

# 岛津塑胶跑道检测解决方案



# 前言

人们都说少年儿童是祖国的花朵，但近期发生的劣质塑胶跑道事件却让祖国的花朵笼罩在阴霾之中，全国各地多个学校学生出现流鼻血、反复发烧、咳嗽、头疼、胸闷、出疹子等症状，罪魁祸首疑是劣质的塑胶跑道。

目前劣质塑胶跑道的毒性污染源，主要来源于三个部分：一是塑胶跑道使用的溶剂中会挥发含有毒性的甲苯、二甲苯，该物质具有刺激性异味，学生吸入体内后会造成皮肤瘙痒、头晕等症状；二是劣质塑胶跑道中含有重金属催干剂——铅盐，该物质能促进跑道凝固定型，但是吸入体内后会影晌脑部发育；三是对孩子危害最大的，跑道中使用的有毒塑化剂，吸入过量会对人体内分泌系统造成伤害。在去年到今年的许多案例中，许多学生的一个突出表现是流鼻血、咳嗽和皮肤过敏。业内专家表示，这应该是游离 TDI(甲苯二异氰酸酯)造成的。除了游离 TDI，聚氨酯胶水中使用的短链氯化石蜡，受阳光照射会分解挥发氯化氢气体等氯化物，以及铺设过程中使用的毒性大的有机溶剂(甲苯、二甲苯)等。

岛津公司自 1875 年创业以来，始终继承创始人岛津源藏的创业宗旨“以科学技术向社会做贡献”，并以此为公司宗旨，不断钻研领先时代、满足社会需求的科学技术，为社会开发生产具有高附加值的产品。岛津公司作为分析测试仪器生产厂家的先驱，本着实现“**为了人类和地球的健康**”这一愿望，进一步利用所有技术，致力于解决与人类和地球生存息息相关的各种重要课题。在的创业宗旨和实现这一愿望的经营理念的指导下，岛津人将始终致力于为用户提供更加先进的产品和更加满意的服务。针对近期出现的塑胶跑道事件，岛津分析中心积极应对，开发相关分析应用方法，并汇编成这本《岛津塑胶跑道检测解决方案》，希望能对学校塑胶跑道有毒物质的监测有所帮助，为青少年及儿童的健康成长保驾护航。

岛津企业管理(中国)有限公司

# 目 录

1.相关法规和标准 .....	1
2.检测解决方案 .....	8
GC 法分析塑胶场地中苯、甲苯、二甲苯及甲苯二异氰酸酯 .....	9
GCMS 法检测塑胶跑道面层材料中的 18 种多环芳烃 .....	13
GCMS 法测定塑胶跑道中邻苯二甲酸酯含量 .....	18
GCMS 法测定塑胶跑道中 MOCA 含量 .....	22
GCMS (NCI) 法检测塑胶跑道面层材料中的短链氯化石蜡 .....	25
GC-MS/MS 法检测塑胶跑道中 22 种邻苯二甲酸酯含量 .....	31
GC-MS/MS 法检测塑胶场地中的 18 种多环芳烃 .....	38
GC-MS/MS 法测定塑胶跑道中 MOCA 含量 .....	44
火焰原子吸收法测定塑胶跑道面层成品中铬、镉和铅的含量 .....	47
氢化物发生原子吸收法测定塑胶跑道面层成品中汞的含量 .....	50

# 1.相关法规和标准

塑胶跑道大致可分为聚氨酯现浇型和预制型橡胶卷材两大类。预制型主要使用橡胶等原料，是一种环保型产品，但因为造价较高，国内并不普及；聚氨酯是目前市场占有率最大的传统型材料，占了目前国内市场的95%，目前出问题的跑道、操场都是这一类型。

据悉，目前劣质塑胶的毒性污染源，主要来源于三个部分：一是塑胶跑道使用的溶剂中会挥发含有毒性的甲苯、二甲苯，该物质具有刺激性异味，学生吸入体内后会造成皮肤瘙痒、头晕等症状；二是劣质塑胶跑道中含有重金属催干剂——铅盐，该物质能促进跑道凝固定型，但是吸入体内后会影晌脑部发育；三是对孩子危害最大的，跑道中使用的有毒塑化剂，吸入过量会对人体内分泌系统造成伤害。在去年到今年的许多案例中，许多学生的一个突出表现是流鼻血、咳嗽和皮肤过敏。业内专家表示，这应该是游离TDI（甲苯二异氰酸酯）造成的。目前聚氨酯跑道普遍是TDI型，其胶水A成分是聚醚和TDI反应形成的预聚体，如果反应不充分就会有游离TDI存在，对人体产生危害。TDI被国家列为职业高级危害的化学物质，是有毒致癌物，对眼睛、呼吸道和皮肤都有刺激。但在国内，TDI型聚氨酯是聚氨酯跑道的“主力军”。除了游离TDI，聚氨酯胶水中使用的短链氯化石蜡，受阳光照射会分解挥发氯化氢气体等氯化物，以及铺设过程中使用的毒性大的有机溶剂（甲苯、二甲苯）等。但有毒物质并不止这三种。据专家介绍，塑胶跑道可能产生的危害来源于多种物质，主要是聚氨酯（PU）胶水中的氯化物、游离TDI、苯类化合物、黑色颗粒中的硫化物、多环芳烃中多种化合物、颗粒及胶水中重金属。这些不仅危害人的健康，还会污染环境。除了能闻到的，还有一些有害物质是没有气味的，可能还未被发现，传统聚氨酯胶水中使用的交联剂MOCA具有致癌性。

塑胶跑道的关键问题是挥发有毒气体，根源在于施工，说细一点就是施工时劣质溶剂的大量使用。在塑胶跑道建设中，为了保持跑道硬度、弹性，会使用黑颗粒，其主要成分是轮胎碎粒。一般来说，合格跑道的黑颗粒含量约30%。有些塑胶企业为了中标，不断下压价格，甚至报价比成本还低得多。为了省成本，建设者把黑颗粒比例提高到50%以上，黑颗粒比例高了，施工就会遇到困难，所以会大量使用溶剂。而甲苯、二甲苯溶剂等有毒气体，正好挥发到一米二左右，所以，小学生最容易受害。

另外，国家标准只规定了物理性能，对化学性能要求不多。劣质跑道只要把外观做好，很难分清好坏。此外，国家标准是检测七项指标，很容易通过。因此，近些年来，很多不具备资格的企业“杀进”校园体育设施生产中去——聚氨酯厂商里，国际田联认证的全国有十几家，中

国田协审定的也是十几家，但实际在做的有数千家，去年就新增了近 3000 家。《聚氨酯塑胶场地挥发性有害物风险监测分析报告》里提到，这些无资质、无技术、无生产管理和质量保障的小型作坊，一年就占有了市场的 50% 甚至更多。而这些产品的质量很难保障。

### 有毒物质限量标准

合成材料运动场地面层按铺装方式分现浇型和预制型。按材料类型分为聚氨酯类面层、丙烯酸类面层、聚脲类面层、橡胶类面层、人工草坪类面层等。聚氨酯类面层按施工工艺分为溶剂型、无溶剂型、水溶型、水固化型等。现浇型面层按结构型式分为透气型和非透气型，非透气型类包括复合型、混合型、全塑型等。预制型面层按结构型式分为全塑型和复合型，按形状分为卷材和块材。人造草坪按结构型式分为填充型和非填充型。

#### 1、中国国家标准：《合成材料跑道面层》-GB/T 14833-2011

合成材料跑道面层中有害物质限量标准如下：

项目		限量值 (g/kg)
苯		≤0.05
甲苯和二甲苯总和		≤0.05
游离甲苯二异氰酸酯		≤0.2
重金属/(mg/kg)	可溶性铅	≤90
	可溶性镉	≤10
	可溶性铬	≤10
	可溶性汞	≤2

#### 2、上海市团体标准：《学校运动场地塑胶面层有害物质限量》-T/310101002-C003-2016，此标准由上海市化学建材行业协会发布，2016 年 5 月 1 日起实施。

上海是中国直辖市之一，中国的经济、金融、贸易、航运中心，应对塑胶跑道突发事件率先发布了限定标准，该标准详细规定了学校运动场地塑胶面层有害物质限量的术语和定义、要求、试验方法、检验规则和检测报告。适用于各级各类学校室外运动场地用塑胶面层及其原料。其它场所使用的塑胶面层及其原料亦可参照。具体有毒物质限量情况如下表：

##### 2.1 塑胶面层成品中有害物质限量要求：

项目	指标
总挥发性有机化合物 (TVOC)	≤5.0

有害物质释放速率 ( $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ )	甲醛	$\leq 0.1$
	苯	不得检出 <sup>a</sup>
	甲苯, 二甲苯, 乙苯总和	$\leq 1.0$
	游离甲苯二异氰酸酯 (TDI)	不得检出 <sup>b</sup>
	游离二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)	$\leq 0.01$
有害物质含量	苯/ (g/kg)	不得检出 <sup>c</sup>
	甲苯和二甲苯总和/ (g/kg)	$\leq 0.05$
	游离甲苯二异氰酸酯 (TDI) / (g/kg)	不得检出 <sup>d</sup>
	可溶性铅/ (mg/kg)	30
	可溶性镉/ (mg/kg)	10
	可溶性铬/ (mg/kg)	10
	可溶性汞/ (mg/kg)	2
<p>a 苯的最低检出释放速率为 <math>0.005 \text{ mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}</math>。</p> <p>b 游离甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的最低检出释放速率为 <math>0.001 \text{ mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}</math>。</p> <p>c 苯的最低检出含量为 <math>0.02 \text{ g}/\text{kg}</math>。</p> <p>d 游离甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的最低检出含量为 <math>0.1 \text{ g}/\text{kg}</math>。</p>		

## 2.2 塑胶面层原料中有害物质限量要求:

### 2.2.1 非固体原料中有害物质限量应符合如下要求。

项目	指标
甲醛	$\leq 0.5$
苯	不得检出 <sup>a</sup>
甲苯, 二甲苯, 乙苯总和	$\leq 1.0$
邻苯二甲酸酯类化合物 (DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP) 总和 <sup>b</sup> / (g/kg)	$\leq 2.0$
短链氯化石蜡/ (g/kg)	不得检出 <sup>c</sup>
游离甲苯二异氰酸酯 (TDI) / (g/kg)	不得检出 <sup>d</sup>
3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷 (MOCA) / (g/kg)	不得检出 <sup>e</sup>
挥发性有机化合物含量/ (g/L)	$\leq 30$

可溶性铅 <sup>1/</sup> (mg/kg)	30
可溶性镉 <sup>1/</sup> (mg/kg)	10
可溶性铬 <sup>1/</sup> (mg/kg)	10
可溶性汞 <sup>1/</sup> (mg/kg)	2
<p>a 苯的最低检出含量为 0.02 g/kg。</p> <p>b6 种邻苯二甲酸酯：邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸丁苄酯，邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯，邻苯二甲酸二正辛酯，邻苯二甲酸二异壬酯，邻苯二甲酸二异癸酯。</p> <p>c 短链氯化石蜡的最低检出含量为 1 g/kg。</p> <p>d 游离甲苯二异氰酸酯（TDI）的最低检出含量为 0.1 g/kg。</p> <p>e3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷（MOCA）的最低检出含量为 0.5 g/kg。</p> <p>注 1：仅对有色液体原料进行检测。</p>	

2.2.2 固体原料中有害物质限量应符合如下要求。

项目	指标
18 种多环芳烃总和 <sup>a/</sup> (mg/kg)	≤50
苯并[a]芘/ (mg/kg)	≤1
可溶性铅/ (mg/kg)	≤30
可溶性镉/ (mg/kg)	≤10
可溶性铬/ (mg/kg)	≤10
可溶性汞/ (mg/kg)	≤2
<p>a18种多环芳烃：萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒾、苯并[b]蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[j]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[e]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]花</p>	

### 3 深圳市住房和建设局发布：《合成材料运动场地面层质量控制标准（试行）》

根据深圳市政府工作部署要求，受深圳市教育局的委托，由深圳市建筑科学研究院股份有限公司会同有关单位共同编制本标准。

3.1 合成材料场地面层胶体主料，预制卷材、块材，橡胶颗粒等材料有害物质含量如下表的要求。

项目	指标			
	聚氨酯胶体 主料 <sup>a,b)</sup>	丙烯酸胶体主料	预制卷材、 块材	橡胶类防滑、 填充颗粒
总挥发性有机化合物(TVOC)释放 率/(mg/m <sup>2</sup> .h)	—	—	≤2.00	—
挥发物含量	≤200 g/L	≤100 g/L	—	≤1.0%
游离甲醛/(g/kg)	—	≤0.50	—	—
苯/(g/kg)	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05
甲苯+二甲苯总和/(g/kg)	0.10	0.10	≤0.05	≤0.05
游离甲苯二异氰酸酯/(g/kg)	≤10	—	≤0.20	≤0.20
多环芳烃(18种总和) <sup>o)</sup> /(mg/kg)	—	—	≤50	≤50
苯并[a]芘/(mg/kg)	—	—	≤1.0	≤1.0
短链氯化石蜡(C10-C13) / %	≤0.15	—	≤0.15	≤0.15
邻苯二甲酸酯类(DBP、BBP、 DEHP、DNOP、DINP、DIDP) / %	≤0.20	—	≤0.20	≤0.20
3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷 (MOCA) / %	—	—	≤0.10	≤0.10
重金属/(mg/kg)	可溶性铅	≤50		
	可溶性镉	≤10		
	可溶性铬	≤10		
	可溶性汞	≤2		
<p>注：a) 如产品规定了稀释比例或产品有双组份或多组份组成时，应分别测定稀释剂和各组分中的含量，再按产品规定的配比计算混合后的总量，如稀释剂的使用量为某一范围时，应按照推荐的最大稀释量进行计算。</p> <p>b) 聚氨酯类面漆、聚脲胶体主料按照聚氨酯胶体主料的指标控制有害物质含量。</p> <p>c) 多环芳烃 18 种总和包括：苯并[a]芘、苯并[e]芘、苯并[a]蒽、苯并[b]蒽、苯并[j]蒽、苯并[k]蒽、屈、二苯并(a,h) 蒽、苯并[g,h,i]花、茚并(1,2,3-c,d) 芘、苊、苊烯、蒽、菲、芘、芴、荧蒽、蔡。</p>				

3.2用于人造草皮、预制卷材等产品粘结的胶粘剂有害物质含量应符合《室内装饰装修材料胶粘剂中有害物质限量》GB 18583 的要求。

溶剂型胶粘剂中有害物质限量：

项目	指标			
	氯丁橡胶胶粘剂	SBS胶粘剂	聚氨酯类胶粘剂	其他胶粘剂
游离甲醛/ (g/kg)	≤0.50		—	—
苯/ (g/kg)	≤5.0			
甲苯+二甲苯/ (g/kg)	≤200	≤150	≤150	≤150
甲苯二异氰酸酯/ (g/kg)	—		10	—
二氯甲烷/ (g/kg)	总量≤5.0	≤50	—	≤50
1,2-二氯乙烷/ (g/kg)		≤5.0		
1,1,2-三氯乙烷/ (g/kg)				
三氯乙烯/ (g/kg)				
总挥发性有机物/ (g/L)	≤700	≤650	≤700	≤700

注：如产品规定了稀释比例或产品有双组份或多组分组成时，应分别测定稀释剂和各组分中的含量，再按产品规定的配比计算混合后的总量，如稀释剂的使用量为某一范围时，应按照推荐的最大稀释量进行计算。

水基型胶粘剂中有害物质限量：

项目	指标				
	缩甲醛类胶粘剂	聚乙酸乙烯酯胶粘剂	橡胶类胶粘剂	聚氨酯类胶粘剂	其他胶粘剂
游离甲醛/ (g/kg)	≤1.0	≤1.0	≤1.0	—	≤1.0
苯/ (g/kg)	≤0.20				
甲苯+二甲苯/ (g/kg)	≤10				
总挥发性有机物/ (g/L)	≤350	≤110	≤250	≤100	≤350

3.3人造草皮有害物质含量应符合如下表的要求。

项目	指标
总挥发性有机化合物(TVOC)释放率/(mg/m <sup>2</sup> .h)	≤1.0

甲醛释放率/(mg/(m <sup>2</sup> .h))		≤0.05
苯/(g/kg)		≤0.05
甲苯+二甲苯总和/(g/kg)		≤0.05
游离甲苯二异氰酸酯/(g/kg)		≤0.20
邻苯二甲酸酯类(DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP) /%		≤0.20
多环芳烃(18种总和)/(mg/kg)		≤50
苯并[a]芘/(mg/kg)		≤1.0
重金属/(mg/kg)	可溶性铅	≤50
	可溶性镉	≤10
	可溶性铬	≤10
	可溶性汞	≤2

3.4 现浇型合成材料面层有害物质含量应符合如下表的要求。

项目	指标	
总挥发性有机化合物(TVOC)释放率/(mg/m <sup>2</sup> .h)	≤2.0	
甲醛释放率/(mg/(m <sup>2</sup> .h)) <sup>a)</sup>	0.05	
苯/(g/kg)	≤0.05	
甲苯+二甲苯总和/(g/kg)	≤0.05	
游离甲苯二异氰酸酯/(g/kg)	≤0.20	
邻苯二甲酸酯类(DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP) /%	≤0.20	
多环芳烃(18种总和)/(mg/kg)	≤50	
苯并[a]芘/(mg/kg)	≤1.0	
短链氯化石蜡(C10-13) /%	≤0.15	
3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA) /%	≤0.10	
重金属/(mg/kg)	可溶性铅	≤50
	可溶性镉	≤10
	可溶性铬	≤10
	可溶性汞	≤2
a) 丙烯酸面层做甲醛释放率检测。		

