

不同溶剂及稀释度对聚氨脂清漆中苯提取效率的影响

刘利亚¹, 方志清², 周贻兵¹, 陈海³

摘要: [目的] 考察不同溶剂及稀释度对聚氨脂清漆中苯的提取效率。[方法] 用二硫化碳、正己烷、乙酸乙酯、四氢呋喃和甲醇为稀释溶剂, 对清漆试样分别按(1+2、1+4、1+6、1+8、1+10)稀释, 加入10 µg/mL苯标准后用气相色谱法氢火焰离子化检测器(FID), 以聚乙二醇硝基苯改性(FFAP)型毛细管色谱柱分离、测定。[结果] 苯的检出限为0.0084 µg/mL, 定量限为0.028 µg/mL, 苯在二硫化碳介质中能达到很好的基线分离, 不同稀释度的二硫化碳介质中苯的回收率范围为80.9%~96.1%, 相对标准偏差(RSD)为1.15%~9.52%, 适宜的稀释度应>(1+8), 试样的总标准差均<自身浓度的5%; 准确度的置信限为0.96。[结论] 稀释度过小可导致试样回收率和重复性降低, 在最佳条件下试样中苯有良好的精密度和足够的准确度。

关键词: 聚氨脂清漆; 苯; 稀释水平; 气相色谱; 提取效率

Effects of Different Solvents and Dilution Ratios on Benzene Extraction Efficiency in Polyurethane Varnish LIU Li-ya¹, FANG Zhi-qing², ZHOU Yi-bing¹, CHEN Hai³ (1. Physical and Chemical Laboratory, Institute of Health Surveillance and Inspection, Guizhou Provincial Center for Disease Control and Prevention, Guizhou 550004, China; 2. School of Chemistry and Environmental Science, Guizhou Minzu University, Guizhou 550025, China; 3. Duiyun Municipal Center for Disease Control and Prevention, Guizhou 558099, China) • The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To examine the efficiency of different solvents and dilution ratios on extracting benzene from polyurethane varnish. [Methods] Using carbon disulfide, n-hexane, ethyl acetate, tetrahydro-furan, and methanol as diluting solvent candidates, samples were diluted in selected proportions (1+2, 1+4, 1+6, 1+8, 1+10), then added with 10 µg/mL standard benzene solvent. Determination was performed by capillary gas chromatography with free fatty acid phase (FFAP) capillary column and hydrogen flame ionization detector (FID). [Results] Good baseline separation was achieved by selecting carbon disulfide as solvent and the related detection limit for benzene was 0.0084 µg/mL, and the quantitative limit was 0.028 µg/mL. The recoveries of benzene with varying carbon disulfide proportions were between 80.9%-96.1%, the relative standard deviation (RSD) was in the range of 1.15%-9.52%, the appropriate dilution level should be greater than (1+8). The general standard deviations of samples were all less than 5% of their concentrations with the confidence limit of 0.96. [Conclusion] Sample recovery and reproducibility could be reduced by lower dilution level. The benzene determination in described optimal dilution ratio provides ideal precision and sufficient accuracy.

Key Words: polyurethane varnish; benzene; dilution level; gas chromatography; extraction efficiency

苯是一种重要的室内空气污染物, 持续接触可对呼吸系统、神经系统和血液循环系统造成损伤, 一般通过吸入蒸气或皮肤吸收引起中毒, 已被世界卫生组织确定为致癌和致畸物质, 是公认的变态反应源, 也是潜在的强致突变物之一^[1]。目前由于家庭装修使用面漆涂料而造成室内苯污染日益突出, 全世界每年约280万人直接或间接死于装修污染, 白血

病患率呈上升态势, 特别是在免疫力较低的儿童群体中, 主要诱因是苯^[2]。鉴于此, 现行国家标准^[3]对溶剂型木器涂料提出了苯的限值要求。在实际检测中, 因方法指定的稀释剂在色谱柱上响应太高或拖尾会造成测定组分苯不能达到基线分离, 从而影响苯的准确定量, 为此, 对稀释溶剂和稀释条件进行优化, 以便为进一步探讨苯对人群健康的危害提供准确依据。

