

# 顶空/气相色谱-质谱法测定圆珠笔中 8种挥发性苯系物

李长于\*, 廖上富, 胡丹, 叶涛

(浙江方圆检测集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018)

**摘要:**建立了顶空/气相色谱-质谱法测定圆珠笔中8种挥发性苯系物(苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯和苯乙烯)含量的分析方法。选择顶空平衡温度和时间分别为70℃和40min,以HP-INNOWax色谱柱(60m×320μm×0.25μm)分离,采用选择离子监测模式(SIM)检测,外标法定量。结果显示,8种苯系物在0.005~0.5mg/L质量浓度范围内均与对应的峰面积呈良好的线性关系( $r^2 > 0.999$ ),检出限( $S/N=3$ )为0.01~0.02mg/kg,加标回收率为86.0%~104%,相对标准偏差(RSD)为2.3%~9.6%。该方法操作简单,快速,且灵敏度高,适用于圆珠笔中挥发性苯系物的快速检测。

**关键词:**顶空/气相色谱-质谱法;圆珠笔;苯系物

中图分类号:O657.6 文献标识码:A 文章编号:1004-4957(2019)06-0739-05

## Determination of Eight Volatile Benzene Homologues in Ball-point Pen by Headspace Gas Chromatography – Mass Spectrometry

LI Chang-yu\*, LIAO Shang-fu, HU Dan, YE Tao

(Zhejiang Fangyuan Test Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** A method of headspace gas chromatography – mass spectrometry (HS/GC – MS) was developed for the determination of eight volatile benzene homologues, i. e. benzene, toluene, ethylbenzene, *p*-xylene, *m*-xylene, isopropylbenzene, *o*-xylene and styrene in ball-point pen. The equilibrium temperature and time for headspace sampler were set at 70 °C and 40 min, respectively. The analytes were separated on an HP – INNOWax column (60 m × 320 μm × 0.25 μm), then detected in selected-ion monitoring mode and quantified by external standard method. Results showed that the standard curves for eight benzene homologues were linear over the concentration range of 0.005 – 0.05 mg/L with the linear correlation coefficients greater than 0.999. The detection limits of the method ( $S/N = 3$ ) were in the range of 0.01 – 0.02 mg/kg. The spiked recoveries ranged from 86.0% to 104% with RSDs of 2.3% – 9.6%. The method is simple, rapid and high sensitive, and is suitable for the determination of volatile benzene homologues in ball-point pen.

**Key words:** headspace gas chromatography – mass spectrometry (HS/GC – MS); ball-point pen; benzene homologues

苯系物是一种重要的化工原料,通常包括苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯和苯乙烯等化合物,被广泛应用于染料、合成橡胶、建筑材料、装饰材料、人造板家具中。研究表明,苯系物是水体、空气、土壤中常见的有机污染物,其毒性很大,已被世界卫生组织确定为强烈致癌物,严重威胁人类健康。圆珠笔是青少年儿童学习的必备文具,它是一种通过球珠滚动带出书写介质形成字迹的书写工具。按照书写介质油墨粘度材质的不同可将圆珠笔分为油性圆珠笔(书写介质为油性油墨)、水性圆珠笔(书写介质为水性墨水)和中性笔(书写介质的粘度介于水性和油性之间)。在圆珠笔生产过程中,部分商家为了降低成本,有时会加入溶解性更好的有机溶剂原料来增强圆珠笔笔芯的书写流利性,同时让产品在使用过程中散发出一些香味来吸引顾客,而这些原料可能含有过量苯

收稿日期:2018-12-20;修回日期:2019-01-24

基金项目:浙江省质量技术监督系统科研计划项目资助(20180346)

\*通讯作者:李长于,硕士,工程师,研究方向:玩具、化妆品、食品包装材料分析检测, E-mail: 89087252@qq.com

系物,且香味越重,苯系物的含量可能会越高。青少年若是在学习中长期使用这类圆珠笔文具,会造成慢性苯系物中毒,引起造血和免疫机能损伤,甚至会引发白血病。近年来,国内外对苯系物的文献报道主要集中在空气<sup>[1]</sup>、水体<sup>[2-5]</sup>、土壤<sup>[6-8]</sup>、胶黏剂<sup>[9-10]</sup>、涂料<sup>[11-13]</sup>、塑料材质产品<sup>[14-16]</sup>、人造板<sup>[17]</sup>、橡皮<sup>[18]</sup>和修正液<sup>[19]</sup>等方面,而对于圆珠笔中苯系物的检测尚未见报道。目前,苯系物的测定方法主要有气相色谱法、气相色谱-质谱法等,前处理通常采用顶空、吹扫捕集、热脱附、顶空固相微萃取和溶剂萃取法等,尤其以顶空和顶空固相微萃取为主。