## 2.检测解决方案



# GC 法分析塑胶场地中苯、甲苯、二甲苯及甲苯二异氰酸酯

**摘要:** 本文利用岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪结合 FID 检测器,建立了塑胶场地中苯,甲苯,二甲苯及甲苯二异氰酸酯的气相色谱检测方法。在 0.5~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内建立标准曲线(甲苯二异氰酸酯系列浓度是其他化合物的 10 倍),线性关系良好,化合物相关系数  $r$  均大于 0.999,苯,甲苯,二甲苯检出限均小于 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,甲苯二异氰酸酯的检出限为 0.28 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。用浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液验证重复性,重复进样 6 针,峰面积 RSD 均小于 3%。用 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液测试回收率,6 种化合物的加标回收率为 75.2-90.0%之间。该方法可用于塑胶场地中苯,甲苯,二甲苯及甲苯二异氰酸酯等化合物的快速定量测定。

**关键词:** 塑胶场地 苯 甲苯 二甲苯 甲苯二异氰酸酯

当初备受关注、沸沸扬扬的塑胶跑道事件如今已渐渐淡出人们的视线,但这不代表问题已经解决,成千上万条塑胶跑道至今仍然充当着隐蔽的健康杀手。塑胶跑道可能产生的危害来源于多种物质,主要是聚氨酯胶水中的氯化物、游离甲苯二异氰酸酯、苯类化合物、黑色颗粒中的硫化物、多环芳烃、颗粒及胶水中重金属。

苯、甲苯、二甲苯可作为聚氨酯胶体主料的稀释剂,但有刺激性气味且毒性较大,是合成材料面层异味的来源。甲苯二异氰酸酯(TDI)是生产聚氨酯材料的主要材料之一,如果反应不充分就会有游离 TDI 存在,TDI 被国家列为职业高级危害的化学物质,是有毒致癌物,对眼睛、呼吸道和皮肤都有刺激。

深圳市《合成材料运动场地面层质量控制标准》对苯,甲苯+二甲苯的限量值均为 0.05g/kg,甲苯二异氰酸酯限量值为 0.20g/kg。上海市《学校运动场地塑胶面层有害物质限量》明确规定,塑胶面层成品中,苯,甲苯二

异氰酸酯不得检出,甲苯和二甲苯总和  $\leq 0.05\text{g}/\text{kg}$ 。本文参考上述标准以及 GB 18583-2008,建立了一种分析塑胶场地中苯,甲苯,二甲苯,甲苯二异氰酸酯的检测方法,该方法简单方便,能够有效的监测塑胶场地中目标物质的含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

GC-2010 Plus 气相色谱仪

### 1.2 分析条件

GC 条件:

色谱柱: Rtx-624, 30m $\times$ 0.32mm $\times$ 1.8 $\mu\text{m}$

进样口温度: 210 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 分流进样,分流比 5:1

载气控制方式: 恒线速度 (30cm/sec)

色谱柱流量: 1.71 mL/min

柱温程序: 45 $^{\circ}\text{C}$  (3 min) \_7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_70 $^{\circ}\text{C}$

\_40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_240 $^{\circ}\text{C}$  (6min)

FID 检测器温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

### 1.3 样品制备

固态材料的苯、甲苯+二甲苯、甲苯二异氰酸酯：将样品加工（冷冻研磨或不至产生热量的其他加工方式）至粒径约为 1mm 的细小颗粒，准确称取粉碎后的样品 1.0g(精确至 0.0001g)，置于 100mL 的容量瓶中，加约 60mL 无水乙酸乙酯浸泡并不时摇晃，15min 后用乙酸乙酯定容至刻度，用微量注射器取上层清液 2 $\mu$ L 进样，测其峰面积。若试样溶液的峰面积大于标准系列溶液中最大浓度的峰面积，用乙酸乙酯稀释后再测。

## 2 结果

### 2.1 标准样品色谱图

6 种混标溶液色谱图如图 1 所示，标液组分相关信息见表 1。

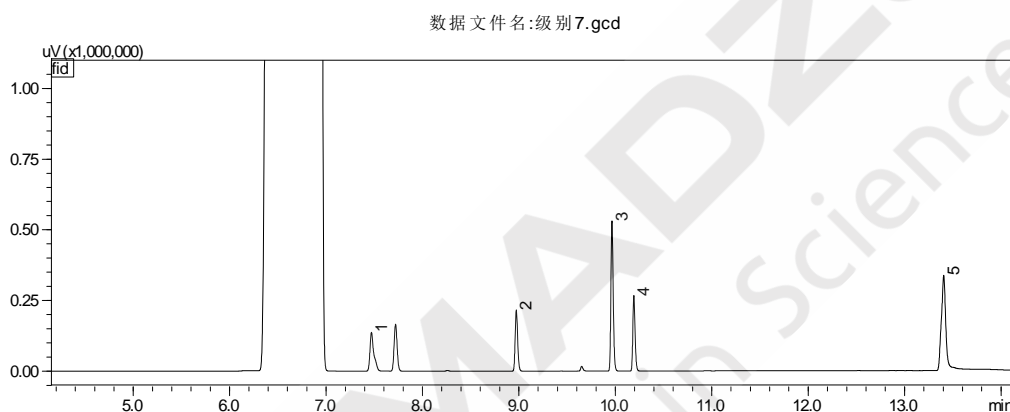


图 1. 标准样品色谱图 (50 $\mu$ g/mL)

表 1. 标液组分信息

No	中英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	苯 (Benzene)	71-43-2	7.471
2	甲苯 (Toluence)	108-88-3	8.974
3	对二甲苯 (p-Xylene)	106-42-3	9.966
4	间二甲苯 (m-Xylene)	108-38-3	9.966
5	邻二甲苯 (o-Xylene)	95-47-6	10.192
6	甲苯二异氰酸酯 (n-Propanol)	71-23-8	13.406

### 2.2 标准曲线及检出限

使用乙酸乙酯配制混合标准系列，苯，甲苯，二甲苯浓度分别为 0.5、1、2、5、10、20、50、100 $\mu$ g/mL，甲苯二异氰酸酯浓度系列分别是上述化合物浓度的 10 倍。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。各组分标准曲线如图 2 所示，各组分标准曲线相关系数及检测限见表 2。

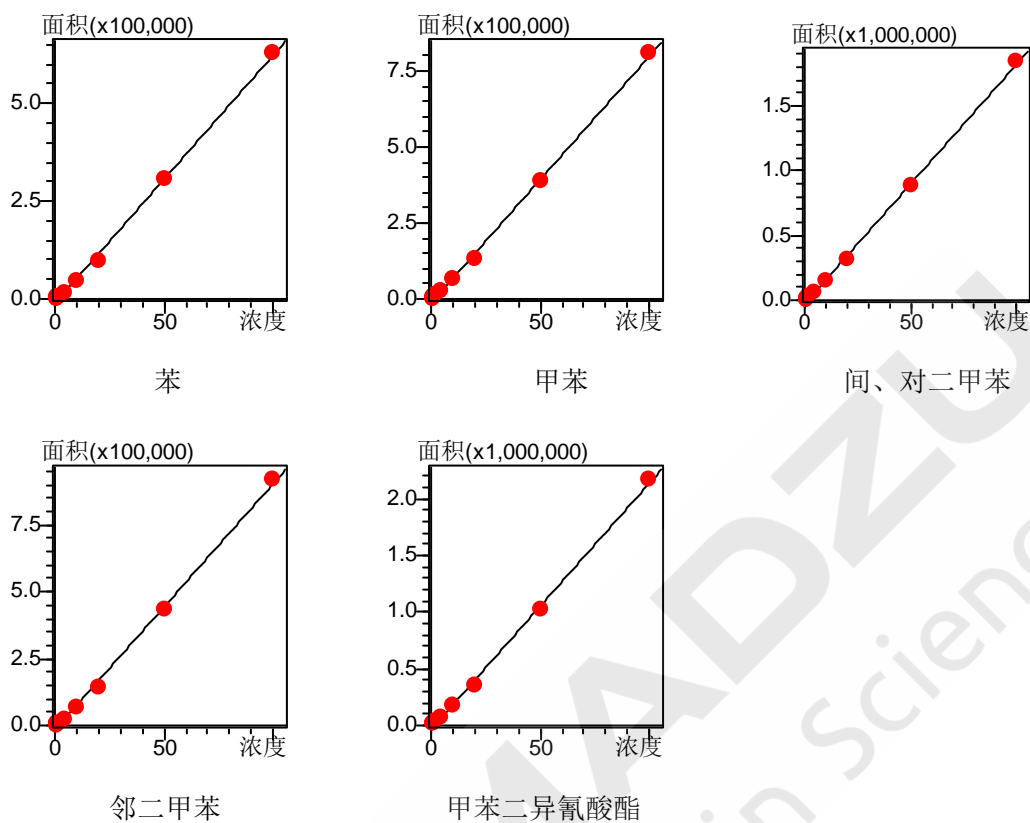


图 2. 标准曲线

表 2. 目标化合物标准曲线相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/mL}$ )
1	苯	0.9992	0.05
2	甲苯	0.9993	0.04
3	对二甲苯	0.9995	0.02
4	间二甲苯	0.9995	0.02
5	邻二甲苯	0.9991	0.03
6	甲苯二异氰酸酯	0.9992	0.28

### 2.3 重复性

用浓度为  $20\mu\text{g/mL}$  的标准溶液，重复进样 6 次，面积重复性良好，详细结果见表 3。

表 3. 6 种化合物峰面积重复性结果 (n=6)

名称	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD%
苯	83052	86169	89930	84936	85889	83089	85511	2.97
甲苯	105597	106640	112002	110001	112730	106538	108918	2.82
对、间二甲苯	248599	261050	270489	263188	253289	262778	259899	2.99
邻二甲苯	120010	126002	130721	127145	122710	127285	125645	3.00
甲苯二异氰酸酯	269829	265862	260727	254667	262869	261653	262601	1.94

## 2.4 回收率测试

将高浓度混标溶液添加到空白塑胶样品中,配制成 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的浓度,按照样品前处理方法制备,平行制样 5 次,回收率结果见表 4。

表 4.加标回收率测试结果 (n=5)

No.	化合物名称	平均回收率 (%)	RSD%
1	苯	90.0	1.59
2	甲苯	85.3	2.37
3	对、间二甲苯	86.4	2.89
4	邻二甲苯	84.3	2.67
5	甲苯二异氰酸酯	75.2	2.53

## 3 结论

采用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪结合 FID 检测器,建立了塑胶场地中苯,甲苯,二甲苯及甲苯二异氰酸酯的气相色谱检测方法。在 0.5~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内建立标准曲线,线性关系良好,化合物相关系数  $r$  均大于 0.999,苯,甲苯,二甲苯检出限均小于 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,甲苯二异氰酸酯的检出限为 0.28 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。用浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液验证重复性,重复进样 6 针,峰面积 RSD 均小于 3%。用 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液测试回收率,6 种化合物的加标回收率为 75.2-90.0%之间。该方法可用于塑胶场地中苯,甲苯,二甲苯及甲苯二异氰酸酯等化合物的快速定量测定。

# GCMS 法检测塑胶跑道面层材料中的 18 种多环芳烃

**摘要:** 建立了气相色谱-质谱法 (GCMS) 检测塑胶跑道面层固体材料中 18 种多环芳烃的方法。样品经乙酸乙酯超声萃取 60min, 取上清液, 加入内标混合溶液, 用 GCMS 分离和检测。多环芳烃在 5~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.999 以上。在 5.0 $\mu\text{g/L}$  浓度下, 连续 5 次进样, 峰面积 RSD 值均小于 10.0%, 精密度良好。以 3 倍信噪比(peak to peak)计算 18 种多环芳烃的检出限及定量限, 各组分的检出限为 0.09~0.8 $\mu\text{g/kg}$ , 定量限为 0.27~2.4 $\mu\text{g/kg}$ 。该方法简单方便, 能够有效的监测运动场地塑胶面层固体材料中多环芳烃的含量。

**关键词:** 气相色谱-质谱 多环芳烃 运动场地塑胶面层固体材料

近期,全国范围内爆发了校园劣质塑胶跑道事件。塑胶跑道可能产生的危害来源于多种物质,主要是聚氨酯(PU)胶水中的氯化物、游离TDI、苯类化合物,黑色颗粒中的硫化物、多环芳烃等多种化合物,颗粒及胶水中的重金属等。

2014年8月4日,德国产品安全委员会修订GS认证中18种多环芳烃的有关含量要求,提高萘与其他8种多环芳烃的限量要求。运动场地为非经常性接触材料,并按非玩具类的其他产品要求控制。深圳市《合成材料运动场地面层质量控制标准》意见征求稿中参考18种多环芳烃的限量规定,对毒性最大的苯并[a]芘和18种多环芳烃的总量进行限值控制,运动场地中苯并[a]芘和18种多环芳烃的总量限值分别为1mg/kg和50mg/kg。

本文上海市发布的《学生运动场地塑胶面层有害物质限量》。采用岛津GCMS-QP2020,建立一种分析运动场地塑胶面层固体材料中18种多环芳烃的检测方法,该方法简单方便,能够有效的监测运动场地塑胶面层固体材料中多环芳烃的含量。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5ms 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱温: 50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)\_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_180 $^{\circ}\text{C}$ \_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$ \_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_320 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

进样口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式: 恒线速度方式

线速度: 40 mL/min

进样方式: 不分流进样

进样量: 1  $\mu\text{L}$

离子化方式: EI

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压+0.1(20 min 后调谐电压+0.3)

SIM 采集模式: 离子信息见表 1。

## 2. 样品前处理

参考上海市发布的《学生运动场地塑胶面层有害物质限量》测定方法，前处理如下：塑胶材料粉碎后（10目至20目之间颗粒），称取0.2 g（精确至0.0001 g），放入螺口刻度试管（带密封盖），加入10 mL乙酸乙酯并密封试管，置于超声波水浴装置中，在60℃水温下超声提取60 min。提取完成后，取出刻度试管冷却至室温并混合均匀，移取1 mL待测液，加入100μL内标物混合溶液混匀后进行气相色谱-质谱分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 多环芳烃标准溶液谱图

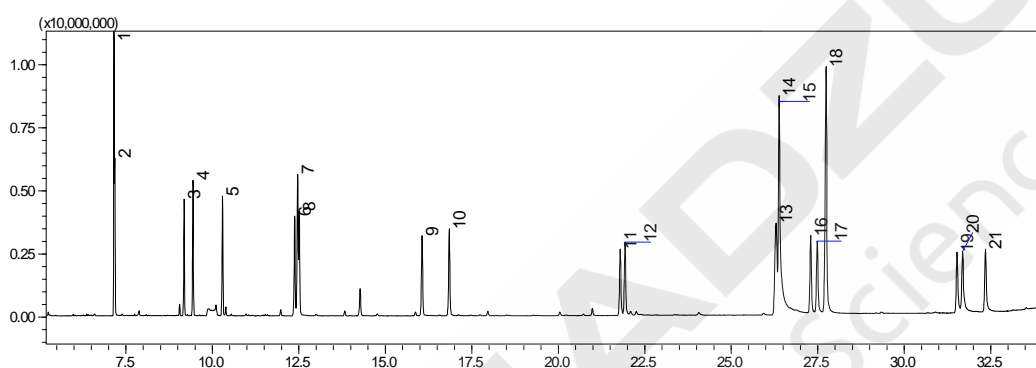


图1 多环芳烃标准溶液TIC图（10 mg/L）

表1 多环芳烃的名称、CAS号、保留时间及定性定量离子

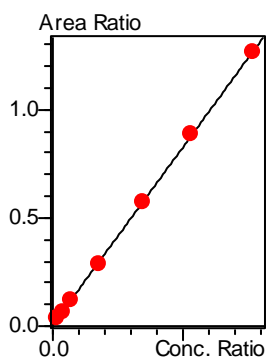
No.	中文名称	英文名称	CAS号	保留时间	定量离子	定性离子
1	八氘代萘(内标 1)	Naphthalene-D8	1146-65-2	7.155	136	108,137
2	萘	Naphthalene	91-20-3	7.180	128	127,129
3	茕烯	Acenaphthylene	208-96-8	9.185	152	151,153
4	茕	Acenaphthene	83-32-9	9.440	154	152,153
5	芴	Fluorene	86-73-7	10.295	166	165,167
6	菲	Phenanthrene	85-01-8	12.380	178	176,179
8	十氘代蒽(内标 2)	Anthracene-D10	1719 - 06 - 8	12.465	188	189,160
7	蒽	Anthracene	120-12-7	12.510	178	176,179
9	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	16.065	202	101,203
10	芘	Pyrene	129-00-0	16.850	202	101,203
11	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	21.790	228	226,229
12	屈	Chrysene	218-01-9	21.930	228	226,229
13	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	26.295	252	126,253
14	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	26.385	252	126,253
15	苯并[j]荧蒽	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	26.405	252	126,253
16	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	27.300	252	126,253
17	苯并[e]芘	Benzo[e]pyrene	192-97-2	27.485	252	126,253
18	十二氘代茈(内标 3)	perylene-d12	1520 - 96 - 3	27.745	264	260,265
19	茈并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	31.525	276	138,277

20	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70 -3	31.690	278	139,279
21	苯并[g,h,i]花	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	32.350	276	138,277

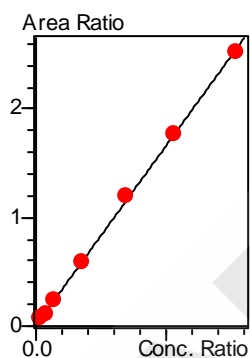
注：内标1用来校正2号PAHs。内标2用来校正3号-12号PAHs。内标3用来校正13-21号PAHs。

