

溶剂萃取/气相色谱-质谱法测定热熔胶中苯系物

司晓喜^{1,2}, 刘志华^{1,2}, 朱瑞芝^{1,2}, 申钦鹏^{1,2}, 吴亿群^{1,2}, 杨光宇^{1,2}, 张凤梅^{1,2}

(1. 云南省烟草化学重点实验室, 昆明 650231; 2. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 昆明 650231)

摘要: **目的** 建立一种溶剂萃取/气相色谱-质谱联用法测定热熔胶中苯系物残留量的方法。**方法** 优化溶剂萃取条件和仪器分析条件, 热熔胶样品依次经超声萃取、冷冻离心后, 萃取液通过气相色谱-质谱联用法测定并得到热熔胶中苯系物的残留量, 并与顶空-气相色谱/质谱法测定结果进行比较。**结果** 采用文中方法测定了 6 种苯系物的线性相关系数大于 0.9992, 定量限为 0.03~0.07 mg/kg, 回收率为 89.1%~103.1%。文中方法与顶空进样法对实际样品的测定结果一致, 并利用文中方法对 70 个市售热熔胶样品进行了测定, 苯检出率为 4.3%, 残留量低于 0.18 mg/kg, 甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯检出率大于 92.9%, 其残留量在 0.10~58.68 mg/kg。**结论** 文中方法具有简单、快速、准确度高等优点, 适用于热熔胶中苯系物残留量的测定。

关键词: 热熔胶; 苯系物; 残留量; 气相色谱-质谱联用法; 溶剂萃取

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)07-0092-05

Determination of Benzene Series in Hot Melt Adhesives by Solvent Extraction/Gas Chromatography-Mass Spectrometry

SI Xiao-xi^{1,2}, LIU Zhi-hua^{1,2}, ZHU Rui-zhi^{1,2}, SHEN Qin-peng^{1,2},
WU Yi-qun^{1,2}, YANG Guang-yu^{1,2}, ZHANG Feng-mei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Tobacco Chemistry of Yunnan, Kunming 650231, China;

2. R&D Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China)

ABSTRACT: The work aims to determine the benzene series residues in hot melt adhesives by establishing a method of solvent extraction/gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The conditions of solvent extraction and instrumental analysis were optimized. The hot melt adhesive samples were treated by ultrasonic extraction and refrigerated centrifugation in turn. Then the extract was determined with GC-MS to acquire the content of benzene series residues in hot melt adhesives. The detection results were also compared with those obtained by head space-gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS). The linear correlation coefficients of 6 benzene series were determined in the proposed method and they were greater than 0.9992; the limits of quantitation (LOQs) were in the range of 0.03~0.07 mg/kg, and the recovery rate was in the range of 89.1%~103.1%. The results of the actual samples determined in the proposed method were well in agreement with those determined in the headspace sampling method. 70 commercially available hot melt adhesive samples were determined in the proposed method. The determination results showed that the benzene residue was lower than 0.18 mg/kg with detection rate of 4.3%, and the residues of toluene, ethylbenzene, p-xylene, m-xylene and o-xylene ranged from 0.10 mg/kg to 58.68 mg/kg with detection rate higher than 92.9%. The proposed method is characterized by simplicity, rapidness and high accuracy, etc. and it is applicable to the determination of benzene series residues in hot melt adhesives.

KEY WORDS: hot melt adhesives; benzene series; residues; gas chromatography-mass spectrometry; solvent extraction

收稿日期: 2016-08-02

基金项目: 中国烟草总公司标准预研项目 (2013QB015); 中国烟草总公司标准项目 (2013QB008); 云南中烟工业有限责任公司科技开发项目 (2015JC06)

作者简介: 司晓喜 (1986—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为产品质量安全、烟草化学、烟气化学。

