

气相色谱 质谱法测定修正液中的苯系物

姜晓辉

(广东省珠海市质量计量监督检测所,广东 珠海 519002)

摘要:用乙酸乙酯稀释修正液样品,经高速离心分离,将上层清液用 GC/MS 测定苯系物。优化了实验条件,方法回收率 80.1%~96.0%,相对标准偏差 1.6%~6.6%,检出限小于 0.5 mg/kg,满足定量分析的要求。

关键词:修正液;苯;甲苯;乙苯;二甲苯;气相色谱 质谱联用仪

中图分类号:O657.63 **文献标识码:**C **文章编号:**1006-2009(2009)05-0066-02

修正液是中小学生常用文具之一,尽管对学生用品的环保要求越来越高,但仍有许多产品含有对人体有害的成分,修正液就是一例。轻工部行业标准《修正液》(QB 2655-2004)^[1]规定修正液中苯含量为 10 mg/kg,标准中只指明采用气相色谱法检测,并无具体的方法。因此,建立简便准确的检测方法具有十分重要的意义。

文献[1]报道用溶剂溶解样品直接用气相色谱分析的方法存在某些问题,样液中不挥发组分会污染仪器的汽化室和色谱柱;样品中的其他溶剂与待测物质在分离过程中相互干扰。尽管 FD 的灵敏度很高,但是,待测物质峰和其他溶剂出峰交叉或重叠时,不能保证测定结果的准确性。

顶空色谱法^[2-7]检测挥发性组分具有优势,但是操作过程复杂,母液的选择对样品的测定结果有很大影响。现采用乙酸乙酯溶解样品,离心分层,GC/MS 定性定量的检测方法测定修正液中的苯系物。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Trace DSQ 气相色谱 质谱联用仪(赛默飞世尔科技有限公司);TG16-W 微量高速离心机(湖南仪器仪表总厂兴华仪器厂)。

苯、甲苯、乙苯、*o*-二甲苯、*m*-二甲苯、*p*-二甲苯,色谱纯(广州化学试剂厂);其他试剂均为分析纯。

1.2 样品前处理

准确称取约 1 g 样品于 10 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯定容。放置 10 min 后,取上层液体,在 10 000 r/min 离心 5 min,取上层清液,经 2 μm 微

孔滤膜过滤,得到待测样品。

1.3 仪器分析条件

色谱条件:DB-WAX 色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),初温 40 °C,保持 3 min,以 10 °C/min 升温至 150 °C,保持 3 min;进样口:200 °C;以氦为载气,纯度 > 99.999%;流量 1.0 mL/min;分流进样,分流比 10:1。

质谱条件:电离方式为 EI, 70 eV,离子源温度 230 °C。提取离子扫描:溶剂延迟 1 min ~ 2 min;2 min ~ 3 min,扫描离子 $m/z = 78$;3 min ~ 10 min,扫描离子 $m/z = 91$ 。

1.4 定量方法

采用外标法定量。以乙酸乙酯为溶剂,配制苯、甲苯、*o*-二甲苯、*m*-二甲苯、*p*-二甲苯和乙苯的混合标准溶液,系列的质量浓度为 0.5 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L、200.0 mg/L,按照 1.3 中提取离子扫描的方法,得到峰面积-标准质量浓度曲线回归方程。

2 结果和讨论

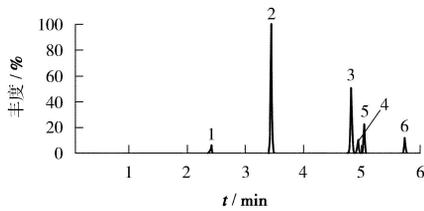
2.1 分析条件的选择

首先用 MS 的全扫描方式按 1.3 所述色谱条件得到总离子流图,见图 1。

修正液中的溶剂种类繁多,溶剂峰对待测组分峰有干扰,全扫描的检测灵敏度较低,无法达到监测要求。采用不同时间分段提取离子扫描的方式,使各组分分离更好,同时,大大降低了检测下限。各组分标准曲线、方法检测下限(以 $S/N = 3$ 计)及

