

顶空 – 气相色谱质谱法检测鞋底 中甲苯的含量

No.GC-015

摘要： 本文采用顶空 – 气相色谱质谱法对橡胶鞋底中的甲苯进行检测。方法操作简单快速，基质干扰小，线性关系良好，检测限为0.04mg/kg，具有良好的回收率和系统精密度。

关键词： 甲苯、顶空 – 气相色谱质谱

甲苯为无色易挥发液体，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。国家卫生标准对于甲苯的控制非常严格，分别为室内大气0.2mg/m³，地表水0.7mg/L，治理出0.1mg/L。

在制鞋行业中鞋底生产原料如苯乙烯中普遍含有甲苯，所以造成鞋产品经常有甲苯残留，另外也有一些粘合剂中也有甲苯存在，对人们健康形成潜在的威胁。

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，但是在鞋底中含有干扰甲苯检测的多种有机物，气相色谱法很难得到理想的色谱图和结果，而利用HS-GCMS很好地解决了这个问题。

■ 实验部分

1、仪器与试剂

岛津GCMS-QP2010 Plus气相色谱质谱仪，AOC-5000自动进样器，GCMSsolution色谱工作站。甲苯为农残级。二甲基甲酰胺为分析纯。

2、分析条件

色谱柱：Rtx – 5ms, 30m × 0.25mm × 0.25 μm
进样口温度：250℃
柱温程序：40℃(3min)–15℃/min–200℃(10min)
柱流量：1.00mL/min 恒线速度方式
分流比：5 : 1
接口温度：250℃
离子源温度：200℃

采集方式：SCAN
质量范围：m/z 50 ~ 200
顶空平衡温度：80℃
注射器温度：80℃
顶空平衡时间：30min
振荡速度：250rpm
冲洗时间：2min
进样量：1mL

3、标准溶液配制及样品制备

标准品配制： 以二甲基甲酰胺为溶剂配制甲苯标准溶液，浓度为0.2、20.0、200.0mg/L。分别取上述标准溶液2mL，加入20mL顶空瓶中，封盖。

样品前处理： 用刀从鞋底切割样品，再用剪刀剪成小于2 × 2 × 2mm的颗粒。称取颗粒状样品1.0000g于20mL顶空瓶中，封盖。

结果与讨论

1、标准工作曲线

按照上述测定条件对标准工作溶液进行检测。得到标准样品TIC图，见图1。选择 $m/z=91$ 作为定量离子， $m/z=92$ 作为参考离子。标准工作曲线见图2。线性相关系数0.9999。

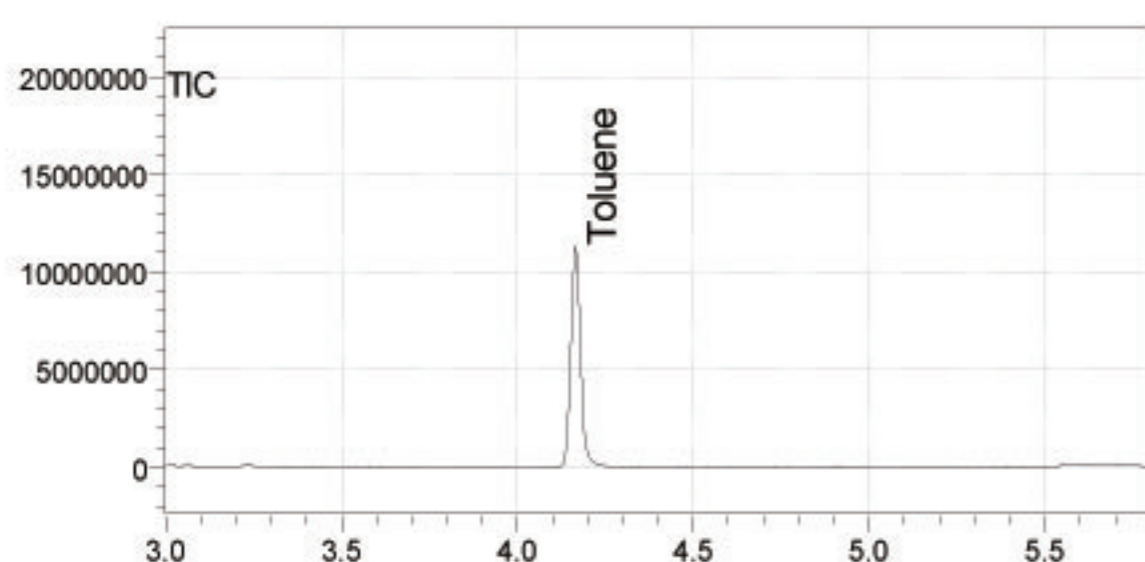


图1 标准样品色谱图 (200.0mg/L)

