

高效液相色谱法测定鞋类产品中 EVA 和 PU 材料中的苯乙酮

蔚 彪,冯徐根,杨 萌,白子竹,韩 军

(北京市产品质量监督检验研究院 国家纺织及皮革产品质量监督检验中心,北京 100025)

摘要:采用液相色谱对鞋类及鞋类部件中苯乙酮残留量的测定进行研究,以甲醇为萃取溶剂,采用超声萃取法提取鞋类部件中 EVA 和 PU 材料中的苯乙酮,结果表明:方法线性范围为 0.352~35.2 mg/L,方法检出限为 0.14 mg/kg,加标回收率为 90.40%~94.91%,相对标准偏差为 2.25%~6.36%。本试验方法操作简便、快速、准确,适用于鞋类产品中 EVA 和 PU 的检测。

关键词:HPLC;鞋类;EVA;PU;苯乙酮

中图分类号:O 657

文献标志码:A

文章编号:1673-0356(2022)11-0030-04

苯乙酮,又称乙酰苯,是最简单的芳香酮,其主要用作制药及其他有机合成的原料,也用于配制香料。用作溶剂时,苯乙酮有沸点高、性质稳定等特点。在欧盟 67/548/EEC 危险物质的分类、包装、标示指令的 2014 年修订版相关规定,苯乙酮属于有毒有害物质,毒性等级为 4 级,对皮肤和眼睛有刺激伤害;并且 STANDARD 100 by OEKO-TEX 2021 版中附录 4 限定苯乙酮不超过 10 mg/kg,目前我国尚无鞋类和鞋类部件中苯乙酮的限量要求。

目前测定苯乙酮的方法主要有气相色谱、气相色谱-质谱法、顶空气相色谱法、高效液相色谱法^[1-6],但是在鞋类用热塑材料中暂无液相色谱的检测标准方法。文中采用高效液相色谱法对热塑材料中苯乙酮进行定性定量,通过优化前处理条件和仪器条件,建立了热塑材料中苯乙酮的分析方法。

1 试验部分

1.1 主要仪器及试剂

仪器:Agilent 1260 Infinity 液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);JP-040 超声波发生器(深圳市洁盟清洗设备有限公司);全玻璃微孔过滤器(规格 1 000 mL,天津津腾实验设备有限公司);QL-866 旋涡混合器(江苏海门市其林贝儿仪器制造有限公司);0.45 μm 100 尼龙过滤膜(美国安捷伦科技有限公司)。

试剂:苯乙酮标准品(德国 Dr Ehrenstorfer 公司);色谱级甲醇、乙腈(Fisher Scientific);色谱级丙酮(Dikma Technologies);色谱级甲基叔丁基甲醚、正己烷、甲苯、乙酸乙酯、四氢呋喃(Fisher Scientific)。

材料:白色 EVA 材料、黑色 PU 材料(经监测含有苯乙酮)。

1.2 标准品的配制

称取适量苯乙酮标准品,以色谱级甲醇为溶剂,配制成浓度为 880 mg/L 的标准储备液。取 1 mL 标准储备液,以色谱级甲醇为溶剂,定容至 25 mL,得到浓度为 35.2 mg/L 的中间储备液。按试验所需依次将标准工作液稀释到特定浓度。

1.3 试验步骤

取代表性鞋样样品,将其剪碎至 5 mm×5 mm 小片,混匀。称取 1.0 g(精确至 0.01 g)试样 3 份(供平行试验用),置于 50 mL 具塞锥形瓶中,加入 40 mL 甲醇,将反应器密闭,摇匀,使所有试样浸于液体中,于超声波提取器中水浴提取 50 min 后过滤,过 0.45 μm 滤膜后,供液相色谱测定和确证。

1.4 HPLC 条件

色谱柱:Agilent Zorbax Eclipse XDB C18 (4.6 mm×150 mm×5 μm);

流速:0.6 mL/min;

柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;

进样量:5 μL ;

流动相 A:超纯水;

流动相 B:甲醇;

梯度洗脱:0~6 min,流动相 B:70%~70%;6~8

收稿日期:2022-06-15

第一作者:蔚 彪(1990—),男,工程师,E-mail:yubiao88889@126.com。

min,流动相 B:70%~100%;8~11 min,流动相 B:100%~70%;

检测波长:244 nm。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

2.1.1 检测波长的选择

采用 1.408 mg/L 的苯乙酮标准溶液在 190~400 nm 下的紫外光谱全扫描,结果如图 1 所示,在 244 nm 和 280 nm 处都有吸收,为提高分析方法的灵敏度,选择 244 nm 作为试验检测波长。

