

气相色谱-质谱联用法测定EVA材料和再生橡胶中苯乙酮含量

No.GCMS-047

摘要： EVA材料和再生橡胶样品，经索氏提取、硅胶柱净化、浓缩定容后，用气相色谱质谱联用对其中的苯乙酮含量进行定性和定量分析。

关键词： EVA材料 再生橡胶 索氏提取 气相色谱质谱联用 苯乙酮

2010年3月，意大利一周内连续通报了6起玩具苯乙酮（acetophenon）超标。其中5起为EVA拼图地垫、1起为自组装玩具桌。自从2007年至今，欧盟非食品类产品快速预警系统（RAPEX）已多次通报了中国、马来西亚的玩具（EVA拼图式地垫）和EVA童鞋苯乙酮超标。童鞋虽然是鞋产品，但是由于其使用者的特殊性，在国外有关安全和理化方面的要求是按照玩具标准来处理的。

苯乙酮是一种芳香酮，可用于配制香料、制作香皂和香烟，也可用做纤维素醚、纤维素酯和树脂等的溶剂以及塑料增塑剂。由于苯乙酮具有催眠性，根据欧盟2008年12月修订的危险物质分类、包装、标示指令67/548/EEC相关规定，将苯乙酮急性毒性等级列为4级，属于弱毒性物质；吸入、摄入或经皮肤吸收后对身体有害，可引起喉、支气管炎症、痉挛、肺水肿等，因此被禁止使用在玩具等儿童用品上。

EVA和用作填充料的再生橡胶均可能含有苯乙酮，目前中国国内针对EVA材料和再生橡胶中苯乙酮还没有相关检测标准，因此建立与完善苯乙酮的检测方法尤为重要。

本文参照EPA3540C方法，对EVA材料和再生橡胶进行提取，分析其苯乙酮含量，重现性和线性关系良好。

实验部分

1、仪器

日本岛津GCMS-QP2010 Plus气相色谱-质谱联用仪，EI离子源，AOC-20i自动进样器，GCMSsolution工作站。

2、色谱条件

色谱柱：Rtx-5MS 30m × 0.25mm × 0.25 μm

升温程序：65°C(1min)-10°C/min-150°C(0min)

-30°C/min-300°C(4min)

