

引起运动鞋中异味的组分分析

何文绚

(福建省分析测试技术研究所, 福建 福州 350003)

摘 要:通过应用薄层色谱显微付里叶红外联用的方法,结合气相色谱法联合对导致运动鞋异味的原因进行分析。分析结果表明产生异味的物质为芳香油。

关键词:薄层色谱;显微付里叶红外;气相色谱;运动鞋

中图分类号:O 150.25 **文献标识码:**B

文章编号:0367-6358(2005)02-089-02

Investigation of the Odor Component of Sport Shoes

HE Wen-xuan

(Fujian Institute of Testing Technology, Fujian Fuzhou 350003, China)

Abstract: Large amounts of export sport shoes were refused owing to their gasoline-like smell. FTIR-Microscope-TLC and GC were used to find out the cause of the smell. The analytical results showed that aromatic hydrocarbons were the troublesome substances.

Key words: FTIR; microscopy; GC; TLC; sport shoes

某运动鞋出口公司有一批价值数百万元的运动鞋由于有类似汽油的不愉快气味而被西方某国进口商退货,谁将对这笔损失负责?是鞋底供货方?或鞋面供货方?还是胶粘剂或运输过程中的污染?为此客户要求准确鉴定臭味物质的成分以利于辨明责任方。众所周知薄层色谱是高效而便利的分离手段,红外光谱又是定性分析的常用仪器,由作者提出的薄层色谱显微付里叶红外联用的方法^[1]对复杂体系的样品分析有其独特的优势。本文讨论了如何用柱色谱、薄层色谱-显微红外联用法及气相色谱法进行运动鞋臭味原因的鉴定。

1 实验部分

材料:高效薄层板为硅胶 GF254(青岛海洋化工厂),110℃下活化0.5h后放入干燥器中待用。柱层析用硅胶100~200目(上海五四化学试剂厂),分析纯乙醚和正己烷。

样品制备:将运动鞋在红外灯下烘烤数分钟后,

拆成鞋底和鞋面。依据文献[2]分离出鞋底中的高聚物并采用索氏抽提器,乙醚为溶剂将鞋底中相对分子质量低的添加剂抽提出,乙醚挥发干后得到加入鞋底中相对分子质量低的混合添加剂。将混合添加剂过柱,分别用正己烷、正己烷:乙醚(1:1)、乙醚为洗脱液,每15mL收集一个淋洗液,待溶剂挥发后得到若干个柱淋洗物。

柱淋洗物薄层色谱及红外光谱联用分析:用10%的柱淋洗物乙醚溶液进行薄层分离,点样量1 μ L,展开剂为正己烷:乙醚(1:2),用美国Nicolet公司Nexus470型付里叶变换红外光谱仪及热电光谱技术公司CentaurusTM显微镜,依据文献[1]用显微红外画出各斑点的红外谱图。

红外光谱分析分析条件:分辨率4 cm^{-1} ,扫描次数16,波数范围4000~650 cm^{-1} 。

用美国Perkin-Elmer公司Sigma2100气相色谱仪进行气相色谱分析,分析条件为:OV-171m填充柱,

收稿日期:2004-01-05;修回日期:2004-12-19

基金项目:福建省科技厅资助项目(2002J028)

作者简介:何文绚(1962~),女,福建福州人,副研究员,主要从事复杂样品的剖析工作。

柱初温 60 ℃,保温 1 min,以 8 ℃/min 升温速率升至 200 ℃,保温 2 min;进样口温度 250 ℃,检测器为 FID;检测器温度 250 ℃。

2 结果与讨论

2.1 臭味原因的初步分析:经仔细嗅闻拆开的鞋底和鞋面,确认臭味来自鞋底。分离出的鞋底高聚物经红外光谱分析为聚氯乙烯。由于聚氯乙烯通常需要加入邻苯二甲酸二辛酯(DOP)等增塑剂及其他添加剂,推断生产厂家有可能为了获取最大利润而采用价廉或回收的增塑剂来部分或全部取代 DOP,因此分析重点应是增塑剂。

2.2 臭味物质的分离及初步鉴定:抽提出低相对分子质量的添加剂,经色层分析柱(直径 1 cm,高 40 cm,活塞口内径 2.5 mm)分离后,10 # 柱淋洗物的臭味最浓且该臭味与运动鞋的异味相同,它的红外光谱图如图 1,由图 1 可知 10 # 淋出物仍为一含有邻苯二甲酸酯类的混合物。由此可知仅用柱色谱分离,无法将各种增塑剂分开。10 # 淋出物用薄层色谱进一步分离,得到 R_f 值分别为 0.8、0.5 和 0.4 的三个斑点。显微红外画出它们的红外光谱图如图 2,图 2 提示 $R_f = 0.8$ 的物质含有长链烷烃和芳烃官能团,由此推断 10 # 样中可能含有芳烃油,图 3 为山东石化厂生产沸程为 195 ~ 215 ℃ 芳烃油的红外光谱图。图 2、图 3 显示鞋底中含有芳烃油,此外 $R_f = 0.5$ 为邻苯二甲酸二辛酯, $R_f = 0.4$ 为邻苯二甲酸二丁酯。图 2 表明采用高效的薄层板不仅能将不同类型的增塑剂分开甚至能将化学性质十分相似的邻苯二甲酸二丁酯与邻苯二甲酸二辛酯分离开。