### 3.2 标准曲线

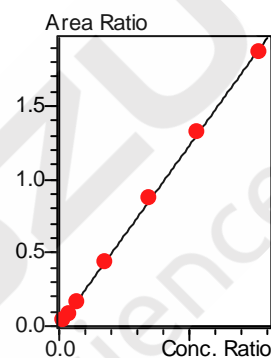
分别配制5、10、20、50、100、150、200  $\mu\text{g/L}$ 的多环芳烃混合标准溶液，取 $1\mu\text{L}$ 进样，以各组分与对应内标的浓度比和峰面积比做标准曲线，曲线及线性相关系数图2所示。



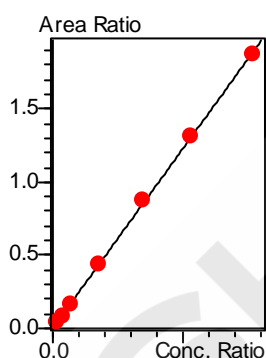
蒽 ( $R = 0.9999$ )



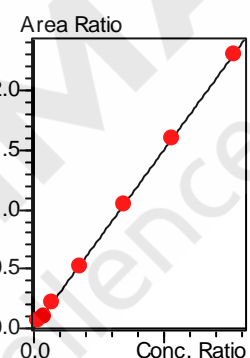
芴烯 ( $R = 0.9999$ )



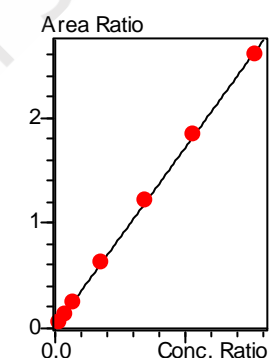
芴 ( $R = 0.9996$ )



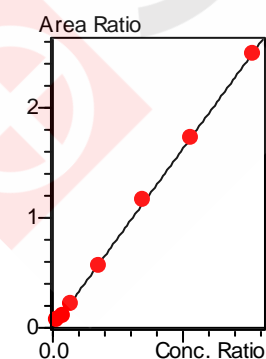
芴 ( $R = 0.9999$ )



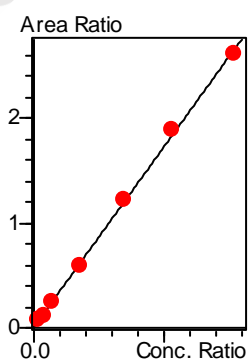
菲 ( $R = 0.9998$ )



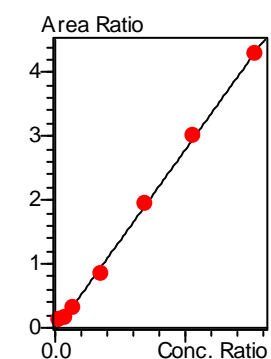
蒽 ( $R = 0.99999$ )



芴蒽 ( $R = 0.9991$ )



芴 ( $R = 0.9993$ )



苯并[a]蒽 ( $R = 0.9993$ )

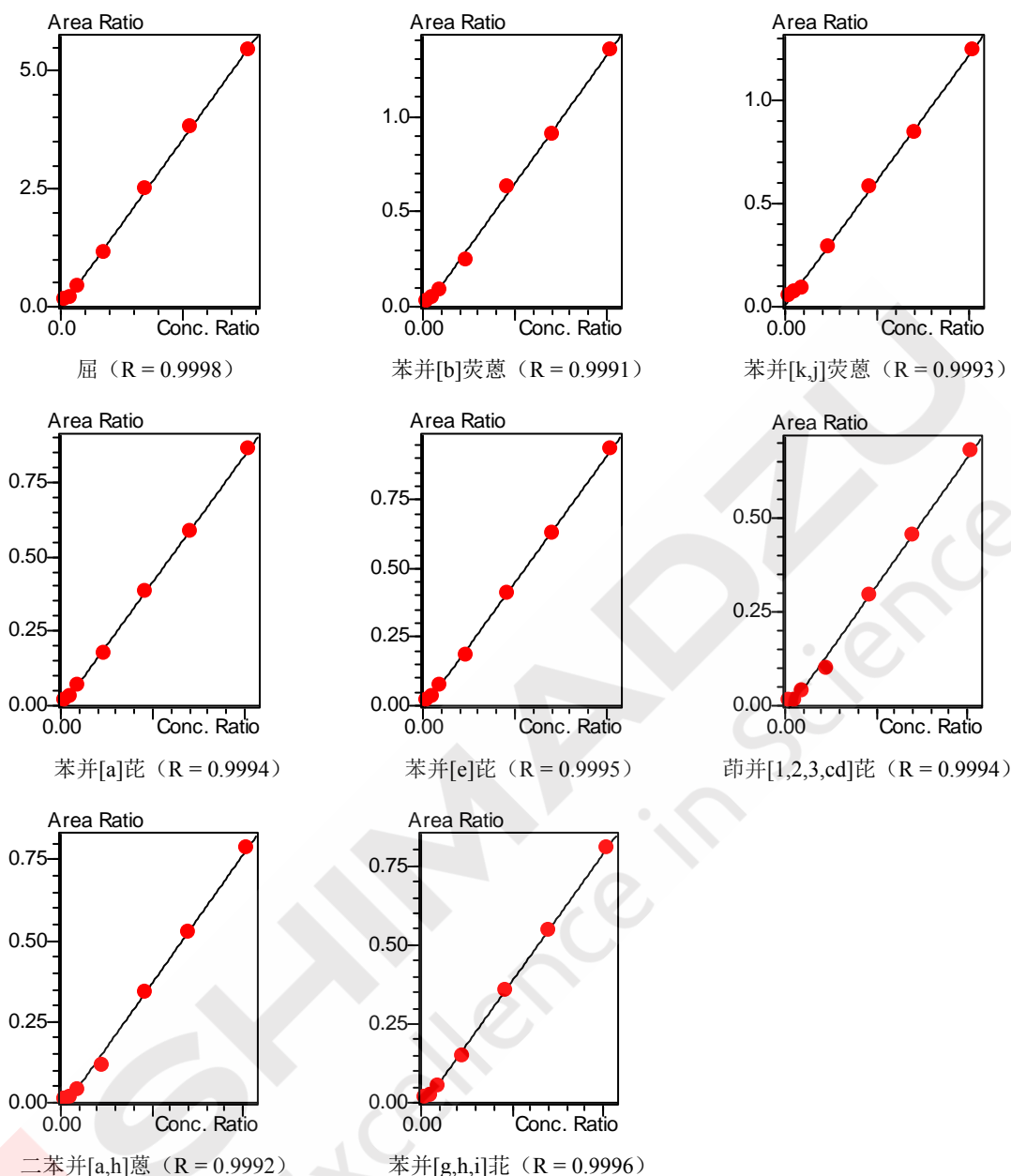


图2 多环芳烃标准曲线及线性相关系数

### 3.3 重复性、检测限与定量限

对 5.0  $\mu\text{g/L}$  的标准样品，重复进样 5 次，5 次测定峰面积重复性见表 2。根据 5  $\mu\text{g/L}$  标样数据，以 3 倍信噪比(peak to peak)计算 18 种多环芳烃检出限及定量限，如表 2 所示。

表 2 18 种多环芳烃检出限及定量限

ID	组分名称	RSD(%) (n=5)	检出限 ( $\mu\text{g/kg}$ )	定量限( $\mu\text{g/kg}$ )
1	萘	4.9	0.18	0.55
2	萘烯	3.8	0.29	0.96
3	芴	3.1	0.16	0.49
4	芘	3.3	0.30	0.90
5	菲	2.5	0.09	0.27
6	蒽	5.0	0.10	0.30

7	荧蒽	5.7	0.15	0.45
8	芘	6.2	0.20	0.60
9	苯并[a]蒽	2.2	0.18	0.54
10	屈	3.7	0.09	0.27
11	苯并[b]荧蒽	5.5	0.13	0.39
12,13	苯并[k,j]荧蒽	4.9	0.17	0.54
14	苯并[a]芘	2.2	0.09	0.30
15	苯并[e]芘	2.2	0.11	0.33
16	茚并[1,2,3.cd]芘	5.4	0.80	2.42
17	二苯并[a,h]蒽	6.6	0.70	2.11
18	苯并[g,h,i]花	8.5	0.80	2.40

### 3.4 实际样品的检测

取来源于 3 个不同运动场地塑胶面层固体材料的材料，采用以上方法进行 18 种多环芳烃的检测，检测结果见表 3。

表 3 样品中 18 种多环芳烃的检测结果

ID	组分名称	样品 1 (mg/kg)	样品 2(mg/kg)	样品 3(mg/kg)
1	萘	5.69	25.44	35.96
2	萘烯	4.49	5.40	7.48
3	萘	8.49	13.31	8.05
4	芴	31.12	39.73	34.20
5	菲	142.37	6.67	74.70
6	蒽	31.39	25.34	25.47
7	荧蒽	113.16	57.64	64.23
8	芘	80.24	56.54	50.32
9	苯并[a]蒽	36.55	29.39	23.38
10	屈	43.02	32.05	23.52
11	苯并[b]荧蒽	28.78	26.63	16.75
12,13	苯并[k,j]荧蒽	13.91	15.72	7.89
14	苯并[a]芘	28.30	29.40	16.23
15	苯并[e]芘	30.85	31.21	20.26
16	茚并[1,2,3.cd]芘	16.22	22.88	15.76
17	二苯并[a,h]蒽	4.06	6.30	4.05
18	苯并[g,h,i]花	18.00	26.68	17.30

## 4 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 检测运动场地塑胶面层固体材料中的 18 种多环芳烃，在 5~200  $\mu\text{g/L}$  范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上；在 5.0  $\mu\text{g/L}$  浓度下，连续 5 次进样，峰面积 RSD 值均小于 10.0%，精密度良好。以 3 倍信噪比(peak to peak)计算 18 种多环芳烃检出限及定量限，各组分的检出限为 0.09~0.8  $\mu\text{g/kg}$ ，定量限为 0.27~2.4  $\mu\text{g/kg}$ 。该方法简单方便，能够有效的检测运动场地塑胶面层固体材料中多环芳烃的含量。

# GCMS 法测定塑胶跑道中邻苯二甲酸酯含量

**摘要:** 本文采用气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 建立了一种以苯甲酸苄酯为内标快速测定塑胶跑道中 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的方法。塑胶样品用丙酮提取后, 直接进样分析。结果显示, 方法在 1~10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内线性良好, 相关系数均大于 0.996, 计算方法检出限 (3 倍噪声计算) 为 0.23~25.65  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 各组分峰面积重现性良好  $\text{RSD} < 5\%$  ( $n=6$ )。该方法操作简单便捷, 分析速度快, 适合检测塑胶中 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂。

**关键词:** 气质联用仪 塑胶 增塑剂 邻苯二甲酸酯

今年入夏以来, 劣质塑胶跑道、操场事件高度爆发, 根据公开资料不完全统计, 已涉及全国 6 省 15 市, 多地学生上学后出现了流鼻血、头晕、起红疹等症状, 一时间, 跑道有毒成为很多家长担忧的话题。

技术专家分析出了以下五种常见的添加物, 每一种都是导致问题跑道的诱因: 溶剂、游离态甲苯二异氰酸酯 (TDI)、增塑剂、4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯甲烷 (MOCA)、其他添加剂如有机重金属类催化剂等。

邻苯二甲酸酯是一类能起到软化作用的化合物, 在塑胶跑道弹性体和胶水中经常使用, 其目的为降低胶水粘度, 利于施工且可适当降低聚氨酯反应速率延长操作时间, 由于其价格远低于聚氨酯, 故添加到塑胶跑道中以降低成本。

邻苯二甲酸酯类塑化剂被归类为疑似环境激素, 其生物毒性主要属于雌激素与抗雄激素活性, 会造成内分泌失调, 阻碍生物体生殖机能。而 GB/T 14833-2011《合成材料跑道面层》以及 GB/T 22517.6-2011《体育场地使用要求及检验方法 第 6 部分: 田径场地》中并未对增塑

剂限量做出规定。

本文参考上海市团体标准 T/310101002-C003-2016《学校运动场地塑胶面层有害物质限量》标准, 采用气质联用仪, 建立了一种塑胶中 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速检测方法, 该方法操作简单, 分析速度快, 灵敏度高。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪: GCMS-QP2020

### 1.2 分析条件

色谱柱: DB-5 ms, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序: 80 $^{\circ}\text{C}$  (0.5 min) \_ 25 $^{\circ}\text{C}$  /min\_300 $^{\circ}\text{C}$ ) 7.5 min)

进样口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 分流, 分流比 20:1

载气控制方式: 恒压控制 (65.2 kPa)

载气: 氦气

溶剂切割时间: 2.5 min

接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: SIM, 采集条件见表 1

表 1 6 种邻苯二甲酸酯类化合物及内标 CAS 号、保留时间及特征碎片离子 (m/z)

No.	名称	CAS	保留时间	定量离子	定性离子
1	苯甲酸苄酯(BB)	120-51-4	7.631	105	91、194、212
2	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	84-74-2	8.394	149	205、150、223
3	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	85-68-7	10.057	149	91、206、238
4	邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DEHP)	117-81-7	10.788	149	279、167、150
5	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	117-84-0	11.827	279	149、150、261
6	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	68515-48-0	12.977	293	149、127、167
7	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	26761-40-0	13.165	307	141、149、150

### 1.3 样品前处理

称取 0.5 g 样品, 精确至 0.1 mg, 放入 25 mL 具塞试管中, 加入 10 mL 丙酮并密封试管, 置于超声波萃取装置中, 超声提取 10 min, 提取完成后, 取出刻度试管冷却至室温并混合均匀。此提取液可依据其实际情况直接进样或者用丙酮稀释后待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准谱图

6 种 PAEs 加内标标准溶液特征碎片离子见表 1, TIC 图如图 1 所示。

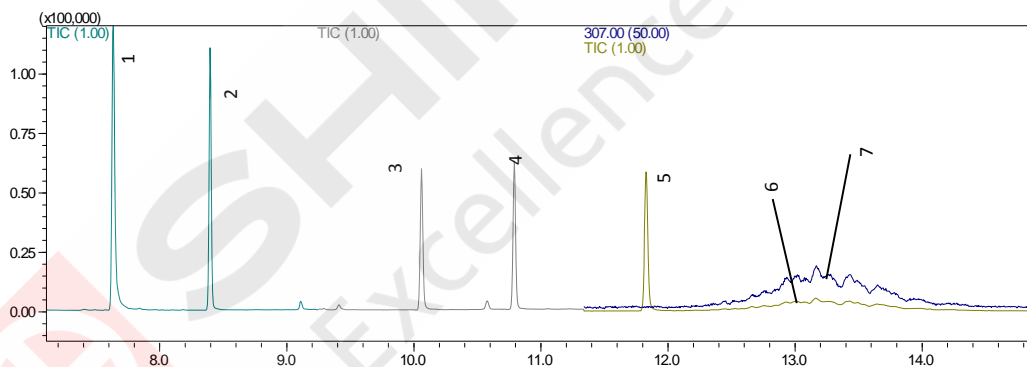


图 1 6 种 PAEs + 内标 TIC 图 (6  $\mu\text{g/mL}$ )

### 2.2 标准曲线、检出限及重现性

以正己烷为溶剂, 配制 6 种邻苯二甲酸酯类标准溶液, 浓度分别为 1、2、4、6、10  $\mu\text{g/mL}$ , 内标含量为 10  $\mu\text{g/mL}$ 。以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标进行线性拟合。各组标准曲线如下所示。根据 1  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液数据, 3 倍信噪比计算仪器检出限, 检出限、标准曲线相关系数、六针重现性 (RSD%) 如下表 2 所示。

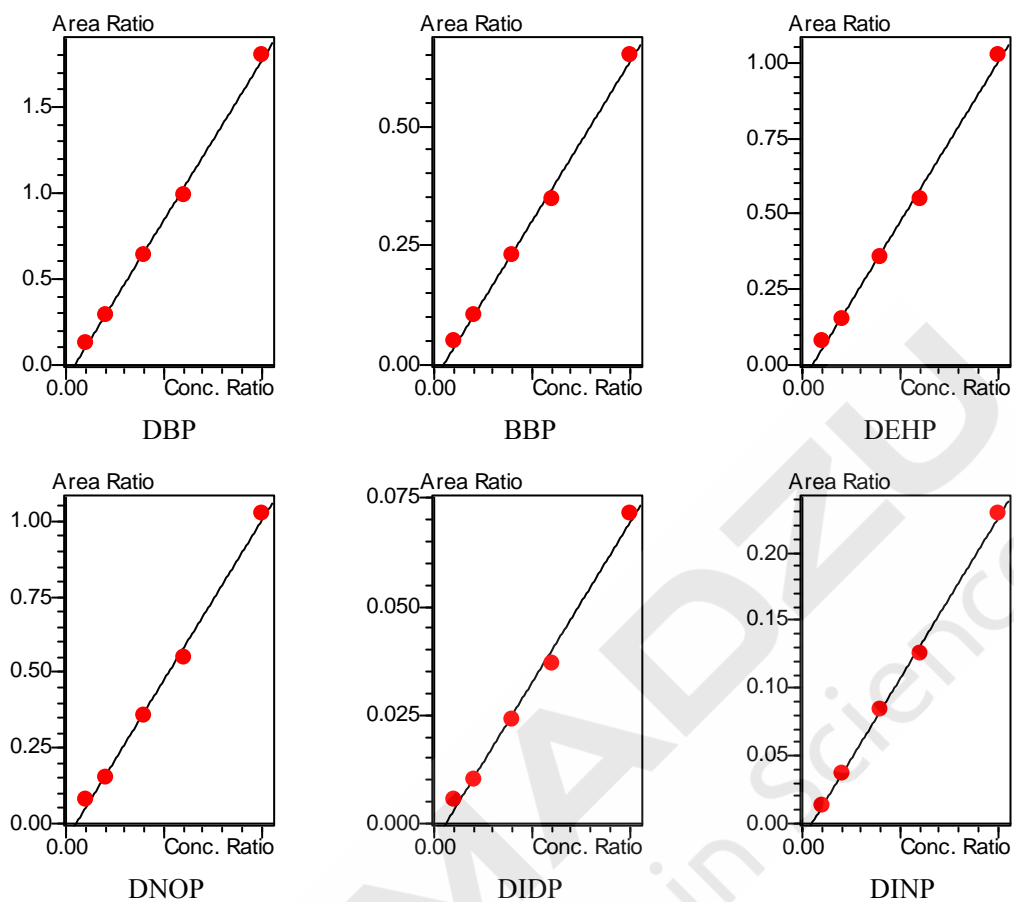


表2 各组分相关系数、检出限及重现性

No.	组分名称	相关系数	检出限 (μg/L)	重现性(n=6)
1	DBP	0.9989	0.23	4.10
2	BBP	0.9982	0.84	4.52
3	DEHP	0.9982	0.53	1.73
4	DNOP	0.9967	6.97	4.82
5	DINP	0.9991	20.64	3.58
6	DIDP	0.9985	25.65	4.35

