

自动顶空 - 气相色谱法测定 手机壳中 12 种挥发性有机物

张智力*, 王 君, 韩智峰, 于 洋, 高翠玲, 吴艳凤, 王微山*

(山东省材料化学安全检测技术重点实验室, 山东省产品质量检验研究院, 济南 250102)

摘 要: 采用自动顶空 - 气相色谱法测定手机壳中 12 种挥发性有机物。采用毛细管色谱柱分离, FID 检测, 12 种有机物能够很好分离, 线性较好, 样品加标回收率在 90.8% ~ 106.7% 范围内, 相对标准偏差在 4.9% ~ 11% 之间, 相关系数在 0.99 以上, 检出限为 0.01 $\mu\text{g/g}$ 。对色谱柱、气相色谱运行参数、自动顶空条件进行了优化。方法适合于手机壳中残留有机物测定。

关键词: 自动顶空 - 气相色谱法; 手机壳; 挥发性有机物

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2015)05-0579-04

手机壳的主要材质有皮革、硅胶、塑料、布料金属等。在其加工过程中不可避免使用胶黏剂、增塑剂、分散剂及其他添加剂。在手机使用过程中, 手机壳会释放出有毒物质苯和甲醛, 并对人体健康造成较大影响^[1-3]。手机壳产品的异味主要是有机物残留引起的, 主要包括苯、甲苯、乙苯、邻、间、对二甲苯、1,3,5-三甲基苯、三氯乙烯、正己烷、硝基苯、环己酮、异佛尔酮, 其中苯类属于强致癌物, 对人体健康构成威胁。

测定材料中挥发性物质的检测主要采用气相色谱, 气相色谱 - 质谱联用法等^[4], 欧盟采用《EN71-11 玩具安全 - 第 11 部分: 有机化合物测试方法》进行试验^[5], 目前我国没有专门的标准和法规对手机壳产品进行检测和监管。顶空 - 气相色谱法对于挥发性有机物检测具有方法简单、便捷、前处理快和灵敏度高等优点^[6], 本文采用自动顶空 - 气相色谱法, 能同时测定手机壳材料中可能存在的 12 种挥发性有机物。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

标准品: 正己烷、三氯乙烯、苯、甲苯、乙苯、二甲苯(邻、间或对)、1,3,5-三甲基苯、硝基苯、环己酮、异佛尔酮(纯度 >99%, 国家标准物质中心)。

选取 3 种典型材质(硅胶、塑料、皮革)作为试验样品, 对样品中含有的 12 种挥发性有机物进行分析。

SATURN2200 气相色谱仪, 附有 FID 检测器(美国瓦里安公司); PerkinElmer 自动顶空进样器, TurboMatrix 40 Trap(美国珀金埃尔默公司)。

1.2 气相色谱条件

1.2.1 自动顶空进样器条件 进样量: 1.00 mL, 进样时间: 0.50 min, 炉温: 90℃; 加热时间: 30 min; 加压时间: 1.0 min; 拔针时间: 0.2 min; 取样针温度: 100℃; 传输线温度: 110℃; 载气: 氦气(纯度 $\geq 99.999\%$), 流速 1.40×10^5 Pa, 操作模式: 恒定, 进样模式: 体积。

1.2.2 色谱条件 毛细管柱: DB-624 色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 1.4 μm); 升温程序: 初始柱温 50℃, 以 2℃/min 升温至 60℃, 保持 5 min; 以 10℃/min 升温至 150℃, 保持 2 min; 再以 5℃/min 升温至 180℃, 保持 12 min; 载气(He 和 N₂ 的混合气)流量: 30 mL/min, H₂ 流量: 40 mL/min, 空气流量: 300 mL/min。进样口温度: 220℃, 检测器温度: 250℃; 进样模式: 不分流进样。

1.3 标准溶液系列的配制

12 种挥发性有机物混合标准储备液: 称取上述各种标准品(精确至 0.1 mg), 用甲醇配制成 1000 mg/L 的储备液, 于 4℃ 冰箱中避光保存。

12 种挥发性有机物混合标准使用液: 将标准储备液稀释至 20 mg/L, 准确吸取标准储备液 5, 10, 25, 30, 40, 50 μL 于 20 mL 顶空瓶中, 换算各标准溶剂的质量。

收稿日期: 2014-12-11

E-mail: zhili1008@163.com; wwshh1982@163.com

1.4 样品制备

准确称取 0.5 g 测试样品放入洁净的经过干燥的 20 mL 顶空瓶中,立即压盖密封,放入自动顶空进样器待测,同时做空白试验。选择未检出挥发性有机物的样品作为空白样品,加标时待用。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