进样口温度：200°C

载气：氦气 流速：1.5 mL/min

进样方式：分流进样

进样量：1 μL

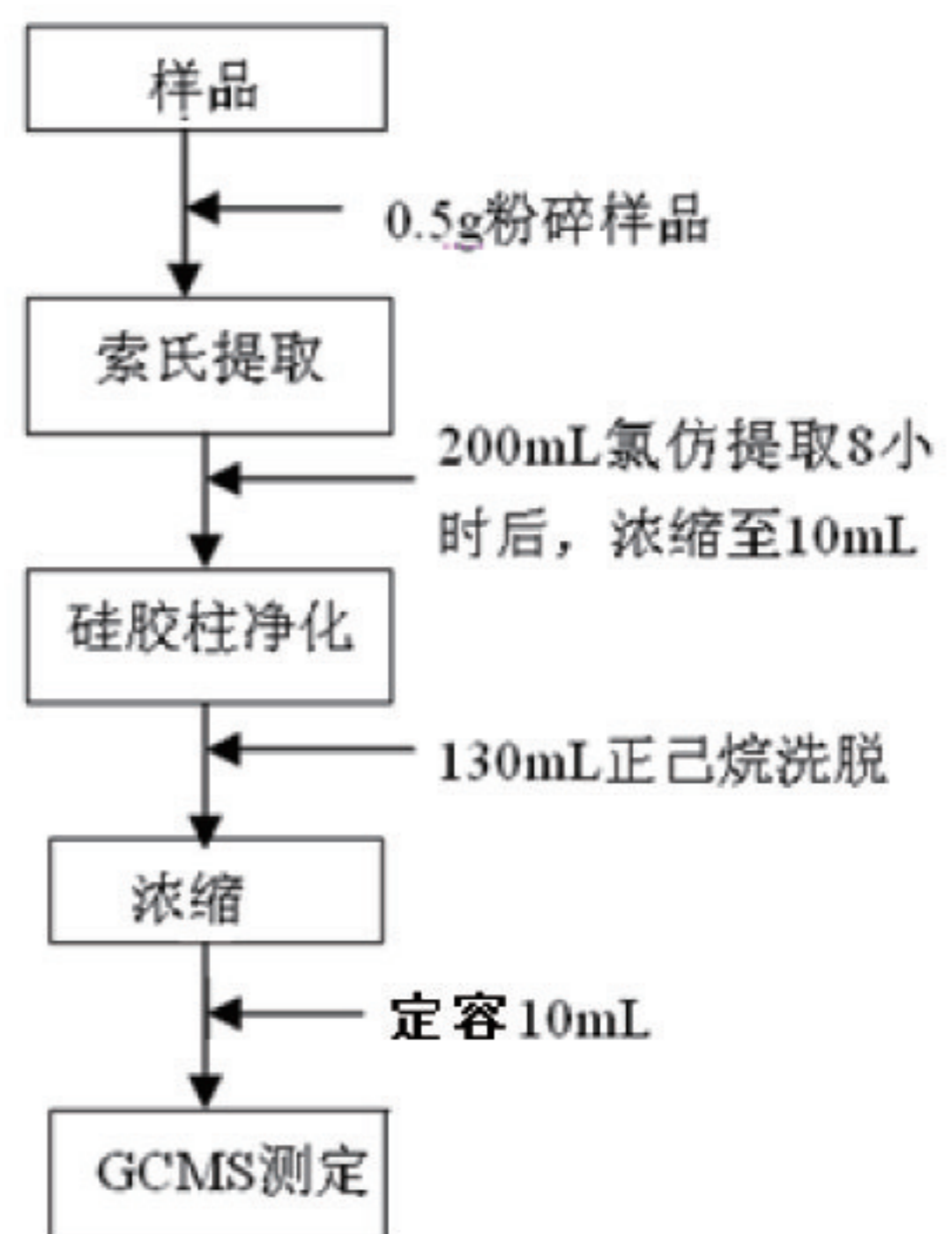
分流比：5:1

离子源温度：250°C

色谱-质谱接口温度：290°C

采用Scan全扫描模式进行定性分析，SIM选择离子模式(105、120、77、106)进行定量分析。

样品的制备



结果与讨论

1、 苯乙酮标准溶液色谱图