### 2.3 样品测定结果

选取某操场塑胶跑道面层材料, 依照前处理方法处理并进样分析, 定量结果如下表3所示。

表3 塑胶样品定量结果 (mg/kg)

No.	组分名称	含量 (mg/kg)
1	DBP	56.8
2	BBP	N.D
3	DEHP	123
4	DNOP	N.D
5	DINP	N.D
6	DIDP	N.D

注: N.D 表示未检出

### 3 结论

采用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2020 分析塑胶中 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂, 方法操作简单, 在 1~10  $\mu\text{g/mL}$  标准曲线范围内线性良好, 仪器检出限为 0.23~25.65  $\mu\text{g/L}$  (3 倍信噪比计算)。本方法可用于塑胶中 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速检测。



SHIMADZU  
Excellence in Science

# GCMS 法测定塑胶跑道中 MOCA 含量

**摘要:** 本文建立了单四极杆气质联用仪 GC-MS 测定塑胶中 MOCA (3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷) 含量的分析方法。将样品粉碎, 经丙酮超声提取后, 直接进样分析。在 0.05~50 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的浓度范围内, 线性相关系数为 0.9999, 对 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液连续 6 针进样, 峰面积的 RSD% 在 5% 以下。该方法前处理简单、分析速度快, 适用于塑胶中 MOCA (3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷) 的检测。

**关键词:** GC-MS 塑胶 MOCA

近期, 国内多地爆发了劣质塑胶跑道的事件。根据公开资料不完全统计, 已涉及全国 6 省 15 市, 多地学生上学后出现了流鼻血、头晕、起红疹等症状, 一时间, 跑道有毒成为很多家长担忧的话题。塑胶跑道, 始终牵动着父母们的神经, 也引起了社会的广泛关注和思考。

劣质塑胶跑道使用的溶剂中会挥发含有毒性的甲苯、二甲苯, 该物质具有刺激性异味, 学生吸入体内后会造成皮肤瘙痒、头晕等症状; 重金属催干剂——铅盐, 能促进跑道凝固定型, 但是吸入体内后会影响脑部发育; 跑道中使用的有毒塑化剂, 吸入过量将会导致绝育。除了能闻到的, 还有一些有害物质是没有气味的, 可能还未被发现, 例如传统聚氨酯胶水中使用的交联剂 MOCA 具有潜在的致癌性。

MOCA (3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷), 为芳香族二胺的一种, 可以作为聚氨酯及环氧树脂等的交联剂与固化剂, 广泛用于汽车工业、机械制造业、体育设施等领域。深圳市发布的《合成材料运动场地面层质量控制标准》(试行) 和上海市发布的《学生运动场地塑胶面层有害物质限量》T/310101002-C003-2016 分别对运动场地面层中 MOCA 的含量进行了限定。

本文利用岛津单四极杆气质联用仪

GCMS-QP2020 实现了对塑胶中的 MOCA 含量的测定, 方法灵敏度高、准确性好。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

单四极杆气质联用仪: GCMS-QP2020

### 1.2 分析条件

色谱柱: Rxi-5 MS, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (1min)-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ (1min)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 分流, 分流比 5: 1

载气控制方式: 恒线速度 (36.3cm/sec)

载气: 氦气

检测器电压: 调谐电压+0.3kv

接口温度: 270 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: SIM

### 1.3 样品前处理

将样品粉碎，称取 0.5 g 样品，精确至 0.1 mg，放入 25 mL 具塞试管中，加入 10 mL 丙酮并密封试管，置于超声波萃取装置中，超声提取 10 min，提取完成后，取出刻度试管冷却至室温并混合均匀。此提取液可依据其实际情况直接进样或者用丙酮稀释后待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准谱图

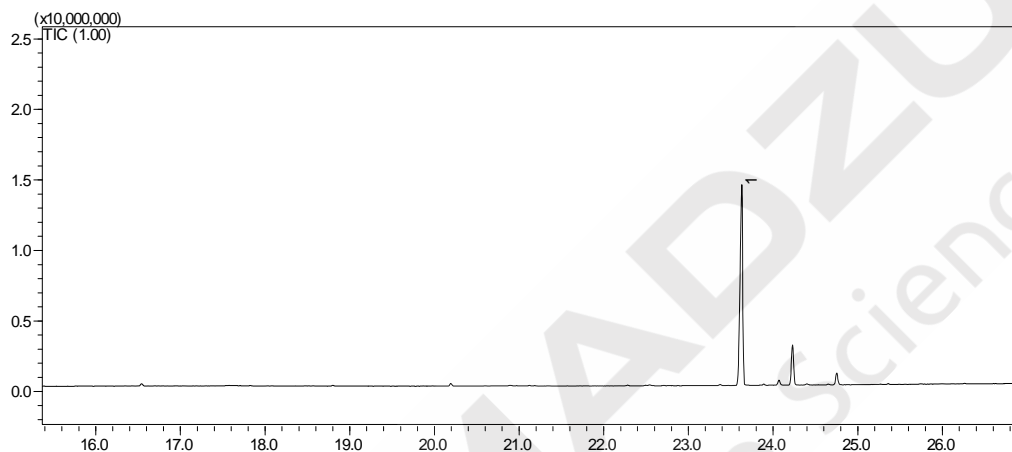


图 1 MOCA 标液 TIC 图 (10 µg/mL)

表 1 MOCA 的 MRM 参数

No.	化合物名称	CAS	保留时间	定量离子	定性离子	定性离子
1	MOCA	101-14-4	23.630	231.00	266.00	268.00

### 2.2 标准曲线

使用丙酮为溶剂配制标准系列，浓度分别为 0.05、0.5、1、5、10、50 µg/mL。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，如图 2 所示。根据 0.05 µg/mL 标准溶液数据，计算仪器检出限（3 倍信噪比计算），检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示。

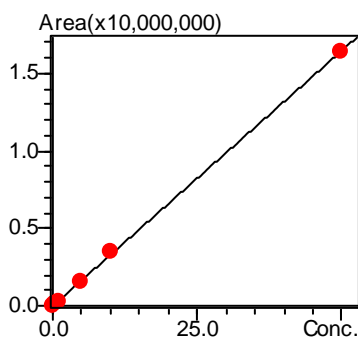


图 2 MOCA 标准曲线

### 2.3 重复性

选取 0.05  $\mu\text{g/mL}$  MOCA 标准溶液平行 6 针进样，6 次测定峰面积 RSD% 结果见表 2。

### 2.4 样品测定结果

选取某操场塑胶跑道，依照前处理方法处理，稀释 100 倍后进样分析，定量结果如下表 2 所示

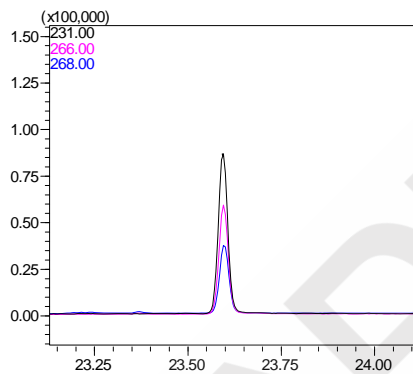


图 3 样品 SIM 图

表 2 相关系数、检出限、重复性 (n=6) 及测试结果

No.	化合物名称	相关系数	LOD(ng/mL)	RSD%	测试结果(mg/kg)
1	MOCA	0.9999	0.997	4.422	890.90

### 3 结论

采用岛津公司单四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2020)，参照《学生运动场地塑胶面层有害物质限量》T/310101002-C003-2016 (上海) 和《合成材料运动场地面层质量控制标准 (试行)》(深圳) 样品处理及检测方法，建立了测定塑胶中 MOCA (3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷) 含量的方法。该方法操作简单，在 0.05~50.00  $\mu\text{g/mL}$  标准曲线范围内线性良好，仪器检出限为 0.997  $\text{ng/mL}$  (3 倍信噪比计算)。本方法适合塑胶中 MOCA 含量的检测。

# GCMS (NCI) 法检测塑胶跑道面层材料中的短链氯化石蜡

**摘要:** 建立了气相色谱质谱法负化学离子化方式检测塑胶跑道面层固体材料中短链氯化石蜡 (SCCPs) 的方法。样品经正己烷超声萃取 30min, 取 2mL 萃取液, 通过佛罗里硅土固相萃取 SPE 小柱净化, 用 GCMS 分离和检测。根据 Margot Reth[1]等人采用的方法配制标准溶液并进行定量, 结果准确可信。在 50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度下, 连续 6 次进样, 峰面积 RSD 值均小于 5.0%, 精密度良好。以 3 倍信噪比(peak to peak)计算检出限, 检出限为 0.172 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。该方法利用负化学源 NCI, 通过氯含量的校正, 有效降低了中长链氯化石蜡对短链氯化石蜡检测的干扰, 能够较为准确的测定运动场地塑胶面层固体材料中短链氯化石蜡的含量。

**关键词:** GCMS NCI 短链氯化石蜡

最近,接二连三的校园劣质塑胶跑道事件刺痛大众神经,引发社会强烈关注。塑胶跑道可能产生的危害来源于多种物质,主要是聚氨酯 (PU) 胶水中的氯化物、游离TDI、苯类化合物,黑色颗粒中的硫化物、多环芳烃等多种化合物,颗粒及胶水中的重金属等。

氯化石蜡是跑道塑胶中主要的有毒氯化物,是正构烷烃的氯化衍生物,由于其稳定性、黏性、耐火性和低蒸气压,被广泛地用于金属切割添加剂和润滑剂、油漆和密封剂的塑化剂、胶黏剂配方、塑料增塑剂和阻燃剂等。按碳链长不同可分为短链氯化石蜡(short chain chlorinated paraffins,SCCPs, C10-C13)、中链氯化石蜡 (medium chain chlorineatedparaffins, MCCPs, C14-C17)和长链氯化石蜡(long chain chlorinated paraffins, LCCPs, C18-C30) 。SCCPs 毒性较中长链产品大,所以在最近几年受到了广泛的关注。

本文参考Margot Reth[1]等人在《Journal of Chromatography A》上发表的文章和深圳市发布的《合成材料运动场地面层质量控制标准》(试行)及上海市发布的《学生运动场地塑胶面层有害物质限量》T/310101002-C003-2016。

采用岛津GCMS-QP2020, 建立一种分析运动场地塑胶面层固体材料中短链氯化石蜡的检测方法,该方法简单方便,能够较为准确的检测运动场地塑胶面层固体材料中短链氯化石蜡的含量。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱: Rx-5 MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱温: 80 $^{\circ}\text{C}$ (0 min)\_40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

进样口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式: 恒线速度方式

线速度: 52.1 cm/sec

进样方式: 不分流进样

进样量: 1  $\mu\text{L}$

离子化方式: NCI

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压+0.3kv

SIM 采集模式: 离子信息见表 1。

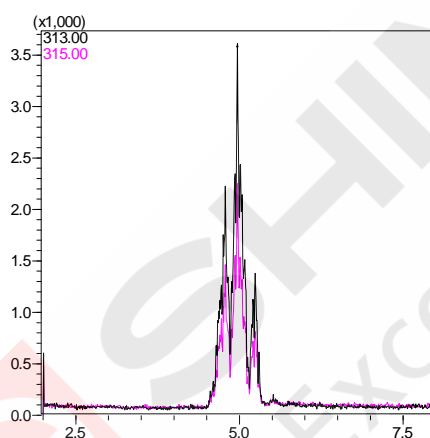
## 2. 样品前处理

参考深圳市发布的《合成材料运动场地面层质量控制标准》测定方法，前处理如下：将样品加工（冷冻研磨或不至产生热量的其他加工方式）至粒径约为1mm的细小颗粒。称取0.5 g（精确至0.1 mg）样品于具塞比色管中，加入正己烷定容至25 mL，具塞后用超声波萃取仪超声萃取30 min，摇匀后待净化。净化时先用10 mL正己烷淋洗活化弗罗里硅土固相萃取SPE小柱，取2 mL萃取液上柱，静置5 min，用5 mL洗脱液洗脱，用具塞锥形瓶收集洗脱液，流速每秒2滴。将洗脱液用氮气缓缓吹干，加入2 mL正己烷，混匀后进行气相色谱-质谱分析。

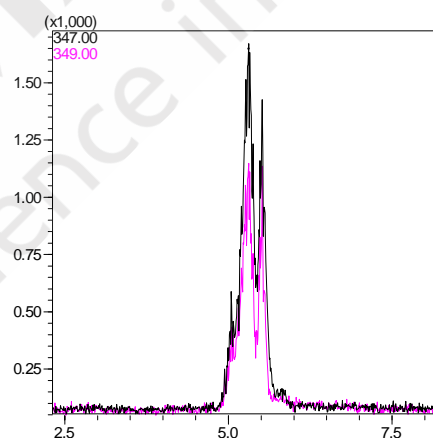
## 3. 结果与讨论

### 3.1 短链氯化石蜡标准溶液配制

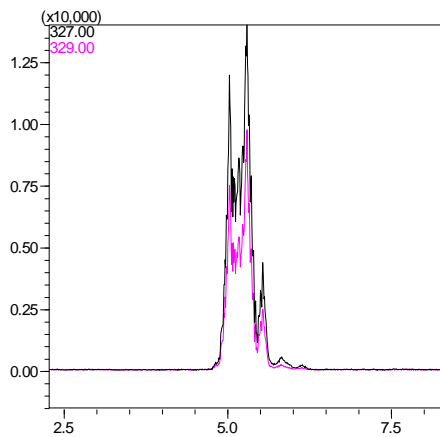
参照 Margot Reth[1]的方法，将浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ ，氯含量为 51.5%和 55.5%的 SCCPs 标液 1: 1 混合，得到氯含量为 53.5%的标液；将浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ ，氯含量为 55.5%和 63%的 SCCPs 标液 1: 1 混合，得到氯含量为 59.25%的标液，共得到氯含量为 51.5%、53.5%、55.5%、59.25%和 63%五种氯含量的标液，所测定的短链氯化石蜡单体如下图所示。选取  $\beta$ -六六六作为内标，准确添加到标液和样品中，浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。



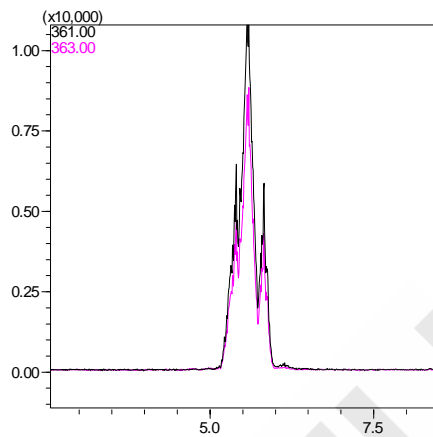
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_6$



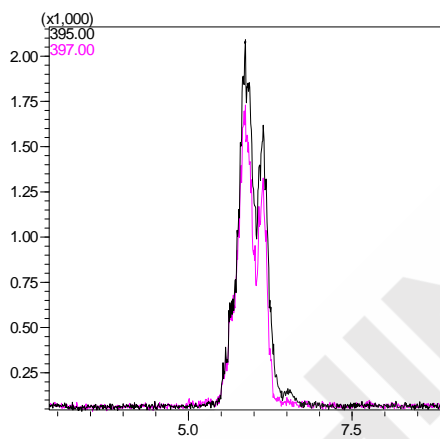
$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_7$



