

气相色谱-质谱法测定鞋用橡胶中的 1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯

林宁婷^{1,2}

(1. 福建省纤维检验局, 福建 福州 350026; 2. 福建省纺织产品检测技术重点实验室, 福建 福州 350026)

摘要:建立了鞋用橡胶中两种卤代烃(1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯)的气相色谱-质谱检测方法。样品采用乙酸乙酯超声提取,采用气相色谱-质谱联用仪对提取液进行定性定量分析,定性采用全扫描,定量采用选择离子扫描方式,外标法定量。结果表明:当1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯质量浓度在0.20~5.0 mg·L⁻¹范围内时,线性关系良好,相关因数大于0.999;1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的检出限(3倍信噪比)分别为1.0和0.25 mg·kg⁻¹,定量限(10倍信噪比)分别为2.5和1.0 mg·kg⁻¹;平均加标回收率分别为85.6%~91.6%和89.2%~94.5%。该方法检出限低,灵敏度高,准确度和精密度高,操作简便,可用于鞋用橡胶中两种卤代烃的定性定量检测。

关键词:气相色谱-质谱联用法;鞋用橡胶;1,1,2,2-四氯乙烷;六氯丁二烯

中图分类号:O657.63;TS943.4⁺⁴

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)04-0220-06

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.04.0220

1,1,2,2-四氯乙烷(分子式为C₂H₂Cl₄,CAS号为79-34-5)在工业中用作橡胶的不易燃烧溶剂。六氯丁二烯(分子式为C₄Cl₆,CAS号为87-68-3)用作橡胶和许多其他高分子材料的溶剂和稳定剂^[1]。这两种卤代烃在橡胶中使用时易残留。1,1,2,2-四氯乙烷对中枢神经系统有麻醉作用和抑制作用,可引起肝^[2]、肾和心肌损害。六氯丁二烯具有健康危害^[3],2012年10月举行的持久性有机污染物审查委员会第8次会议通过了六氯丁二烯风险简介。2017年10月27日,世界卫生组织国际癌症研究机构公布了初步整理的致癌物清单,六氯丁二烯被列入3类致癌物中。因此美国华盛顿州CSPA(儿童安全产品法)将1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯列入CHCC(儿童产品高度关注化学物质)。该法规对我国儿童鞋类产品出口美国市场带来了挑战。

1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的相关研究主要集中在空气和水中^[4-7],目前鞋用橡胶中1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的检测方法尚未见报道,

亦未制订相应的国家标准。本工作探索建立了一种鞋用橡胶中两种卤代烃的气相色谱-质谱检测方法。

1 实验

1.1 主要试剂

标准品:1,1,2,2-四氯乙烷,纯度为98.5%;六氯丁二烯,纯度为98%,Dr. Ehrenstorfer公司产品。

试剂:丙酮、甲醇、乙酸乙酯、正己烷,色谱纯。

标准溶液配制:准确称取适量的标准品,用乙酸乙酯逐级稀释,配制成质量浓度为0.20~5.0 mg·L⁻¹的系列标准工作溶液。

1.2 主要仪器

Agilent 7890A-7000B型气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司产品;KQ-500E型超声波发生器,昆山市超声仪器有限公司产品;BUCHI R-300型真空旋转蒸发器,瑞士步琦有限公司产品;有机滤膜(孔径为0.45 μm),天津津腾实验设备有限公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理

将样品剪成5 mm×5 mm的小块,混匀,称取

基金项目:国家质检总局科技计划项目(No. 2017QK051)

作者简介:林宁婷(1984—),女,福建漳州人,福建省纤维检验局工程师,硕士,主要从事有毒有害物质的分析。

E-mail:491706210@qq.com

2.0 g(精确至0.001 g)试样置于25 mL带塞磨口锥形瓶中,加入10 mL乙酸乙酯,密封,在超声波发生器中超声提取30 min,提取液经有机滤膜过滤后供气相色谱-质谱分析。用最佳的仪器条件检测,通过比较样品和标样的保留时间及特征离子进行定性,以峰面积定量。

1.3.2 气相色谱-质谱分析条件

载气 高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$),进样量 1 μL ,进样方式 不分流进样,传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$,电离方式 EI,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 。

