

水基型胶粘剂中苯系物的顶空 / 气相色谱 - 质谱法检测

姜 洁¹, 毛 婷¹, 路 勇¹, 吴 颖², 冯丽萍¹

(1. 北京市食品安全监控中心, 北京 100041; 2. 北京市产品质量监督检验所, 北京 100029)

摘 要: 在全因子实验设计方法筛选出顶空条件主要影响因素的基础上, 利用中心复合设计实验方法对主要影响因素的取值进行了优化, 从而建立了适用于水基型胶粘剂中苯系物分析检测的顶空进样气相色谱 - 质谱法。实验结果表明, 在 0.1~10 mg/L 范围内, 各目标组分呈现良好的线性相关, 检出限与定量下限均低于国家标准规定的最低限量值 0.2 g/kg。所有目标组分在 0.5、1、5 mg/L 加标水平下的平均回收率为 82%~106%, 相对标准偏差为 2.6%~9.4%。对实际样品的检测结果表明, 与国标方法相比, 该方法能更好地避免基质干扰, 检测结果更可靠。

关键词: 全因子实验设计; 中心复合设计; 苯系物; 水基型胶粘剂; 顶空进样气相色谱 - 质谱法

中图分类号: O657.63; O625.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2009)09 - 1004 - 04

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2009.09.003

Multivariate Optimization and HS/GC - MS Analysis of Benzene, Toluene and Xylenes in Waterbased Adhesives

JANG Jie¹, MAO Ting¹, LU Yong¹, WU Ying², FENG Liping¹

(1. Beijing Municipal Center for Food Safety Monitoring, Beijing 100041, China; 2. Beijing Products Quality Supervision and Inspection Institute, Beijing 100029, China)

Abstract: A headspace method coupled to gas chromatography - mass spectrometric method was developed for the determination of benzene, toluene and xylenes in the waterbased adhesives. The effect of experimental parameters on the headspace process was investigated and optimized based on a full factorial design and a central composite design. The results showed that the oven temperature and injection time were the main factors. And the optimal conditions were set with oven temperature of 84 °C and injection time of 0.07 min. Under the optimal conditions, the method provided linear range from 0.1 to 10 mg/L for four analytes. The limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ) of this method were lower than a minimum limit of 0.2 g/kg required by the national standards. The recoveries of benzene, toluene and xylenes from a blank waterbased adhesive sample at three spiked concentration levels of 0.5, 1 and 5 mg/L were between 82% and 106%, with RSDs of 2.6% - 9.4%. Compared with the national standard method, the presented method was reliable and could be avoid of the interference of the matrix.

Key words: full factorial design; central composite design; benzene series; waterbased adhesives; headspace/GC - MS

随着人们生活水平的提高, 对居室进行装修已成为普遍现象。但装饰装修材料释放出的苯系物(苯、甲苯、二甲苯)引起的室内空气污染现象也日益突出。这类物质具有强烈的致癌性、致畸性和致突变性^[1-3], 受到广泛的关注^[4-10]。因此在 GB 18583 - 2001基础上, 国家颁发了 GB 18583 - 2008《室内装饰装修材料胶粘剂中有害物质限量》, 对胶粘剂中的苯系物进行限量要求。但该标准关于水基型胶粘剂中苯系物的检测方法比较繁琐, 需要使用大量有毒、昂贵和环境不友好的有机试剂, 同时水基型胶粘剂用乙酸乙酯溶解效果很差, 严重影响了检测结果的准确性。

本文采用顶空 / 气相色谱 - 质谱法测定水基型胶粘剂中的苯系物, 无需有机溶剂提取, 消除了基体

收稿日期: 2009 - 04 - 23; 修回日期: 2009 - 06 - 05

第一作者: 姜 洁 (1972 -), 女, 吉林长春人, 工程师, 博士, Tel: 010 - 88794920 - 1456, E - mail: jybji2004@yahoo.cn

干扰，对色谱柱污染小，方法操作简单、灵敏。但顶空方法影响因素较多，已有研究一般是根据经验选择测试条件，往往不考虑各因素间的相互影响^[11-13]。参考已有研究^[14-16]，本文利用全因子实验设计、中心复合设计等实验设计方法对顶空 / 气相色谱 - 质谱法检测水基型胶粘剂中苯系物的顶空条件进行了优化，并用于实际样品的检测，结果满意，获得的数据将为我国胶粘剂国家标准的制定和更新提供更多的依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Turbomatrix 40 Trap 顶空分析仪 (PerkinElmer 公司)；Clarus 500 GC/MS (PerkinElmer 公司)。赛多利斯万分之一电子天平 (Sartorius 公司)。