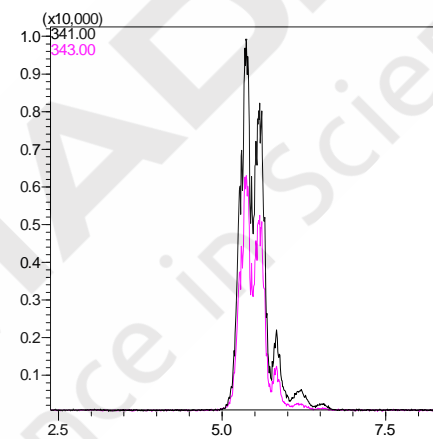
$C_{11}H_{18}Cl_6$



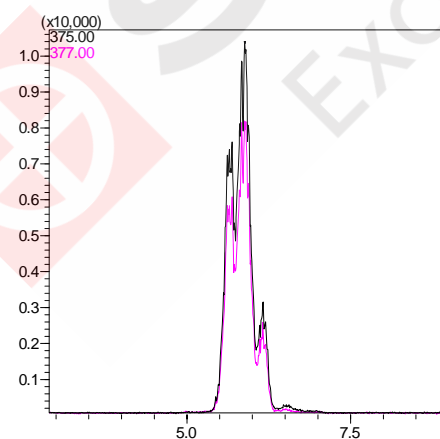
$C_{11}H_{17}Cl_7$



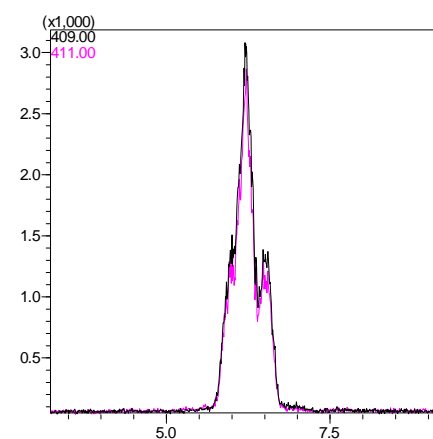
$C_{11}H_{16}Cl_8$



$C_{12}H_{20}Cl_6$



$C_{12}H_{19}Cl_7$



$C_{12}H_{18}Cl_8$

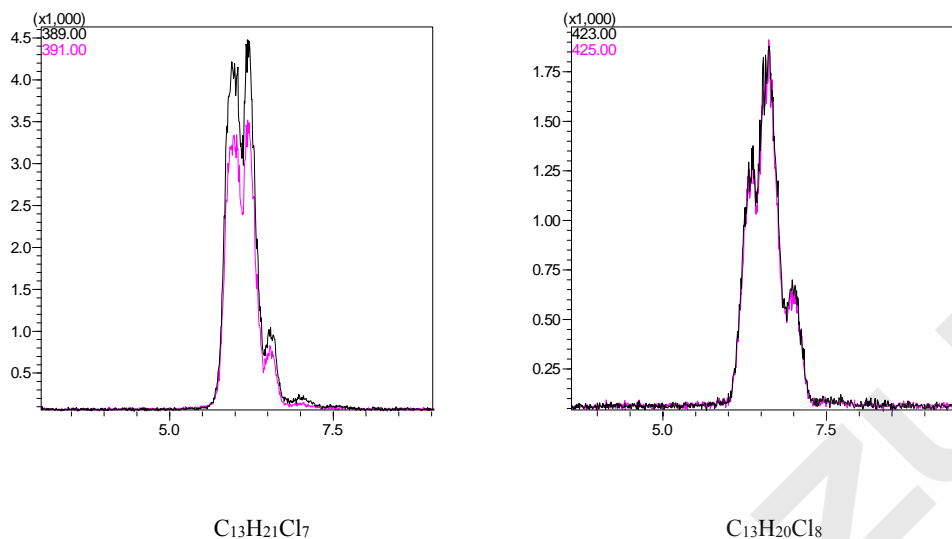


图1 短链氯化石蜡不同单体MC图

表 1 短链氯化石蜡不同单体及内标保留时间及定性定量离子

No.	名称	保留时间 (min)	定量离子	定性离子
1	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub>	4.98	313	315
2	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	5.32	347	349
3	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub>	5.28	327	329
4	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>7</sub>	5.57	361	363
5	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>8</sub>	5.88	395	397
6	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub>	5.38	341	343
8	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>7</sub>	5.90	375	377
7	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub>	6.23	409	411
9	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>7</sub>	6.04	389	391
10	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>8</sub>	6.61	423	425
11	β-六六六	4.12	71	73

### 3.2 标准曲线

将上述五种标液进样分析，根据如下公式（1）-（4）计算出Total response factor和Chlorine content，以Total response factor为纵坐标，Chlorine content为横坐标进行拟合，得到曲线，如图所示。

$$Relative\ total\ CP\ area = \sum_i \frac{area_i(\text{congener group})}{area_i(ISTD)} \quad (1)$$

$$Total\ response\ factor\ (CP\ mixture) = \frac{rel.\ total\ CP\ area(Std.)}{amount\ CPs(Std.)} \quad (2)$$

$$Chlorine\ content\ (CP\ mixt.) = \sum_i \frac{rel.\ area(\text{cong. group}_i) \cdot chlorine\ content(\text{cong. group}_i)}{rel.\ total\ CP\ area}$$

(3)

$$\text{Total response factor (CPs in the sample)} = ax + b \quad (4)$$

其中, area: 峰面积; congener group: 所有单体;  $a$ : Total response factor和Chlorine content 曲线的斜率, 即为下图中141.04,  $b$ : 曲线截距, 为8110.8,  $x$ : Chlorine content, 由公式 (3) 算出。

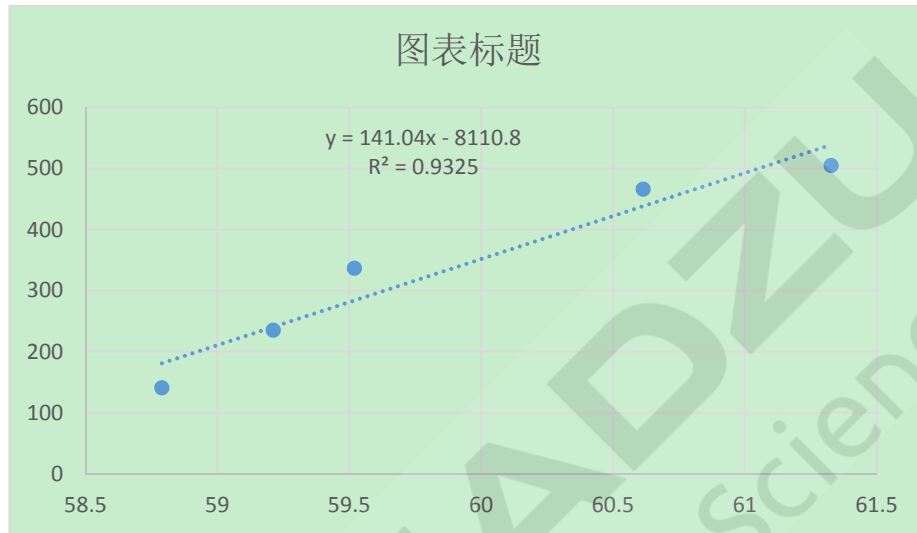


图 2 Total response factor 和 Chlorine content 曲线及线性相关系数

### 3.3 重复性、检测限与样品测定结果

对 50  $\mu\text{g/mL}$  的 55.5%标准样品, 重复进样 6 次, 对 TIC 积分得总面积, 6 次测定峰面积重复性见表 2。根据 10 $\mu\text{g/mL}$  的 55.5%标样数据, 以 3 倍信噪比(peak to peak)计算短链氯化石蜡检出限, 如表 2 所示。样品通过上述方法处理, 测试结果通过公式 (1) - (4) 及公式

(5):  $\text{CP amount (sample)} = \text{relative total area (sample)} / \text{total response factor (calculated for the sample)}$ 算出, 色谱图见图 3, 结果见下表 2。

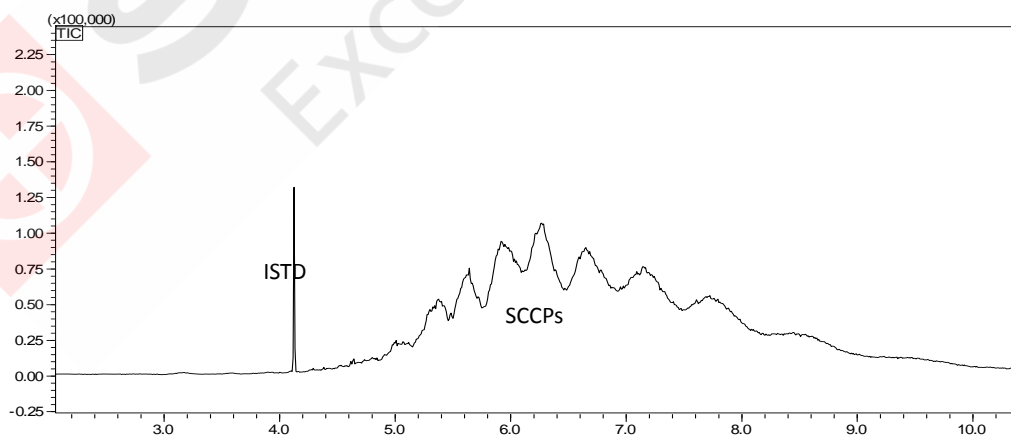


图 3 实际样品测定 TIC 图

表 2 短链氯化石蜡各单体检出限、重复性及样品测定结果

ID	组分名称	RSD(%) (n=6)	检出限 ( $\mu\text{g/mL}$ )	定量结果(%)
1	SCCPs	3.2	0.172	3.9

#### 4. 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 检测运动场地塑胶面层固体材料中的短链氯化石蜡，Total response factor 和 Chlorine content 曲线线性良好，相关系数  $R^2=0.9325$ ，与参考文献[1]相近；在  $50\mu\text{g/mL}$  浓度下，连续 6 次进样，峰面积 RSD 值小于 5%，精密度良好。以 3 倍信噪比(peak to peak)计算短链氯化石蜡检出限，检出限为  $0.172\mu\text{g/mL}$ 。该方法简单方便，能够有效的检测运动场地塑胶面层固体材料中短链氯化石蜡的含量。

参考文献：

- 1 Reth M, Zencak Z, Oehme M. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry. J Chromatogr A, 2005, 1081: 225.
- 2 Tomy G T, Stern G A, Muir D C G, et al. Quantifying C10–C13 polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography/electron capture negative ion high-resolution mass spectrometry. Anal Chem, 1997, 69: 2762—2771
- 3 袁博, 王亚韡, 傅建捷, 张庆华\*, 江桂斌. 氯化石蜡分析方法的研究及土壤样品中氯化石蜡的测定. 科学通报, 2010, 55(19):1879 ~ 1885.



SHIMADZU  
Excellence in Science

# GC-MS/MS 法检测塑胶跑道中 22 种邻苯二甲酸酯含量

**摘要:** 本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8040 建立了一种快速测定塑胶跑道中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的方法。样品经丙酮超声提取后, 直接进样分析。结果显示, 方法在 0.01~2.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (DINP、DIDP 在 0.1~20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 范围内线性良好, 相关系数均大于 0.999; 以 3 倍信噪比计算检出限为 0.05~7.47  $\mu\text{g}/\text{L}$ ; 方法重现性好, 连续 6 针进样分析, 各组分峰面积 RSD 小于 5%。该方法前处理简单、分析速度快, 适用于塑胶中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测。

**关键词:** GCMS-TQ8040 塑胶 增塑剂 邻苯二甲酸酯

从今年5月20日开始, 成都、北京、沈阳等地不约而同地爆发了校园劣质塑胶跑道事件, 多所学校出现学生集体头晕、流鼻血等不适现象, 塑胶跑道被疑为肇事“元凶”。

在搅拌塑胶跑道的原料时, 一些厂家为了降低成本, 违法违规添加一些有害的催化剂和塑化剂, 校园塑胶跑道中的刺鼻异味可能来自塑化剂等添加剂。已有研究表明, 低分子量邻苯二甲酸酯易挥发, 水溶性较大, 在使用过程更易散发到环境中, 加之生物安全性较差, 因此对人和动物的潜在危害更大。从生殖毒性上分析, 低分子量邻苯二甲酸酯过量使用对生殖系统存在危害风险, 接触过量的情况下易导致男孩绝育, 不过计量多少的界限尚无准确结论。

目前对塑胶跑道有害化学物质在室外挥发值达到多少算有毒, 国家层面尚没有具体标准。2011年针对跑道材料, 国家公布了GB/T 14833-2011《合成材料跑道面层》标准, 对塑胶跑道的生产原料和成品, 包括塑胶颗粒及使用的胶水等进行了规定。深圳塑胶跑道地标准规定邻苯二甲酸酯类(DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP) %限量值 $\leq 0.2\%$ 。

本文利用岛津三重四极杆质谱GCMS-

TQ8040仪器建立了一种快速检测塑胶中22种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的方法。该方法操作简单, MRM采集方式可以有效降低塑胶中基质成分的干扰, 定量检测灵敏度更高。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪: GCMS-TQ8040

### 1.2 分析条件

色谱柱: DB-5 ms, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1min)\_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_220 $^{\circ}\text{C}$ (1min)\_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_280 $^{\circ}\text{C}$ (4min)

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流 (1 min)

载气控制方式: 恒线速度 (37 cm/sec)

载气: 氦气

碰撞气: 氩气

溶剂切割时间: 4 min

检测器电压: 调谐电压+0.3kv

接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: MRM (参数见下表1)

表 1 22 种 PAEs 组分 CAS 号、MRM 参数

No.	组分名称	CAS 号	定量离子	CE	定性离子	CE
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	131-11-3	163.00>77.10	24	163.00>133.10	9
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	84-66-2	177.00>149.00	9	177.00>93.10	24
3	邻苯二甲酸二异丙酯(DIPRP)	605-45-8	149.00>65.10	24	149.00>93.10	15
4	邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)	131-17-9	189.00>105.00	15	189.00>161.00	3
5	邻苯二甲酸二丙酯(DPRP)	131-16-8	149.00>65.10	24	149.00>93.10	15
6	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	84-69-5	149.00>65.00	33	149.00>93.10	15
7	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	84-74-2	149.00>65.10	21	149.00>93.10	15
8	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	117-82-8	149.00>65.10	21	149.00>93.10	15
9	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯(BMPP)	146-50-9	149.00>65.10	24	149.00>93.10	15
10	邻苯二甲酸二异戊酯(DIPP)	605-50-5	167.00>149.10	9	167.00>93.10	27
11	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯(DEEP)	605-54-9	176.00>149.00	15	176.00>104.10	24
12	邻苯二甲酸二正戊酯(DPP)	131-18-0	149.00>65.10	24	149.00>93.10	15
13	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	84-75-3	149.00>65.10	27	149.00>93.10	18
14	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	85-68-7	206.00>149.00	12	206.00>93.10	33
15	邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯(DBEP)	117-83-9	193.00>149.00	15	193.00>93.10	27
16	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	84-61-7	167.00>149.10	9	167.00>93.00	24
17	邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DEHP)	117-81-7	167.00>149.00	12	167.00>93.00	24
18	邻苯二甲酸二庚酯(DHP)	3648-21-3	265.00>149.00	10	265.00>93.00	35
19	邻苯二甲酸二苯酯(DPHP)	84-62-8	225.00>77.10	24	225.00>141.10	18
20	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	117-84-0	149.00>65.10	24	149.00>93.10	18
21	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	68515-48-0	293.00>149.00	18	293.00>93.00	30
22	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	26761-40-0	149.00>65.00	27	149.00>93.10	21

### 1.3 样品前处理

称取 0.5 g 样品，精确至 0.1 mg，放入 25 mL 具塞试管中，加入 10 mL 丙酮并密封试管，置于超声波萃取装置中，超声提取 10 min，提取完成后，取出刻度试管冷却至室温并混合均匀。此提取液可依据其实际情况直接进样或者用丙酮稀释后待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准谱图

22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂 (PAEs) 混标溶液 TIC 图如图 1 所示。

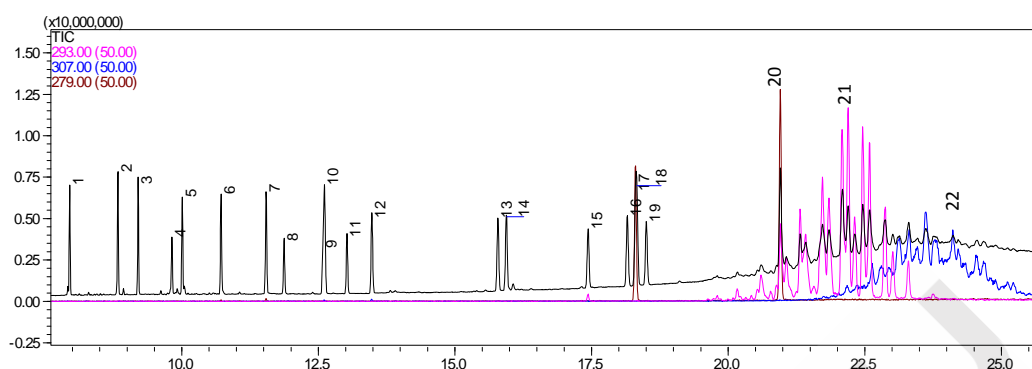
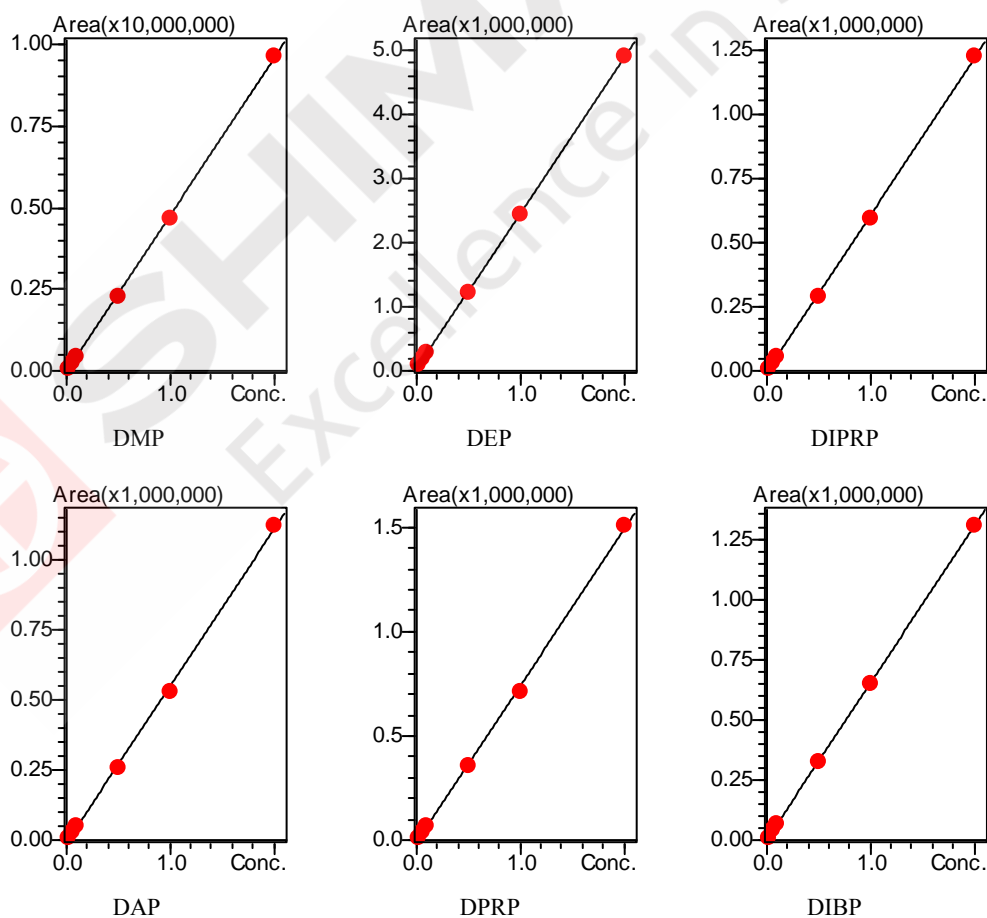
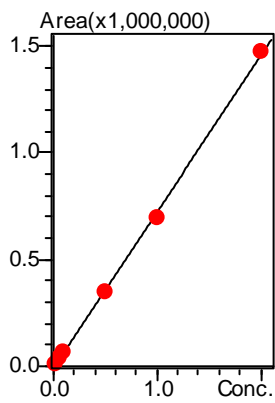


