峰对甲基硅氧烷进行定性分析,但同样也不能对单体进行分离及准确的定性及定量研究,且光谱法灵敏度较低,不适于痕量分析.

2.4 质谱技术

(1) 气质联用技术 (GC-MS)

VMS 通常用 GC 进行分离,最常用的色谱柱的固定相为 5% 苯基—95% 聚二甲基硅氧烷,可用氢火焰离子化检测器 (flame ionization detectors, FID) 进行分析^[52,60].随着 MS 技术的普及,其高灵敏及抗基质背景干扰的能力得到广泛认可及应用,此外,更高灵敏度的 MS/MS 串联技术在甲基硅氧烷的痕量分析上也得到了应用^[9].GC-MS 联用技术是一种将高选择性的分离技术与高灵敏度的检测技术相结合的分析方法.在已有的文献报道中,GC-MS (EI 源) 是检测 VMS 和 PDMS 被应用最多的仪器方法^[6,9,18,39,61-63].甲基硅氧烷的质谱特征离子碎片见表 3.此外,还有研究认为 $m/z = 221$ 是 LMS 区分于 CMS 的主要特征离子之一,且具有相同 Si 原子数的 CMS 与 LMS 交替排列分布^[64].但目前尚未有 CMS 与 LMS 的 MS 裂解规律及色谱保留行为的深入分析.崔灵芝等^[65]利用 GC-MS (EI 源) 和电喷雾离子源—四极杆串联飞行时间质谱 (Electrospray ionization-Quadrupole-Time of Flight, ESI-Q-TOF) 对氢封端的 PDMS 进行了定性分析,当利用 GC-MS 分析 (扫描 m/z 范围为 30—500) 时,环状硅氧烷 D_n 系列组分的 m/z 依次是 222 ($n = 3$), 296, 370, 444, $\dots$, 666 ($n = 9$); 当利用 ESI-Q-TOF (m/z 范围为 600—4000) 分析时,对于环状硅氧烷 D_n 同系物的 m/z 为 592, 666, 740, 814 和 888 ($n = 12$).目前,低分子量硅氧烷的质谱裂解途径的相关研究^[56,66],成为分析其高分子量的聚硅氧烷质谱裂解规律的基础.

(2) 其他质谱技术

实时直接分析质谱 (direct analysis in real time-MS, DART-MS) 是一种常压敞开式离子源的质谱分析技术^[36],一般用于小分子量物质 ($\text{MW} < 1000$) 的分析^[67].Gross 等^[37]利用正离子 DART-MS 对硅橡胶制品释放的硅氧烷进行鉴定,结果发现: (1) 主要特征离子碎片 m/z 为: 536.16, 610.18, 684.20, 758.22, 832.24, 906.26 和 980.28, 其相应的加合离子为 $[(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n + \text{NH}_4]^+$; (2) 相邻峰之间的 m/z 相差 74,

即—OSi(CH₃)₃;(3) 离子碎片的结构通式为 $m/z = (n \times 74) + 18$. Liu 等^[68] 利用在线凝胶过滤色谱 (gel permeation chromatography, GPC)-ESI-TOF 和自动化 GPC-MALDI-TOF (matrix assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry, 基质辅助解析电离-飞行时间质谱;) 对 PDMS 进行对比分析, 结果表明, 这两种方法均可以对 PDMS 聚合物进行定性分析, 其中, GPC-MALDI-TOF MS 可以提供更高 m/z 的质谱信息, 而当分子量小于 550 Da 时, 由于载体干扰, 混合物的信息不能够被充分展现. 相反, GPC-ESI-TOF MS 对于低分子量的聚合物有更好的分辨率, 但是由于离子电流的抑制作用, 使得其对高分子量的 PDMS 的分析有些不尽人意. 此外, 其它一些质谱技术如电感耦合等离子体-质谱法 (inductively coupled plasma-mass, ICP-MS)^[69]、常压化学电离串联质谱 (atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry, APCI-MS/MS)^[28] 等技术也有报道.