毛细管柱:DB-624 色谱柱(30 m×0.25 mm×1.4 μm)。12 种物质的色谱峰可以较好地分离开,没有峰拖尾现象。混合标准品的气相色谱图见图 1。

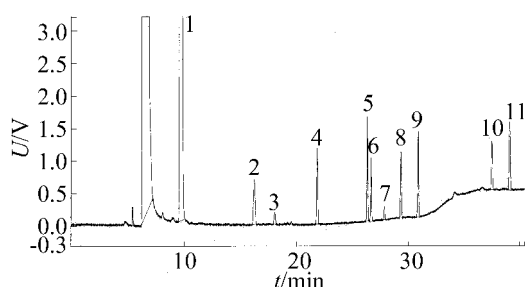


图 1 12 种混合标准品的气相色谱图

Fig. 1 Chromatogram for 12 mixed standard

1 - 正己烷;2 - 苯;3 - 三氯乙烯;4 - 甲苯;5 - 乙苯;6 - 对二甲苯;7 - 邻(间)二甲苯;8 - 环己酮;9 - 1,3,5 - 三甲基苯;10 - 硝基苯;11 - 异佛尔酮

2.2 气相色谱运行参数的优化

12 种目标物均为挥发性有机物,正己烷最先出峰:9.726 min,异佛尔酮最后出峰:39.123 min,优化后色谱条件见 1.2.2 节,12 种物质的出峰时间见表 1。

2.3 顶空条件的优化

研究了加热温度和加热时间对峰面积的影响。分别用 60℃,70℃,80℃,90℃,100℃,105℃ 加热,用峰面积变化表示检测结果的大小。在 60℃,70℃,80℃ 时峰面积分别为 2005,2175,2280,峰面积逐渐变大,这是由于组分的饱和蒸气压随加热温度的提高而增大。当加热温度超过 90℃ 后,发现 100℃,105℃ 峰面积分别为 2460,2465,变化不大。根据 Raoult 定律^[7] 这是由于样品中所含可挥发性物质饱和蒸气压随加热温度升高而增加,由于顶空瓶体积恒定、耐受力一定,所以再升高温度没有实际意义。如果加热温度过高可能会造成顶空进样瓶的气密性降低,因此选取 90℃ 为顶空瓶加热温度。

加热时间短会影响瓶中挥发性有机物的动态平衡和检测限。加热时间长短取决于被测组分分子从样品基质到气相的扩散速度,其主要与待测物挥发性和加热温度有关。采用加热时间 10,20,30,40,45 min,平行测定 2 次,取其平均值,峰面积分别为 1720,2150,2389,2370 和 2380。随着加热时间的增加峰面积变大,平衡时间 30 min 后至 40,45 min 时,峰面积变化不明显,此时气液达到平衡。因此选取加热时间为 30 min。

2.4 工作曲线、检出限与定量限

准确移取标准储备液 2,5,10,20,40 μL 于 20 mL 顶空瓶中,立即封盖,将顶空瓶放入自动顶空进样器中,90℃,平衡 30 min 后进气相色谱仪,以各组分的质量为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,按 3 倍信噪比($S/N=3$) 计算检出限,结果如表 1 所示。

表 1 12 种有机溶剂的保留时间、线性方程、相关系数及检出限

Tab. 1 The retention time, linear equations, correlation coefficient and detection limit of 12 residual solvents

序号	挥发性有机化合物	保留时间 t/min	标准曲线	相关系数	检出限 $w/(\mu\text{g/g})$	定量限 $w/(\mu\text{g/g})$
1	正己烷	9.726	$y = 4310.6x - 1849.5$	0.9996	0.01	0.03
2	苯	16.242	$y = 291.76x - 544$	0.9997	0.02	0.06
3	三氯乙烯	18.069	$y = 60.593x - 132.5$	0.9995	0.01	0.03
4	甲苯	21.833	$y = 268.2x - 323$	0.9998	0.01	0.03
5	乙苯	26.303	$y = 331.64x - 647.5$	0.9992	0.03	0.09
6	对二甲苯	26.641	$y = 211.35x - 431.5$	0.9997	0.03	0.09
7	邻(间)二甲苯	27.844	$y = 50.829x - 104$	0.9998	0.03	0.09
8	环己酮	29.320	$y = 240.41x - 621$	0.9989	0.01	0.03
9	1,3,5 - 三甲基苯	30.870	$y = 281.46x - 658.5$	0.9987	0.01	0.03
10	硝基苯	37.522	$y = 143.17x - 106$	0.9967	0.04	0.12
11	异佛尔酮	39.123	$y = 177.52x - 287.5$	0.9999	0.03	0.09

注: y - 挥发性有机化合物的质量 μg , x - 质量浓度 (mg/L)

从表 1 可知 相关系数都在 0.99 以上 检出限在 0.01 ~ 0.04 $\mu\text{g/g}$ 之间 ,定量限在 0.03 ~ 0.12 $\mu\text{g/g}$ 之间。