图 1 22 种 PAEs 混标 TIC 图 (1 µg/mL)

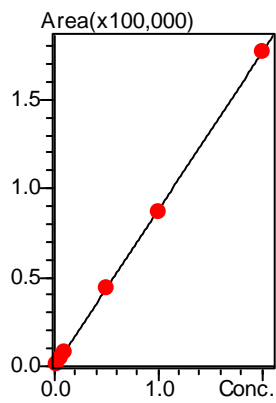
## 2.2 标准曲线

以正己烷为溶剂，配制 22 种邻苯二甲酸酯类混标溶液，浓度分别为 0.01、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 µg/mL（DINP、DIDP 浓度分别为：0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20 mg/L）。以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标进行线性拟合，各组分标准曲线如下所示。根据 0.01 µg/mL 标准溶液数据，计算仪器检出限（3 倍信噪比计算），检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示：

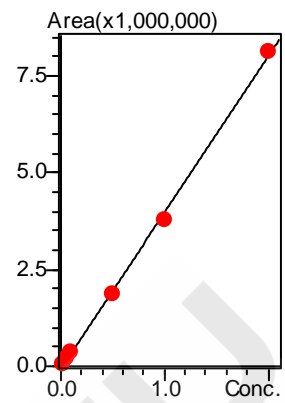




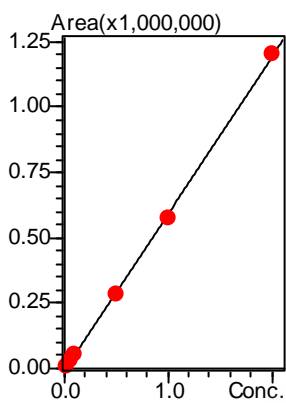
DBP



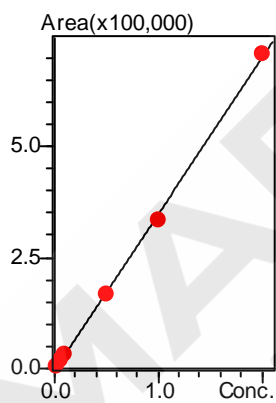
DMEP



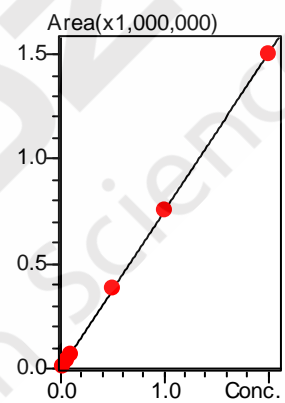
BMPP



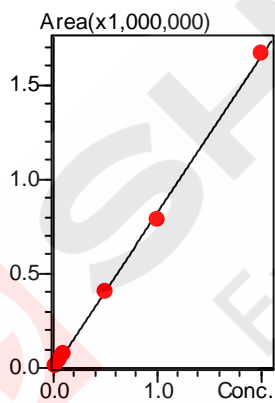
DIPP



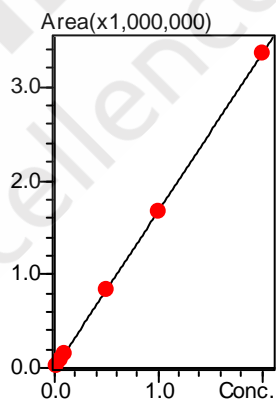
DEEP



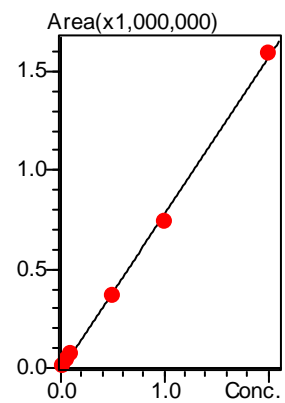
DPP



DHXP



BBP



DBEP

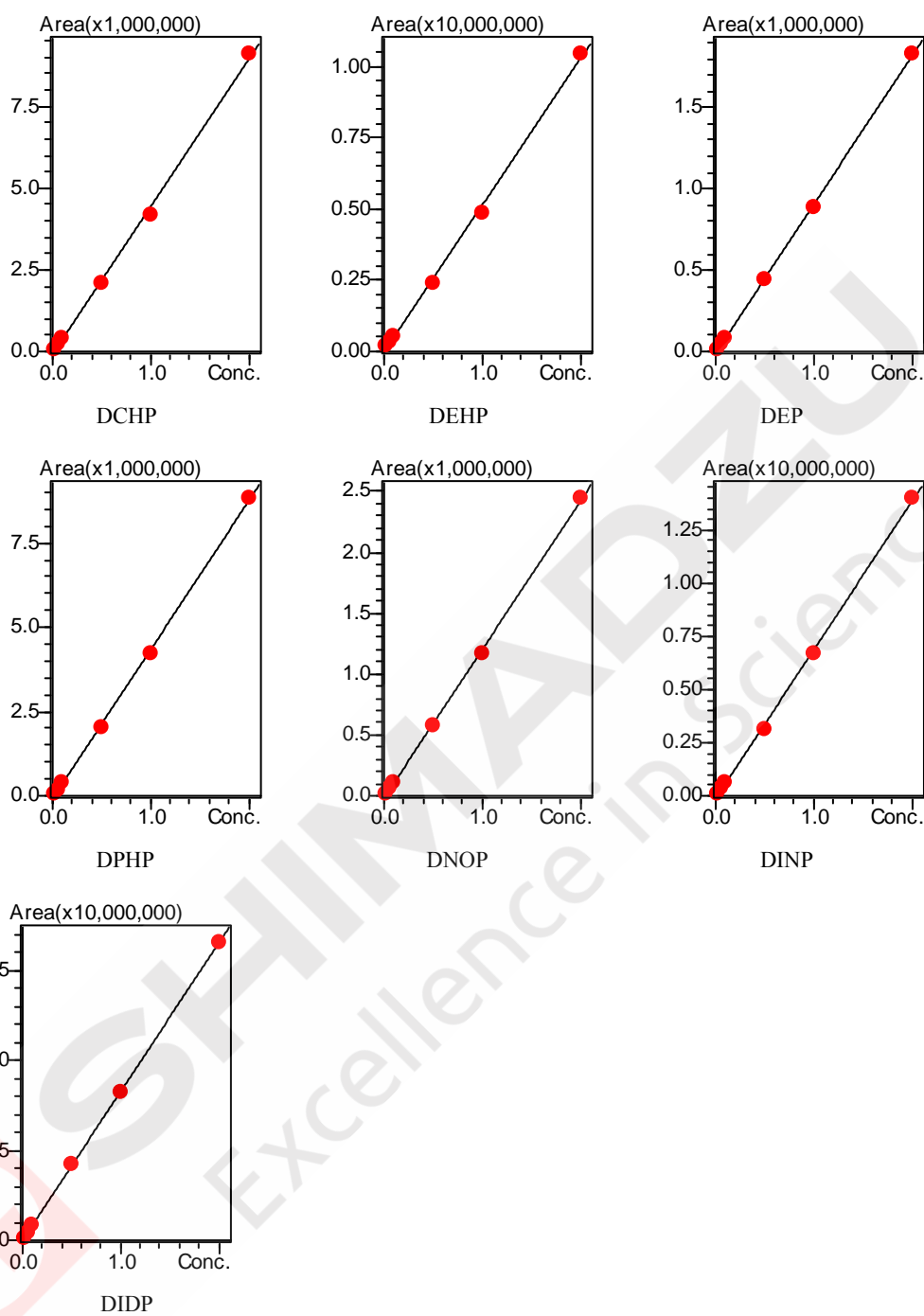


表 2 22 中邻苯二甲酸酯类相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	DMP	0.9998	0.44	12	DPP	0.9999	0.17
2	DEP	0.9998	0.10	13	DHXP	0.9996	0.14
3	DIPRP	0.9998	0.09	14	BBP	0.9999	0.20
4	DAP	0.9995	3.28	15	DBEP	0.9994	1.23
5	DPRP	0.9996	0.09	16	DCHP	0.9991	2.98

6	DIBP	0.9999	0.09	17	DEHP	0.9991	1.33
7	DBP	0.9999	0.08	18	DHP	0.9998	0.22
8	DMEP	0.9995	1.11	19	DPHP	0.9997	0.05
9	BMPP	0.9994	0.52	20	DNOP	0.9996	0.25
10	DIPP	0.9997	0.18	21	DINP	0.9995	2.84
11	DEEP	0.9996	0.75	22	DIDP	0.9999	7.47

### 2.3 重现性

对 0.05  $\mu\text{g/mL}$  的标准样品，重复进样 6 次，各组分峰面积及 RSD 见表 3。

表 3 重复性试验结果 (n=6)

No.	组分名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	DMP	10301	9868	10457	9661	9599	9311	4.44
2	DEP	7835	7578	7927	7596	7116	7189	4.38
3	DIPRP	1054	1145	1073	1047	1046	1031	3.85
4	DAP	496	496	470	459	452	449	4.50
5	DPRP	1051	1106	1120	1120	1045	1060	3.27
6	DIBP	1210	1240	1248	1207	1169	1202	2.35
7	DBP	1324	1368	1303	1267	1258	1219	4.10
8	DMEP	215	223	246	227	225	238	4.87
9	DIPP	831	847	821	835	798	779	3.10
10	BMPP	5309	5050	5073	4904	4717	4652	4.94
11	DEEP	354	356	358	361	376	364	2.20
12	DPP	1045	1029	1006	999	950	949	4.00
13	DHXP	794	803	762	791	799	703	4.94
14	BBP	1433	1491	1415	1308	1403	1367	4.41
15	DBEP	395	427	438	409	401	393	4.45
16	DCHP	4152	4421	4311	4171	4030	4071	3.53
17	DHP	609	605	534	578	570	602	4.92
18	DEHP	6137	5985	5720	5611	5573	5468	4.51
19	DPHP	4565	4299	4204	4417	4171	4141	3.82
20	DNOP	443	405	404	412	417	427.00	3.56
21	DINP	4233	3811	4171	3853	4063	4226.0 0	4.60
22	DIDP	4393	4013	4200	3941	4122	4390.0 0	4.52

### 2.4 样品测定结果

选取某操场塑胶跑道，依照前处理方法处理并进样分析，定量结果如下表 4 所示。

表 4 塑胶样品定量结果

No.	组分名称	含量 (mg/kg)
1	DMP	4.44
2	DEP	1.02
3	DIPRP	N.D
4	DAP	N.D
5	DPRP	N.D
6	DIBP	56.2
7	DBP	54.8
8	DMEP	N.D
9	DIPP	N.D
10	BMPP	N.D
11	DEEP	N.D
12	DPP	N.D
13	DHXP	N.D
14	BBP	N.D
15	DBEP	N.D
16	DCHP	N.D
17	DHP	N.D
18	DEHP	127
19	DPHP	N.D
20	DNOP	N.D
21	DINP	N.D
22	DIDP	N.D

注：N.D 表示未检出

### 3 结论

采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8040) 分析塑胶中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂。方法操作简单，在 0.01~2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$  (DINP、DIDP 在 0.1~20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 标准曲线范围内线性良好，仪器检出限为 0.05~7.47 $\mu\text{g}/\text{L}$  (3 倍信噪比计算)，本方法适合塑胶中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速检测。

# GC-MS/MS 法检测塑胶场地中的 18 种多环芳烃

**摘要:** 本文利用岛津公司的GCMS-TQ8040三重四极杆气质联用仪,建立了一种塑胶场地中18种多环芳烃的测定方法。样品经乙酸乙酯超声提取后,加入内标混合溶液,用GCMSMS分离和检测。在5~150 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内各组分线性关系良好,各组分相关系数均达到0.999以上,检出限在0.04~0.45 $\mu\text{g/L}$ 。20 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样6针,峰面积RSD均小于6%。该方法简单方便,能够有效的监测塑胶场地中多环芳烃的含量。

**关键词:** GCMS-TQ8040三重四极杆气质联用仪 多环芳烃 塑胶场地

当初备受关注、沸沸扬扬的塑胶跑道事件如今已渐渐淡出人们的视线,但这不代表问题已经解决,成千上万条塑胶跑道至今仍然充当着隐蔽的健康杀手。塑胶跑道可能产生的危害来源于多种物质,主要是聚氨酯胶水中的氯化物、游离甲苯二异氰酸酯、苯类化合物、黑色颗粒中的硫化物、多环芳烃、颗粒及胶水中重金属。

2014年8月4日,德国产品安全委员会修订GS认证中18种多环芳烃的有关含量要求,提高萘与其他8种多环芳烃的限量要求。运动场地为非经常性接触材料,并按非玩具类的其他产品要求控制。深圳市《合成材料运动场地面层质量控制标准》意见征求意见稿中参考18种多环芳烃的限量规定,对毒性最大的苯并[a]芘和18种多环芳烃的总量进行限值控制,运动场地中苯并[a]芘和18种多环芳烃的总量限值分别为1mg/kg和50mg/kg。

GB/T 29614-2013《硫化橡胶中多环芳烃含量的测定》和上海市《学校运动场地塑胶面层有害物质限量》等标准都是用单极气质联用仪进行分析。本文采用岛津GCMS-TQ8040,建立一种分析塑胶场地中18种多环芳烃的检

测方法,该方法简单方便,抗干扰能力强,检出限低,能够有效的监测塑胶场地中多环芳烃的含量。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8040三重四极杆气相色谱-质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱: Rxi-5sil ms (30m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ )

柱温程序: 50  $^{\circ}\text{C}$ (2 min)\_20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_180  $^{\circ}\text{C}$ \_2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_290 $^{\circ}\text{C}$

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

流速控制方式: 恒线速度方式

线速度: 40 mL/min

进样方式: 不分流进样

进样量: 1  $\mu\text{L}$

离子化方式: EI

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压+0.6

采集模式: MRM, 离子信息见表 1

## 2. 样品前处理

将样品加工（冷冻研磨或不至产生热量的其他加工方式）至粒径约为1mm 的细小颗粒，称取0.2g样品，精确至0.1 mg，放入螺口刻度试管（带密封盖），加入10 mL乙酸乙酯并密封试管，置于超声波水浴装置中，在60℃水温下超声提取60 min。提取完成后，取出刻度试管冷却至室温并混合均匀，加内标液后，进行GCMSMS分析。提取液可依据其实际情况直接进样，或者用乙酸乙酯稀释后用于测试。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 多环芳烃标准溶液谱图