3 甲基硅氧烷在分析过程中存在的问题

首先是背景污染问题. 由于硅氧烷的广泛存在, 在进行甲基硅氧烷的分析检测时要格外注意同类物质的外源污染, 如色谱耗材中甲基硅氧烷的污染. 在 GC 的使用过程中, 常用的色谱柱的固定液的主要成分是 PDMS, 在高温过程中, 由于固定液的流失, 易出现低聚合度的甲基硅氧烷的色谱峰, 且硅胶材质的 GC 进样隔垫、气化室衬管上的 O 型圈以及样品小瓶的隔垫都可能带来背景干扰. 如何消除 GC 中甲基硅氧烷的背景干扰是准确分析的关键. 此外, 分析人员使用的含有甲基硅氧烷的化妆品和个人护理产品中也可能带来污染. 因此, 在分析甲基硅氧烷的过程中, 应尽量避免使用含甲基硅氧烷的色谱耗材、化妆品及护手霜等个人护理产品^[16], 更重要的是应做好包括仪器空白及溶剂空白等在内的背景污染, 并进行背景扣除.

其次是甲基硅氧烷单体的定性问题. 目前市场上仅能购得几种常见 VMS (L2—L5, D3—D6, TMS, M4Q 等) 的单标, 以及硅油 (主要成分是粘度为 0.65—106 cSt 的 PDMS, 通常为 L5—L14, 但文献描述不完全一致) 的标准品. 但是目前已报道的甲基硅氧烷有 D3—D22 及 L2—L16 等, 并且环型和线型甲基硅氧烷通常以混合物的形式存在, 质谱裂解的碎片离子相近, 较难区分. 由于缺少高分子量甲基硅氧烷的单标及其质谱裂解途径的研究, 这使得甲基硅氧烷同系物的准确定性及定量分析受到限制.

4 总结与展望

本文主要对多种样品基质, 包括环境样品、个人护理产品、硅胶制品、以及食品中的甲基硅氧烷的分析方法 (样品前处理及仪器分析) 进行了综述. 由于甲基硅氧烷同系物丰富, 所在的样品基质种类繁多, 且含量千差万别, 因此其样品前处理方法也多种多样, 目前对甲基硅氧烷的前处理向着快速、灵敏、操作简便、绿色环保的方向发展, 如 P&T、SPME 及 QuEChERS 等, 可根据样品基质、含量以及目标物的分子量选择合适的前处理方法. 在仪器分析方面, IR、NMR 以及 MS 技术可以通过特征谱峰对甲基硅氧烷进行结构鉴定, 而目前应用最多的是集分离、定性及定量于一体的气质联用技术. 今后的研究方向仍然以先进的富集、分离技术, 以及高准确性、高灵敏度、高选择性的定性及定量方法的建立和应用为重点. 在甲基硅氧烷的分析过程中, 尤其要注意避免同类物质的外源污染并做好背景扣除, 此外, 无单标的甲基硅氧烷同系物的定性问题, 尤其是其质谱定性方法亟需深入研究.

参考文献 (References)

- [1] HAMELINK J L. The Handbook of Environmental Chemistry [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1992, 3, Part F: 383-394.
- [2] HOBSON J F, ATKINSON R, CARTER W. Organosilicon materials // Chandra G (Ed.). The Handbook of Environmental Chemistry [M]. New York: Springer-Verlag, 1997: 137-179.
- [3] LIU N, XU L, CAI Y. Methyl siloxanes in barbershops and residence indoor dust and the implication for human exposures [J]. The Science of the Total Environment, 2018, 618: 1324-1330.
- [4] TRAN M T, ABUALNAJA K O, ASIMAKOPOULOS A G, et al. A survey of cyclic and linear siloxanes in indoor dust and their implications for human exposures in twelve countries [J]. Environment International, 2015, 78: 39-44.
- [5] MENG F Y, WU H. Indoor air pollution by methylsiloxane in household and automobile settings [J]. PloS one, 2015, 10(8): e0135509.
- [6] KNOERR S M, DURHAM J A, MCNETT D A. Development of collection, storage and analysis procedures for the quantification of cyclic volatile methylsiloxanes in wastewater treatment plant effluent and influent [J]. Chemosphere, 2017, 182: 114-121.

