

顶空固相微萃取/气相色谱-质谱法 检测胶乳中痕量甲苯的研究

宋国新, 吴 丹, 胡耀铭

(上海复旦大学 分析测试中心, 上海 200433)

合成胶乳是合成橡胶的一个重要组成部分, 而合成胶乳中丁苯胶乳又占主导地位。丁苯胶乳是由丁二烯(B)和苯乙烯(S)经过乳液聚合得到的一种固体含量为 30%~50%的水性乳液。由于这种水性乳液具有橡胶的韧性, 所以作为增强剂被广泛应用于造纸、涂料、纺织、建筑和粘合剂等各个领域, 与人们的生活环境密切相关^[1-3]。对于胶乳性能的研究和改进也吸引了研究者的注意^[4,5]。但是生产原料如苯乙烯中普遍含有甲苯, 所以造成胶乳产品含有痕量的甲苯, 对人们健康形成潜在的威胁。

甲苯为无色易挥发的液体, 气味似苯。可经呼吸道和消化道吸收, 急性中毒; 吸入较高浓度蒸气后有头晕、头痛、恶心、呕吐、四肢无力、意识模糊、步态蹒跚, 重症者有躁动、抽搐或昏迷, 并伴有眼和上呼吸道刺激症状, 可出现眼结膜和咽部充血。因此国家卫生标准对于甲苯的控制非常严格, 分别为室内大气 0.2 mg/m³, 地表水 0.7 mg/L(GB3838-2002), 治理出水 0.1 mg/L(GB 18918-2002)。

鉴于此, 甲苯残留量是判定产品是否合格的重要指标之一。检测环境中甲苯含量的国标方法是气相色谱法, 但是在胶乳中含有干扰甲苯检测的多种有机物, 简单的气相色谱法很难得到理想的色谱图和结果, 因此我们利用气相色谱-质谱联用仪所特有的选择离子扫描模式(SIM)很好地解决了这个问题。但是前处理中需要用到 CH₂Cl₂ 溶剂, 国产溶剂中甲苯本底很高, 需要重新蒸馏或者选用价格昂贵的进口试剂。为了解决这个问题, 我们尝试利用无需溶剂的顶空/固相微萃取^[6] 技术进行痕量甲苯的取样和测试, 取得了良好的实验效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Finnigan Voyager 气相色谱/质谱联用仪; XW-80A 旋涡混合器, 上海琪特分析仪器有限公司; CSF-1A 超声波发生器, 上海超声波仪器厂; 固相微萃取手柄, 100 μ m PDMS 的萃取头, 美国 Supelco 公司; CH₂Cl₂, 农残级, 美国 TEDIA 公司; Toluene, 分析纯, 上海菲达工贸有限公司。

1.2 气相色谱条件

色谱柱: DB-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m); 柱温: 40 $^{\circ}$ C(保持 3 min)升温至 200 $^{\circ}$ C(保持 10 min), 升温速率: 15 $^{\circ}$ C/min。汽化室温度: 250 $^{\circ}$ C; 载气(流速): He(1.0 mL/min), 分流比: 20:1, 进样量: 1.0 μ L。

1.3 质谱条件

EI 源(70 eV, 200 $^{\circ}$ C), 扫描方式: Selected Ion Monitor, 扫描离子为 63, 65, 91 和 92; 接口温度: 250 $^{\circ}$ C。

1.4 实验步骤

1.4.1 样品预处理 将试样胶乳 3.0 mL 置于 10.0 mL 离心管中, 加入约 3.0 mL CH₂Cl₂, 旋涡混合器上混合均匀, 超声波提取 5 min, 转速为 3 500 r/min 离心后移取 CH₂Cl₂ 液层进样。

萃取头在 GC 进样口老化 8 min 后, 插入装有胶乳样品的萃取瓶, 在水浴中顶空萃取一定时间。然后将萃取头插入 GC 进样口解析 3 min 进行 GC-MS 检测分析。