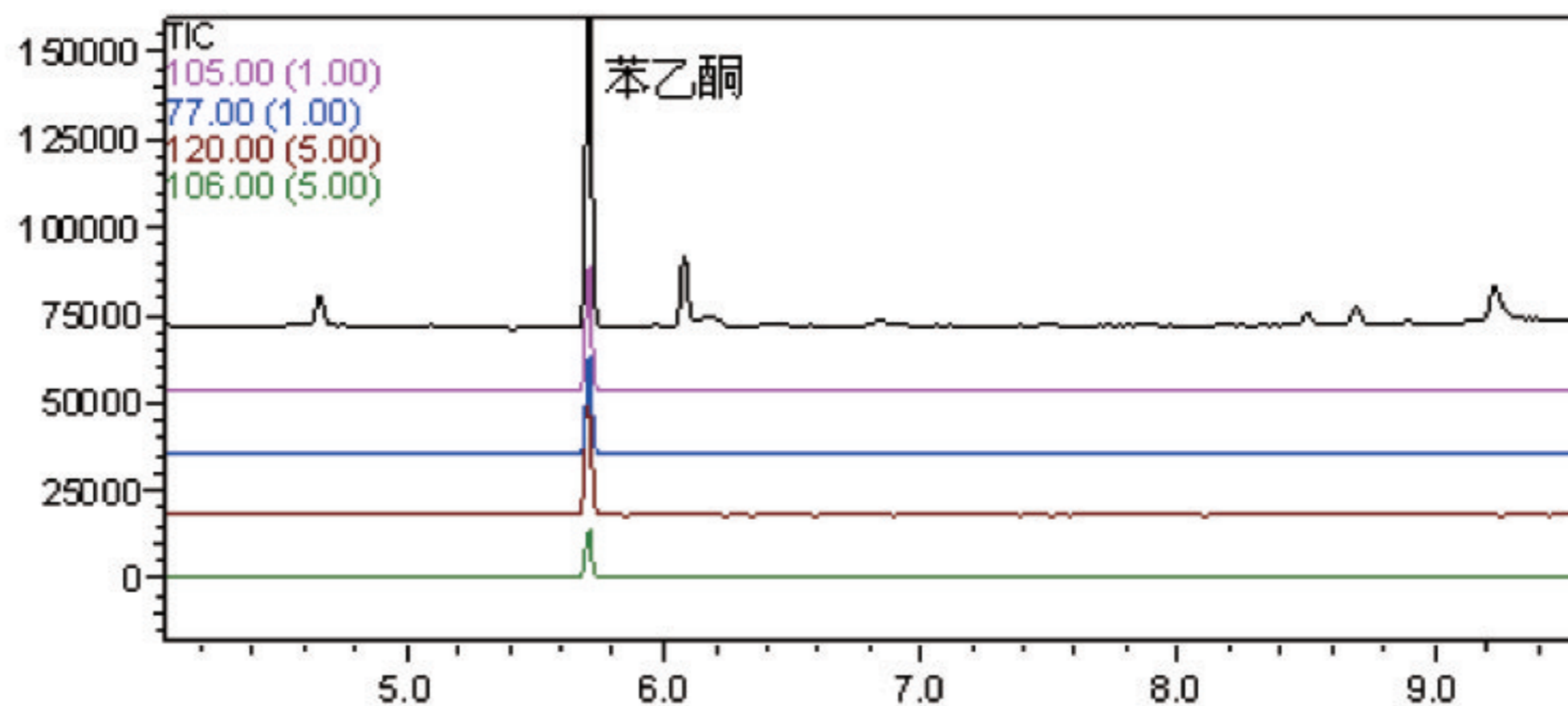


图1 苯乙酮标准溶液TIC图

2、 标准曲线及检测限

配制0.05mg/L、0.1mg/L、0.3mg/L、0.5mg/L、1.0mg/L、5.0mg/L标准溶液浓度系列，1 μ L进样，SIM方式采集，得到标准工作曲线如下图2所示，相关系数为0.99994。以信噪比S/N=3计算苯乙酮的检测限，以信噪比S/N=10计算苯乙酮的定量限列于表1中。结果表明，在0.05~5.0mg/L范围内，浓度与峰面积有良好的线性关系。