本文以顶空作为进样方式,建立了气相色谱-质谱法测定圆珠笔中苯系物的含量。该方法前处理简单、快速、成本低,同时利用质谱检测器定性准确的特点,很好地避免了气相色谱法检测过程中的假阳性结果,适用于圆珠笔中苯系物的快速检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

7890A GC/5975C MSD 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司),配 Chemstation 数据处理系统; TurboMatrix 40 Trap 顶空进样器(美国 PerkinElmer 公司)。

苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯和苯乙烯 8 种苯系物标准品纯度均大于 99.0%,购于美国 AccuStandard 公司;甲醇(HPLC 级,美国天地公司)。

### 1.2 标准溶液的配制

准确称取 8 种苯系物标准品各 10.0 mg(精确至 0.1 mg)于 10 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并定容,分别配制成 1 000 mg/L 的单标储备液,然后吸取各单标储备液 0.1 mL 至同一 10 mL 容量瓶中,用水稀释配制成 8 种苯系物质量浓度均为 10 mg/L 混合标准溶液。

### 1.3 色谱-质谱条件

1.3.1 色谱条件 平衡温度 70 ℃;进样温度 80 ℃;传输线温度 90 ℃;平衡时间 40 min;进样时间:0.05 min。毛细管色谱柱:HP-INNOWax(60 m × 320 μm × 0.25 μm);进样口温度:150 ℃;载气:高纯 He(纯度 ≥ 99.999%);流速:1.3 mL/min;进样方式:分流进样,分流比 5:1;升温程序:初温 35 ℃,保持 5 min,以 5 ℃/min 升至 100 ℃,再以 30 ℃/min 升至 220 ℃,保持 1 min。

1.3.2 质谱条件 电离方式为 EI,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃;测定模式为全扫描(Fullscan)和选择离子监测(SIM),质量扫描范围:29~100 amu;溶剂延迟:7.5 min。

### 1.4 样品前处理

准确称取圆珠笔笔芯中的油墨 0.1 g(精确至 0.1 mg)试样置于 20 mL 顶空瓶中,加水至 10 mL,加入 1 g 氯化钠,立即密封,按仪器操作条件进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱柱的选择

实验选用 HP-5MS(30 m × 250 μm × 0.25 μm)、HP-INNOWAX(60 m × 320 μm × 0.25 μm)和 VF-1301MS(30 m × 250 μm × 1.0 μm) 3 种不同毛细管色谱柱考察分离效果。

结果发现:沸点相近的对二甲苯和间二甲苯在 HP-5MS 和 VF-1301MS 柱上作为共流出物出峰,且邻二甲苯和苯乙烯不能完全分离,而在 HP-INNOWax 柱上 8 种苯系物分离度良好,因此选择 HP-INNOWax 柱作为分离柱。

### 2.2 特征碎片离子的选择

在全扫描模式下,对 8 种苯系物进行气相色谱-质谱分析,选择丰度高、干扰低的特征离子作为定量离子(表 1),同时选择丰度较高、干扰较低

表 1 8 种苯系物保留时间和选择离子

Table 1 Retention time and selected ions of eight benzene homologues

No.	Compound	$R_t$ /min	Selected ions( $m/z$ )
1	Benzene(苯)	8.572	78*, 77, 52
2	Toluene(甲苯)	11.680	91*, 92, 65
3	Ethylbenzene(乙苯)	14.577	91*, 106, 51
4	<i>p</i> -Xylene(对二甲苯)	14.847	91*, 106, 77
5	<i>m</i> -Xylene(间二甲苯)	15.060	91*, 106, 77
6	Isopropylbenzene(异丙苯)	16.145	105*, 120, 77
7	<i>o</i> -Xylene(邻二甲苯)	16.522	91*, 106, 77
8	Styrene(苯乙烯)	18.753	104*, 103, 78