扫描方式:定性采用全扫描(质量扫描范围为50~350 amu);定量采用选择离子扫描。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱-质谱分析条件的确定

2.1.1 色谱柱的选择

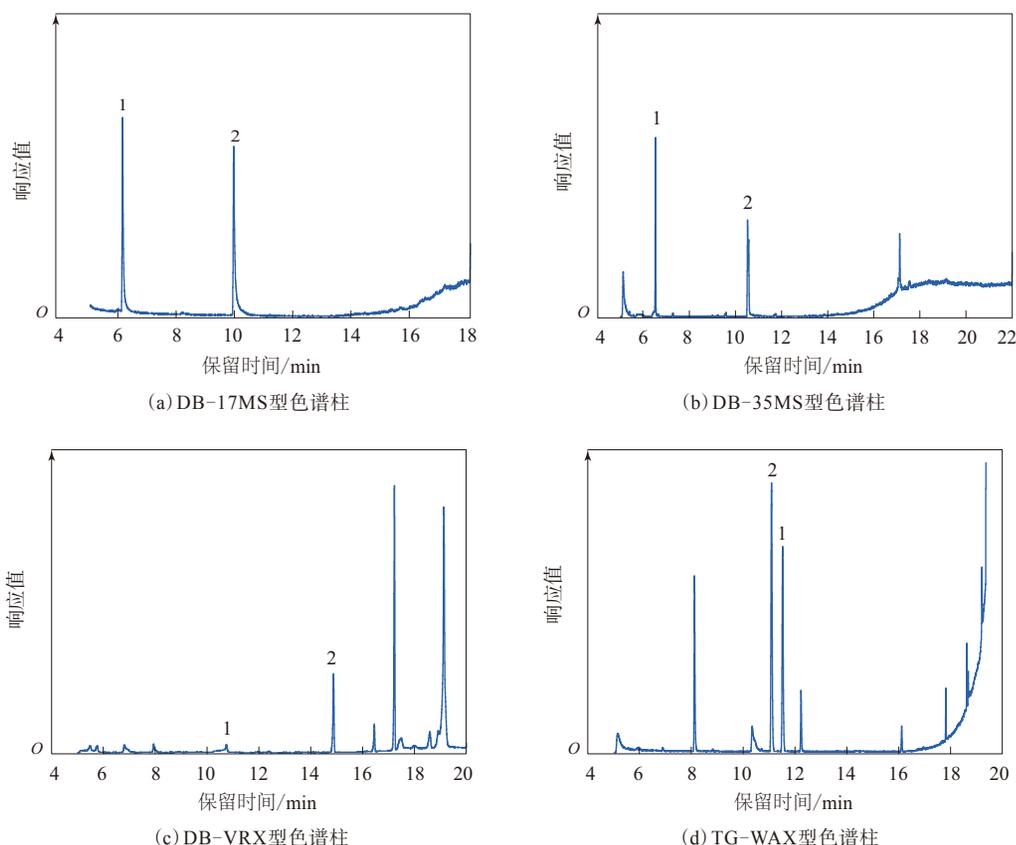
色谱固定液种类的差异极大地影响目标化合物在色谱柱上的保留时间和分离度。本实验分别

采用不同性质的DB-17MS、DB-35MS、DB-VRX和TG-WAX型毛细管色谱柱对1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯进行分析,结果如图1所示。

从图1可以看出:1,1,2,2-四氯乙烷、六氯丁二烯在DB-17MS型色谱柱上虽然分离度好,但是峰拖尾明显,并且多次进样后柱流失比较严重;1,1,2,2-四氯乙烷在DB-35MS型色谱柱上峰形对称尖锐,但是六氯丁二烯的色谱峰出现分裂;两种卤代烃在DB-VRX型色谱柱上的峰形都不佳,且1,1,2,2-四氯乙烷的响应值低;1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯在TG-WAX型色谱柱上分离度好,而且峰形对称尖锐,因此本工作采用TG-WAX型毛细管色谱柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm)。

2.1.2 进样口温度的选择

气相色谱进样口温度要保证目标物气化,选择合适的进样口温度,不仅要考虑分析物的沸点,还要考虑色谱柱和隔垫的最高使用温度。1,1,2,2-四氯乙烷的沸点为146.4 $^{\circ}\text{C}$,六氯丁二烯的沸点



