

# 微波辅助固相顶空-气相色谱法直接测定 乙烯-醋酸乙烯共聚塑料中的苯乙酮

陈华\* 吴彦蕾 傅小红 夏之宁

(重庆大学化学化工学院 重庆 400044)

**摘要** 通过微波无溶剂提取与顶空气相色谱在线联用,建立了一种可直接快速检测固体样品中挥发性成分苯乙酮的方法,考察了微波加热时间对灵敏度和重现性的影响。苯乙酮峰面积随微波加热时间的延长呈现先增加后减小的趋势,短时间微波辐射下苯乙酮峰面积的重现性优于长时间微波辐射。本方法的线性范围为 0.003 ~ 0.333 mg/g; 检出限为 2.022  $\mu\text{g/g}$ 。与常规加热的顶空气相色谱法相比,本方法简便、省时、重现性好。对苯乙酮与共存物峰面积比随时间变化的研究表明,短时间微波加热有利于实现极性组分的选择性提取。

**关键词** 微波无溶剂提取; 顶空-气相色谱法; 挥发性成分; 乙烯-醋酸乙烯共聚塑料; 苯乙酮

## 1 引言

顶空-气相色谱法(Headspace gas chromatography, HS-GC)是一种简便快捷的挥发性组分分析方法<sup>[1,2]</sup>。与溶剂提取法相比,HS-GC可以避免在除去溶剂时挥发性物质的损失,降低共提物引起的噪音,具有更高的灵敏度和更快的分析速度<sup>[3,4]</sup>;与传统溶解制样方法相比,顶空试样技术直接以固体样品为研究对象,能避免溶剂的影响,更加简便、环保、快速<sup>[5,6]</sup>。但常规固相顶空制样法采用热传导或热辐射为主的加热方式,样品预热时间长、受热不均匀,影响固体样品直接顶空色谱分析的重现性和准确度,对样品颗粒的粒径、均匀程度、堆积密集程度等要求较高。

微波具有较强的穿透性,能够穿透物质内部,样品受热快,温度均匀,可大大缩短加热时间<sup>[7,8]</sup>。基于微波加热的微波辅助提取(Microwave assisted extraction, MAE)在复杂体系中目标组分的提取方面已得到广泛应用<sup>[9,10]</sup>。MAE与水蒸馏提取、索氏提取等传统方法相比,具有省时、耗能低、提取效率高等优势。为改善 MAE 需使用大量溶剂的不足,Chemat 等<sup>[11]</sup>建立了微波无溶剂提取法(Solvent-free microwave extraction, SFME),利用样品本身的极性 or 样品中的微量水分吸收微波,快速提取样品中的挥发性和半挥发性组分。但是目前 SFME 法均采用离线收集挥发油后再进行仪器分析的方法<sup>[5,12]</sup>,在冷凝收集过程中,低沸点组分损失严重。

EVA 塑料是乙烯-乙酸乙烯酯的共聚物,在成型过程中需加入增塑剂、抗氧化剂、稳定剂等物质。市售一次性成型 EVA 塑料拖鞋和玩具通常会散发出刺激性气味,经检测在较高温度下会释放出苯乙酮。根据欧盟“危险物质的分类、包装、标示指令 67/548/EEC 的 2008 年 12 月修订版”相关规定,苯乙酮的急性毒性等级为 4 级,属于弱毒性物质,吸入、摄入或经皮肤吸收后可引起喉及支气管炎症和痉挛、肺水肿等,因此被禁止在玩具、童鞋等儿童用品中使用。

目前,将微波技术应用于固相顶空-气相色谱法尚未发现报道。本研究利用自组装仪器,实现了 SFME 与 HS-GC 的在线联用,建立了微波辅助固相顶空-气相色谱法(Microwave assisted solid phase headspace gas chromatography, MASP-HSGC)。本方法可同时实现挥发性物质的提取、分离及分析,固体样品无需前处理即可直接进行检测,制样简单,无需冷凝收集过程而降低了低沸点组分的损失,提高了准确度和重现性。本研究以 EVA 塑料为研究对象,快速、简便地测定了其中苯乙酮的含量。考察了微波加热对不同物质的选择性。结果表明,微波短时间加热有利于极性组分的选择性提取。

2011-11-14 收稿; 2012-02-13 接受

本文系国家自然科学基金(No. 21005092)、重庆市自然科学基金(No. 2010BB0063)及中央高校基本科研业务费(No. 11220004)项目资助  
© 2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net  
\* E-mail: chenhuacqu@yahoo.com.cn