DOI: 10.13213/j.cnki.jeom.2015.14199

[作者简介] 刘利亚(1978—), 男, 学士, 副主任技师; 研究方向: 环境与食品卫生检验; E-mail: liuliya7588@sina.com

[作者单位] 1. 贵州省疾病预防控制中心卫生监测检验所理化室, 贵州 550004; 2. 贵州民族大学化学与环境科学学院, 贵州 550025; 3. 都匀市疾病预防控制中心, 贵州 558099

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A型气相色谱仪(具FID检测器, 美国

安捷伦公司); LD-FFAP型石英毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.32 μm, 贵州莱德色谱技术开发有限公司)。无苯级二硫化碳(上海安谱科学仪器公司); 苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯为色谱纯(国家环境保护总局标准样品研究所)。根据各组分离度用二硫化碳配制成 $\rho_{\text{苯}}=2\text{ mg/mL}$ 、 $\rho_{\text{甲苯}}$ 、 $\rho_{\text{乙苯}}$ 、 $\rho_{\text{苯乙烯}}=2\text{ mg/mL}$ 、 $\rho_{\text{邻二甲苯}}$ 、 $\rho_{\text{间二甲苯}}$ 、 $\rho_{\text{对二甲苯}}=6\text{ mg/mL}$ 的苯系物混合标准储备液, 临用时将混合标准储备液稀释成所需浓度。

1.2 色谱条件

色谱柱: FFAP毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.32 μm); 氮气流速: 25 mL/min; 空气流速: 300 mL/min; 氢气流速: 45 mL/min; 分流比: 20:1。色谱柱温50℃, 保持11 min, 以5℃/min的速率升温至80℃, 保持5 min。进样口温度180℃; 检测器温度200℃。分离结果如图1所示。

1.3 样品预处理

将聚氨酯清漆主漆、固化剂和稀释剂按产品说明书要求比例混合, 准确称取1~2 g混匀后的样品于具塞比色管中, 按试样质量(m)与二硫化碳(V)以1:8比例混匀后作为待测样品。

1.4 样品测定

准确吸取标准和待测样品溶液1 μL注入气相色谱仪, 记录色谱峰面积, 根据峰面积对应苯浓度曲线求得样品中苯含量。

1.5 总标准差和准确度置信限测定

在最佳稀释度条件下, 通过对聚氨酯清漆试样、加标试样(加标量为10 μg/mL)10 d内的10批平行样测定, 由批内、批间均方求得的总标准差检验测定的精密度, 若总标准差<其各自浓度的5%, 表示精密度符合要求, 用总平均回收率置信限 R/d 评估测定的准确度, 若 $0.95 \leq R/d \leq 1.05$ 时表示合格, 即方法的回收率在95%~105%^[4]。

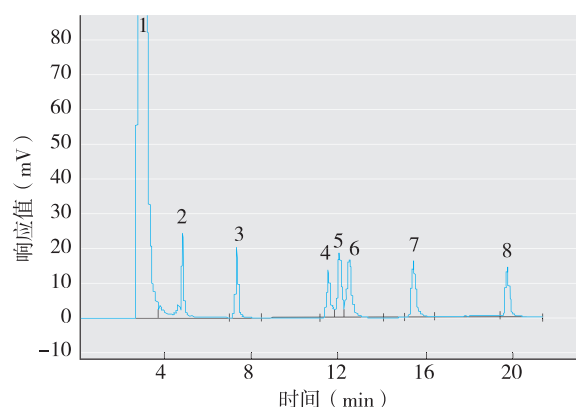
2 结果

2.1 色谱柱的选择

分别对FFAP(30 m × 0.32 mm × 0.32 μm)、OV-1(50 m × 0.32 mm × 2.0 μm)毛细管柱进行实验。结果试样中挥发性有机物各组分FFAP柱上均能获得有效分离; 在OV-1柱上间, 对二甲苯重叠, 且苯乙烯的分离不够。在FFAP柱上各组分的灵敏度也优于OV-1, 故选择FFAP毛细管柱作为测试用色谱柱。

2.2 分离条件的优化

以苯系物混合标准作为试样, 二硫化碳为稀释剂, 考察柱温、载气流速和升温速率对分离度的影响。柱温越低, 分离度和柱效越高, 但分析时间延长, 同时灵敏度也降低。选择初温为50℃, 能使各组分得到很好的分离。考察了不同升温速率(4、5、6、10℃/min)和载气流速(20、25、30、40 mL/min)对各组分分离的影响。升温速率(5℃/min)和载气流速(25 mL/min)低, 分离度大, 但分析时间长, 苯系物各组分可达到有效的基线分离, 分离结果如图1所示。