2.5 回收率实验

在 1.4 节制备的空白样品中加入定量的混标

溶液密封 ,按照 1.2 节中气相色谱条件进行检测 ,在相同条件下 ,平行测定 6 次 ,结果如表 2 所示。

从表 2 可知 ,12 种有机溶剂加标回收率在 90.8% ~ 106.7% 之间 ,RSD 在 4.9% ~ 11% 之间。

表 2 样品的加标回收率
Tab. 2 The standard addition recoveries of samples

序号	挥发性有机化合物	加标值 $w/(\mu\text{g/g})$	平均值 $w/(\mu\text{g/g})$ ($n=6$)	回收率/%	RSD/%
1	正己烷	0.15	0.164	106.7	8.8
2	苯	0.10	0.097	96.7	8.5
3	三氯乙烯	0.50	0.493	98.7	4.9
4	甲苯	0.30	0.298	99.3	9.6
5	乙苯	0.15	0.153	102.0	11
6	对二甲苯	0.20	0.182	90.8	8.1
7	邻(间)二甲苯	0.20	0.187	93.4	9.4
8	环己酮	0.30	0.283	94.4	4.9
9	1,3,5-三甲基苯	0.50	0.487	97.4	6.2
10	硝基苯	0.20	0.198	99.2	10
11	异佛尔酮	0.20	0.198	99.2	11

2.6 样品测定

依据建立的方法 ,每一种材质样品选取 3 个

(不同厂家的产品) ,对 3 种材质手机壳中 12 种挥发性有机物进行 检测结果见表 3。

表 3 手机壳中 12 种挥发性有机物的检测结果
Tab. 3 The results for 12 volatile organic compounds in 3 mobile phone shell materials

序号	挥发性有机化合物	塑料 $w/(\mu\text{g/g})$			硅胶 $w/(\mu\text{g/g})$			皮革 $w/(\mu\text{g/g})$		
		1#	2#	3#	1#	2#	3#	1#	2#	3#
1	正己烷	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	苯	ND	ND	0.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	三氯乙烯	10.23	ND	3.05	ND	0.62	ND	ND	4.15	ND
4	甲苯	0.15	0.12	0.26	0.62	0.48	0.18	0.23	3.51	ND
5	乙苯	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	0.15	ND	0.70
6	二甲苯(邻、间、对)	0.35	ND	0.28	ND	0.32	ND	2.36	ND	ND
7	环己酮	0.18	ND	ND	ND	0.37	ND	2.58	ND	ND
8	1,3,5-三甲基苯	ND	ND	1.82	ND	ND	ND	ND	2.62	ND
9	硝基苯	ND	ND	ND	0.21	ND	ND	ND	ND	ND
10	异佛尔酮	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.50	ND

注:ND 代表不检出。

从表 3 可以看出 3 种材质均检出苯类物质 ,其他物质也有不同检出。

3 结论

由本实验结果可得 ,使用自动顶空 – 气相色谱法测定手机壳中 12 种挥发性有机物 ,不仅样品前处理简单、方便 ,12 种有机溶剂在 40 min 内可以很好地分离 ,而且样品的回收率、灵敏度高 ,结果准确 ,可用于手机壳中挥发性有机物的检测。

参考文献

[1] 姜善平. 中学生物教学 2002 ,7:89
[2] 湛社霞 ,臧李纳 ,孙世宏. 中国卫生检验杂志 2011 ,21(1):65
[3] 陈小丽 ,梁春霞 ,苏丹华. 职业与健康 2011 ,7:768
[4] 卫 荣 ,汪仕韬 ,邵卫卫 等. 分析科学学报 ,2013 ,29(2):248
[5] EN71-11:2005 玩具安全 – 第 11 部分:有机化合物测试方法

- [6] 何国山,叶元坚,蔡锦安,等. 分析试验室, 2013, 32(8):91
- [7] 李浩春,卢佩章. 气相色谱法. 北京: 科学出版社, 1998: 190

Determination of 12 volatile organic compounds in mobile phone shell by automatic headspace-gas chromatography

ZHANG Zhi-li^{*}, WANG Jun, HAN Zhi-feng, YU Yang, GAO Cui-ling, WU Yan-feng and WANG Wei-shan^{*}
(Shandong Provincial Key Laboratory of Test Technology for Material Chemical Safety, Shandong Inspection Institute for Product Quality, Jinan 250102), Fenxi Shiyanshi 2015, 34(5):579~582

Abstract: Determination of 12 volatile organic compounds in mobile phone shell by automatic headspace-gas chromatography. Using the FID, the 12 volatile organic compounds were well separated by capillary chromatographic column separation. The standard addition recoveries were 90.8% ~ 106.7%, The relative standard deviations range from 4.9% to 11% and the correlation coefficients are above 0.99. The minimum detection limit is 0.01 $\mu\text{g/g}$. The chromatographic column, gas chromatography operation parameters, and automatic air condition were optimized. The method was suitable for determination of residual organic matter in mobile phone shell, providing a reference to establish the corresponding testing methods in other packaging in China.

Keywords: Automatic headspace gas chromatography; Mobile phone shell; Volatile organic compounds