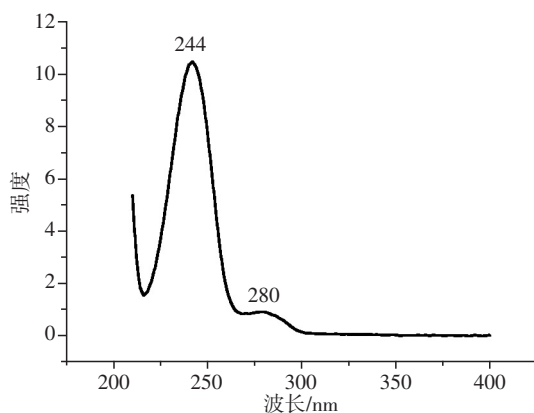


图 1 苯乙酮二极管阵列检测器紫外吸收光谱

2.1.2 流动相的选择

由于甲醇和乙腈的截止吸收波长分别为 190 nm 和 210 nm,其对苯乙酮检测的干扰都较小。比较了甲醇-水、乙腈-水和甲醇-水(0.1%甲酸)3种不同的流动相,首先选择甲醇-水体系,考察了不同甲醇和水配比(95:5,90:10,85:15,80:20,70:30,60:40)下,苯乙酮在反相色谱柱上的保留时间。由于苯乙酮属于极性物质,随着甲醇比例减小,苯乙酮在色谱柱上的保留时间延长,同时峰形变宽。当甲醇-水的体积比为 70:30 时,目标峰在 4.16 min 出峰,保留时间适中,峰形较好。检测实际样品时,在流速为 0.6 mL/min 时,非极性基质出峰较长,远远加大检测时间,因此在 6~8 min 增加 100% 甲醇,将所有杂质冲洗出色谱柱。

用乙腈-水和甲醇-水(0.1%甲酸)两种流动相检测低浓度样品时,基线不稳定,同时甲醇-水(0.1%甲酸)峰形较差,目市场上色谱级乙腈的价格高于甲醇的价格,因此,综合考虑选择甲醇-水作为本试验的最佳流动相。

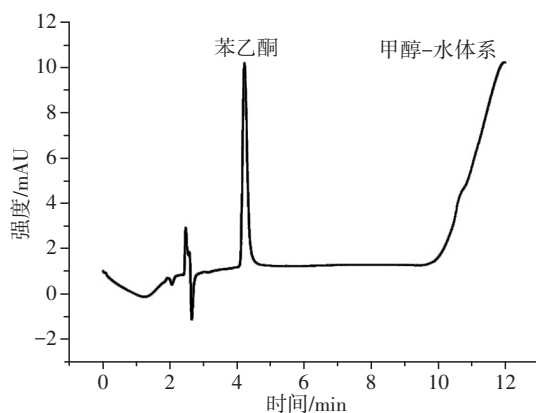


图 2 甲醇-水流动相体系

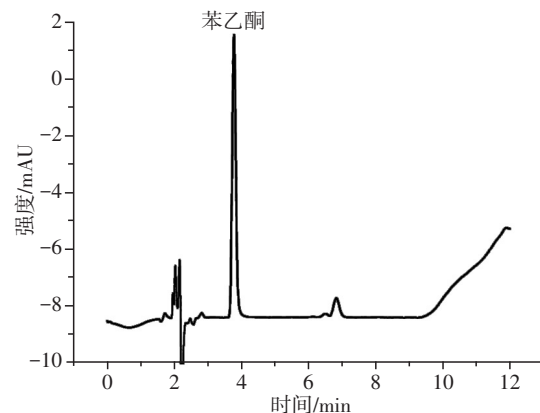


图 3 乙腈-水流动相体系

2.2 提取条件

2.2.1 提取溶剂的选择

超声波萃取技术是一种常用的萃取技术,利用超声波产生的数以万计的 50~500 μm 的微小气泡的空化作用来达到提取效果,成本低、操作简单、萃取效率高,因此采用超声波萃取。

以阳性聚氨酯鞋底样品为测试样,考察了甲醇、乙酸乙酯、丙酮、甲基叔丁基醚、甲苯、正己烷、四氢呋喃作为萃取溶剂,在 30 °C 超声波水浴中萃取测试样 60 min,自然降到常温,注射器过滤后上机。四氢呋喃和乙酸乙酯几乎无法用注射器(有机滤膜和无机滤膜)过滤,进样更是造成针座和留通阀的堵塞。丙酮和甲苯用注射器比较困难,进样也会造成堵塞。结果见表 1。