- [7] HORII Y, MINOMO K, OHTSUKA N, et al. Distribution characteristics of volatile methylsiloxanes in Tokyo Bay watershed in Japan: Analysis of surface waters by purge and trap method[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 586: 56-65.
- [8] LEE SY, LEE S, CHOI M, et al. An optimized method for the analysis of cyclic and linear siloxanes and their distribution in surface and core sediments from industrialized bays in Korea[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 111-118.
- [9] SANCH S J, MART NEZ E, GINEBRED A, et al. Occurrence of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in wastewater, surface water and sediments from Catalonia[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 443: 530-538.
- [10] ELWELL A C, ELSAYED N H, KUHN J N, et al. Design and analysis of siloxanes removal by adsorption from landfill gas for waste-to-energy processes[J]. *Waste Management*, 2018, 73: 189-196.
- [11] HEPBURN C A, VALE P, BROWN A S, et al. Development of on-line FTIR spectroscopy for siloxane detection in biogas to enhance carbon contactor management[J]. *Talanta*, 2015, 141: 128-136.
- [12] POWELL D E, SCHOYEN M, OXNEVAD S, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of cyclic volatile methylsiloxanes (cVMS) in the aquatic marine food webs of the Oslofjord, Norway[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 622: 127-139.
- [13] WANG D G, DE SOLLA S R, LEBEUF M, et al. Determination of linear and cyclic volatile methylsiloxanes in blood of turtles, cormorants, and seals from Canada[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 574: 1254-1260.
- [14] CAPELA D, ALVES A, HOMEM V, et al. From the shop to the drain - Volatile methylsiloxanes in cosmetics and personal care products [J]. *Environment International*, 2016, 92-93: 50-62.
- [15] DUDZINA T, VON GOETZ N, BOGDAL C, et al. Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products: Prerequisite for human and environmental exposure assessment[J]. *Environment International*, 2014, 62: 86-94.
- [16] XU L, ZHI L, CAI Y. Methylsiloxanes in children silicone-containing products from China: Profiles, leaching, and children exposure[J]. *Environment International*, 2017, 101: 165-172.
- [17] FENG D, YANG H, QI D, et al. Extraction, confirmation, and screening of non-target compounds in silicone rubber teats by purge-and-trap and SPME combined with GC-MS[J]. *Polymer Testing*, 2016, 56: 91-98.
- [18] XU L, SHI Y, LIU N, et al. Methyl siloxanes in environmental matrices and human plasma/fat from both general industries and residential areas in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 505: 454-463.
- [19] HANSEN L, WARNER N A, BRAATHEN T, et al. Plasma concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes (cVMS) in pregnant and postmenopausal Norwegian women and self-reported use of personal care products (PCPs) [J]. *Environment International*, 2013, 51: 82-87.
- [20] US EPA. High Production Volume (HPV) Challenge Program [EB/OL]. [2012-11-21]. <http://www.epa.gov/hpv/pubs/update/spnchems.htm>.
- [21] OECD. Manual for investigation of HPV chemicals [EB/OL]. OECD Secretariat, 2007. <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/manualfortheassessmentofchemicals.htm>
- [22] 徐琳. 典型区域甲基硅氧烷的环境行为及人群暴露研究 [D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心. 2013.
- XU L. Occurrence and human exposure of methyl siloxanes in typical areas of China [D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2013 (in Chinese).
- [23] 封棣, 张喜荣, 戚冬雷. 甲基硅氧烷对人体暴露途径的研究进展 [J]. *环境化学*, 2018, 37(5): 1022-1036.
- FENG D, ZHANG X R, QI D L. Human exposure pathways of methylsiloxanes: A review of recent studies [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(5): 1022-1036 (in Chinese).
- [24] KIERKEGAARD A, MCLACHLAN M S. Determination of decamethylcyclopentasiloxane in air using commercial solid phase extraction cartridges [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(21): 3557-3560.
- [25] PIERI F, KATSOYIANNIS A, MARTELLINI T, et al. Occurrence of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in indoor air samples (UK and Italy) and their isotopic characterization [J]. *Environment International*, 2013, 59(3): 363-371.
- [26] KROGSETH IS, KIERKEGAARD A, MCLACHLAN M S, et al. Occurrence and seasonality of cyclic volatile methyl siloxanes in arctic air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 502-509.
- [27] COMPANIONI-DAMAS E Y, SANTOS F, GALCERAN M T. Linear and cyclic methylsiloxanes in air by concurrent solvent recondensation-large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2014, 118: 245-252.
- [28] BADJAGBO K, H ROUX M, ALAEE M, et al. Quantitative analysis of volatile methylsiloxanes in waste-to-energy landfill biogases using direct APCI-MS/MS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(2): 600-605.
- [29] CORTADA C, DOS REIS L C, VIDAL L, et al. Determination of cyclic and linear siloxanes in wastewater samples by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2014, 120: 191-197.
- [30] SPARHAM C, VAN EGMOND R, O'CONNOR S, et al. Determination of decamethylcyclopentasiloxane in river water and final effluent by headspace gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1212(1): 124-129.
- [31] SPARHAM C, VAN EGMOND R, HASTIE C, et al. Determination of decamethylcyclopentasiloxane in river and estuarine sediments in the UK [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(6): 817-823.
- [32] 徐琳, 史亚利, 蔡亚岐. 顶空固相微萃取/气相色谱-质谱联用测定水中 6 种挥发性硅氧烷 [J]. *分析测试学报*, 2012, 31(9): 1115-1119.