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

自组装微波辅助固相-顶空气相色谱仪(如图1所示),SFME单元与HS-GC单元经六通阀在线联用,六通阀固定在DG/20-002台式干燥箱(重庆试验设备厂)内保温,样品环体积10  $\mu\text{L}$ ,干燥箱保持在190  $^{\circ}\text{C}$ 。气相色谱由SC-6000气相色谱仪改装(重庆川仪九厂,FID检测器),载气 $\text{N}_2$ 改经六通阀后直接流入AC-5弹性石英毛细管柱(30 m $\times$ 320  $\mu\text{m}$   $\phi$ .25  $\mu\text{m}$ ,SGE Analytical Science公司);样品瓶为实验室常用50 mL锥形瓶。微波炉与干燥箱、干燥箱与气相色谱仪之间连接管用可控温加热套保温。HW-2000色谱工作站(上海千谱软件公司);G80F20N2L-DG(S0)家用微波炉(Galanz公司)。

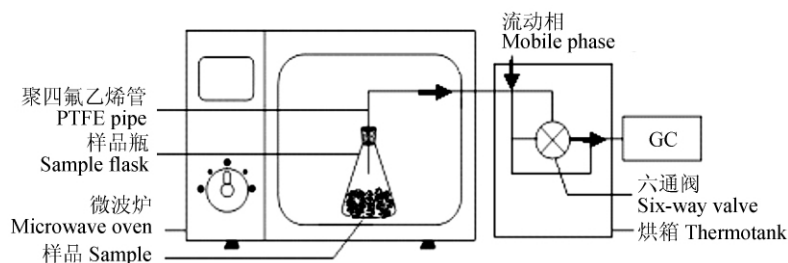


图1 微波辅助固相-顶空气相色谱示意图

Fig. 1 Schematic diagram of microwave assisted solid phase headspace-GC device

TRACE DSQ II气相色谱质谱联用仪(Thermo Scientific公司)配有自动顶空进样器(HS-GC/MS)。

准确称取适量苯乙酮标准品(分析纯,重庆川东化工有限公司),用无水乙醇配制成0.1 g/mL的标准溶液。EVA塑料样品购于某超市,将其剪切成5 mm $\times$ 5 mm $\times$ 5 mm的碎块,密封备用。空白基体是通过将塑料碎块置于干燥箱中160  $^{\circ}\text{C}$ 干燥直至挥发性成分全部挥发后制得。

### 2.2 分析条件

GC条件:柱温100  $^{\circ}\text{C}$ ;检测器150  $^{\circ}\text{C}$ ;载气为高纯氮(纯度 $\geq$ 99.999%)流速8.0 mL/min,不分流。

MS条件:EI源,电子能量70 eV,离子源温度230  $^{\circ}\text{C}$ ,质谱传输线温度150  $^{\circ}\text{C}$ ,扫描范围 $m/z$  45~350,流速1.0 mL/min。根据特征离子峰进行定性分析。

### 2.3 实验过程

MASP-HSGC法:准确称取3.00 g塑料于样品瓶中,置于微波炉内,功率648 W加热一定时间后,旋转六通阀进样。标准曲线及回收率测定时采用基质匹配法<sup>[13]</sup>。称取3.00 g空白基体,加入适量苯乙酮标准溶液,混匀后置于微波炉内,功率648 W加热一定时间后,旋转六通阀进样。

常规加热HS-GC法:准确称取3.00 g塑料于样品瓶中,置于干燥箱内,160  $^{\circ}\text{C}$ 加热一定时间后,旋转六通阀进样。

## 3 结果与讨论

### 3.1 塑料样品微波加热6 min的GC及HS-GC/MS结果

塑料样品经微波加热6 min后进样,得到塑料样品中挥发性成分的色谱图(图2),主要挥发性成分有两种,分别标为峰1和峰2。为确定二者的结构,对塑料样品进行HS-GC/MS检测(表1),经标准质谱检索库鉴定分别为苯乙酮和2-苯异丙醇。在EVA塑料中,苯乙酮常作为增塑剂,2-苯异丙醇常作为抗氧化剂使用。

### 3.2 微波辅助固相顶空-气相色谱法

3.2.1 微波加热时间与峰面积重现性的考察 微波加热时两种挥发性成分的峰面积随时间的变化曲线如图3所示。随着微波加热时间的延长,温度升高,利于组分的挥发,苯乙酮与2-苯异丙醇的峰面积逐渐升高,直至16 min时达到最大值。但过长的微波加热时间,使得顶空瓶中挥发性成分增多,组分经六通阀的样品环后逸出,峰面积反而降低。