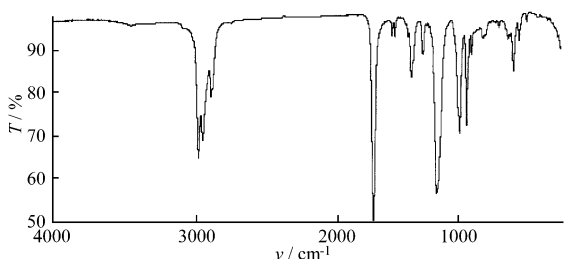


图 1 10 # 淋出物的红外光谱图

分辨率:4 cm⁻¹,扫描次数:16,波数范围 4000 ~ 650 cm⁻¹

2.3 臭味物质的确认:为了进一步证实芳烃油的存在,又进行了气相色谱分析,图 4 清晰地显示了芳烃油、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯的存在。

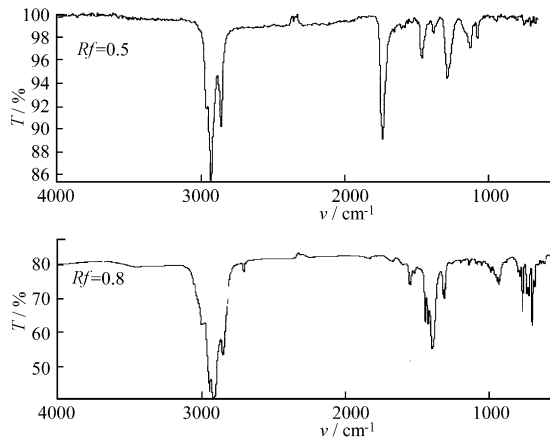
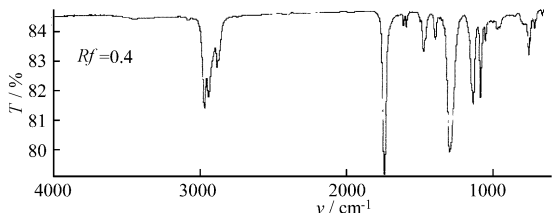


图 2 $R_f = 0.8$ 、 $R_f = 0.5$ 及 $R_f = 0.4$ 斑点的红外光谱图
分辨率:8 cm⁻¹,扫描次数:64,波数范围:4000 ~ 650 cm⁻¹,检测器:MCT,扫描方式:反射,光圈:100 ×100 mm

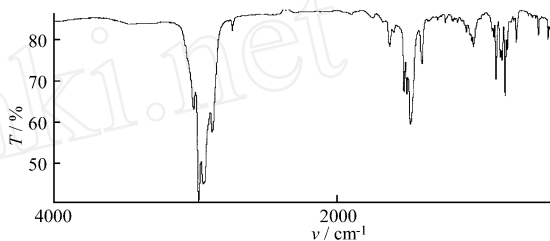


图 3 芳烃油的红外光谱图

分辨率:4cm⁻¹,扫描次数:16,波数范围:4000 ~ 650 cm⁻¹

同时芳烃油的气味与鞋底的异味相同,也证实了鞋底中含有芳烃油。

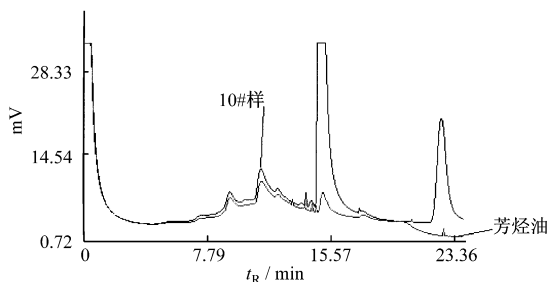


图 4 10 % 10 # 样乙醚溶液和约 5 % 芳烃油乙醚液的气相色谱图

3 结论

芳烃油是一种深色液体,芳香烃含量约为 70 %,常用作橡胶中的软化剂、填充油等,有时也用于作深色、低档塑料产品的增塑剂^[4]。由于它的价格比邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二丁酯低很多,由此推断鞋底厂家通过添加少量的芳烃油或购买了含芳烃油的劣质增塑剂来降低成本。剖析结果仅供有关方面参考。