- XU L, SHI Y L, CAI Y Q. Determination of six volatile siloxanes in aqueous samples by HS-SPME/GC-MS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2012, 31(9): 1115-1119 (in Chinese).
- [33] RAMOS S, SILVA J, HOMEM V, et al. Solvent-saving approaches for the extraction of siloxanes from pine needles, soils and passive air samplers[J]. *Analytical Methods*, 2016, 8: 5378-5387.
- [34] LU Y, YUAN T, WANG W, et al. Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3522-3528.
- [35] WANG R, MOODY R P, KONIECKI D, et al. Low molecular weight cyclic volatile methylsiloxanes in cosmetic products sold in Canada: Implication for dermal exposure[J]. *Environment International*, 2009, 35(6): 900-904.
- [36] ZHANG K, WONG J, BEGLEY T, et al. Determination of siloxanes in silicone products and potential migration to milk, formula and liquid simulants[J]. *Food Additives & Contaminants*, 2012, 29(8): 1311-1321.
- [37] GROSS J H. Analysis of Silicones released from household items and baby articles by direct analysis in real time-mass spectrometry[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2015, 26(3): 511-521.
- [38] SANCH S J, LLORCA M, PIC Y, et al. Volatile dimethylsiloxanes in market seafood and freshwater fish from the Xúquer River, Spain[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545-546: 236-243.
- [39] KIERKEGAARD A, ADOLFSSON-ERICI M, MCLACHLAN M S. Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in biota with a purge and trap method[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(22): 9573-9578.
- [40] KIERKEGAARD A, BIGNERT A, MCLACHLAN M S. Cyclic volatile methylsiloxanes in fish from the Baltic Sea[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(5): 774-778.
- [41] 祖文川, 汪雨, 武彦文等. 笑气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定食用油脂中聚二甲基硅氧烷[J]. *分析试验室*, 2014, 33(5): 561-564.
- ZU W C, WANG Y, WU Y W, et al. Determination of polydimethylsiloxane in edible fats and oils by nitrous gas-acetylene flame atomic absorption spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2014, 33(5): 561-564 (in Chinese).
- [42] 汪雨, 祖文川, 李冰宁等. 氧化亚氮-乙炔火焰-连续光源原子吸收光谱法测定植物油中的聚二甲基硅氧烷[J]. *食品科学*, 2015, 36(2): 198-200.
- WANG Y, ZU W C, LI B N, et al. Determination of polydimethylsiloxane in vegetable oils using continuum source atomic absorption spectrometer with nitrous oxide-acetylene flame[J]. *Food Science*, 2015, 36(2): 198-200 (in Chinese).
- [43] HELLING R, MIETH A, ALTMANN S, et al. Determination of the overall migration from silicone baking moulds into simulants and food using ^1H -NMR techniques[J]. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2009, 26(3): 395-407.