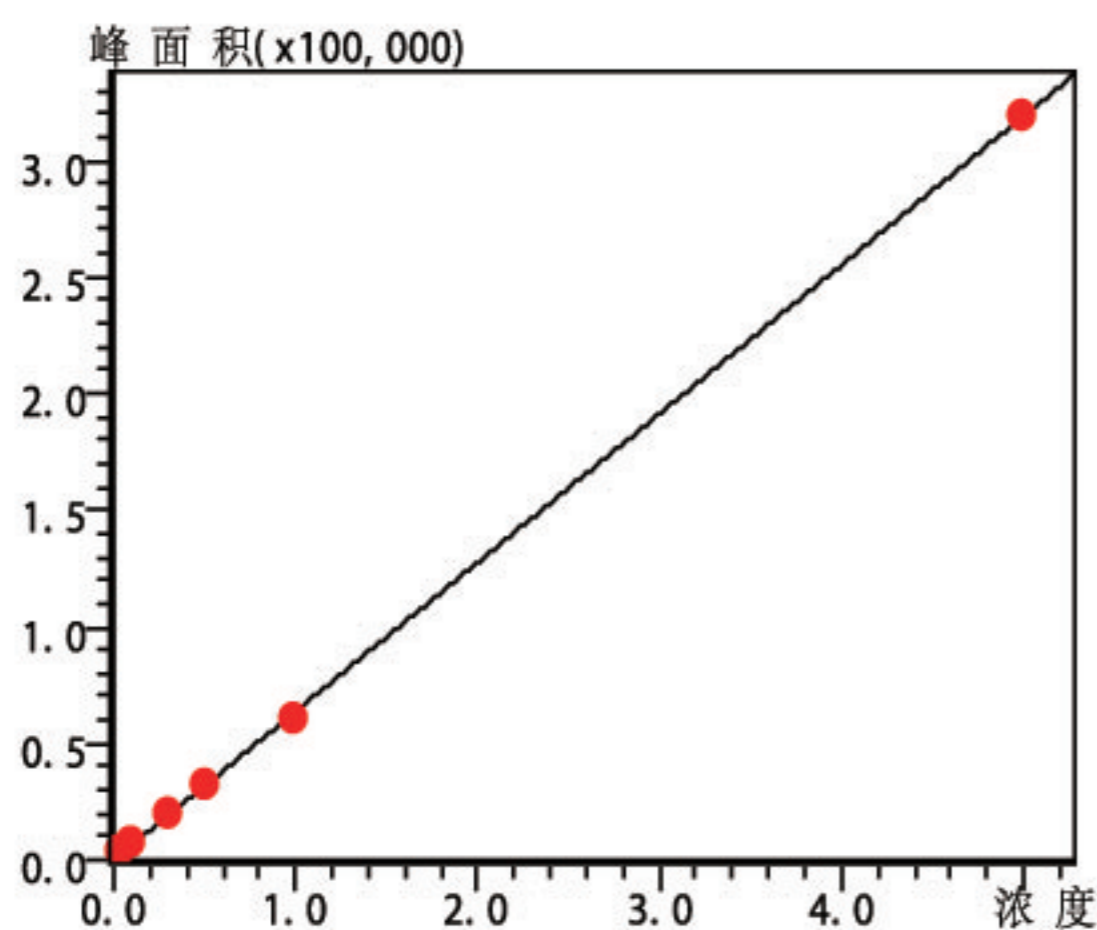


图2 苯乙酮标准曲线

表1 苯乙酮检出限

组分	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
苯乙酮	0.00044	0.0015

3、 精密度测试

0.5 mg/L的标准溶液连续测定6次，考察仪器精密度。峰面积的RSD为2.12%，结果见表2。

表2 苯乙酮重现性数据

No.	峰面积	保留时间(min)
1	30388	5.710
2	30509	5.710
3	30565	5.708
4	29958	5.709
5	31087	5.708
6	31829	5.708
平均值	30723	5.709
RSD (%)	2.12	0.017