热熔胶因无溶剂、施胶方便等优点而广泛用于包装、装订、产品组装、箱盒热封等领域^[1]。热熔胶的主要原料均来源于石化产品，如乙烯-醋酸乙烯聚合物(EVA)、树脂、石蜡、抗氧化剂等，其中均可能存在苯系物(BTEX)残留，此外加工过程中可能滥用 BTEX 作为胶溶剂，也会造成热熔胶产品中 BTEX 的残留^[2-3]。BTEX 具有较强的挥发性，对人体的血液、神经、生殖系统等具有较强危害性以及严重的职业危害性，已有较多因胶黏剂中 BTEX 中毒的职业病案例报道^[4-5]。由于 BTEX 的显著环境效应及健康效应，我国 GB 18583—2008《室内装饰装修材料胶黏剂中有害物质限量》^[6]中规定了溶剂型和水基型胶黏剂中苯系物的限量值，GB 30982—2014《建筑胶粘剂有害物质限量》^[7]中增设了本体型建筑胶粘剂中苯、甲苯、二甲苯的限量值，但仅限于聚氨酯类和环氧类胶黏剂，如聚氨酯类苯和甲苯的限量值均为 1 g/kg，环氧类中环氧树脂(A 组分)苯限量值为 2 g/kg，甲苯和二甲苯总和限量值为 50 g/kg。我国目前仍没有专门针对热熔胶中的 BTEX 进行限量，开展热熔胶中 BTEX 残留量的检测研究具有现实意义。

BTEX 的检测方法较多，主要有气相色谱法^[8]、气相色谱-质谱联用法^[9-10]、液相色谱-串联质谱法^[11]等。GB 30982—2014^[7]中采用溶剂稀释、气相色谱法检测胶黏剂中苯系物，但该法不适用于固体状的热熔胶样品，而且气相色谱选择性差，缺乏定性信息。气相色谱-质谱联用法具有快速、灵敏度高、选择性好等优点，已广泛用于水基胶^[12]、水基型和溶剂型建筑用胶^[13]等中 BTEX 的测定。笔者所在的项目组已报道了热熔胶中 BTEX 的顶空-气相色谱-质谱联用测定法^[14]，该法不需要溶剂萃取步骤，但需要配备自动顶空仪，且文献报道中该法未与其他方法进行比较验证。常用的溶剂萃取法是将分析物完全萃取到溶剂中并直接测定^[15]，溶剂萃取法作为一种直接测定法因而可用于评价其他方法的结果准确性，且无需特殊仪器。针对以上研究的不足，建立一种仪器简单、操作简便的热熔胶中 BTEX 的溶剂萃取前处理方法，以对文献报道的顶空法^[14]测定结果进行验证，且比顶空法普适性更强。文中建立溶剂萃取、气相色谱-质谱联用法测定热熔胶中 BTEX 的方法，与文献报道的顶空进样法^[14]进行比较，并对市售热熔胶中苯系物残留量进行测定，以对热熔胶的安全性研究提供参考。

1 实验

1.1 仪器与材料

主要仪器：Clarus 600 气相色谱-质谱联用仪，美国 Perkin Elmer 公司；KQ-300VDB 台式三频数控超声波清洗器，昆山市超声仪器有限公司；3K15 高速

台式冷冻离心机，德国 sigma 公司；XPE204 分析天平，感量为 0.0001 g，梅特勒-托利仪器有限公司。

主要材料：环己烷，色谱纯，德国 Merck 公司；苯、甲苯、乙苯、对-二甲苯、间-二甲苯、邻-二甲苯、氘代苯标准品，纯度≥99%，德国 Dr. Ehrenstorfer 公司；市售热熔胶样品。

1.2 溶液配制

内标溶液：用环己烷配制质量浓度为 100 μg/mL 的氘代苯溶液。

混合标准溶液：以环己烷为溶剂配制 6 种苯系物的系列混合标准溶液，6 种苯系物的质量浓度分别为 0.005，0.02，0.1，0.5，1.0，2.0 mg/L，并加入内标氘代苯使得其质量浓度为 0.5 mg/L。

1.3 样品前处理

称取切碎的热熔胶样品 0.5 g（精确至 0.001 g）置于 25 mL 旋盖锥形瓶中，依次加入 10 mL 环己烷、50 μL 内标溶液，旋盖密闭后，于 60 ℃下超声萃取 20 min。待萃取液冷却至室温后，转移至离心管，然后放至冷冻离心机中于-10 ℃下冷冻 5 min 后，在 8000 r/min 下离心 10 min，取上清液进样测定。若测定值超过标准曲线上限，则对提取液进行适当稀释。

1.4 气相色谱-质谱分析条件

该实验选择 HP-INNOWAX 熔融石英毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm），载气为氦气（纯度≥99.999%），流速为 1.0 mL/min，恒流模式，进样口温度为 200 ℃，进样量为 1 μL，分流比为 10：1，升温程序为在 40 ℃下保持 6 min，然后以 5 ℃/min 的速率升温至 70 ℃，再以 30 ℃/min 的速率升温至 220 ℃，并保持 3 min。电离方式为电子轰击源(EI)，扫描模式选择离子扫描(SIM)，电离能量为 70 eV，离子源温度为 240 ℃，传输线温度为 230 ℃，溶剂延迟为 2 min。苯系物的质谱测定参数见表 1。