去离子水；苯、甲苯 (美国 Tedia 公司，纯度 99.9%)、甲醇 (Dikma 公司，纯度 99.8%)；间二甲苯、对二甲苯 (纯度 99.5%)、邻二甲苯 (纯度 99.1%) 均为美国 Chem Service 公司产品。

称取适量的苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯标准品，用甲醇配成 1 000 mg/L 的混合标样储备液，置冰箱保存。再根据实验需要用去离子水稀释至所需的质量浓度。

1.2 样品的前处理

称取 0.1 g 某市售水基型胶粘剂于 20 mL 顶空瓶中，先用 1 mL 甲醇溶解，再用去离子水稀释并定容至 10 mL。对于质量浓度超过标准曲线线性范围的样品可根据实际情况进一步稀释。

1.3 实验条件

顶空条件：取样针 95，炉温 84，传输线 120，平衡时间 30 min，进样时间 0.07 min，加压 1 min。

色谱条件：DB-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)，40 保持 4 min，以 8 /min 升至 150 保持 2 min。载气：高纯氮，纯度大于 99.999%。恒流模式，流速 1.0 mL/min。分流比：10。

质谱条件：传输线温度 220，电子轰击离子源 220，电离能量 70 eV，电子倍增器电压 350 V (自调)，扫描方式：全扫描， m/z 45 ~ 250 u_0

2 结果与讨论

2.1 顶空条件参数的优化

2.1.1 全因子实验设计 选用 2^3 全因子实验设计方法筛选顶空条件的重要影响因素。变量为炉温、平衡时间、进样时间，每个变量因子选取 2 个水平，并在中心点进行 3 次重复实验。实验设计见表 1。

表 1 全因子实验设计表
Table 1 Experimental levels employed for full factorial design

Variable (变量)	Coded variable (变量)		
	(- 1)	(0)	(+ 1)
Oven temperature (炉温, A) $\theta/$	70	80	90
Equilibration time (平衡时间, B) t/min	30	40	50
Injection time (进样时间, C) t/min	0.02	0.04	0.06

由于苯系物为同族物质，性质类似，以 m/z 78 质量色谱图上苯的峰面积作为响应评价。利用 Minitab 15 对实验结果进行分析。分析结果 Pareto's 图见图 1。由图 1 可知，炉温和进样时间两因素在 95% 的概率水平上差异显著。因此，影响顶空条件的重要因素为炉温、进样时间。

2.1.2 中心复合设计 根据全因子实验设计筛选出的结果，进一步采用中心复合设计方法确定重要因素的最优水平。考虑到每个样品的检测总时间，优化时将平衡时间设定为 30 min，中心点选择全因子实验设计中响应最好的水平，在中心点重复 5 次实验，实验设计见表 2。

对中心复合设计实验结果进行多项式回归分析，拟合的二次方程模型为 $R = 4.46 \times 10^7 + 7.64 \times 10^6 \theta + 2.48 \times 10^6 \theta^2 + 1.50 \times 10^7 t - 1.21 \times 10^6 t^2 + 8.48 \times 10^5 \theta t$ (R 代表响应， θ 代表炉温， t 代表进样时间)。考虑到进样时间大于 0.1 min 时峰形变宽导致分离效果变差，炉温对实验结果也有影响，因此在合理的范围内 (θ 为 50 ~ 100，进样时间 t 为 0 ~ 0.1 min) 求二次方程模型的极值点。结果表明，当 θ

为 84，进样时间为 0.07 min 时，苯的峰面积响应出现极值为 7 021 378 (m/z 78)。在该条件下做 5 次实验验证，得出苯的峰面积响应值为 $7\,130\,285 \pm 133\,533$ ，此结果证实了模型的有效性及其极大值的存在。优化的顶空条件见“1.3”。

表 2 中心复合设计表
Table 2 Experimental levels employed for central composite design

Variable	Coded variable				
	(- 1.41)	(- 1)	0	(+ 1)	(+ 1.41)
Oven temperature $\theta/$	56	60	70	80	84
Injection time t/min	0.03	0.04	0.06	0.08	0.09