1—1,1,2,2-四氯乙烷;2—六氯丁二烯。

图1 1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯在不同色谱柱上的色谱

为210~220℃,本工作选用的TG-WAX型色谱柱的最高使用温度为250℃,故考察了进样口温度170~230℃对1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的响应值的影响。

结果表明:随着进样口温度的升高,1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的响应值均先提高后降低;当进样口温度为200℃时,1,1,2,2-四氯乙烷的峰面积响应值最高;当进样口温度为190℃时,六氯丁二烯的峰面积响应值最高。综合考虑选择190℃作为最优的进样口温度。

2.1.3 色谱柱温度的优化

色谱柱温度是影响目标物分离效果、分析速度、峰形以及峰面积的重要因素,最终得到的柱温条件要在尽量短的时间内将检测液中各种有机化合物分离开且得到较好峰形的色谱图。色谱柱温度主要由起始柱温、保持时间以及升温速率所决定。通过优化,实验确定最终的色谱柱温度的优化条件:初始温度为50℃,以5℃·min⁻¹的速率升到120℃,再以60℃·min⁻¹的速率升到230℃。在此优化条件下1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯不仅分离度好、峰型对称尖锐且峰面积响应值均较强。

2.1.4 载气流速的优化

载气流速不仅影响色谱峰的保留时间,还会影响色谱峰的峰宽及峰面积,合适的载气流速能够得到较高的塔板数,提高柱分离度。本工作采用的TG-WAX色谱柱内径为0.32mm,仪器上压力就绪状态的最小流速为1.3mL·min⁻¹,因此本文在其他条件不变的情况下,考察了不同载气流速在1.3~1.7mL·min⁻¹内对1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯峰面积响应值和保留时间的影响。结果表明,虽然随着载气流速的增大,1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的保留时间变短,但是两个目标化合物的峰面积均逐渐减小,故选择最终的载气流速为1.3mL·min⁻¹。

2.1.5 优化色谱条件下的色谱

按照以上优化的色谱条件对1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯标样进行分析,得到的色谱如图2所示。

从图2可以看出,1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的保留时间分别为11.49和11.07min,分离度

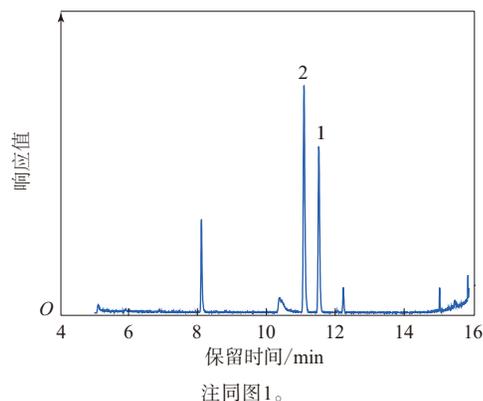


图2 最佳色谱条件下的色谱

好,峰形对称尖锐。

2.1.6 质谱条件的选择

选用强极性的TG-WAX型色谱柱,采用程序升温分离技术和选择离子扫描方式对1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯进行分析测定。在试验过程中,首先对两种卤代烃的标准溶液进行全扫描方式作出总离子流谱,然后进行相关的质谱分析,一般选择丰度较高、质荷比(m/z)较大的碎片离子作为特征碎片离子。结果表明,1,1,2,2-四氯乙烷丰度最高的离子 m/z 为83,六氯丁二烯丰度最高的离子 m/z 为225,但试验过程发现鞋用橡胶基质中 m/z 为83和85的离子干扰很大,因此1,1,2,2-四氯乙烷的特征碎片离子只能选用丰度较低但 m/z 较大(131)的来进行定量分析。1,1,2,2-四氯乙烷、六氯丁二烯的定性和定量选择离子如表1所示。

表1 1,1,2,2-四氯乙烷、六氯丁二烯的定性和定量选择离子

卤代烃	保留时间/min	特征离子		
		定性离子 m/z	定量离子 m/z	4种离子 丰度比
1,1,2,2-四氯乙烷	11.49	83,85,168	131	100:65:7:10
六氯丁二烯	11.07	118,190,260	225	22:42:36:100