分别考察了微波加热时间为6, 12和16 min时, 苯乙酮和2-苯异丙醇的峰面积重现性, 二者峰面积的RSD见表2。可以看出, 6 min时重现性优于12和16 min, 这可能是由于过长的加热时间会导致样品内挥发性组分持续逸出, 顶空瓶和样品环中压力变化所致。由图2可见, 两种组分在6 min内即实现分离检测, 所以后续实验中微波加热时间选择6 min。并采取重叠平衡功能<sup>[14]</sup>提高分析工作效率。

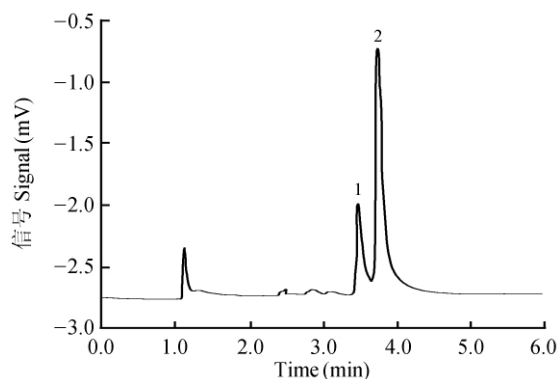


图2 EVA塑料微波加热6 min时的GC图

Fig. 2 Gas chromatogram of ethylene vinyl acetate (EVA) plastic under microwave irradiation time of 6 min  
1. 苯乙酮 (Acetophenone); 2. 2-苯异丙醇 (2-Phenylisopropanol)。

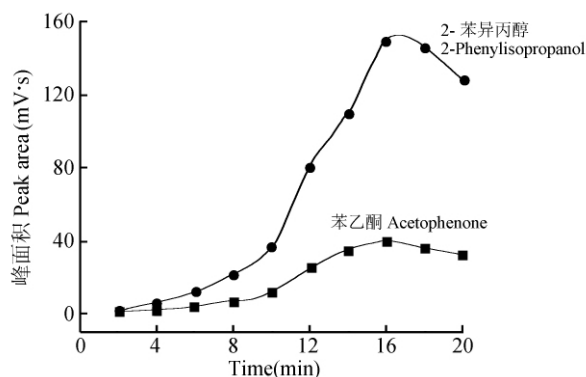
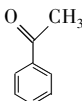
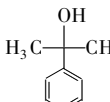


图3 微波加热时间对两种挥发性物质峰面积变化的影响

Fig. 3 Effect of microwave irradiation time on peak areas of two volatile components

表1 HS-GC/MS定性分析结果及两种物质的相关参数

Table 1 Results of HS-GC/MS and some parameters of two volatile components in EVA plastic

峰编号 Peak No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	结构式 Structural formula	特征离子 Characteristic ions	沸点 Boiling point (°C)	偶极距 Dipole moment <sup>a</sup>
1	苯乙酮 Acetophenone	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120		51, 77, 105, 120	202	3.3545
2	2-苯异丙醇 2-Phenylisopropanol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	136		77, 103, 118, 121	202	1.8985

a: 偶极矩是通过密度泛函理论的B3LYP方法和6-31G基组在气相中计算得到的(Dipole moment was calculated by B3LYP flavor of density functional theory(DFT) with 6-31G basis set in gas phase)。

表2 苯乙酮和2-苯异丙醇在两种检测方法下的峰面积重现性(RSD, %)

Table 2 Reproducibility of peak area of acetophenone and 2-phenylisopropanol by microwave-assisted method and conventional heating method(RSD, %)

化合物 Compound	微波辅助固相顶-空气相色谱法 Microwave-assisted method			常规加热顶空-空气相色谱法 Conventional heating method		
	6 min	12 min	16 min	6 min	10 min	14 min
苯乙酮 Acetophenone	4.4	5.4	24.5	9.0	7.3	5.6
2-苯异丙醇 2-Phenylisopropanol	6.4	7.1	11.9	19.5	9.1	7.4

**3.2.2 标准曲线与检出限** 在3.00 g空白基质中分别加入适量苯乙酮标准品, 微波加热6 min后旋转六通阀进样。实验表明, 在苯乙酮添加量为0.01~1.00 mg(即0.003~0.333 mg/g)范围内, 苯乙酮峰面积与含量呈线性关系  $y = 131205x + 365.79$  ( $r^2 = 0.9943$ ,  $n = 9$ )。按3倍信噪比计算, 检出限为2.022 μg/g。