[注]1: 二硫化碳; 2: 苯; 3: 甲苯; 4: 乙苯; 5: 对二甲苯; 6: 间二甲苯; 7: 邻二甲苯; 8: 苯乙烯。

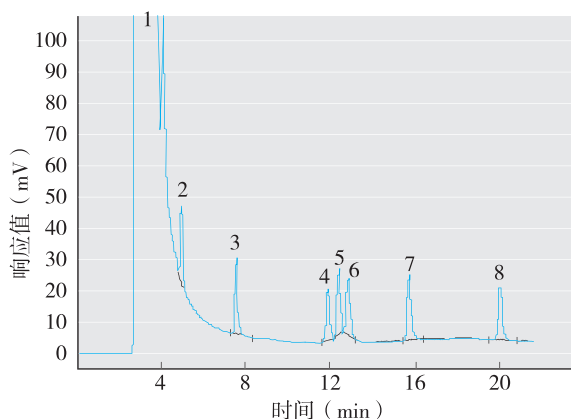
图1 苯系物在二硫化碳中的色谱图

2.3 稀释溶剂的选择

实验选择常用溶剂二硫化碳、正己烷、乙酸乙酯、四氢呋喃和甲醇作为聚氨酯清漆的稀释剂, 在色谱优化条件下, 分别实验了各溶剂对苯的溶解性以及FFAP柱上的分离效果, 结果乙酸乙酯、四氢呋喃和甲醇在FFAP色谱柱上对试样中苯均有包埋现象, 且溶剂峰较大, 不适宜作为稀释剂。正己烷虽无包埋现象, 但在最佳色谱条件下溶剂峰拖尾严重, 致使溶剂峰不能与待测组分苯达到有效基线分离, 见图2~图5。而二硫化碳中苯能在FFAP柱上达到有效的基线分离, 且对介质中苯提取的回收率良好, 故选择二硫化碳作为测定聚氨酯清漆中苯的稀释剂。

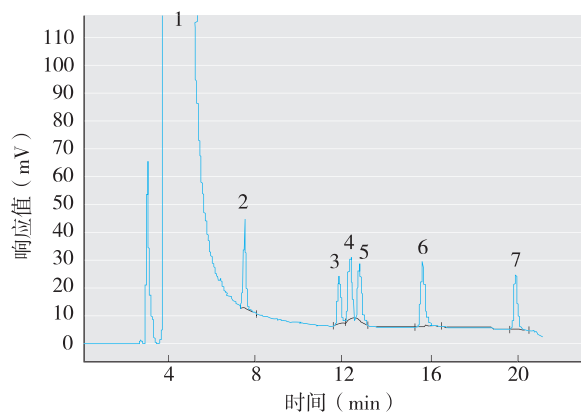
2.4 检出限、定量下限和线性关系测定结果

以最小出峰量进样($n=12$), 最小进样浓度的3倍标准差为检出限, 10倍标准差为定量下限。结果对应苯测定标准差 $s=0.0028$, 检出限 $=0.0084\text{ μg/mL}$, 定量下限 $=0.028\text{ μg/mL}$; 在0.028~3.1 μg/mL范围内苯质量浓度与峰面积线性关系良好, 回归方程为 $Y=907.3X+609$, $r=0.9997$ 。



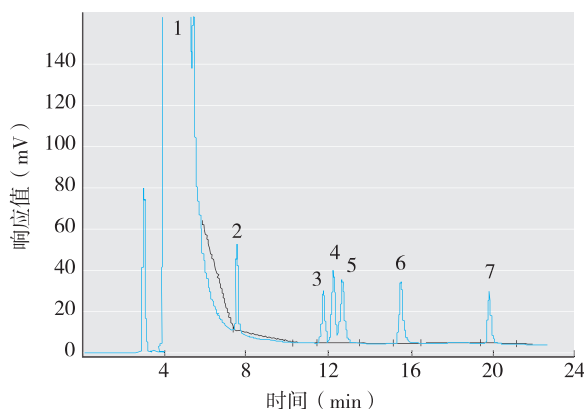
[注]1: 正己烷; 2: 苯; 3: 甲苯; 4: 乙苯; 5: 对二甲苯; 6: 间二甲苯; 7: 邻二甲苯; 8: 苯乙烯。