根据保留时间和质谱图中的碎片离子及其丰度比进行定性分析,定量时,根据标准物质和待测样品的选择离子流谱的峰面积,采用外标法进行计算。

2.2 样品前处理条件优化

2.2.1 标准溶液配制溶剂的选择

1,1,2,2-四氯乙烷难溶于水,能与醇、醚、二硫化碳等大部分有机溶剂混溶,六氯丁二烯不溶

于水,溶于乙醇、乙醚。实验选择了甲醇、丙酮、正己烷、乙酸乙酯这几种溶剂配制1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的混合标准工作溶液,采用相同的仪器条件进行分析测定,对比不同溶剂中1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯在色谱柱上的保留时间、峰面积以及杂质的干扰情况。

结果表明,1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯在4种溶剂中都能很好地分离,且峰形对称,但是当溶剂为乙酸乙酯时,1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的峰面积均最大(如图3所示),因此选用乙酸乙酯作为标准溶液的配制溶剂。

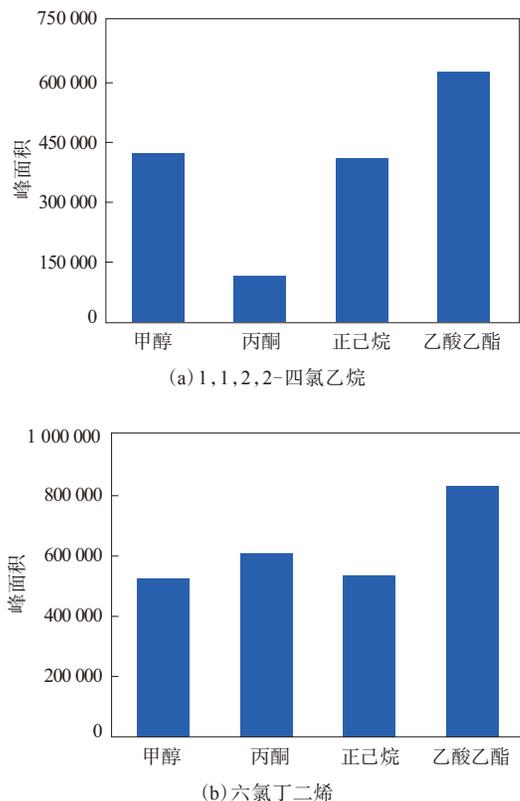


图3 1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯在不同溶剂中的峰面积

2.2.2 样品提取方法的选择

超声波萃取法与振荡萃取法具有操作简单、耗时短、效率高、设备价格低廉等优点,因此本工作研究对比了超声萃取时间和振荡萃取时间分别为10,20,30,40 min时对1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯萃取效果的影响。

结果显示:超声萃取法的提取率明显比振荡萃取法高,所以确定用超声萃取法来提取鞋用橡

胶中的1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯;当超声时间为30 min时回收率达到最大值,随着超声时间的延长,1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的回收率趋于稳定无明显增大,故确定30 min为最佳的超声萃取时间。

2.2.3 超声提取溶剂体积的优化

分别称取2.0 g空白样品,加入0.1 mL质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯混合标准溶液,然后分别加入10,20,30,40 mL乙酸乙酯,密封后在常温下超声30 min,放在旋转蒸发仪上旋蒸浓缩后,用1 mL乙酸乙酯定容,经有机滤膜过滤后进样。结果表明,增大提取溶剂体积并未明显提高目标物的回收率,且经旋蒸浓缩后1,1,2,2-四氯乙烷损失较大,回收率低,且基质干扰大,因此确定选用10 mL乙酸乙酯超声萃取30 min来提取样品中的1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯。

2.3 方法验证

2.3.1 线性关系

配制质量浓度为 $0.20 \sim 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的系列标准工作溶液,按照本方法确定的最佳分析条件进行分析,以质量浓度为横坐标,特征离子峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,得到1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的线性回归方程(如表2所示)。

表2 1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的线性回归方程

目标物	线性回归方程	相关因数
1,1,2,2-四氯乙烷	$y = 10\,167.64x + 81.46$	0.999 7
六氯丁二烯	$y = 44\,341.02x - 73.40$	0.999 8