\* quantitation ion(定量离子)

的2个特征离子作为定性离子, 通过定性离子与定量离子丰度比值对目标化合物进行定性。8种苯系物的总离子流图见图1。

### 2.3 平衡温度的选择

选择0.02 mol/L 苯系物混合标准溶液, 在平衡时间为30 min时, 考察平衡温度(45、50、55、60、65、70、75 °C)对实验结果的影响。结果表明, 随着温度的升高, 气相中的苯系物浓度随之增大, 70 °C时基本达到气液平衡饱和状态。考虑到温度过高时, 样品中其他挥发性干扰物质会对苯系物的检测产生影响, 同时温度过高, 也会导致水蒸气大量进入, 从而降低气相中目标化合物的相对浓度, 影响质谱检测器的寿命。综合考虑, 最终选择平衡温度为70 °C。

### 2.4 平衡时间的选择

实验考察了平衡时间为10、15、20、25、30、40、50 min时对分析结果的影响。结果发现, 随着平衡时间的延长, 气相中苯系物的浓度随之增大, 考虑到检测的时效性, 且40 min时样品已基本达到平衡, 最终选择平衡时间为40 min。

### 2.5 方法的线性关系及检出限

由于圆珠笔中的油墨基质较为复杂, 检测过程中可能会存在基质效应(ME), 影响方法的灵敏度及定量准确性。实验过程中分别用水直接稀释及加入空白样品后加水稀释配制相同浓度的8种苯系物混合标准溶液, 根据公式  $ME = (\text{空白基质溶液中目标物的响应值} / \text{纯溶剂中相应目标物的响应值} - 1) \times 100\%$  计算, 结果显示, 8种目标物基质效应均小于20%, 基本可以忽略, 所以实验采用纯水稀释的混合标准工作溶液建立标准曲线。

分别吸取10 mg/L 混合标准溶液适量至20 mL 顶空瓶中, 用水稀释至10 mL, 配制成8种苯系物质量浓度为0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 mg/L的系列标准工作溶液, 在优化条件下测定。以各苯系物定量离子峰面积( $y$ )对其质量浓度( $x$ , mg/L)绘制标准曲线。结果显示, 在0.005~0.5 mg/L质量浓度范围内, 8种苯系物峰面积与其质量浓度的线性关系良好。称取0.1 g 阴性空白样品至20 mL 顶空瓶中, 加入0.01 mL 1 mg/L 苯系物混合标准溶液(即空白样品加标水平为0.1 mg/kg), 按“1.4”步骤进行处理, 上机测试, 分别以3倍信噪比( $S/N=3$ )和10倍信噪比( $S/N=10$ )计算该方法检出限(LOD)和定量下限(LOQ)。8种苯系物的线性方程、相关系数、LOD及LOQ见表2。

表2 8种苯系物的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs) of eight benzene homologues

No.	Compound	Linear equation	$r^2$	LOD/(mg · kg <sup>-1</sup> )	LOQ/(mg · kg <sup>-1</sup> )
1	Benzene(苯)	$y = 471\ 900x + 1\ 110$	0.999 8	0.01	0.03
2	Toluene(甲苯)	$y = 457\ 000x + 1\ 013$	0.999 8	0.01	0.03
3	Ethylbenzene(乙苯)	$y = 470\ 100x + 382.8$	0.999 9	0.01	0.03
4	<i>p</i> -Xylene(对二甲苯)	$y = 406\ 300x + 201.4$	0.999 9	0.02	0.06
5	<i>m</i> -Xylene(间二甲苯)	$y = 420\ 800x + 221.5$	0.999 9	0.01	0.03
6	Isopropylbenzene(异丙苯)	$y = 494\ 600x + 270.6$	0.999 8	0.01	0.03
7	<i>o</i> -Xylene(邻二甲苯)	$y = 444\ 300x + 189.7$	0.999 9	0.02	0.06
8	Styrene(苯乙烯)	$y = 380\ 600x - 118.7$	0.999 9	0.01	0.03