1.4.2 甲苯标准溶液 甲苯(分析纯), 配制成 10.0 mg/mL 的 CH₂Cl₂ 储备液。二次稀释后配制成 0.005、0.010、0.050 和 0.200 mg/L 的标准溶液, 备用。

2 结果与讨论

2.1 溶剂萃取法

图1、图2分别是实际样品和0.01 mg/L 甲苯标样的选择离子色谱图,经过空白和加标实验研究,溶剂萃取法被证明能够符合甲苯的检测要求,检出限为0.005 mg/L,工作曲线0.005~0.200 mg/L的线性相关系数为0.998 2,加标回收率为89%~109%,5次测定重现性良好,相对标准偏差为6.3%。

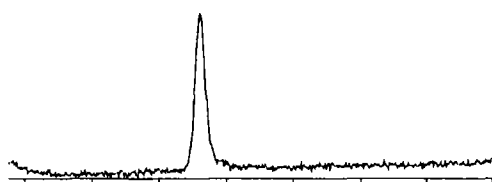


图1 溶剂萃取法测得实际样品的甲苯选择离子色谱图

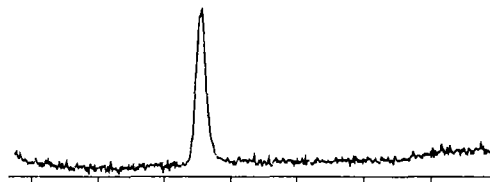


图2 0.01 mg/L的甲苯标准样品选择离子色谱图

2.2 顶空固相微萃取法

影响顶空固相微萃取效果的因素很多,相关的报道也有不少^[7-10],我们对其中4个因素萃取时间、温度、加盐和搅拌进行了优化,其余的因子则参照文献[7~10]。表1是萃取时间、萃取温度和加盐浓度对萃取效率的影响,结果用色谱峰面积来比较。实验中当对其中一个因子进行优化时,其余因素都采用最佳条件。从表中我们可以得到的最佳萃取时间为15 min、最佳温度为60℃、最佳盐浓度为0.5 g/mL,而搅拌得到的峰面积比静态高12%。图3、图4分别是顶空固相微萃取法测得实际样品和0.01 mg/L 甲苯选择离子色谱图。比较图1,图2,顶空进样因为没有溶剂,所以基线噪音明显减小,得到的谱图更干净,更有利于定量计算。用此种方法测得甲苯含量0.01~0.20 mg/L工作曲线的线性相关系数为0.999 5。

表1 萃取时间、萃取温度和加盐浓度对顶空固相微萃取效率的影响(搅拌)

萃取时间	色谱峰面积	萃取温度	色谱峰面积	NaCl浓度	色谱峰面积
5 min	1.28×10^5	25℃	1.35×10^5	0.1 g/mL	2.08×10^5
15 min	2.23×10^5	60℃	2.23×10^5	0.5 g/mL	2.23×10^5
30 min	2.30×10^5	80℃	2.29×10^5	1.0 g/mL	2.18×10^5



图3 顶空固相微萃取法测得实际样品的甲苯选择离子色谱图

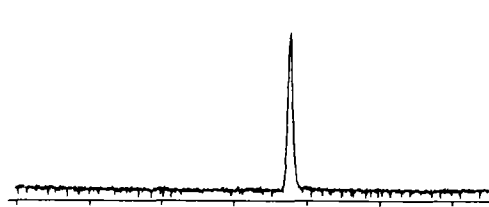


图4 顶空固相微萃取法测得0.01 mg/L的甲苯选择离子色谱图

实际样品的检测结果和溶剂萃取法比较,3次的偏差分别为6.8%,7.5%和-5.6%,在甲苯绝对含量为0.01 mg/L左右的情况下,我们认为该结果能够满足检测的要求。

以上结果表明,顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱法,采用选择离子扫描方式,能够大大减少和消除基体和溶剂干扰,快速、简便、准确地测定胶乳中痕量甲苯,这种方法不需要有机溶剂,不污染环境,有利于实验室人员的健康,值得在相关领域进一步借鉴和推广。

参考文献:

- [1] 王天普. 丁苯胶乳的发展趋势. 弹性体, 2001, 8, 25, 11(4): 58-61.