表 1 苯系物的质谱测定参数
Tab.1 Parameters of MS for determination of benzene series

序号	目标分析物	保留时间/ min	相对分子质量	
			定量离子	定性离子
1	苯	2.97	78	77, 51
2	甲苯	4.74	91	65, 51
3	乙苯	7.58	91	106, 51
4	对-二甲苯	7.86	91	106, 77
5	间-二甲苯	8.07	91	106, 77
6	邻-二甲苯	9.59	91	106, 77
IS	氘代苯(内标)	2.93	84	56, 52

2 结果与分析

2.1 分析方法的建立

2.1.1 样品萃取条件优化

选取超声萃取法进行热熔胶样品的萃取^[16],以 0.5 g 阳性样品进行试验,对萃取溶剂、萃取温度(50, 60, 70 °C)、溶剂用量(5, 10, 20 mL)和萃取时间(10, 15, 20, 25 min)进行优化,每组进行 3 次平行样测定,结果见图 1。由于正己烷和环己烷对热熔胶样品溶解性能好,所以对比了这 2 种溶剂的萃取效果,见图 1a,可知 2 种溶剂均获得较高的萃取率,其中环己烷

萃取效率更高,因此选其为萃取溶剂。50 °C 下热熔胶样品部分溶解,萃取率低,但温度升至 60 °C 时热熔胶样品能完全分散或溶解,温度升至 70 °C 时苯系物有少量损失,见图 1b,综上考虑选取萃取温度为 60 °C。较少的萃取溶剂不能完全分散热熔胶,萃取溶剂用量过大时,目标物被过分稀释,不利于测定,并造成溶剂浪费,当溶剂体积为 10 mL 时,热熔胶样品能完全分散或溶解,并达到较高的萃取率,见图 1c,因此选取萃取溶剂体积为 10 mL。目标物萃取率随着萃取时间的延长而增加,在萃取 20 min 后萃取率达最大值,因此选取萃取时间为 20 min。

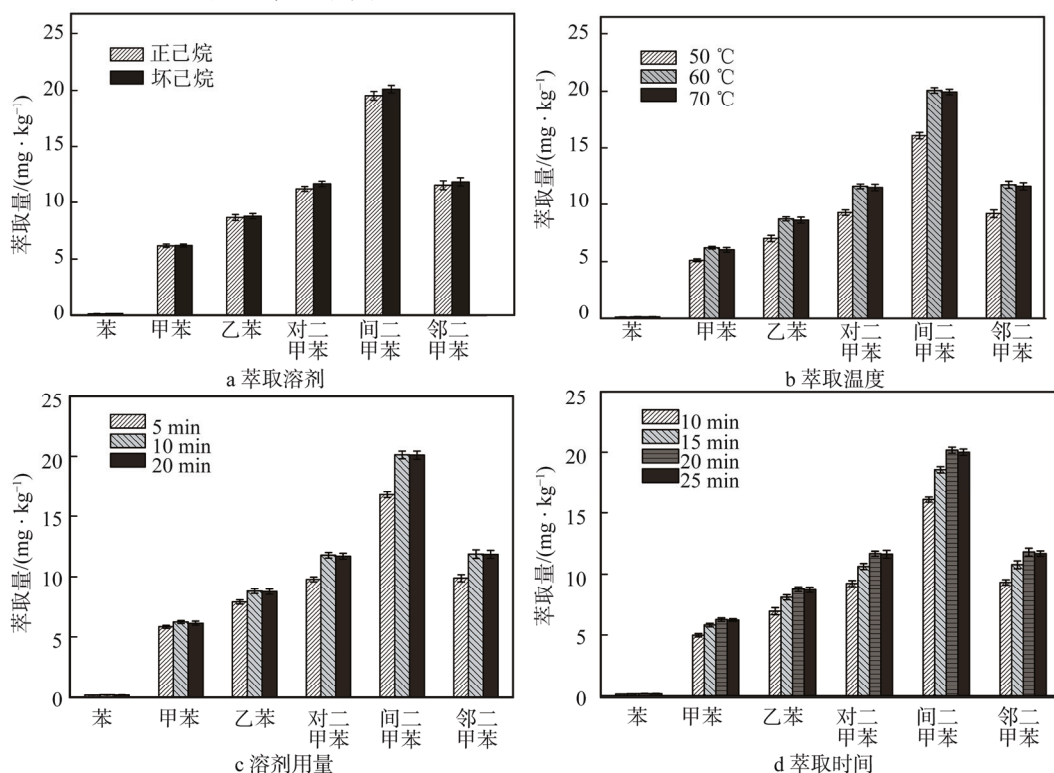


图 1 不同因素对热熔胶中苯系物萃取率的影响

Fig.1 The influence of different factors on the hot melt in benzene extraction rate