### 2.6 方法的回收率及精密度

称取0.1 g 样品3份, 分别加入1 mg/L 混合标准溶液0.05、0.1、0.5 mL, 即得到添加水平分别为0.5、1.0、5.0 mg/kg 加标样品, 在优化条件下测定。结果显示, 8种苯系物平均回收率为86.0%~104%, 相对标准偏差为2.3%~9.6%(表3)。

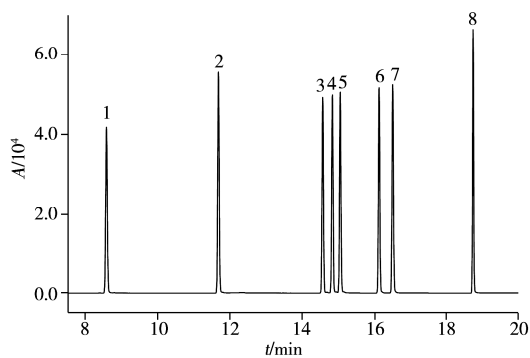


图1 8种苯系物总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of eight benzene homologues  
1. benzene, 2. toluene, 3. ethylbenzene, 4. *p*-xylene, 5. *m*-xylene,  
6. isopropylbenzene, 7. *o*-xylene, 8. styrene

表3 圆珠笔中8种苯系物加标回收率及相对标准偏差( $n=5$ )  
Table 3 Spiked recoveries and RSDs of eight benzene homologues in ball-point pen( $n=5$ )

Compound	Original/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Added/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Found/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Recovery/%	RSD/%
Benzene(苯)	0.26	0.5, 1.0, 5.0	0.77, 1.22, 4.98	102, 96.0, 94.4	4.2, 2.3, 5.1
Toluene(甲苯)	1.04	0.5, 1.0, 5.0	1.53, 2.00, 5.81	98.0, 96.0, 95.4	8.4, 2.4, 4.4
Ethylbenzene(乙苯)	0.51	0.5, 1.0, 5.0	1.03, 1.48, 5.34	104, 97.0, 96.6	8.4, 2.7, 3.8
<i>p</i> -Xylene(对二甲苯)	0.48	0.5, 1.0, 5.0	0.99, 1.45, 5.31	102, 97.0, 96.6	8.3, 2.6, 3.5
<i>m</i> -Xylene(间二甲苯)	0.48	0.5, 1.0, 5.0	0.95, 1.37, 5.28	94.0, 89.0, 96.0	2.3, 6.8, 3.2
Isopropylbenzene(异丙苯)	0.17	0.5, 1.0, 5.0	0.69, 1.12, 4.91	104, 95.0, 94.8	8.0, 3.0, 3.3
<i>o</i> -Xylene(邻二甲苯)	1.01	0.5, 1.0, 5.0	1.48, 1.94, 5.65	94.0, 93.0, 92.8	8.5, 3.1, 3.3
Styrene(苯乙烯)	1.24	0.5, 1.0, 5.0	1.70, 2.10, 5.67	92.0, 86.0, 88.6	9.6, 3.1, 3.2

## 2.7 实际样品检测

应用本方法对市售6款共25批次风险监测圆珠笔样品进行测试,根据保留时间和离子丰度比定性。结果显示,其中8批次样品均有8种苯系物检出,其他批次样品也有6种或7种物质检出,样品中目标物质的检出率为100%,含量为0.04~29.13 mg/kg,结果见表4,典型的阳性样品色谱图如图2所示。

## 3 结论

圆珠笔作为青少年儿童学习中必备的学习用具,市场需求量大,而挥发性苯系物可能作为高风险因素存在于圆珠笔中,在使用时对人体造成的安全隐患应引起重视。本文建立了圆珠笔样品中苯系物快速灵敏的顶空/气相色谱-质谱分析方法,采用顶空作为进样方式,无需复杂前处理操作,简便快捷,准确度高,检出限低,具有较高的实用价值,可应用于检测机构大批量样品的检测。

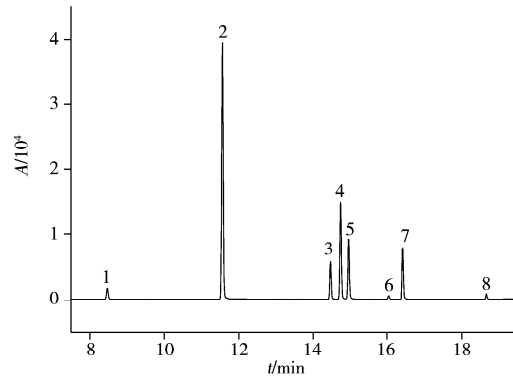


图2 阳性样品色谱图

Fig. 2 Chromatogram of a positive sample

1. benzene, 2. toluene, 3. ethylbenzene, 4. *p*-xylene, 5. *m*-xylene, 6. isopropylbenzene, 7. *o*-xylene, 8. styrene