(下转第301页)

(续表 1)

序号	保留时间 t_R/min	化 合 物	分子式	相对含量 (%)
19	17.177	1,3-Butadiene, 2-methyl tetramer(异戊二烯四聚体 ($M_r = 272$))	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$	2.42
20	17.521	Abietic acid pyrolysis products(松香裂解产物 ($M_r = 256$))	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}$	1.85
21	19.732	Abietic acid pyrolysis products(松香裂解产物 ($M_r = 256$))	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}$	1.97
22	20.413	Abietic acid pyrolysis products(松香裂解产物 ($M_r = 254$))	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}$	2.37
23	20.932	Dibutyl phthalate(邻苯二甲酸二丁酯)	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	4.90
24	25.538	Abietic acid(松香酸异构体)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$	1.64
25	27.144	Abietic acid(松香酸异构体)	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{H}_2$	1.54
26	28.360	Styrene trimer(苯乙烯三聚体 ($M_r = 312$))	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}$	1.73
27	27.175	Abietic acid(松香酸 ($M_r = 300$, $M_r = 302$))	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$	1.66

参考文献:

- [1] [日]柘植新 大谷肇. 高分辨裂解色谱原理与高分子裂解谱图集.

Pyrolysis GC-MS Analysis of the Adhesion Agent

LIU Qian, LI Zhang-jie

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: In this paper, the composition of adhesion agent are identified using pyrolysis GC-MS. The results are satisfactory.

Key words: GC-MS; Pyrolysis; 1,3-Butadiene 2-methyl

(上接第 299 页)

- [2] 石小川, 雷世保. 开发“三苯”及其下游产品加速我市的经济建设. 内蒙古石油化工, 2002, 27: 115-118.
- [3] 朱传策. 胶乳漆概论. 中国涂料, 1995, 5: 41, 34.
- [4] 李 铮, 李得泉, 王耀庚. 抗氧剂 BPCD 在丁苯胶乳中的稳定效能. 合成材料老化与应用, 1999, 2: 9-11.
- [5] 李 铮. 对甲苯酚和二聚环戊二烯丁基化反应产物对天然胶乳的稳定作用. 特种橡胶制品, 2002, 23(3): 22-24.
- [6] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Anal Chem, 1990, 62: 2145.
- [7] DENG C H, SONG G X, HU Y M, *et al.* Analysis of the volatile constituents of Schisandra chinensis(Turz.) bail by gas chromatography-mass spectrometry, using headspace solid-phase microextraction. Chromatographia, 2003, 58(5-6): 289-294.
- [8] DENG C H, SONG G X, ZHENG X H, *et al.* Analysis of the volatile constituents of Apium graveolens L. and Oenanthe L. by gas chromatography-mass spectrometry, using headspace solid-phase microextraction. Chromatographia, 2003, 57(11-12): 805-809.
- [9] DENG C H, SONG G X, HU Y M, *et al.* Determination of the volatile constituents of Chinese Coriandrum sativum L. by gas chromatography-mass spectrometry with solid-phase microextraction. Chromatographia, 2003, 57(5-6): 357-361.
- [10] SONG G X, DENG C H, WU D, *et al.* Comparison of headspace solid-phase microextraction with solvent extraction for the analysis of the volatile constituents of leaf twigs of Chinese arborvitae. Chromatographia, 2003, 58: 769-774.

Application of HS-SPME/GC-MS to Measurement of the Toluene in the Latex

SONG Guo-xin, WU Dan, HU Yao-ming

(Center for Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The quantification of rudimental toluene in the Latex was reported by HP-SPME/GC-MS-SIM. The influence of different factors such as temperature and time of extraction, stirring and salt was studied. The result was very accordant to that gained by the method of solvent extraction, with a deviation of $\pm 8\%$. And we could accept it considering the trace quantity.

Key words: SPME; SIM; Trace; Toluene