- [44] SANCHEZ B C, MIGUEL E, ALBERO B, et al. Determination of cyclic and linear siloxanes in soil samples by ultrasonic-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(45): 7024-7030.
- [45] 中国国家标准委员会. 硅橡胶中挥发性甲基硅氧烷残留量的测定: GB-T 28112-2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- China National Standards Committee. Determination of residual dimethylcyclsiloxane volatiles in silicone rubber: GB-T 28112-2011[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011 (in Chinese).
- [46] 封棣, 杨慧敏, 栗真真等. 吹扫捕集-气质联用法对婴幼儿橡胶奶嘴中挥发性潜在迁移物的高通量筛查[J]. *中国食品学报*, 2015, 15(4): 164-174.
- FENG D, YANG H M, LI Z Z, et al. Research on volatile non-target substances in food contact silicone rubber bakewares by purge & trap and chromatography-mass[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2015, (4): 164-174 (in Chinese).
- [47] COMPANIONI-DAMAS E Y, SANTOS F J, GALCERAN M T. Analysis of linear and cyclic methylsiloxanes in water by headspace-solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2012, 89(Supplement C): 63-69.
- [48] 封棣, 戚冬雷, 殷宇婷, 等. 12 种婴幼儿食品接触热塑性弹性体制品中潜在迁移物的分析[J]. *食品科学*, 2017, 38(8): 225-230.
- FENG D, QI D L, YIN Y T, et al. Analysis of potential migrants in twelve infant food contact thermoplastic elastomer products[J]. *Food Science*, 2017, 38(8): 225-230 (in Chinese).
- [49] WANG X M, LEE S C, SHENG G Y, et al. Cyclic organosilicon compounds in ambient air in Guangzhou, Macau and Nanhai, Pearl River Delta[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(11): 1447-1454.
- [50] LUND K H, PETERSEN J. Safety of food contact silicone rubber: Liberation of volatile compounds from soothers and teats[J]. *European Food Research and Technology*, 2002, 214(5): 429-434.
- [51] HELLING R, SEIFRIED P, FRITZSCHE D, et al. Characterisation and migration properties of silicone materials during typical long-term commercial and household use applications: a combined case study[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2012, 29(9): 1489-1500.
- [52] 黄焱. 大连市地表水中环状硅氧烷的分析与测定[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- HUANG Y. The analysis of volatile cyclic siloxane in Dalian water[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [53] CAPELA D, HOMEM V, ALVES A, et al. Volatile methylsiloxanes in personal care products - Using QuEChERS as a "green" analytical approach[J]. *Talanta*, 2016, 155: 94-100.
- [54] 曹翠玲, 丁文丽, 吕延延, 等. TGA-FTIR 与 Py-GC/MS 分析医用硅橡胶[J]. *橡胶科技*, 2017, 15(2): 48-52.