致谢:感谢福建省科技三项费用基金(No. 20021028)对本文的资助

(下转第 93 页)

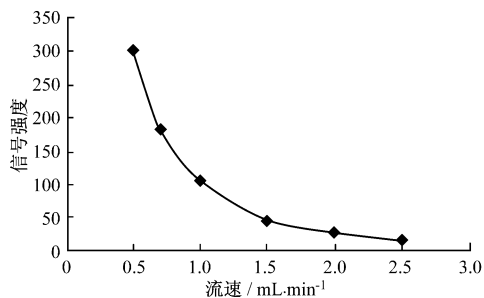


图4 流速与信号强度的关系曲线

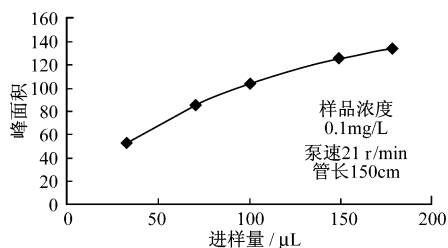


图5 峰面积与进样量的关系

2.2.4 反应管长度的影响

反应盘管是显色剂与样品混合及反应的主要场所。反应盘管的长短将直接影响显色剂与样品反应时间,即影响信号强度。同时反应盘管的生长使试样带在流路中的停留时间加长,试样带的扩散增加,从而增加了峰宽,降低了采样频率。反应盘管对信号强度及采样频率的影响如图6所示。综合考虑信号强度和采样频率选择反应盘管的长度为160 cm。

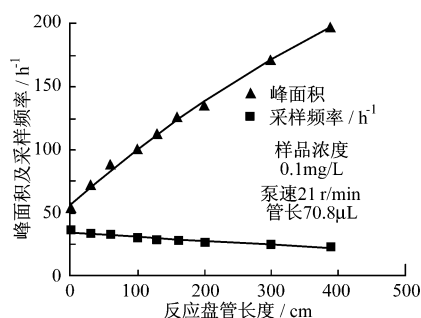


图6 反应管长与峰面积及采样频率的关系

综合以上因素,选择最佳实验条件为:试样流速为0.90 mL/min,反应管长1.6 m,进样量70.8 μL,稀释10倍的显色剂。

2.3 方法的评价

1. 方法的精密度 对0.1 mg/L亚硝酸盐标准液,在最优化条件下进样18次。以峰面积的算术平均值计算标准偏差为0.79,相对标准偏差为0.58%。

2. 方法的检出限 对蒸馏水连续进样12次,求得峰面积算术平均值为4.76;标准偏差 $S_0 = 0.24$ 。低浓度范围内的线性方程为 $y = 1527x - 2.4515$,据文献方法^[3]求得检出限为 0.5×10^{-3} mg/L。

3. 方法的线性范围 对浓度范围为0.002~0.3 mg/L的亚硝酸钠标准样品进行测定所得标准曲线的线性方程为 $y = 1592.7x - 2.989$,相关系数为0.9999。

4. 实际样品的测定 分别用本课题所建立的流动注射-分光光度法和国标法对自来水样品中亚硝酸盐氮进行测定。用FIA法对样品进行6次测定结果的平均值为0.113 mg/L,标准偏差为 0.5×10^{-3} 。与国标法测定结果的偏差为2.6%。

5. 与同类方法比较 王镇浦等^[4]在测定亚硝酸盐含量的研究中采用了与本文类似的方法。但本文在流路设计方面更加简化,从而提高了系统的稳定性,使本方法的线性范围和检出限均优于文献^[4]。

参考文献:

- [1] GB 7493-87,水质亚硝酸盐氮的测定-分光光度法[S].
- [2] 方肇伦.流动注射分析法[M].北京:科学出版社,1999.
- [3] 邓勃主编.分析化学词典[M].北京:化学工业出版社,2002:392.
- [4] 王镇浦,吴宏,等.水中痕量亚硝酸盐氮的反相流动注射-光度测定[J].中国环境科学,1999,19(5):469-471.

(上接第90页)

参考文献:

- [1] 何文绚, Shanks R, Amarasinghe G. Vibrational Spectroscopy[J]. 2002, 30:147.
- [2] 董炎明.高分子材料实用剖析技术[M].北京:中国石化出版社,1997.53.

化出版社,1997.53.

- [3] 董炎明.高分子材料实用剖析技术[M].北京:中国石化出版社,1997.57-59.
- [4] 中国化工学会橡胶专业委员会.橡胶助剂手册[M].北京:化学工业出版社,2000.328.

(上接第88页)

- [5] 周文荣.信息资源检索与利用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [6] 环境化学[J],1997,16(1-6):

[7] 环境化学[J],1993,12(1-6):

[8] 环境科学[J],1993,14(1-6):

扈畅

(黄河水院,河南开封 475001)