2.1.3 色谱 - 质谱分析条件的建立 综合考虑对各物质的分离效果，选择“1.3”的色谱 - 质谱分析条件，混合标样的总离子流图见图 2。除间、对二甲苯未完全分开外，其余物质的分离效果良好。由于 GB 18583 - 2008 是对甲苯与二甲苯的总量提出限量要求，故该色谱 - 质谱分析条件不影响检测结果。

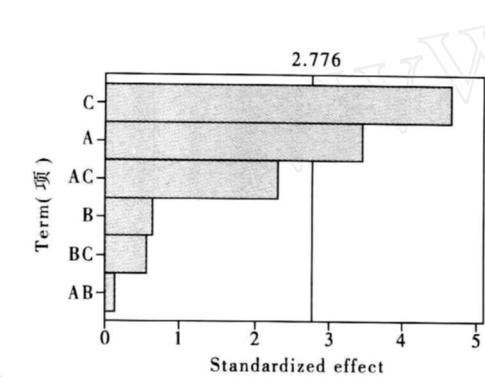


图 1 全因子实验设计结果 Pareto's 图
Fig. 1 Pareto chart of standardized effects of 2^3 factorial design for chromatographic peak area of benzene (m/z 78)

A. oven temperature; B. equilibration time; C. injection time

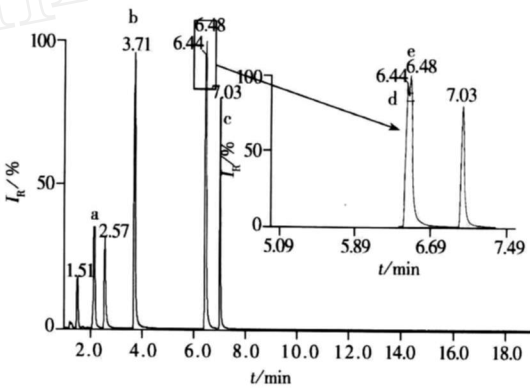


图 2 混合标样的色谱图
Fig. 2 Gas chromatogram of mixed standards
peaks: a. benzene, b. toluene, c. o-xylene, d. m-xylene, e. p-xylene

2.2 方法的线性范围

用甲醇将 1 000 mg/L 的混合标样稀释至 20 mg/L，然后用去离子水进一步稀释并配成 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20 mg/L 的混合标准溶液，取 10 mL 于 20 mL 顶空瓶中，在优化条件下进行 HS/GC - MS 测定，苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯的定量离子分别为 m/z 78、91、91、91 (间、对二甲苯未能完全分开，故对两物质整体看作一个峰)。以定量离子的响应峰面积为纵坐标，质量浓度 (mg/L) 为横坐标，绘制线性曲线，结果见表 3。结果表明，当各物质质量浓度在 0.1 ~ 10 mg/L (相当于 0.1 g 样品中各物质含量为 0.01 ~ 1 g/kg) 范围时，线性关系良好。

表 3 线性实验结果
Table 3 Results of linear test

Compound	Linear equation	r	Linear range $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
Benzene	$y = 2 \times 10^6 x + 2.7 \times 10^5$	0.997	0.1 ~ 10
Toluene	$y = 3 \times 10^6 x + 2 \times 10^6$	0.996	0.1 ~ 10
m, p-Xylene	$y = 4 \times 10^6 x + 1 \times 10^6$	0.995	0.1 ~ 10
o-Xylene	$y = 3 \times 10^6 x + 5.8 \times 10^5$	0.994	0.1 ~ 10

2.3 回收率与重复性

以某市售水基型胶粘剂为基质，经检测该胶粘剂未检出苯系物。在基质中分别添加 0.5、1、5 mg/L 的混标溶液，按实验方法平行测定 6 次，结果见表 4。由表 4 可知，所有目标组分的平均回收率为 82% ~ 106%，相对标准偏差小于 10%，完全符合微量物质的分析要求。

表 4 各基质的回收率与精密度 (n = 6)
Table 4 Results of recovery and precision test (n = 6)

Compound	Added 0.5 mg/L		Added 1 mg/L		Added 5 mg/L		LOD	LOQ
	Recovery $\bar{R}$ / %	RSD s_r / %	Recovery $\bar{R}$ / %	RSD s_r / %	Recovery $\bar{R}$ / %	RSD s_r / %	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
Benzene	91	2.9	98	7.1	91	3.8	0.003	0.015
Toluene	106	3.6	102	9.4	91	6.2	0.001	0.007
m, p-Xylene	88	4.0	85	9.0	89	3.8	0.008	0.040
o-Xylene	85	2.6	85	9.3	82	4.4	0.007	0.033