2.1.2 仪器测定条件优化

根据文献[14]选取 HP-INNOWAX 极性柱作为分析柱,并对文献中分离条件进行优化,缩短分析时间,优化条件下 6 个 BTEX 分离情况良好,峰形尖锐对称。质谱检参数中适当提高离子源温度并设置为 240 °C,有助于提高目标物的响应而获得较好的灵敏度。同时优选响应高、不易受干扰的目标物碎片离子作为定量离子和定性离子,见表 1。在优化条件下标准溶液的气相色谱-质谱联用色谱图见图 2,其中序号所代表的化合物与表 1 相同。

2.2 方法评价

将系列标准溶液按照优化条件进样测定,根据各 BTEX 与内标物的质量浓度比值为横坐标,各 BTEX 的定量离子与内标物定量离子的峰面积比值为纵坐标,建立 6 种苯系物的标准曲线。将空白热熔胶样品

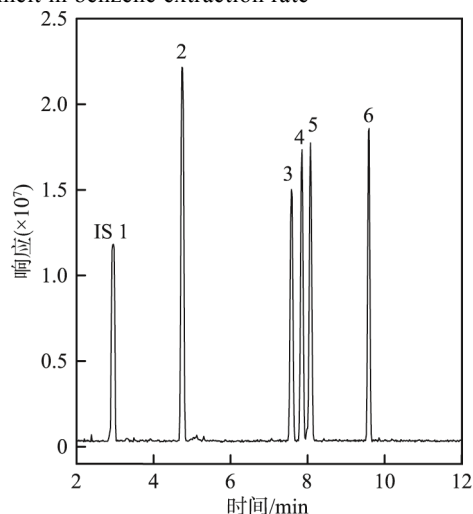


图 2 苯系物标准溶液的气相色谱-质谱联用色谱图
Fig.2 Chromatogram of benzene series standard substances by gas chromatography-mass spectrometry

测定 20 次, 计算标准偏差(SD), 分别以 3 倍和 10 倍 SD 计算检出限(LODs)和定量限(LODs); 选取典型热熔胶阳性样品, 按照优化的方法进行 7 次平行样测定, 并计算相对标准偏差(RSD)以评价精密度; 取空白热熔胶样品, 添加 1.0, 5.0 和 20.0 mg/kg 3 个含量水平的 BTEX, 进行加标回收率测定, 每组进行 3 次平行样测定, 结果见表 2。在 0.005~2.0 mg/L 范围内, 6 种 BTEX 线性方程的相关系数大于 0.9992, 表明线性回归良好。方法的定量限范围为 0.03~0.07 mg/kg, 方法定量限低, 相对标准偏差小于 4.8%, 加标回收率范围为 89.1%~103.1%, 表明文中方法的准确度较高, 重复性较好, 该方法可满足热熔胶中苯系物分析要求。

2.3 与其他文献方法的比较

文中方法定量限与文献[14]报道的顶空-气相色谱-质谱联用法相比较, 结果见表 2, 可见 2 种方法定

量限相当。此外, 选取 3 个不同含量的代表性热熔胶样品, 采用文中方法和文献方法进行测定, 每个样品进行 3 次平行样测定, 结果见表 3。由表 3 的结果可以看出, 文中方法测定结果与文献[14]方法相一致, 也验证了文献报道的顶空进样法^[14]测定结果的准确性。相比之下, 文中方法无需顶空进样仪, 前处理简单, 应用范围更广。

2.4 热熔胶样品中苯系物残留量测定

用所建立的检测方法对 70 个市售热熔胶样品进行测定, 检测结果见表 4。所检测的样品中除苯检出率较低外, 其余 5 种苯系物均有较高的检出率, 其含量在 0.10~58.68 mg/kg, 考虑到热熔胶可用于食品包装盒等的粘接, 苯系物的限量应该严于建筑胶粘剂, 此外, 热熔胶中的苯系物也会转移至空气中, 因此热熔胶中苯系物残留存在一定的潜在风险。