表 1 萃取溶剂对萃取效率的影响

溶剂	苯乙酮/(mg·L ⁻¹)
甲醇	22.22
正己烷	25.21
甲基叔丁基醚	12.37

由表 1 可知,四氢呋喃、乙酸乙酯、丙酮和甲苯的萃取液容易堵塞仪器;甲基叔丁基醚萃取效率最低,甲

醇次之,正己烷萃取效率最高。本试验是以甲醇-水为流动相,综合考虑以甲醇为萃取溶剂。

2.2.2 提取温度的选择

以 1.0 g 阳性 EVA 鞋底样品为测试样,10 mL 甲醇分别在 20、30、40、50、60、70 °C 下超声萃取 60 min,考察不同萃取温度对萃取效率的影响。因为甲醇的沸点是 67.4 °C,在 70 °C 下甲醇已经沸腾,致使萃取瓶内压力过大而产生安全问题,故 80 °C 不作为测试温度。结果见表 2。

表 2 提取温度对 EVA 中苯乙酮提取效率的影响

温度/°C	苯乙酮/(mg·L ⁻¹)
20	12.43
30	17.30
40	19.52
50	18.70
60	16.94
70	17.02

由表 2 可知,随着温度的升高,苯乙酮的萃取效率逐渐增大,在 40 °C 达到最大;温度超过 40 °C 后,苯乙酮的萃取效率不再增大,而是略有降低且逐渐趋于平稳。综合安全、环保和效率最大化,本试验选择 40 °C 为最佳萃取温度。

2.2.3 提取时间的选择

以甲醇为萃取溶剂,在超声温度为 40 °C 下分别测定萃取时间为 10、20、30、40、50、60、70、80 min 的黑色热塑材料阳性样品中苯乙酮的提取效率,比较不同萃取时间对苯乙酮提取效率的影响,结果如图 4 所示。

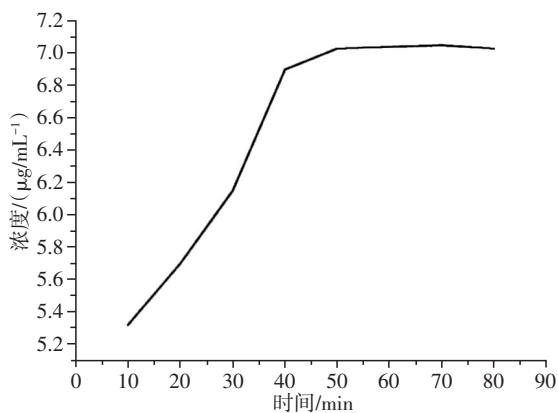


图 4 萃取时间对热塑材料样品中苯乙酮萃取效率的影响

由图 4 可知,从 10 min 到 40 min,随着萃取时间的增加,萃取液中到苯乙酮含量逐渐增加;从 40 min 到 50 min,随着萃取时间到增加,萃取液中到苯乙酮含量逐渐趋于平稳,在 50 min 达到最大,故本试验选择 50 min 为最佳提取时间。

2.2.4 提取体积的选择

在超声温度为 40 °C 下,分别称取 1.0 g 黑色热塑材料阳性样品在 10、20、30、40、50、60 mL 甲醇中萃取 40 min,比较不同萃取体积对苯乙酮提取效率的影响,结果见表 3。

表 3 萃取溶剂体积对苯乙酮萃取效率的影响

体积/mL	苯乙酮/(mg·kg ⁻¹)
10	3.92
20	5.20
30	6.42
40	7.55
50	7.60
60	7.64

在不同的萃取溶剂体积下,从 10 mL 到 30 mL 萃取液中的苯乙酮效率没有达到最大,但是由于萃取溶剂体积较小,浓度已经达到饱和,无法继续萃取出苯乙酮,在 40 mL 时苯乙酮的萃取效率达到最大,再增大溶剂体积,萃取效率增长趋于平稳,综合考虑溶剂的利用率和萃取效率,本试验选择 40 mL 甲醇作为萃取溶剂的体积。

2.3 线性方程和检出限

取一阴性白色热塑材料样品,按 2.3 方法进行处埋得到空白基质溶液,移取适量中间储备液用空白基质溶液配制浓度分别为 0.352、0.704、1.408、3.52、7.04、14.08、35.2 mg/L 的标准溶液工作曲线,按 2.4 仪器条件进行上机分析,苯乙酮在上述浓度范围内具有良好的线性关系,线性方程 $Y = 58.597 19X - 10.107 151$,相关系数 $R^2 = 0.999 17$,可以很好满足定量分析的需要。方法检出限采用空白基质添加标准溶液完成前处理步骤后进行仪器分析,当 $S/N = 7.3$ 时得出苯乙酮的方法检出限为 0.14 mg/kg。

2.4 回收率和精密度

对同一待测样品(样品中苯乙酮含量未检出)添加不同浓度水平的苯乙酮标准品溶液,采用 HPLC 测定方法的回收率和精密度,每个浓度水平制备 5 个平行样,按 2.3 样品前处理进行测试,测试结果见表 4。试验证明苯乙酮的平均回收率为 90.40%~94.91%,相对标准偏差(RSD)为 2.25%~6.36%,说明试验测试精密度较好。