由表2可知,线性相关因数均大于0.999,可见两种卤代烃在较宽的质量浓度范围内均有很好的线性关系。

2.3.2 检出限

将不同质量浓度的1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯混合标准溶液加到3种不同的鞋用橡胶空白样品中,按本方法进行处理和检测,以3倍信噪比计算,1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯检出限分别为 1.0 和 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;以10倍信噪比计算,1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯定量限分别为 2.5 和 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.3.3 精密度及准确度

分别向3种鞋用橡胶空白样品中添加3个不同

含量水平(1倍定量限、2倍定量限及10倍定量限)的1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯标样,按照本项目优化的前处理方法和仪器条件进行6次加标回收,计算加标回收率和相对标准偏差,结果如表3和4所示。

表3 不同鞋用橡胶中1,1,2,2-四氯乙烷的加标回收率及相对标准偏差

样 品	加标量/ (mg · kg ⁻¹)	实测值/ (mg · kg ⁻¹)	平均回收 率/%	相对标准 偏差/%
白色样品	2.5	2.22	88.8	4.4
白色样品	5.0	4.51	90.2	3.3
白色样品	25.0	22.05	88.2	3.9
灰色样品	2.5	2.26	90.4	3.4
灰色样品	5.0	4.56	91.2	3.8
灰色样品	25.0	22.45	89.8	4.4
绿色样品	2.5	2.14	85.6	3.1
绿色样品	5.0	4.40	88.0	3.2
绿色样品	25.0	22.90	91.6	2.5

表4 不同鞋用橡胶中六氯丁二烯的加标回收率及相对标准偏差

样 品	加标量/ (mg · kg ⁻¹)	实测值/ (mg · kg ⁻¹)	平均回收 率/%	相对标准 偏差/%
白色样品	1.0	0.903	90.3	3.7
白色样品	2.0	1.848	92.4	2.3
白色样品	10.0	8.921	89.2	3.3
灰色样品	1.0	0.922	92.2	4.1
灰色样品	2.0	1.868	93.4	3.7
灰色样品	10.0	9.043	90.4	3.7
绿色样品	1.0	0.914	91.4	2.8
绿色样品	2.0	1.856	92.8	3.9
绿色样品	10.0	9.448	94.5	2.6

从表3和4可以看出:1,1,2,2-四氯乙烷的平均加标回收率为85.6%~91.6%,相对标准偏差为2.5%~4.4%;六氯丁二烯的平均加标回收率为89.2%~94.5%,相对标准偏差为2.3%~4.1%。说明在本试验条件下,气相色谱-质谱法对鞋用橡

胶中的1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的检测具有较高的准确度和精密度。

2.3.4 实际样品分析

应用本方法对10个实际鞋用橡胶样品中的1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯进行检测。结果表明,9个鞋用橡胶样品中两种卤代烃的含量均低于本方法检出限,1个鞋用橡胶样品中检测出六氯丁二烯,含量为12.9 mg · kg⁻¹。

3 结论

以乙酸乙酯为提取溶剂,超声萃取法对鞋用橡胶中的1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯提取30 min,提取液经有机滤膜过滤后采用气相色谱-质谱程序升温方式进行检测。本方法前处理简单,操作方便,检出限低,灵敏度高,稳定性好,检测结果准确可靠,完全满足鞋用橡胶中1,1,2,2-四氯乙烷和六氯丁二烯的定性定量检测要求。

参考文献:

- [1] 陈炫廷. 熔融法制取不溶性硫磺新技术研究[D]. 上海:华东理工大学,2015.
- [2] 伍伟平,徐成润,张惠勇,等. 1,1,2,2-四氯乙烷中毒性肝损害18例临床分析[J]. 肝脏,2009,14(2):174.
- [3] 南淑清,张霖琳,张丹,等. 郑州市环境空气中VOCs的污染特征及健康风险评估[J]. 生态环境学报,2014,23(9):1438-1444.
- [4] 邵燕,张炎,黄春梅,等. 顶空-气相色谱法测定废水中偏二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷[J]. 山东化工,2015(14):79-80.
- [5] 刘桂芳,段江平. 水中六氯丁二烯的顶空-气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2015,32(4):346-347.
- [6] 张燕,杨龙彪,徐荆蔗. 工作场所空气中六氯丁二烯的气相色谱测定法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,2009,27(8):507-508.
- [7] 黄毅,李国傲,饶竹,等. 城市环境地下水调查样品中挥发性有机物测定[J]. 质谱学报,2012,33(5):301-307.