表 2 文中方法的检出限、精密度与回收率
Tab.2 Detection limit, precision and recovery of the method

目标分析物	相关系数	LODs/(mg·kg ⁻¹)	LOQs/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%	回收率/%	文献[14]中 LOQs/(mg·kg ⁻¹)
苯	0.9992	0.01	0.03	4.8	89.1~95.8	0.03
甲苯	0.9996	0.02	0.06	4.2	90.7~97.6	0.05
乙苯	0.9993	0.02	0.07	3.2	91.0~98.4	0.06
对-二甲苯	0.9997	0.02	0.06	3.6	91.8~103.1	0.06
间-二甲苯	0.9998	0.02	0.06	3.7	92.0~102.5	0.06
邻-二甲苯	0.9997	0.01	0.04	3.1	91.1~99.6	0.03

表 3 文中方法与文献方法测定结果比较
Tab.3 Comparison of detection results between established method and literature method

目标分析物	含量（平均值 ± 标准偏差）					
	样品 1		样品 2		样品 3	
	文中方法	文献[14]方法	文中方法	文献[14]方法	文中方法	文献[14]方法
苯	—	—	—	—	0.18 ± 0.01	0.19 ± 0.01
甲苯	1.12 ± 0.06	1.17 ± 0.07	3.01 ± 0.13	3.11 ± 0.14	3.65 ± 0.04	3.74 ± 0.23
乙苯	3.65 ± 0.16	3.64 ± 0.14	12.51 ± 0.41	12.59 ± 0.53	18.68 ± 0.23	18.84 ± 1.30
对-二甲苯	5.41 ± 0.22	5.49 ± 0.20	15.31 ± 0.56	15.64 ± 0.71	25.46 ± 1.25	25.39 ± 1.27
间-二甲苯	8.47 ± 0.28	8.54 ± 0.47	25.41 ± 0.91	25.61 ± 1.28	50.31 ± 2.52	51.22 ± 2.45
邻-二甲苯	6.89 ± 0.31	6.88 ± 0.28	14.86 ± 0.59	14.93 ± 0.68	30.43 ± 0.65	30.10 ± 0.91

表 4 热熔胶样品中苯系物残留检出情况
Tab.4 Detection results of benzene series in hot melt adhesive samples

目标分析物	含量范围/(mg·kg ⁻¹)	检出率/%
苯	0.10~0.18	4.3
甲苯	0.11~5.82	92.9
乙苯	0.13~20.25	100
对-二甲苯	0.10~34.52	95.7
间-二甲苯	0.14~58.68	100
邻-二甲苯	0.13~55.81	100

3 结语

建立了测定热熔胶中 BTEX 残留量的溶剂萃取/气相色谱-质谱联用法, 测定 6 种 BTEX 线性相关系数大于 0.9992, 定量限范围为 0.05~0.10 mg/kg, 回收率范围在 89.1%~103.1%, 方法简单快速, 准确可靠。该方法与文献报道的顶空进样法测定结果相一致, 为热熔胶中苯系物的测定提供了另一种可选择的方法, 仪器简单, 实用性更强。利用该方法对 70 个市售热熔胶样品进行测定, 其中甲苯、乙苯、对-二甲苯、

间-二甲苯、邻-二甲苯检出率大于 92.9%，残留量在 0.10~58.68 mg/kg。该研究结果可为热熔胶中苯系物限量研究等提供数据支持。

参考文献:

- [1] LI W, BOUZIDI L, NARINE S S. Current Research and Development Status and Prospect of Hot-melt Adhesives: a Review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(20): 7524—7532.
- [2] 蔡婷, 艾照全, 鲁艳, 等. 环保型热熔胶研究进展[J]. 粘接, 2012, 33(8): 73—76.
CAI Ting, AI Zhao-quan, LU Yan, et al. Research Progress of Environment Friendly Hot Melt Adhesives[J]. Adhesion in China, 2012, 33(8): 73—76.
- [3] 翁国建. 浅谈 EVA 热熔胶[J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(7): 66—67.
WENG Guo-jian. Discussion on EVA Hot Melt Adhesive[J]. China Adhesives, 2010, 19(7): 66—67.
- [4] 张敏, 李涛, 何凤生, 等. 我国胶粘剂职业危害及其控制对策[J]. 工业卫生与职业病, 2002, 28(5): 308—312.
ZHANG Min, LI Tao, HE Feng-sheng, et al. Occupational Hazard of Adhesives and Their Control Measures in China[J]. Industrial Health and Occupational Diseases, 2002, 28(5): 308—312.
- [5] VERMEULEN R, LI G, LAN Q, et al. Detailed Exposure Assessment for a Molecular Epidemiology Study of Benzene in Two Shoe Factories in China[J]. Annals of Occupational Hygiene, 2004, 48(2): 105—116.
- [6] GB 18583—2008, 室内装饰装修材料 胶黏剂中有害物质限量[S].
GB 18583—2008, Indoor Decorating and Refurbishing Materials: Limit of Harmful Substances of Adhesives[S].
- [7] GB 30982—2014, 建筑胶粘剂有害物质限量[S].
GB 30982—2014, Limit of Hazardous Substances in Construction Adhesive[S].
- [8] 姬厚伟, 杨敬国, 王芳, 等. 静态顶空-气相色谱法在烟草行业中的应用进展[J]. 理化检验-化学分册, 2014, 50(9): 1188—1192.
JI Hou-wei, YANG Jing-guo, WANG Fang, et al. Recent Progress on the Application of Static Headspace GC in the Tobacco Industry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2014, 50(9): 1188—1192.
- [9] 王玉军, 邢志贤, 张秀芳, 等. 便携式气相色谱-质谱联用仪现场测定畜禽粪便堆肥中挥发性有机物[J]. 分析化学, 2012, 40(6): 899—903.
WANG Yu-jun, XING Zhi-xian, ZHANG Xiu-fang, et al. On-site Detection of Volatile Organic Compounds during Composting Treatment of Livestock and Poultry Manure by GC-MS[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(6): 899—903.
- [10] ARISSETO A P, VICENTE E, FURLANI R P Z, et al. Development of a Headspace-solid Phase Microextraction-gas Chromatography/Mass Spectrometry (HS-SP-ME-GC/MS) Method for the Determination of Benzene in Soft Drinks[J]. Food Analytical Methods, 2013, 6(5): 1379—1387.
- [11] 朱婧, 李妍, 雍莉, 等. 同位素稀释超高效液相色谱串联质谱测定尿液中苯系物和三氯乙烯代谢产物[J]. 分析化学, 2016, 43(1): 81—87.
ZHU Jing, LI Yan, YONG Li, et al. Determination of Metabolites of Benzene Compounds and Trichloroethylene in Urinary by Isotope Dilution-ultra Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 43(1): 81—87.
- [12] 臧志鹏, 吕长平, 王文婷, 等. GC/MS 法测定水基胶中苯及苯系物的不确定度[J]. 烟草科技, 2014, 47(7): 45—49.
ZANG Zhi-peng, LYU Chang-ping, WANG Wen-ting, et al. Evaluation of Uncertainty in Determination of Benzene and Its Homologues in Water-based Adhesive by GC/MS[J]. Tobacco Science & Technology, 2014, 47(7): 45—49.
- [13] 赖莺. 气相色谱质谱法同时测定建筑用胶中苯系物和邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 分析试验室, 2010, 29(3): 58—62.
LAI Ying. Simultaneous Determination of Benzene Homologues and Phthalic Acid Esters in Adhesives Used in Building by GC-MS[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2010, 29(3): 58—62.
- [14] 张凤梅, 司晓喜, 朱瑞芝, 等. 顶空-气相色谱质谱联用法测定热熔胶中的苯及苯系物[J]. 烟草科技, 2016, 49(4): 61—66.
ZHANG Feng-mei, SI Xiao-xi, ZHU Rui-zhi, et al. Determination of Benzene and Its Homologues in Hot Melt Adhesives by Headspace Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. Tobacco Science & Technology, 2016, 49(4): 61—66.
- [15] RAYNIE D E. Modern Extraction Techniques[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(12): 3997—4004.
- [16] 司晓喜, 朱瑞芝, 张凤梅, 等. 多次溶剂萃取-气相色谱/串联质谱法测定热熔胶中的多环芳烃[J]. 分析化学, 2016, 44(3): 430—436.
SI Xiao-xi, ZHU Rui-zhi, ZHANG Feng-mei, et al. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Hot Melt Adhesive by Multiple Solvent Extraction Coupled with Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(3): 430—436.