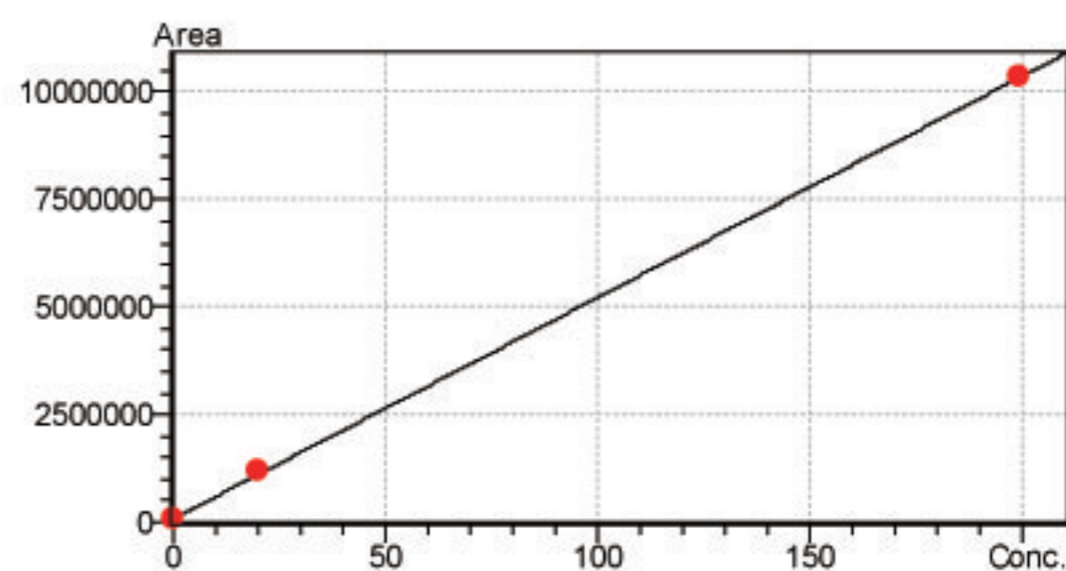


图2 标准工作曲线

2、方法检出限

以3倍噪声计算检出限。甲苯检出限为0.02mg/L，相当于0.04mg/kg。

3、方法重现性

将浓度为20.0mg/L的甲苯标样重复进样5次，保留时间和面积重现性，见表1。

表1 甲苯保留时间、面积重现性

	保留时间(min)	面积
1	4.171	1550418
2	4.163	1564288
3	4.166	1554595
4	4.160	1549953
5	4.167	1569218
平均值	4.165	1557694
RSD%	0.1	0.6

4、实际样品分析

按上述样品前处理条件，对鞋底进行处理，测试结果甲苯含量为357.70mg/kg，谱图见图3。

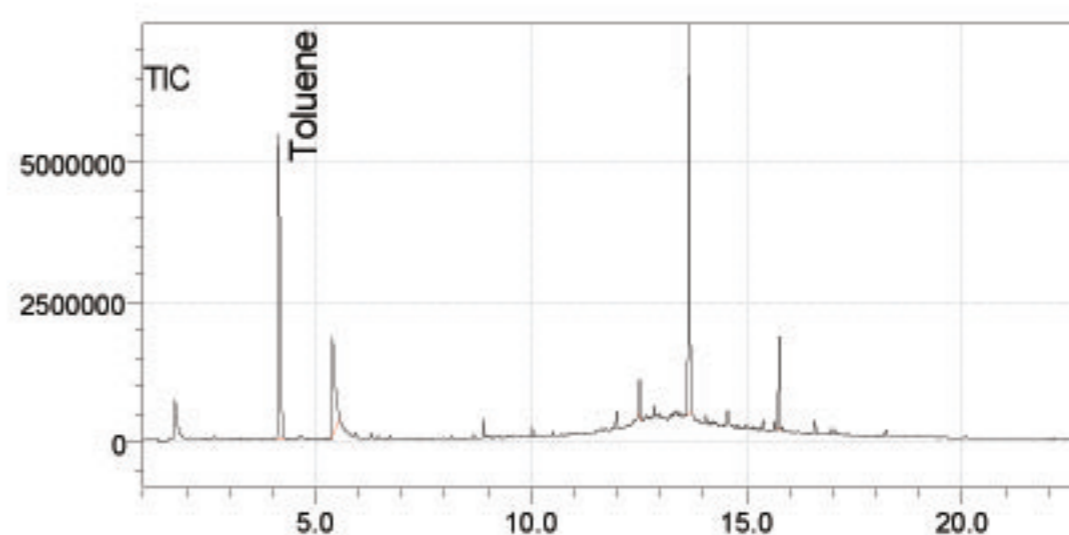


图3 鞋底样品的TIC图

5、加标回收率

准确称量0.5000g样品于20mL顶空瓶中，再准确加入200mg/L标准溶液1.00mL，封盖后进行回收率实验。相当于向含有178.90 μg 甲苯的样品中加入200 μg 甲苯标样。平行进行3次实验，平均回收率为108.2%。

结论

本实验建立顶空-气相色谱质谱法对鞋底中的甲苯进行检测。方法操作简便且干扰小，线性范围宽，相关系数为0.9999，检测限达到0.04mg/kg，保留时间RSD为0.10%，面积RSD为0.60%，平均回收率为108.20%。