2.4 检出限与定量下限

在基质中添加接近方法检出限的标样，重复 7 次，以标准偏差的 3 倍作为方法检出限 (LOD)，以方法检出限的 5 倍作为定量下限 (LOQ)，结果见表 4。从表 4 可知，各目标组分的 LOD 和 LOQ 均低于国家标准规定的最低限量值 0.2 g/kg (在本研究检测条件下该值相当于 2 mg/L)^[17]。

2.5 顶空 / 气相色谱 - 质谱方法与国标方法的比较

采用国标方法和本方法同时检测某市售水基型胶粘剂。运用国标方法时，样品明显不溶于乙酸乙酯，未检出苯系物。以本方法对同一样品进行检测，结果表明，该胶粘剂中苯的含量为 1.5 mg/kg，甲苯含量为 4 mg/kg，可见本方法可获得较国标方法更可靠的结果。

致谢：特别感谢 PerkinElmer 公司袁猛工程师在实验方法建立过程中给予的大量帮助。

参考文献：

[1] BOSTRÖM C E, GERDE P, HANBERG A, et al Cancer risk assessment, indicators and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the ambient air[J]. Environ Health Perspect, 2002, 110(3): 451 - 488

[2] HARVEY R G Polycyclic aromatic hydrocarbons[M]. New York: John Wiley & Sons, 1997.

[3] 许真. 室内空气主要污染物及其健康效应 [J]. 卫生研究, 2003, 32(3): 279 - 283

[4] 王淼, 刘萍, 贾金平, 等. 新型固相微萃取头测定胶粘剂中苯及其同系物 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(6): 43 - 45

[5] 王菲凤. 室内空气中挥发性有机物污染的研究 [J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2002, 18(3): 115 - 120

[6] 顾大全, 金慧芝. 装饰材料所致的室内空气污染 [J]. 上海环境科学, 1994, 13(10): 18 - 19

[7] 李纯颖, 邓暑芳, 曾怀才, 等. 装修材料销售场所室内空气苯系物污染状况调查 [J]. 实用预防医学, 2006, 13(3): 509 - 510

[8] 武贵桃, 王淑娟. 溶剂型胶粘剂中苯系物的测定 [J]. 现代科学仪器, 2003, 6: 49 - 50

[9] 吴洁珊, 刘崇华, 张晓利, 等. 汽车内部装饰材料挥发性苯系物的热脱附 / 气相色谱 - 质谱法测定 [J]. 分析测试学报, 2008, 27(8): 874 - 877.

[10] 牛增元, 房丽萍, 孙健, 等. 气相色谱法同时测定涂料中的苯系物和邻苯二甲酸酯类环境激素 [J]. 分析测试学报, 2004, 23(3): 106 - 109

[11] 王小珍. 顶空 - 气相色谱法分析水中的挥发性苯系物 [J]. 石油化工, 2001, 30(1): 48 - 50

[12] 卓黎阳, 舒小平, 郑海涛, 等. 顶空进样气相色谱法分析溶剂型木器涂料中的苯系物 [J]. 福建分析测试, 2008, 17(4): 40 - 43

[13] 吴宇峰, 崔永胜, 李利荣, 等. 正己烷萃取 - 顶空气相色谱法测定乳胶漆中苯系物含量 [J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(4): 339 - 341.

[14] 刘露露, 顾正荣, 司丹丹. 毛细管电泳法检测甜菊糖条件的中心复合设计优化 [J]. 分析测试学报, 2008, 27(8): 870 - 873

[15] SOUSA E T, RODRIGUES F M, MARTINS C C, et al Multivariate optimization and HS - SPME / GC - MS analysis of VOCs in red, yellow and purple varieties of Capsicum Chinese sp. peppers[J]. Microchem J, 2006, 82: 142 - 149

[16] ESTEVE - TURRILLAS F A, ARMENTA S S, GARRIGUES A, et al Headspace - mass spectrometry determination of benzene, toluene and the mixture of ethylbenzene and xylene isomers in soil samples using chemometrics[J]. Anal Chim Acta, 2007, 587: 89 - 96

[17] 全国胶粘剂标准化技术委员会. GB 18583 - 2008 室内装饰装修材料胶粘剂中有害物质限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1 - 16