图2 苯系物在正己烷中的色谱图



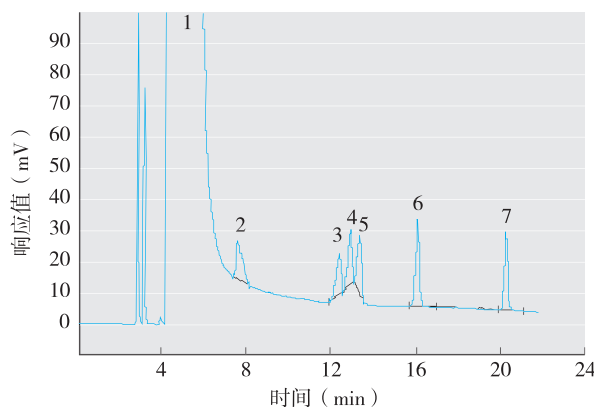
[注]1: 四氢呋喃; 2: 甲苯; 3: 乙苯; 4: 对二甲苯; 5: 间二甲苯; 6: 邻二甲苯; 7: 苯乙烯。

图3 苯系物在四氢呋喃中的色谱图



[注]1: 乙酸乙酯; 2: 甲苯; 3: 乙苯; 4: 对二甲苯; 5: 间二甲苯; 6: 邻二甲苯; 7: 苯乙烯。

图4 苯系物在乙酸乙酯中的色谱图



[注]1: 甲醇; 2: 甲苯; 3: 乙苯; 4: 对二甲苯; 5: 间二甲苯; 6: 邻二甲苯; 7: 苯乙烯。

图5 苯系物在甲醇中的色谱图

2.5 苯在二硫化碳中提取率和重复性测定结果

取2g 聚氨酯清漆试样加入10μg/mL 苯标准混合液后按1+8 稀释, 稀释度为(1+2、1+4), 提取率分别为80.9%和87.2%, 相对标准偏差(*RSD*)为9.52%和5.24%, 与稀释度为(1+8)时的结果均值比较, 差异有统计学意义(*t*值分别为6.15、5.49, $P<0.05$); 稀释度为(1+6~1+10), 提取率范围为92.5%~96.1%, 结果均值比较, 差异无统计学意义($P>0.05$), 稀释度为(1+8)时回收率良好, 应选择>(1+8)为宜, 见表1。

表1 苯在不同稀释度二硫化碳中的重复性和回收率($n=10$)

稀释度	测定值范围(μg/mL)	均值($\bar{x} \pm s$, μg/mL)	<i>RSD</i> (%)	提取率(%)
1+2	7.63~9.24	8.09 ± 0.77	9.52	80.9
1+4	8.24~9.33	8.72 ± 0.46	5.24	87.2
1+6	9.13~9.45	9.25 ± 0.12	1.30	92.5
1+8	9.44~9.76	9.61 ± 0.11	1.14	96.1
1+10	9.48~9.78	9.60 ± 0.11	1.15	96.0

2.6 总标差和准确度置信限测定结果

在最佳稀释度条件下, 试样的总标准差均<各自测定浓度的5%(*w*), 测定的精密度可被接受。回收值 $R=9.39$, 根据清漆试样中苯的浓度 $C_1=2.54\mu\text{g/mL}$; 加标用苯标准溶液浓度 $C_2=500\mu\text{g/mL}$; 加标用苯标准溶液体积 $V_1=0.04\text{mL}$; 加标取用清漆样品的体积 $V_2=1.96\text{mL}$, 求得预期回收率 $d=V_1(C_2-C_1)/V_2+V_1=9.95$ 。因准确度的置信限 $R/d=0.95$, 故样品测定的准确度已达到要求^[4], 见表2。

表2 清漆试样和加标清漆精密度和准确度测定结果(μg/mL)

项目	均数	浓度均数的5%值	总标准差	回收值 (加标试样-试样)	预期回收值	准确度 可信限
试样	2.54	0.13	0.09	9.43	9.95	0.95
加标试样	11.97	0.60	0.47			