- CAO C L, DING W L, LYU Y Y, et al. Analysis of medical silicone rubber by TGA-FTIR and Py-GC/MS [J]. Rubber Science and Technology, 2017, 15(2): 48-52 (in Chinese).
- [55] VARAPRATH S, STUTTS D H, KOZERSKI G E. A primer on the analytical aspects of silicones at trace levels-challenges and artifacts: A review [J]. Silicon Chemistry, 2006, 3(1): 79-102.
- [56] 付桂兰, 王全. 有机硅混合环硅氧烷色谱-质谱联用定性分析 [J]. 色谱, 1995, 3(13): 185-187, 194.
FU G L, WANG Q. Qualitative analysis of mixed organocyclosiloxanes by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) [J]. Chinese Journal of Chromatography, 1995, 3(13): 185-187, 194 (in Chinese).
- [57] 李莉莉, 赵丽娇, 钟儒刚. 红外光谱法检测生物大分子损伤的研究进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(12): 3194-3199.
LI L L, ZHAO L J, ZHONG R G. Progress in study of biomacromolecular damages by infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(12): 3194-3199 (in Chinese).
- [58] 杨柳, 陈宇飞, 张一. 利用 NMR 研究赤藓糖醇对糙米面包贮藏期间保水性的影响 [J]. 食品科学, 2015, 36(6): 262-266.
YANG L, CHEN Y F, ZHANG Y. Nuclear magnetic resonance (nmr) studies of the effect of erythritol on water-retaining property of brown rice bread during storage [J]. Food Science, 2015, 36(6): 262-266 (in Chinese).
- [59] 冉坚, 张琦, 刘森等. 基于氢核磁共振和偏最小二乘法-判别分析建立鹿龟酒质量控制方法的研究 [J]. 食品科学, 2012, 33(7): 69-72.
RAN J, ZHANG Q, LIU M, et al. Establishment of a quality control method for lu-gui tincture based on ^1H NMR-PLS-DA [J]. Food Science, 2012, 33(7): 69-72 (in Chinese).
- [60] BROTHERS H M, BOVENS E, BRUNI A, et al. A practical gas chromatography flame ionization detection method for the determination of octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, and dodecamethylcyclohexasiloxane in silicone emulsions [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1441(Supplement C): 116-125.
- [61] WANG D G, ALAEE M, STEER H, et al. Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in water, sediment, soil, biota, and biosolid using large-volume injection-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chemosphere, 2013, 93(5): 741-748.
- [62] ZHANG Z, QI H, REN N, et al. Survey of cyclic and linear siloxanes in sediment from the songhua river and in sewage sludge from wastewater treatment plants, northeastern china [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2011, 60(2): 204-211.
- [63] MCGOLDRICK D J, DURHAM J, LEKNES H, et al. Assessing inter-laboratory comparability and limits of determination for the analysis of cyclic volatile methyl siloxanes in whole Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Chemosphere, 2011, 85(8): 1241-1247.
- [64] LYKISSA E D, KALA S V, HURLEY J B, et al. Release of low molecular weight silicones and platinum from silicone breast implants [J]. Analytical Chemistry, 1997, 69(23): 4912-4916.
- [65] 崔灵芝, 陈关喜, 冯建跃. 氢封端聚二甲基硅氧烷的定性分析 [J]. 浙江大学学报, 2013, 40(2): 182-185.
CUI L Z, CHEN G X, FENG J Y. Qualitative analysis of polymethylsiloxane terminated with hydrogen [J]. Journal of Zhejiang University, 2013, 40(2): 182-185 (in Chinese).
- [66] 景治中, 赵媛媛, 许威亚等. 有机硅橡胶裂解产物气相色谱-质谱联用分析 [J]. 分析测试学报, 2000, 19(3): 31-33.
JING Z Z, ZHAO Y Y, XU W Y, et al. GC-MS analysis of crackates of organic silicon rubber [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2000, 19(3): 31-33 (in Chinese).
- [67] GROSS J H. Polydimethylsiloxane-based wide-range mass calibration for direct analysis in real-time mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405(26): 8663-8668.
- [68] LIU X M, MAZIARZ E P, HEILER D J, et al. Comparative studies of poly(dimethyl siloxanes) using automated GPC-MALDI-TOF MS and on-line GPC-ESI-TOF MS [J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2003, 14(3): 195-202.
- [69] 高峰, 李小林, 冯骞, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定食品中聚二甲基硅氧烷的含量 [J]. 食品科学, 2013, 34(8): 182-185.
GAO F, LI X L, FENG Q, et al. Determination of dimethylpolysiloxanes in foodstuffs by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Food Science, 2013, 34(8): 182-185 (in Chinese).