**3.2.3 方法回收率与样品检测** 在样品中分别添加0.033和0.333 mg/g的苯乙酮, 微波加热6 min后进样, 两个添加水平下的加标回收率分别为84.2% ± 2.1%和87.6% ± 4.1% ( $n = 3$ )。

取EVA塑料样品3.00 g, 在优选的实验条件下测得苯乙酮含量为(0.0263 ± 0.0012) mg/g ( $n = 3$ )。

以苯乙酮作为2-苯异丙醇的对照品类似物<sup>[15]</sup>,计算出2-苯异丙醇的含量为0.0899 mg/g。

### 3.3 常规加热顶空-气相色谱法

**3.3.1 加热时间与峰面积重现性的考察** 常规加热条件下,两种挥发性成分峰面积随时间的变化趋势与图3类似,随着加热时间的延长,苯乙酮与2-苯异丙醇的峰面积逐渐升高,直至14 min时达到最大值。加热时间过长,峰面积反而降低,原因同前。

分别考察了常规加热时间为6、12和16 min时,苯乙酮和2-苯异丙醇的峰面积重现性,二者峰面积的RSD见表2。可以看出,加热14 min时峰面积重现性优于6和10 min。这是由于短的加热时间,样品受热不均匀,重现性较差。所以后续实验中常规加热时间选择14 min。

**3.3.2 标准曲线与检出限** 在3.00 g空白基质中分别加入适量苯乙酮标准品,混匀后置于干燥箱内,160 °C加热14 min后进样。实验表明,在苯乙酮添加量为0.05~10.00 mg(即0.017~3.333 mg/g)范围内,苯乙酮峰面积与其含量呈线性关系 $y = 256078x + 18962$ ( $r^2 = 0.9938$ ,  $n = 8$ )。按3倍信噪比计算,检出限为0.877  $\mu\text{g/g}$ 。

**3.3.3 样品检测** 取EVA塑料样品3.00 g,160 °C加热14 min后进样,测得苯乙酮含量为(0.0255  $\pm$  0.0014) mg/g( $n = 3$ )。

### 3.4 微波加热选择性考察

为了考察微波加热对不同物质的影响,以苯乙酮和2-苯异丙醇的比值为纵坐标,分别比较了在微波加热和常规加热两种情况下该比值随时间的变化,结果如图4所示。加热时间在2~20 min范围内,微波加热的苯乙酮与2-苯异丙醇的峰面积比值始终高于常规加热下二者的比值,即在微波加热下,检测到的苯乙酮比例较大。从表1中偶极矩的数值可知,苯乙酮的极性大于2-苯异丙醇,因此可以认为是极性大的物质吸收微波能力强,从而升温速度快的缘故,即微波对极性大的物质产生选择性。该现象在较短的微波加热时间范围内体现的尤为明显,即微波加热仅几分钟时,苯乙酮的挥发较快。随着微波加热时间的延长,苯乙酮与2-苯异丙醇的峰面积比值逐渐减低,并逐渐与常规加热方法趋于一致。这是由于在较长的微波加热时间下,热传导变得明显,并逐渐起主要的作用。因此,短的微波加热时间有利于极性组分的选择性提取。

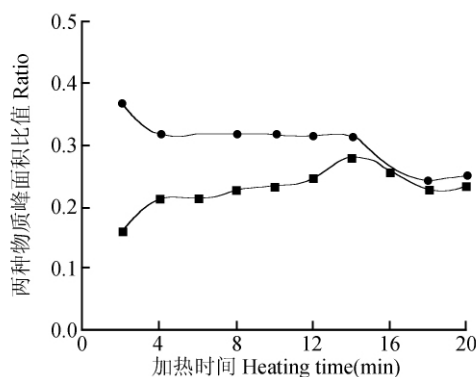


图4 两种分析方法下苯乙酮与2-苯异丙醇峰面积比随加热时间的变化情况

Fig. 4 Peak area ratios of acetophenone to 2-phenylisopropanol by microwave-assisted method and conventional heating method

## 4 结论

通过自组装仪器,建立了微波辅助固相顶空-气相色谱法,直接测定了EVA塑料中的苯乙酮含量。与常规加热顶空气相色谱法相比,虽然微波辅助法检出限略高于常规加热法,但微波法更为省时,重现性好,可快速、便捷地实现固体样品中挥发性组分的直接检测。