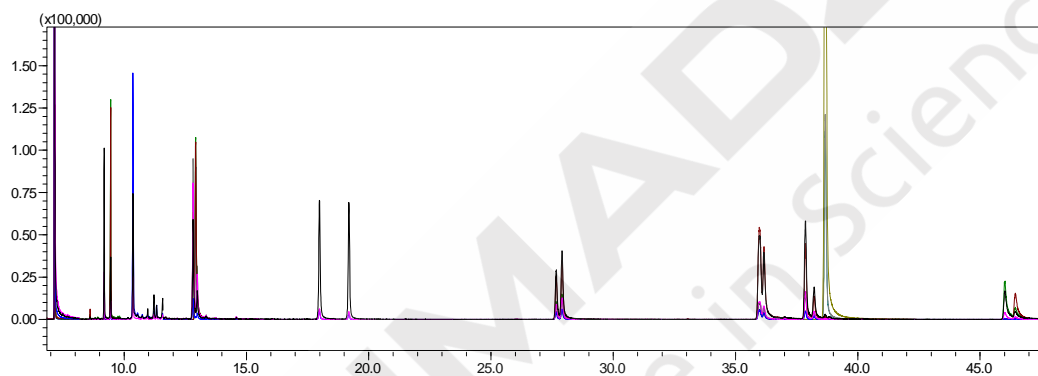


图1 多环芳烃标准溶液TIC图（10 µg/L）

表 1 多环芳烃各组分信息

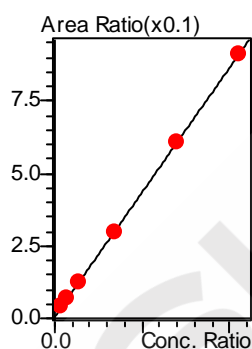
No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	八氘代萘(内标 1)	Naphthalene-D8	1146-65-2	7.150	136.00>108.10	18.00	136.00>134.10	18.00
2	萘	Naphthalene	91-20-3	7.175	128.00>102.10	21.00	128.00>78.10	24.00
3	苊烯	Acenaphthylene	208-96-8	9.190	152.00>150.10	27.00	152.00>126.10	21.00
4	苊	Acenaphthene	83-32-9	9.455	154.00>152.10	30.00	153.00>151.10	27.00
5	芴	Fluorene	86-73-7	10.370	165.00>163.10	27.00	165.00>115.10	27.00
6	菲	Phenanthrene	85-01-8	12.830	178.00>152.10	21.00	178.00>176.10	27.00
7	十氘代蒽(内标 2)	Anthracene-D10	1719 - 06 - 8	12.935	188.00>160.10	27.00	188.00>158.10	30.00
8	蒽	Anthracene	120-12-7	12.995	178.00>152.10	24.00	178.00>176.10	24.00
9	荧蒽	Fluoranthene	206-44-0	18.000	202.00>200.10	30.00	202.00>152.10	27.00
10	芘	Pyrene	129-00-0	19.200	202.00>200.00	33.00	202.00>151.00	39.00
11	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	56-55-3	27.670	228.00>226.10	33.00	226.00>223.90	33.00
12	屈	Chrysene	218-01-9	27.910	228.00>226.00	36.00	226.00>224.10	30.00
13	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	35.980	252.00>250.10	30.00	250.00>247.90	36.00

14	苯并[k]荧蒹	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	36.105	252.00>250.10	27.0 0	250.00>247.90	39.00
15	苯并[j]荧蒹	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	36.170	252.00>250.00	27.00	250.00>247.90	39.00
16	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	50-32-8	37.865	252.00>250.00	30.00	250.00>248.00	33.00
17	苯并[e]芘	Benzo[e]pyrene	192-97-2	38.210	252.00>249.90	39.00	250.00>248.00	36.00
18	十二氘代芘 (内标 3)	perylene- <i>d</i> 12	1520 - 96 - 3	38.680	264.00>260.00	39.00	260.00>255.90	39.00
19	茚并[1,2,3- cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	46.005	276.00>273.90	39.00	274.00>272.20	36.00
20	二苯并[a,h] 蒽	Dibenz[a,h]anthracene	53-70 -3	46.430	278.00>275.80	36.00	276.00>274.00	30.00
21	苯并[g,h,i] 芘	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	47.530	276.00>274.10	27.00	274.00>272.10	39.00

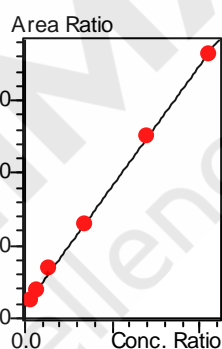
注：内标1用来校正2号PAHs。内标2用来校正3号-12号PAHs。内标3用来校正13-21号PAHs。

### 3.2 标准曲线和检出限

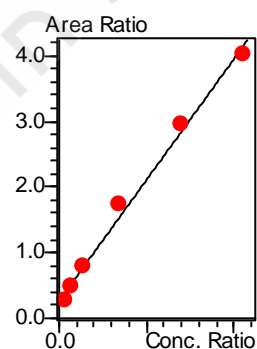
分别配制5、10、20、50、100、150  $\mu\text{g/L}$ 的多环芳烃混合标准溶液，取1 $\mu\text{L}$ 进样，以各组分与对应内标的浓度比和峰面积比做标准曲线，曲线及线性相关系数图2所示。



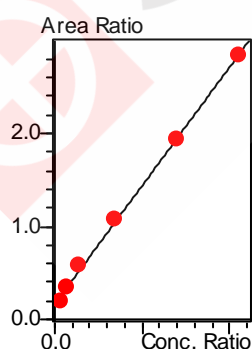
芘



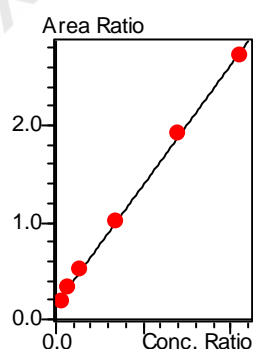
芘烯



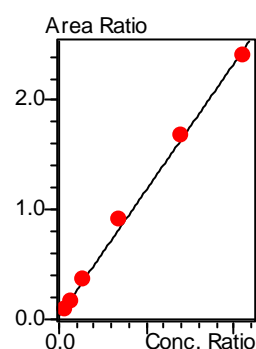
芘



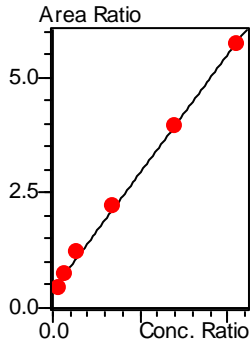
芘



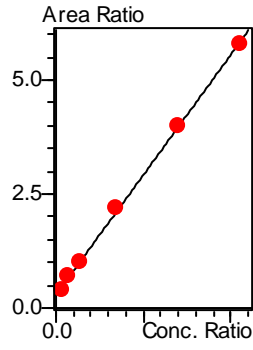
菲



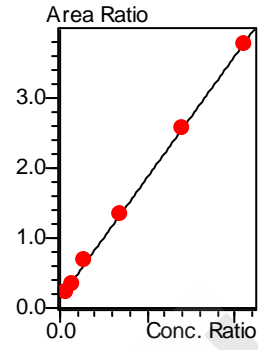
蒽



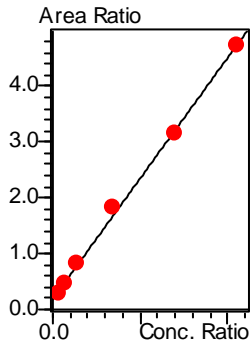
蒽



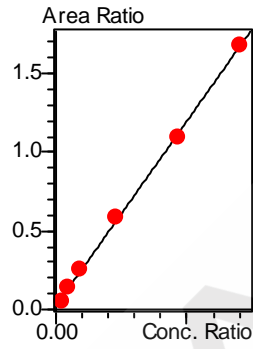
芘



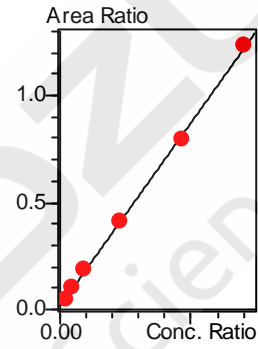
苯并[a]蒽



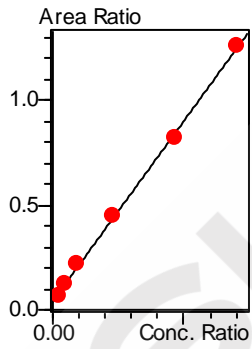
屈



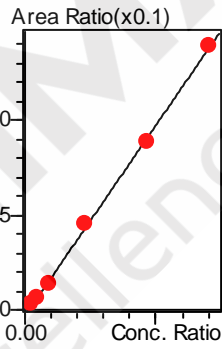
苯并[b]蒽



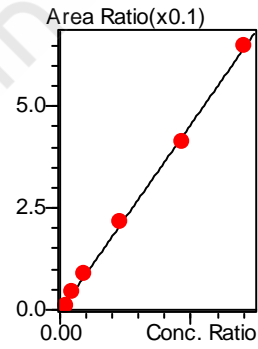
苯并[k]蒽



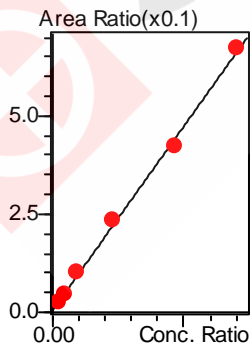
苯并[a]芘



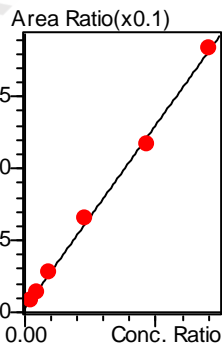
苯并[e]芘



芘并[1,2,3,cd]芘



二苯并[a,h]蒽



苯并[ghi]芘

图2 多环芳烃标准曲线

表 2 各组分相关系数及检出限

ID	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	八氘代萘	-	-
2	萘	0.9995	0.07
3	萘烯	0.9995	0.13
4	萘	0.9990	0.44
5	芴	0.9994	0.26
6	菲	0.9993	0.19
7	十氘代蒽	-	-
8	蒽	0.9993	0.40
9	荧蒽	0.9991	0.05
10	芘	0.9996	0.04
11	苯并[a]蒽	0.9996	0.17
12	屈	0.9991	0.10
13	苯并[b]荧蒽	0.9995	0.13
14	苯并[k,j]荧蒽	0.9996	0.17
15	苯并[a]芘	0.9994	0.09
16	苯并[e]芘	0.9996	0.11
17	十二氘代花	-	-
18	茚并[1,2,3.cd]芘	0.9995	0.45
19	二苯并[a,h]蒽	0.9990	0.44
20	苯并[g,h,i]花	0.9992	0.12

### 3.3 重复性实验

取  $20\mu\text{g/L}$  标准品溶液, 连续进样 6 次, 考察仪器的重复性, 测定结果见表 3。

表 3.18 种多环芳烃重复性结果

ID	组分名称	峰面积 1	峰面积 2	峰面积 3	峰面积 4	峰面积 5	峰面积 6	RSD(%)
1	萘	250019	254772	268084	261347	262809	258506	2.50
2	萘烯	297515	301601	312023	309640	310181	313000	2.33
3	萘	363863	369060	378671	374475	378133	384738	2.11
4	芴	244877	236880	252088	248327	249174	253334	2.14
5	菲	196744	215231	222803	217870	218159	220727	4.04
6	蒽	126721	118617	129695	125137	129011	129435	5.28
7	荧蒽	506985	525441	515128	552623	537792	529990	1.60
8	芘	503441	543594	514664	534608	529353	524188	1.45
9	苯并[a]蒽	288205	302630	297134	301691	298501	299960	1.96
10	屈	389020	424816	372545	399100	397268	399213	2.90
11	苯并[b]荧蒽	793009	803508	886241	827023	822135	835653	3.25
12	苯并[k,j]荧蒽	596515	619887	572297	593274	570342	604237	4.73
13	苯并[j]荧蒽	596515	619887	572297	593274	570342	604237	4.73
14	苯并[a]芘	719275	704214	725461	723583	689770	719258	2.30
15	苯并[e]芘	163216	180355	163620	174874	185102	178780	5.24
16	茚并[1,2,3.cd]芘	292189	304477	282263	276611	284703	296178	5.33

17	二苯并[a,h]蒽	281056	282494	264538	288763	269508	277272	3.93
18	苯并[g,h,i]芘	415242	413319	426940	422460	429551	439390	1.25

### 3.4 实际样品的检测

取一块塑胶场地的材料，采用以上方法进行 18 种多环芳烃的检测，检测结果见表 4。

表 4 样品中 18 种多环芳烃的检测结果 (n=6)

ID	组分名称	检测结果 (μg/L)	RSD(%)
1	萘	35.36	2.88
2	苊烯	15.64	3.43
3	苊	36.75	1.85
4	芴	13.42	2.75
5	菲	27.93	2.02
6	蒽	7.35	4.62
7	荧蒽	41.23	1.97
8	芘	42.56	2.21
9	苯并[a]蒽	40.53	2.43
10	屈	21.44	2.97
11	苯并[b]荧蒽	32.83	1.95
12	苯并[k]荧蒽	48.95	2.93
13	苯并[j]荧蒽	48.95	2.54
14	苯并[a]芘	22.17	1.88
15	苯并[e]芘	18.89	2.04
16	茚并[1,2,3,cd]芘	31.63	3.73
17	二苯并[a,h]蒽	20.75	2.59
18	苯并[g,h,i]芘	38.60	3.68

注：---代表未检出。

### 4. 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8040 检测塑胶场地中的 18 种多环芳烃，在 5~150μg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，检出限在 0.04~0.45μg/L。20μg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 6%，精密度良好。该方法简单方便，抗干扰能力强，检出限低，能够有效的监测塑胶场地中多环芳烃的含量。

# GC-MS/MS 法测定塑胶跑道中 MOCA 含量

**摘要:** 本文建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 测定塑胶中 MOCA (3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷) 含量的分析方法。将样品粉碎, 经丙酮超声提取后, 直接进样分析, 通过串联质谱的 MRM 方式, 有效降低复杂基质的相互串扰。在 0.01~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的浓度范围内, 线性相关系数为 0.9999, 对 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液连续 6 针进样, 峰面积的 RSD% 在 5% 以下。该方法前处理简单、分析速度快, 适用于塑胶中 MOCA (3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷) 的检测。

**关键词:** GC-MS/MS 塑胶 MOCA

近一两年的时间里, 劣质塑胶跑道的身影遍布了全国各地。多地学校的学生因塑胶跑道的原因, 身体呈现出流鼻血, 过敏、咳嗽, 反复发烧等症状; 学校频频发出“异味跑道、异味操场”的疾呼。塑胶跑道, 始终牵动着父母们的神经, 也引起了社会的广泛关注和思考。

劣质塑胶跑道使用的溶剂中会挥发含有毒性的甲苯、二甲苯, 具有刺激性异味, 学生吸入体内后会造成皮肤瘙痒、头晕等症状; 重金属催干剂——铅盐, 能促进跑道凝固定型, 但是吸入体内后会影响到脑部发育; 跑道中使用的有毒塑化剂, 吸入过量将会导致绝育。除了能闻到的, 还有一些有害物质是没有气味的, 可能还未被发现, 例如传统聚氨酯胶水中使用的交联剂 MOCA, 具有潜在的致癌性。

MOCA (3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷), 为芳香族二胺的一种, 可以作为聚氨酯及环氧树脂等的交联剂与固化剂, 广泛用于汽车工业、机械制造业、体育设施等领域。深圳市发布的《合成材料运动场地面层质量控制标准》(试行) 和上海市发布的《学生运动场地塑胶面层有害物质限量》T/310101002-C003-2016 分别对运动场地面层中 MOCA 的含量进行了限定。

本文利用岛津三重四极杆气质联用仪

GCMS-TQ8040 实现了对塑胶中的 MOCA 含量的测定, 方法灵敏度高、准确性好。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪: GCMS-TQ8040

### 1.2 分析条件

色谱柱: Rxi-5 MS, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (1min)-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ (1min)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 分流, 分流比 5: 1

载气控制方式: 恒线速度 (36.3cm/sec)

载气: 氦气

碰撞气: 氩气

检测器电压: 调谐电压+0.6kv

接口温度: 270 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: MRM

### 1.3 样品前处理

将样品粉碎，称取 0.5 g 样品，精确至 0.1 mg，放入 25 mL 具塞试管中，加入 10 mL 丙酮并密封试管，置于超声波萃取装置中，超声提取 10 min，提取完成后，取出刻度试管冷却至室温并混合均匀。此提取液可依据其实际情况直接进样或者用丙酮稀释后待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准谱图

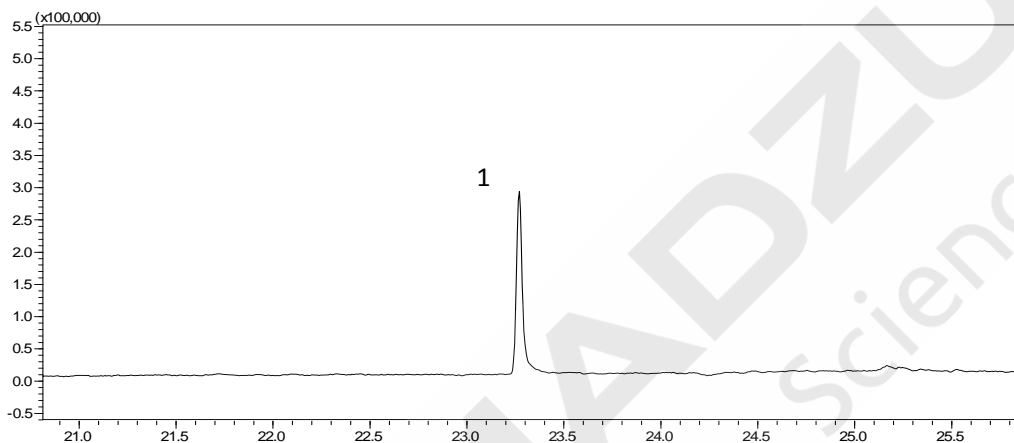


图 1 MOCA 标液 TIC 图 (1 µg/mL)

表 1 MOCA 的 MRM 参数

No.	化合物名称	CAS	保留时间	定量离子	CE	定性离子	CE	定性离子	CE
1	MOCA	101-14-4	23.262	231.00>195.10	18	266.00>231.10	9	266.00>195.10	27

### 2.2 标准曲线

使用丙酮为溶剂配制标准系列，浓度分别为 0.01、0.1、1、5、10 µg/mL。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线，如图 2 所示。根据 0.01 µg/mL 标准溶液数据，计算仪器检出限（3 倍信噪比计算），检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示。