表4 样品测定结果

Table 4 Measurement result of the sample

(mg/kg)

No.	Ink colour	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	<i>p</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	Isopropylbenzene	<i>o</i> -Xylene	Styrene
2018-01	Red	0.20	0.42	0.27	0.80	0.84	0.05	0.86	0.08
2018-01	Yellow	0.44	0.37	0.24	1.03	0.37	-*	0.62	0.08
2018-01	Green	0.69	0.24	0.17	0.47	0.47	-	0.42	0.08
2018-01	Blue	0.26	0.40	0.26	1.16	1.00	-	0.59	0.08
2018-01	Black	0.23	0.75	0.42	1.35	0.98	0.06	1.18	0.09
2018-02	White	0.08	0.32	0.03	0.10	0.04	-	0.05	0.07
2018-02	Black	0.09	0.43	0.07	0.24	0.16	-	0.10	0.08
2018-02	Yellow	0.10	0.37	0.04	0.08	0.13	-	0.06	0.08
2018-02	Blue	0.09	0.35	0.03	0.12	0.09	-	0.05	0.08
2018-03	Red	0.41	8.20	1.56	4.28	4.69	0.17	2.73	0.09
2018-03	Yellow	2.76	29.13	4.26	15.70	10.61	0.54	7.95	0.17
2018-03	Blue	0.68	7.24	1.02	2.69	2.89	0.13	1.84	0.08
2018-04	Black	0.09	0.09	1.09	0.05	0.04	0.09	0.04	0.04
2018-05	Orange	0.30	0.83	0.84	1.06	1.03	0.14	0.87	-
2018-05	Blue	0.04	5.23	0.33	0.76	0.87	0.17	0.62	-
2018-05	Green	1.01	1.30	0.98	1.28	1.05	0.19	1.02	-
2018-05	Black	23.66	0.51	0.75	0.68	0.89	0.11	0.65	-
2018-05	Brown	22.10	0.24	0.56	0.22	0.58	0.09	0.23	-
2018-05	Yellow	23.91	0.44	0.68	0.55	0.59	0.10	0.41	-
2018-06	Red	0.48	0.53	0.16	0.75	0.57	0.05	0.71	0.05
2018-06	Orange	0.61	0.75	0.13	0.52	0.49	0.08	0.58	0.04
2018-06	Green	0.16	0.82	0.18	0.67	0.78	0.04	0.64	0.04
2018-06	Blue	0.08	0.54	0.16	0.64	0.58	0.05	0.73	-
2018-06	Purple	0.05	0.24	0.06	0.15	0.25	-	0.20	-
2018-06	Gray	1.35	0.21	0.03	0.09	0.11	-	0.10	-