收稿日期:2018-10-15

Determination of 1,1,2,2-tetrachloroethane and Hexachlorobutadiene in Rubber for Shoes by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LIN Ningting^{1,2}

(1. Fujian Fiber Inspection Bureau, Fuzhou 350026, China; 2. Fujian Key Laboratory of Textile Products Inspection Technology, Fuzhou 350026, China)

Abstract: A gas chromatography-mass spectrometric method was established for the determination of

two halohydrocarbons (1, 1, 2, 2-tetrachloroethane and hexachlorobutadiene) in the rubber materials for shoes. The halohydrocarbons were firstly extracted out by using ethyl acetate with ultrasound, the obtained solution was then analyzed by gas chromatography-mass spectrometry under full scan and selected ion monitoring mode, and the results were quantified by the external standard method. The results showed that, when the mass concentration of 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane and hexachlorobutadiene was in range of $0.20 \sim 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the calibration curves were linear with good correlation coefficients (> 0.999), the limits of detection (signal-to-noise ratio=3) were $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively, the limits of quantitation (signal-to-noise ratio=10) were $2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $1.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively, and the average recoveries were 85.6%~91.6% and 89.2%~94.5% respectively. The method featured low detection limit, good accuracy, high sensitivity, and simple operation. It could be used for the identification and quantification of the two halohydrocarbons in rubber for shoes.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; rubber for shoes; 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane; hexachlorobutadiene

海南橡胶与软控股份签订战略合作协议

2019年2月25日,海南天然橡胶产业集团股份有限公司(以下简称海南橡胶)发布公告,为充分发挥各自的产业优势,利用海南自由贸易区(港)建设的政策优势,基于共同的战略愿景,海南橡胶与软控股份有限公司(以下简称软控股份)于2019年2月22日签订了《战略合作协议》,开展高层次、多维度、多领域的合作,推动产业升级,实现互惠、互利,共赢发展。

双方将在科研开发、制造升级、产业基金投资等方面展开合作。

(1) 科研开发

①军民融合方向。双方开展在全面深度的科研及军民融合方向的合作。海南为国家正式批复的军民融合示范区之一。双方将充分发挥各自在橡胶产业链的优势,互补协同,基于军民融合方向,开展橡胶科研深入合作,重点包括天然橡胶、合成橡胶的国家级重点实验室(海南)的设立等。

②空气弹簧研发与应用方向。空气弹簧最主要的成分是天然橡胶,可应用于高铁的高弹性减震架等领域,双方重点从产业链整合,在空气弹簧的研发、制造方向,拟通过技术引入、授权、投资并购等方式实现在该领域的共同发展。

③EVEC胎面胶料。双方通过资本合作、产业应用等方式进行EVEC胎面胶料的全方位合作,并探索基于此项技术推进新的行业标准的制定。

④其他可以有效利用双方的自身优势,在新材料、新能源等领域里有良好发展前景的项目。

(2) 制造升级

①智能化采集。双方将共同开发智能化采集技术。双方充分发挥各自的资源优势,联合开发智能割胶,智能采胶,充分提升橡胶生产能力,降低成本,全面推进产业智能化升级。

②智能化加工。双方将共同进行橡胶加工设备智能化升级改造,打造智慧工厂,推进标准的制定,并通过海南橡胶控制的全球工厂逐步推广。

③智能化橡胶机械。双方共同研发具有自主知识产权的橡胶机械,降低用工强度、提高安全系数。依托物联网,实现智能制造,推动国际标准的制定权。双方将依托海南橡胶的经验优势、软控股份的技术优势共同投入研发。

(3) 产业基金投资

双方以“风险共担、利益共享”为原则,通过其自身或关联合作方共同设立投资基金的方式在智能制造、橡胶新材料等新兴产业联合研发、共同投资,有效提升双方在资源、资金、团队和项目库的协同能力,助力产业升级。

海南橡胶表示,本次签署《战略合作协议》,将充分发挥双方的人才、资源和技术优势,通过优势互补,开展高层次、多领域的深度合作,将助力公司产业链的价值延伸,推动公司产业结构的优化升级,增强公司的竞争力。

(本刊编辑部)