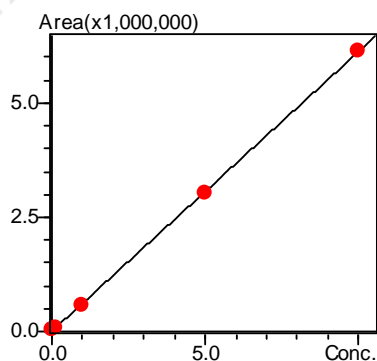


图 2 MOCA 标准曲线

### 2.3 重复性

选取 0.1 µg/mL MOCA 标准溶液平行 6 针进样，6 次测定峰面积 RSD% 结果见表 2。

## 2.4 样品测定结果

选取某操场塑胶跑道，依照前处理方法处理，稀释 100 倍后进样分析，定量结果如下表 2 所示

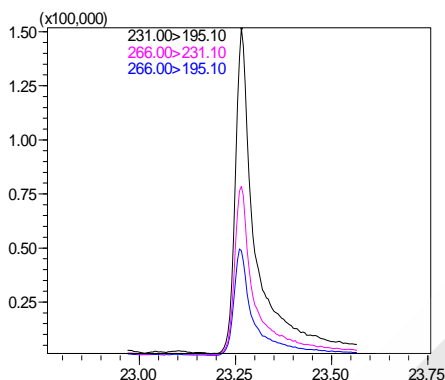


图 3 样品 MRM 图

表 2 相关系数、检出限、重复性 (n=6) 及测试结果

No.	化合物名称	相关系数	LOD(ng/mL)	RSD%	测试结果(mg/kg)
1	MOCA	0.9999	0.312	3.082	1665.34

## 3 结论

采用岛津公司三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8040)，参照《学生运动场地塑胶面层有害物质限量》T/310101002-C003-2016 (上海) 和《合成材料运动场地面层质量控制标准 (试行)》(深圳) 样品处理及检测方法，建立了测定塑胶中 MOCA (3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷) 含量的方法。该方法操作简单，在 0.01~10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准曲线范围内线性良好，仪器检出限为 0.312 $\text{ng}/\text{mL}$  (3 倍信噪比计算)。本方法适合塑胶中 MOCA 含量的检测。

# 火焰原子吸收法测定塑胶跑道面层成品中铬、镉和铅的含量

**摘要:** 本文参考GB/T 14833-2011附录中《重金属含量的测定方法》，采用稀盐酸浸提重金属元素，火焰原子吸收法测定了塑胶样品中的铬、镉和铅的含量。实验结果表明，铬、镉和铅的方法检出限分别为0.66 mg/kg、0.21 mg/kg和2.14 mg/kg。限值浓度范围内，样品加标回收率在97%-99.8%之间，样品6次测定RSD值<0.88%，精密度优良。该方法简单，快速，适合塑胶样品中重金属的定量分析。

**关键词:** 火焰 原子吸收 塑胶 重金属

近期，全国范围内爆发了校园劣质塑胶跑道事件。塑胶跑道可能产生的危害主要来源于聚氨酯（PU）胶水中的氯化物、游离 TDI、苯类化合物，黑色颗粒中的硫化物、多环芳烃等多种有机化合物，以及重金属。

重金属主要来源于催化剂及颜料，可能存在于各种橡胶制品中。人从环境中摄取的重金属，会在身体中累积，造成慢性中毒。劣质塑胶跑道中含有重金属，特别是催干剂铅盐，该物质能促进跑道凝固定型，但是重金属铅会造成永久性污染。儿童的皮肤与这种塑胶跑道长期接触后，铅会渗透进身体内部，造成血铅超标，即铅中毒。塑胶合成材料面层的原材料和成品均应对重金属进行控制。深圳市《合成材料运动场地面层质

量控制标准》意见征求稿中参考GB/T 14833《合成材料跑道面层标准》给出可溶性镉、铬、汞的限值为 10 mg/kg，而对于铅，根据多个合成材料面层样本的检测数据，对可溶性铅的限值进一步严格控制，由 90 mg/kg 降低至 50 mg/kg，上海市团体标准《学校运动场地塑胶面层有害物质限量》中可溶性铅的限值降为 30 mg/kg。

本文参考 GB/T 14833-2011 附录中《重金属含量的测定方法》，采用稀盐酸浸提重金属元素，利用岛津公司 AA-7000 火焰原子吸收仪测定了塑胶样品中的铬、镉和铅的含量，该方法简单，快速，准确，适合大批量塑胶跑道样品中重金属的抽检测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃材料，用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用HCl为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品的前处理

称取粉碎后（粉碎为约1 mm<sup>3</sup>的小颗粒）的样品0.5 g（精确至0.1 mg），加入25 mL 0.07 mol/L的盐酸溶液混合，搅拌1 min，测其酸度，如pH>1.5，逐渐滴加浓度为2 mol/L的盐酸溶液并摇匀，使pH在1.0~1.5之间。在室温下连续搅拌混合液1h，然后静置1h，立刻用快速定性滤纸过滤并洗涤，1%的硝酸银溶液检验至无氯离子，然后准确定容，将溶液避光保存，应在4h内完成。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 仪器参数

仪器工作条件见表 1。

表 1 工作条件

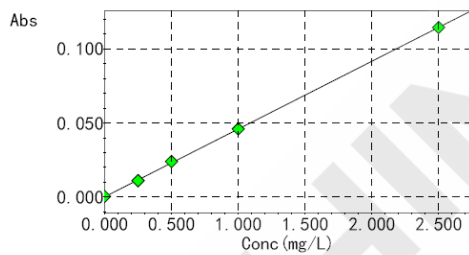
元素	波长 (nm)	火焰类型	狭缝宽 (nm)	点灯方式	灯电流 (mA)
Cr	357.9	空气-乙炔	0.7	BGC-D <sub>2</sub>	10
Cd	228.8	空气-乙炔	0.7	BGC-D <sub>2</sub>	8
Pb	283.3	空气-乙炔	0.7	BGC-D <sub>2</sub>	10

### 2.2 标准曲线

利用 0.07 mol/L 的盐酸配制 Cr、Cd 和 Pb 的标准溶液，标准溶液浓度如表 2；各元素标准曲线分别为图 1、图 2 和图 3。

表 2 元素标准溶液浓度/ mg/L

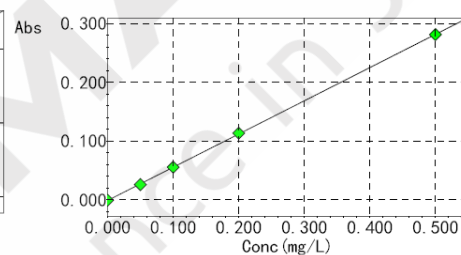
元素	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Cr	0	0.25	0.50	1.0	2.5
Cd	0	0.05	0.10	0.20	0.50
Pb	0	1.0	2.0	4.0	10



$$\text{Abs} = 0.045771\text{Conc} + 0.00017206$$

$$r = 0.9999$$

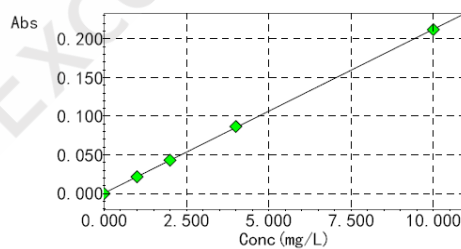
图 1 Cr 的标准曲线



$$\text{Abs} = 0.56578\text{Conc} - 0.0011623$$

$$r = 1.0000$$

图 2 Cd 的标准曲线



$$\text{Abs} = 0.021199\text{Conc} + 0.00052215$$

$$r = 1.0000$$

图 3 Pb 的标准曲线

### 2.5 方法检出限

按照实验方法，对样品空白溶液重复测定 11 次，取 3 倍的标准偏差除以斜率，并根据称样量及定容体积求得 Cr、Cd 和 Pb 的方法检出限，各元素的方法检出限远远低于各标准限值，如表 3。

表3 方法检出限/ mg/kg

元素	Cr	Cd	Pb
方法检出限/mg/kg	0.66	0.21	2.1
限值/mg/kg	10	10	50

## 2.6 样品测定结果

使用火焰 AAS 法测定了 8 个塑胶跑道样品中重金属元素，其中 Cr 都未检出，3#样品 Cd 含量为 0.35 mg/kg，未超出限值。8 个样品中含有不同程度的 Pb 元素，其中 1#、6#、7#、8#样品含量超出上海市团体标准《学校运动场地塑胶面层有害物质限量》30 mg/kg 限值范围。7#号样品的含量已超出深圳市《合成材料运动场地面层质量控制标准》50 mg/kg 限值范围。详细结果见表 4。

表 4 塑胶样品分析结果

样品名称	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
Cr	样品含量/mg/kg	<0.66	<0.66	<0.66	<0.66	<0.66	<0.66	<0.66
	RSD/%	-	-	-	-	-	-	-
Cd	样品含量/mg/kg	<0.21	<0.21	0.35	<0.21	<0.21	<0.21	<0.21
	RSD/%	-	-	2.48	-	-	-	-
Pb	样品含量/mg/kg	33.67	28.01	28.49	7.26	26.6	38.39	78.49
	RSD/%	0.02	0.11	0.56	1.94	0.6	0.42	0.21

## 2.7 样品加标回收及精密度实验

向样品中加入 1 倍或 0.5 倍限值浓度的标准溶液，求其样品加标回收率，加标回收率在 97%-99.8%之间。每份加标样品测定 6 次，求其精密度，RSD 值均小于 1%。详细结果见表 5。

表 5 样品加标回收率及精密度

元素	Cr	Cd	Pb
样品含量/mg/kg	ND	ND	2.1
加标量/mg/kg	5	10	50
回收率/%	97.0	99.8	97.8
RSD/%	0.79	0.52	0.88

## 3. 结论

本文参考 GB/T 14833-2011 附录中重金属含量的测定方法，采用稀盐酸浸提重金属元素，火焰原子吸收法测定了塑胶样品中的铬、镉和铅的含量。方法检出检出限远远低于标准限值，样品加标回收率在 97-99.8%之间，精密度优良，该方法简单，快速，适合大批量塑胶跑道样品中重金属的抽检测定。

# 氢化物发生原子吸收法测定塑胶跑道面层成品中汞的含量

**摘要:** 本文参考GB/T 14833-2011《合成材料跑道面层标准》，采用稀盐酸浸提重金属元素，火焰原子吸收法测定了塑胶样品中汞的含量。实验结果表明，汞的方法检出限为0.010 mg/kg。样品加标回收率为94.9%，加标回收样品6次测定RSD值<1.5%。该方法简单，快速，适合塑胶跑道样品中汞元素的定量分析。

**关键词:** 氢化物发生 原子吸收 塑胶跑道 重金属

近期，全国范围内爆发了校园劣质塑胶跑道事件。塑胶跑道可能产生的危害主要来源于聚氨酯（PU）胶水中的氯化物、游离 TDI、苯类化合物，黑色颗粒中的硫化物、多环芳烃等多种有机化合物，以及重金属。

重金属主要来源于催化剂及颜料，可能存在于各种橡胶制品中。人从环境中摄取的重金属，会在身体中累积，造成慢性中毒。劣质塑胶跑道中含有重金属，塑胶合成材料面层的原材料和成品均应对重金属进行控制。GB/T 14833-2011《合

成材料跑道面层标准》，上海市团体标准《学校运动场地塑胶面层有害物质限量》，以及深圳市《合成材料运动场地面层质量控制标准》意见征求意见稿中，对合成材料跑道面层材料给出可溶性汞的限值均为 2 mg/kg。

本文采用稀盐酸浸提重金属元素，利用岛津公司 AA-7000 原子吸收仪联用 HVG-1 氢化物发生器，测定了塑胶跑道样品中的汞的含量，该方法简单，快速，准确，适合大批量塑胶跑道样品中汞元素的抽检测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计，岛津 HVG-1 氢化物发生器

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃材料，用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用HCl为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品的前处理

称取粉碎后（粉碎为约1 mm<sup>3</sup>的小颗粒）的样品0.5 g（精确至0.1 mg），加入25 mL 0.07 mol/L的盐酸溶液混合，搅拌1 min，测其酸度，如pH>1.5，逐渐滴加浓度为2 mol/L的盐酸溶液并摇匀，使pH在1.0~1.5之间。在室温下连续搅拌混合液1h，然后静置1h，立刻用快速定性滤纸过滤并洗涤，1%的硝酸银溶液检验至无氯离子，然后准确定容，将溶液避光保存，应在4h内完成。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 仪器参数

仪器工作条件见表 1。

表 1 工作条件

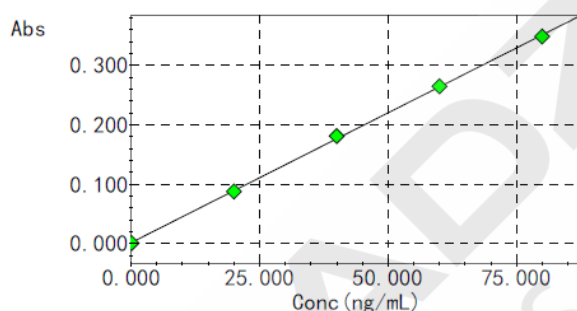
元素	波长 (nm)	狭缝宽 (nm)	点灯方式	灯电流 (mA)
Hg	253.7	0.7	BGC-D <sub>2</sub>	4

## 2.2 标准曲线

利用 0.07 mol/L 的盐酸配制 Hg 的标准溶液，标准溶液浓度如表 2；Hg 标准曲线请见图 1。

表 2 元素标准溶液浓度/ ng/mL

元素	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Hg	0	20	40	60	80



$$\text{Abs} = 0.0043735\text{Conc} + 0.0018200$$

$$r = 0.9998$$

图 1 Hg 的标准曲线

## 2.5 方法检出限

按照实验方法，对样品空白溶液重复测定 11 次，取 3 倍的标准偏差除以斜率，并根据称样量及定容体积求得 Hg 的方法检出限，各元素的方法检出限远远低于各标准限值，如表 3。

表 3 方法检出限/ mg/kg

元素	Hg
方法检出限/mg/kg	0.010
限值/mg/kg	2

## 2.6 样品测定结果

使用氢化物发生 AAS 法测定了 7 个塑胶跑道样品中的 Hg 元素，7 个样品均未检出。向样品中加入 1 倍限值浓度的标准溶液，求其样品加标回收率，加标回收率为 94.9%。加标样品测定 6 次，RSD 值均小于 1%。详细结果见表 4。

表 4 塑胶样品分析结果以及回收率结果

样品名称	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
样品含量/mg/kg	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hg 加标量/ mg/kg	2	-	-	-	-	-	-
回收率/%	94.9	-	-	-	-	-	-
RSD/%	1.4	-	-	-	-	-	-

### 3. 结论

本文参考 GB/T 14833-2011《合成材料跑道面层标准》，上海市团体标准《学校运动场地塑胶面层有害物质限量》，以及深圳市《合成材料运动场地面层质量控制标准》意见征求稿中重金属含量的测定方法，采用稀盐酸浸提重金属元素，氢化物发生原子吸收法测定了塑胶样品中汞元素的含量。方法检出检出限远远低于标准限值，样品加标回收率为 94.9%，RSD<1.5%，该方法简单，快速，适合大批量塑胶跑道样品中重金属的抽检测定。





本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

## ⊕ 岛津企业管理 ( 中国 ) 有限公司 / 岛津 ( 香港 ) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

### 北京

北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 14F  
 邮政编码: 100020  
 电话: (010) 8525-2310/2312  
 传真: (010) 8525-2326/2329

### 上海

上海市淮海西路 570 号红坊 E 楼  
 邮政编码: 200052  
 电话: (021) 2201-3888  
 传真: (021) 2201-3555

### 沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层  
 邮政编码: 110001  
 电话: (024) 2383-6735  
 传真: (024) 2383-6378

### 四川

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞创意成都B座12层  
 邮政编码: 610015  
 电话: (028) 8619-8421/8422  
 传真: (028) 8619-8420

### 武汉

武汉市汉口建设大道568号新世界国贸大厦1座41层4116室  
 邮政编码: 430022  
 电话: (027) 8555-7910  
 传真: (027) 8555-7920

### 广州

广州市流花路109号之9达宝广场7楼  
 邮政编码: 510010  
 电话: (020) 8710-8603  
 传真: (020) 8710-8698

### 西安

西安市南二环西段88号老三届世纪星大厦24层G座  
 邮政编码: 710065  
 电话: (029) 8838-6016  
 传真: (029) 8838-6497

### 乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座  
 邮政编码: 830000  
 电话: (0991) 230-6271/6272  
 传真: (0991) 230-6273

### 昆明

昆明市青年路 432 号天恒大酒店 908 室  
 邮政编码: 650021  
 电话: (0871) 315-2987  
 传真: (0871) 315-2991

### 南京

南京市中山南路 49 号商茂世纪广场 23 层 A1 座  
 邮政编码: 210005  
 电话: (025) 8689-0278  
 传真: (025) 8689-0237

### 重庆

重庆市渝中区青年路 38 号重庆国贸中心 1702 室  
 邮政编码: 400010  
 电话: (023) 6380-6057/6058  
 传真: (023) 6380-6551

### 深圳

深圳市福田区福华一路98号卓越大厦15楼1号  
 邮政编码: 518040  
 电话: (0755) 8340-2852  
 传真: (0755) 8389-3100

### 河南

郑州市郑东新区金水东路21号永和国际广场A区14层1405、1406室  
 邮政编码: 450046  
 电话: (0371) 8663-2981/2983  
 传真: (0371) 8663-2982

### 香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City.  
 Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong  
 电话: (00852) 2375-4979  
 传真: (00852) 2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439  
 400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准  
 样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知