本方法降低了常规加热顶空分析中顶空瓶体积需严格一致的要求,这使得采用常规容器和大体积的容器成为可能。并且,对于样品中痕量挥发性组分的分析可通过增大样品量的方法实现检测,降低了对分析方法灵敏度的要求。此外,由于微波加热的穿透性和均匀性,降低了对固体样品颗粒度大小和均匀度的要求,便于制样,减少了制样用时和制样过程中挥发性组分的损失。基于微波加热对极性组分的选择性,采用微波短时间加热有利于样品中极性组分的选择性提取。

## References

1. Snow N H, Slack G C. *Trends Anal. Chem.*, **2002**, 21(9-10): 608~617
2. Bicchi C, Cordero C, Liberto E, Sgorbini B, Rubiolo P. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1184(1-2): 220~233

- 3 Kolb B. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 842(1-2): 163 ~ 205
- 4 Marriott P J, Shellie R, Cornwell C. *J. Chromatogr. A*, **2001**, 936(1-2): 1 ~ 22
- 5 Wang Z M, Ding L, Li T C, Zhou X, Wang L, Zhang H Q, Liu L, Li Y, Liu Z H, Wang H J, Zeng H, He H. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1102(1-2): 11 ~ 17
- 6 ZENG Dong, CHEN Bo, YAO Shou-Zhuo. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2005**, 33(4): 491 ~ 494  
曾 栋, 陈 波, 姚守拙. *分析化学*, **2005**, 33(4): 491 ~ 494
- 7 Chen L G, Ding L, Jin H Y, Song D Q, Zhang H R, Li J T, Zhang K, Wang Y T, Zhang H Q. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 589(2): 239 ~ 246
- 8 Purcaro G, Moret S, Conte L S. *Meat Science*, **2009**, 81(1): 275 ~ 280
- 9 Sanchez-Prado L, Garcia-Jares C, Llompart M. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1217(16): 2390 ~ 2414
- 10 Camel V. *Trends Anal. Chem.*, **2000**, 19(4): 229 ~ 248
- 11 Lucchesi M E, Chemat F, Smadja J. *Flavour Fragrance J.*, **2004**, 19(2): 134 ~ 138
- 12 GUO Ying, CUI De-Sheng, WANG Zi-Ming. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2009**, 37(3): 407 ~ 411  
郭 英, 崔德生, 汪子明. *分析化学*, **2009**, 37(3): 407 ~ 411
- 13 Pérez Pavón J L, Sánchez M del N, Pinto C G, Laespada M E F, Cordero B M, Guerrero Peña A. *Anal. Chem.*, **2003**, 75(9): 2034 ~ 2041
- 14 LIU Hu-Wei. *Gas Chromatography and Its Application*. Beijing: Chemical Industry Press, **2000**: 146  
刘虎威. *气相色谱方法及应用*. 北京: 化学工业出版社 **2000**: 146
- 15 Yang F Q, Li S P, Chen Y, Lao S C, Wang Y T, Dong T T X, Tsim K W K. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2005**, 39(3-4): 552 ~ 558

## Direct Determination of Acetophenone in Ethylene Vinyl Acetate Plastic by Microwave Assisted Solid Headspace-Gas Chromatography

CHEN Hua<sup>\*</sup>, WU Yan-Lei, FU Xiao-Hong, XIA Zhi-Ning

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract** A new method of microwave-assisted solid phase headspace-gas chromatography was developed for the direct determination of volatile components in solid samples. The effects of microwave irradiation time on sensitivity and reproducibility were investigated. Ethylene vinyl acetate (EVA) plastic was directly used as sample without any pretreatment and the content of acetophenone was rapidly determined using the proposed method. The peak area of acetophenone was increased firstly and then decreased with the increasing of microwave irradiation time. The reproducibility of peak area was better under short microwave irradiation time than that under long one. Linearity range and detection limit for acetophenone were 0.003–0.333 mg/g, 2.022 μg/g respectively. In comparison with the results using conventional headspace-gas chromatography revealed that the proposed method was time-saving and had better reproducibility. Additionally, effects of heating time on the peak area ratio of acetophenone and coexistent compound were also studied. The result showed that the extraction selectivity of polar compounds was better under short microwave irradiation time than that under long one.

**Keywords** Solvent-free microwave extraction; Headspace-gas chromatography; Volatile components; Ethylene vinyl acetate plastic; Acetophenone

(Received 14 November 2011; accepted 13 February 2012)