4、样品测试

按上述方法测定EVA材料和再生橡胶样品，得到样品色谱图见图3、图4。

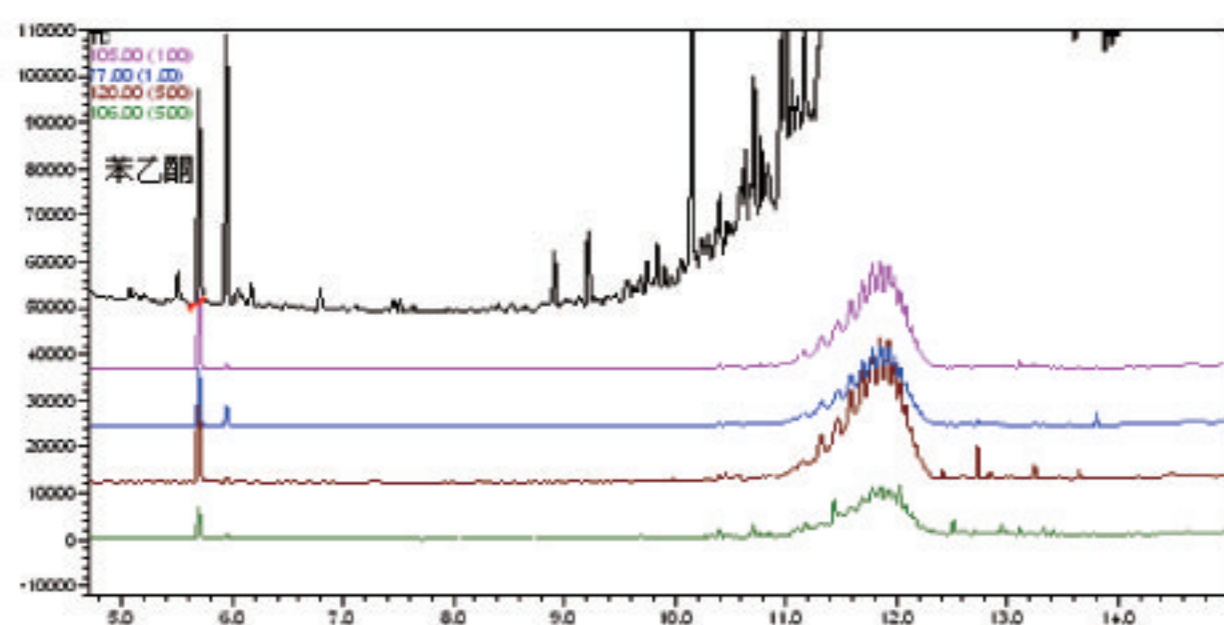


图3 EVA材料样品的TIC图

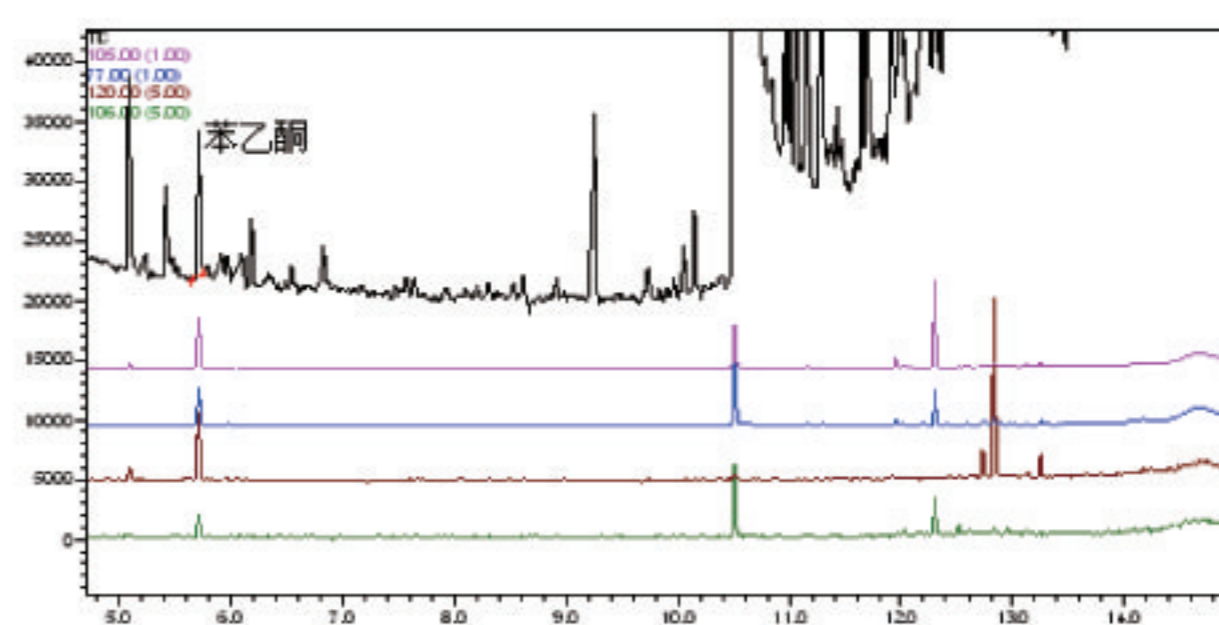


图4 再生橡胶样品的TIC图

利用全扫描Scan方式得到样品中苯乙酮质谱图与标准质谱图比较，见图5，表明Scan方式得到的质谱图与标准质谱图相似性好。

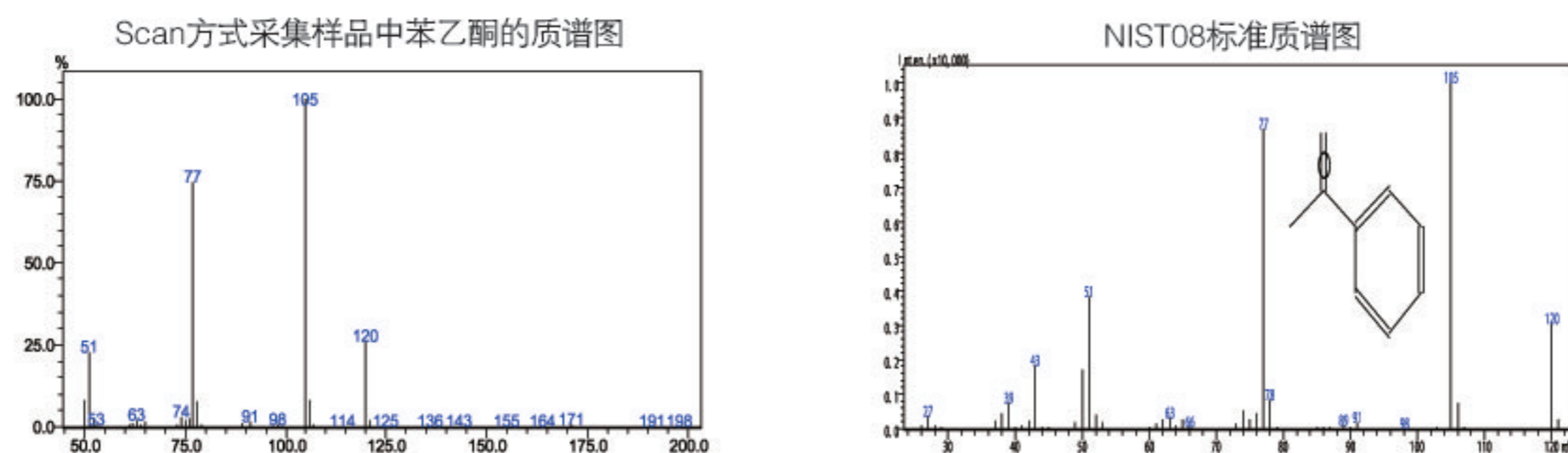


图5 Scan方式采集到样品中的苯乙酮质谱图和标准质谱图比较

5、回收率测定

将苯乙酮标准溶液分别添加于EVA材料和再生橡胶样品中，添加浓度为0.1mg/L，按上述方法进行样品前处理，考察方法回收率，得到回收率结果如下表3所示。

表3 添加回收率结果

	空白值 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
EVA 材料 1	0.958	1.062	104
EVA 材料 2	0.730	0.837	107
再生橡胶	0.348	0.445	97

进行回收率考察时，同时测定了上述三种样品的空白值，发现EVA材料1、EVA材料2和再生橡胶样品中均含有苯乙酮，换算到样品中浓度EVA材料1为19.11mg/kg，EVA材料2为14.53mg/kg，再生橡胶为6.98mg/kg。

■ 结论

本方法使用氯仿对EVA材料和再生橡胶进行索氏提取，经硅胶柱净化、浓缩后用GCMS检测苯乙酮含量，方法准确可靠，重现性好，在0.05~5.0mg/L浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数为0.99994。方法回收率在97~107%之间。本方法可以有效地检测EVA材料和再生橡胶中苯乙酮的含量。