收稿日期:2008-10-30;修订日期:2009-06-25

作者简介:姜晓辉(1972—),女,辽宁朝阳人,工程师,硕士,从事化工产品检验工作。



1—苯; 2—甲苯; 3—乙苯; 4—*p*-二甲苯;
5—*m*-二甲苯; 6—*o*-二甲苯。

图 1 样品各组分色谱出峰顺序

标准曲线的线性范围见表 1。

2.2 回收率和精密度试验

分别向 5 个市售修正液样品中加入混标溶液, 6 种苯系物的回收率为 80.1% ~ 96.0%, 见表 2。

称取同一样品 5 份, 各组分 5 次测定值的相对标准偏差为 1.6% ~ 6.6%, 见表 3。

表 1 各组分标准曲线和检测下限

组分名称	标准曲线	相关系数	线性范围 / (mg · L ⁻¹)	检测下限 / (mg · kg ⁻¹)
苯	$y = 1.78 \times 10^{-6} x - 0.196$	0.998 1	0.5 ~ 200	0.1
甲苯	$y = 1.18 \times 10^{-6} x - 0.951$	0.999 4	0.1 ~ 200	0.04
乙苯	$y = 1.13 \times 10^{-6} x - 0.346$	0.998 5	1.0 ~ 200	0.2
<i>o</i> -二甲苯	$y = 1.09 \times 10^{-6} x - 0.429$	0.997 9	1.0 ~ 200	0.5
<i>m</i> -二甲苯	$y = 1.38 \times 10^{-6} x + 0.290$	0.998 4	1.0 ~ 200	0.2
<i>p</i> -二甲苯	$y = 1.89 \times 10^{-6} x + 0.848$	0.997 6	1.0 ~ 200	0.2

表 2 样品测定结果及回收率

化合物	样品测定	添加标准	回收率
	/(mg · kg ⁻¹)	/(mg · kg ⁻¹)	
苯	0.52 ~ 86.7	0.77 ~ 61.6	84.4 ~ 93.1
甲苯	19.3 ~ 891	12.8 ~ 1 028	85.7 ~ 93.5
乙苯	1.68 ~ 112	3.02 ~ 242	82.8 ~ 90.1
<i>m</i> -二甲苯	2.78 ~ 68.2	2.78 ~ 222	80.1 ~ 89.4
<i>p</i> -二甲苯	3.34 ~ 34.9	3.09 ~ 247	81.3 ~ 91.9
<i>o</i> -二甲苯	6.31 ~ 77.8	12.4 ~ 198	83.0 ~ 96.0

表 3 样品精密度测定结果

化合物	测定值 / (mg · kg ⁻¹)					RSD
	1	2	3	4	5	
苯	0.52	0.55	0.50	0.51	0.49	3.8
甲苯	19.3	19.0	18.5	19.7	19.3	1.6
乙苯	1.68	1.32	1.25	1.39	1.46	5.7
<i>p</i> -二甲苯	3.09	3.08	2.65	3.65	2.56	6.2
<i>m</i> -二甲苯	2.78	2.25	2.36	2.65	2.95	5.5
<i>o</i> -二甲苯	3.27	2.98	2.65	3.56	3.95	6.6

3 结论

采用乙酸乙酯稀释修正液, 再用离心分离制备上清液待测样品, 减少了修正液中不挥发组分对色谱柱的污染。用 GC/MS 的总离子流图定性 6 种苯系物, 克服了以 FD 作为检测器可能出现的定性误

差。用单个离子扫描的方式定量, 提高了样品检测的灵敏度, 同时减少了溶剂及修正液中其他杂质峰对待测组分峰的干扰。方法快速简便, 灵敏度高, 回收率和精密度满足了《修正液》(QB 2655 - 2004) 标准中的测定要求, 可以作为检测修正液样品的参考方法。

[参考文献]

- [1] 徐宁, 吴丽萍. 修正液中苯的测定 [J]. 分析测试学报, 2006, 25(21), 139 - 140.
- [2] 张伟亚, 王成云. 涂改液中卤代烃和苯系物的顶空气质联用测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2003, 20(1), 44 - 47.
- [3] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. QB 2655 - 2004 修正液 [S]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [4] 周明辉, 陈强, 肖前, 等. 涂料中苯、甲苯、二甲苯、甲苯二异氰酸酯顶空 GC-MS 法测定 [C]. 北京: 中国有机质谱学第十三届全国学术大会论文集, 2005.
- [5] 王劲, 郑钟洁. 常用溶剂型胶粘剂中苯、甲苯、二甲苯的气相色谱测定法 [J]. 环境与健康杂志, 2006, 23(3), 34 - 37.
- [6] 沈杰, 顾健卫, 徐锦昌. 顶空气相色谱法测定水中苯系物的方法改进 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(4): 47 - 47.
- [7] 戴玄吏, 祁红娟. 气相色谱法测定空气和废气中 8 种烃类化合物 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 33 - 35.

本栏目责任编辑 薛光璞