3 讨论

聚氨酯清漆中苯含量检测是装饰装修涂料产品

质量控制的重要指标,检测结果的准确性是实验室分析的重要组成部分。即使在具有良好管理水平和条件的实验室,由于样品的前处理条件、本身的变异以及介质中干扰组分存在,分析结果仍受到这些因素的影响而导致测定结果的误差。要使测定结果具有较小的随机误差和系统误差,并能达到一定准确度和重复性,必须根据样品特性对样品的前处理条件进行优化。

选择适宜的稀释溶剂是对聚氨酯类清漆中苯准确量的前提,按照国家标准方法用四氢呋喃、甲醇或乙酸乙酯作稀释剂,该类溶剂对聚氨酯清漆中苯均有很好的溶解性,由于该类溶剂在色谱柱上响应较大,三者均出现溶剂峰对试样中苯的包埋现象,致使组分中苯无法得到有效分离而不能准确定量。正己烷虽能与组分中苯分离,但分离度不理想。二硫化碳在选定色谱条件下溶剂峰响应较低,对待测组分中苯不会造成干扰,能够达到有效基线分离,并有良好的回收率和重复性,总标准差和准确度的置信限能够满足测定的要求,有利于聚氨酯类清漆中苯的准确定量。

本研究结果显示,清漆中苯随二硫化碳稀释度的增加而回收率增高,从相对标准偏差(*RSD*)看出,结

果的离散程度也随之减小,差异有统计学意义($P < 0.05$),说明试样的稀释度对测定精密度和准确度均有影响。主要原因可能是漆类产品组分复杂,按施工要求混合后涂刷液黏稠度较高,固化、成膜时间较短且分散度不足所致。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献

- [1]李玲,权铁刚,于光艳,等.苯和甲醛对雄性小鼠睾丸生殖细胞的联合毒性[J].吉林大学学报:医学版,2006,32(4):609-611.
- [2]朱中平,杜海荣,钟逵迤,等.居室环境TVOC暴露对学龄前儿童行为的影响[J].环境与健康杂志,2011,28(8):708-710.
- [3]中国国家标准化管理委员会.GB 18581—2009 室内装饰装修材料 溶剂型木器涂料中有害物质限量[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [4]张卫国,付家华,张明时.气相色谱法测定保健用品中甲醇含量[J].中华预防医学杂志,2001,35(1):61-62.

(收稿日期:2014-02-21)

(英文编辑:汪源;编辑:张晶;校对:徐新春)

【EHP 专栏】

使用气象预测和观察资料评估预测结果在确定热浪和估计热浪对死亡率影响的能力

Kai Zhang, Yeh-Hsin Chen, Joel D. Schwartz, Richard B. Rood, Marie S. O'Neill

摘要: [背景] 热浪与健康预警系统的激活是基于对健康具有危害性的高温天气的预报。[目的] 根据在密歇根州底特律市预测和观察到的气象数据,评估高温与死亡率之间的关联;并比较预报结果在预测热浪中的准确性。[方法] 从天气观测和6个不同的预报结果中得出表观温度(AT)和热浪天数(热浪的定义为:日平均AT $\geq$ 温暖季节平均温度的第95百分位、并持续 ≥ 2 d),并对这些数据进行比较。使用泊松回归分析,调整或不调整臭氧和/或PM₁₀(颗粒物的空气动力学直径 $\leq 10\mu\text{m}$),来估计并比较每天全因死亡率与观测所得以及预测所得的AT和热浪天数之间的关联。[结果] 1d前的局部观测结果,即经修正的数字预测,与所有其他的预测相比较,误报的数量约占一半。平均而言,在控制了热浪因素后,与AT=8.5℃的日子相比,观察到AT=25.3℃的日子与3.5%较高的死亡率相关联(95%CI: -1.6%~8.8%)。与非热浪日相比,观察到的热浪日均与6.2%较高的死亡率相关联(95%CI: -0.4%~13.2%)。相对于根据观测指标所得的关联,预测的准确性存在变化,但死亡率与预测高温之间的关联通常倾向于高估高温的影响,而与预测热浪的关联则倾向于低估热浪的影响。[结论] 上述研究结果表明,结合局部地区的信息可以提高热浪和健康预警系统预测的准确性。

原文详见: *Environmental Health Perspectives*, 122(9): 912-918.