\* no detected

## 参考文献:

- [1] Huang L L, Qin R G, Mo D S, Pan Y C, Su Y P. *Chem. Anal. Meterage* (黄璐璐, 覃仁港, 莫达松, 潘扬昌, 苏云鹏. 化学分析计量), **2018**, 27(3): 48-51.
- [2] Lan L M, Zhu X P, Song K H. *Chin. Measur. Test. Technol.* (蓝路梅, 朱霞萍, 宋坤红. 中国测试), **2017**, 43(2): 50-54.
- [3] Du X D, Li L, Guo L P, Lei J H. *Phys. Test. Chem. Anal. : Chem. Anal.* (杜小弟, 李玲, 郭丽萍, 雷家珩. 理化检验-化学分册), **2017**, 53(1): 55-59.
- [4] Zhou T, Han B, Bai H Y, Chen J H, Liu X M, Zheng L, Wang X R. *J. Instrum. Anal.* (周涛, 韩彬, 白红妍, 陈军辉, 刘新民, 郑立, 王小如. 分析测试学报), **2014**, 33(1): 1-6.
- [5] Liu B Z, Xie S S, Zheng S J, Li G, Wang W M, Yang J, Gan W E. *J. Instrum. Anal.* (刘百战, 谢双双, 郑赛晶, 李钢, 王维妙, 杨俊, 淦五二. 分析测试学报), **2015**, 34(9): 1091-1094.
- [6] Wu J H, Wang Z H, Wang B, Zhou Z C, Wang N B. *Chin. J. Chromatogr.* (吴金浩, 王召会, 王摆, 周遵春, 王年斌. 色谱), **2013**, 31(12): 1218-1223.
- [7] Hu H M, Sun X M, Guo Y M, Zhong Z, Jin Y J. *J. Zhejiang Univ. : Sci. Ed.* (胡红美, 孙秀梅, 郭远明, 钟志, 金衍健. 浙江大学学报: 理学版), **2013**, 40(3): 319-323.
- [8] Chen H, Zhong M, Tang H Y, Han Y, Jin W. *Acta Pedol. Sin.* (陈虹, 钟明, 唐昊治, 韩勇, 靳伟. 土壤学报), **2016**, 53(4): 1074-1083.
- [9] Zhang F M, Si X X, Zhu R Z, Shen Q P, Liu C B, He P, Wang K M, Yang G Y, Su Z B, Wang J, Liu Z H. *Tobacco Sci. Technol.* (张凤梅, 司晓喜, 朱瑞芝, 申钦鹏, 刘春波, 何沛, 王昆淼, 杨光宇, 苏钟璧, 王晋, 刘志华. 烟草科技), **2016**, 49(4): 61-66.
- [10] Jin Y H, Gu Z Y, Qiang Y, Cheng Y X, Yang Y, Du J Q. *Phys. Test. Chem. Anal. : Chem. Anal.* (金樱华, 顾中怡, 强音, 程欲晓, 杨勇, 杜嘉琪. 理化检验-化学分册), **2015**, 51(12): 1661-1665.
- [11] Chen J W, Chen M Y, Chen L P, Shen H L, Feng Y, Li J. *Chem. Res. Appl.* (陈纪文, 陈满英, 陈侣平, 沈宏林, 冯艳, 黎军. 化学研究与应用), **2014**, 26(12): 1846-1851.
- [12] Xue W H, Fu C Z. *Anal. Instrum.* (薛文慧, 付春芝. 分析仪器), **2018**, (1): 68-70.
- [13] Cao J Y, Du L, Bai S L, Chen A F. *Chin. Coat.* (曹京宜, 杜陇, 白守礼, 陈霭璠. 中国涂料), **2017**, 32(10): 66-70.
- [14] Huang Z P, Huang C C, Pan Z H, Lin Y Y, Li D, Lai Y. *J. Instrum. Anal.* (黄宗平, 黄长春, 潘忠厚, 林永谊, 李丹, 赖莺. 分析测试学报), **2013**, 32(5): 570-574.
- [15] Peng J L, Wang Z J, Li H Y, Wang W, Zhang Q, Bai H, Lü Q. *Chem. Reagents* (彭剑林, 王志娟, 李海玉, 王婉, 张庆, 白桦, 吕庆. 化学试剂), **2018**, 40(5): 437-441.
- [16] Chen G Q, Zhao L, Pan D L, Zhou K, Guo D F. *Phys. Test. Chem. Anal. : Chem. Anal.* (陈广强, 赵龙, 潘东乐, 周凯, 郭德凡. 理化检验-化学分册), **2016**, 52(6): 656-659.
- [17] Zhou Y R, Cai Q Q, Huang Z P, Wang G Q, Wang L L. *Phys. Test. Chem. Anal. : Chem. Anal.* (周仪润, 蔡齐棋, 黄忠平, 王国琴, 王丽丽. 理化检验-化学分册), **2017**, 53(10): 1117-1123.
- [18] Yang Q, Liu S D, Zhao L L, Gong Z L. *J. Instrum. Anal.* (杨琦, 刘士栋, 赵丽莉, 巩泽龙. 分析测试学报), **2017**, 36(7): 870-875.
- [19] Yang J Y, Xu N. *J. Instrum. Anal.* (杨建英, 徐宁. 分析测试学报), **2012**, 31(10): 1330-1333.

(责任编辑: 周启动)