2.5 实际样品测定

采用上述方法对市售鞋样上的热塑材料样品进行检测,结果显示:24 个热塑样品中共有 6 个检出,检出率为 25%,苯乙酮含量范围在 4.9~170 mg/kg,参照

STANDARD 100 by OEKO-TEX 2021 版中对苯乙酮不超过 10 mg/kg 的限量要求,有 4 个鞋样样品超出限量 17 倍,说明了苯乙酮在鞋类热塑材料中的应用较为广泛,风险较大。我国应适当加强对鞋类中的苯乙酮的监测。

表 4 方法的回收率和精密度

添加浓度 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$					回收率 /%	RSD /%
	1	2	3	4	5		
1	0.85	0.90	0.96	0.92	0.89	90.40	4.47
8	7.03	6.83	7.17	8.04	7.29	90.90	6.36
20	19.52	18.70	19.05	18.43	19.21	94.91	2.25

3 结束语

运用高效液相色谱分析方法,采用甲醇超声波萃取,优化液相色谱和前处理条件,能够对鞋类 EVA 和 PU 中的苯乙酮进行精确定性和定量,建立了利用液相色谱测定鞋类产品中苯乙酮的分析方法。本方法具有简便、快捷,能在 12 min 内出检测结果,测定结果准确。在 14.08~563.2 mg/kg 浓度范围内具有良好的线性关系,相关系数为 0.999 17,加标回收率在 90.40%~94.91%之间,相对标准偏差在 2.25%~6.36%之间,方法检出限为 0.14

mg/kg,精密度高,低于气质的检出限^[7]。

参考文献:

- [1] 肖昭亮,李根容,陆嘉莉,等. 超声溶剂萃取-气相色谱质谱法测定儿童用塑料垫中苯乙酮和甲酰胺[J]. 塑料科技, 2016,44(12):73-76.
- [2] 刘芳,魏孟媛,刘敏华,等. 纺织品中苯乙酮增塑剂的检测方法[J]. 上海纺织科技, 2013,41(7):53-55.
- [3] 梁金玲,兰丽丽,肖海洋,等. GC-MS 和 HPLC 法测定 EVA 中的苯乙酮[J]. 中国纤检, 2013(24):80-81.
- [4] 肖亮,薛芳,宋业萍,等. 气相色谱-串联质谱法同时测定纺织品中 21 种塑化剂[J]. 分析科学学报, 2019,35(5):670-674.
- [5] 韦一萍,张戈. 反相高效液相色谱法同时测定桂油生物催化反应中肉桂醇、苯甲醛、苯乙酮、肉桂酸和肉桂醛[J]. 应用化工, 2011,40(11):2034-2037.
- [6] 陈华,吴彦蕾,傅小红,等. 微波辅助固相顶空-气相色谱法直接测定乙烯-醋酸乙烯共聚塑料中的苯乙酮[J]. 分析化学, 2012,40(6):904-908.
- [7] 鞋类化学试验方法苯乙酮的测定气相色谱-质谱法:QB/T 4555—2013[S].

Determination of Acetophenone in EVA And PU Materials in Footwear Products by High Performance Liquid Chromatography

WEI Biao, FENG Xugen, YANG Meng, BAI Zizhu, HAN Jun

(National Textile and Leather Products Quality Supervision Texting Center,
Beijing Product Quality Supervision and Inspection Institute, Beijing 100025, China)

Abstract: The determination of acetophenone residues in footwear and footwear components was studied by liquid chromatography. Acetophenone in EVA and PU materials was extracted by ultrasonic extraction with methanol as extraction solvent. The results showed that the linear range of the method was 0.352-35.2 mg/L, the detection limit was 0.14 mg/kg, the recovery was 90.40%-94.91%, and the relative standard deviation was 2.25%-6.36%. The test method was simple, rapid and accurate, and was suitable for the detection of EVA and PU in footwear products.

Key words: HPLC; footwear; EVA; PU; acetophenone

(上接第 19 页)

Study on Properties of Starch/Nano-SiO₂ Combination Sizing Agent

YU Yongqing

(Guangdong Huimei Starch Technology Co., Ltd., Dongguan 523143, China)

Abstract: The mechanical properties of film, size viscosity and viscosity thermal stability, and cotton fiber adhesion properties of starch/nano-sized SiO₂ composite sizing agent were tested. The sizing experiment of 14.6 tex pure cotton yarn was carried out on a small sizing machine. The test results of size, film and sizing related properties of starch/nano-sized SiO₂ composite sizing agent showed that starch/nano-SiO₂ composite sizing agent had good film-forming properties, great adhesion, and stable sizing viscosity, which was suitable for pure cotton yarn and met the requirements of sizing technology.

Key words: starch; nano-sized SiO₂; sizing performance; sizing quality