

# 基于气相色谱仪测定涂料中挥发性有机化合物

廖晓凤, 巫红霖

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江 温岭 317500)

**摘要:** 取适量样品及与待测化合物相近质量的内标物到同一样品瓶中, 用适量的稀释溶剂稀释样品, 密封样品瓶, 并摇匀, 用火焰离子化检测器 (FID) 检测, 根据色谱峰的保留时间定性, 内标法定量。

**关键词:** 气相色谱仪; 涂料; 挥发性有机化合物

## 1 参考标准

《木器涂料中有害物质限量》(GB 18581-2020)

《色漆与清漆 挥发性有机化合物(VOC)含量的测定 气相色谱法》(GB/T 23986-2009)

## 2 试剂和材料

### 2.1 试剂

2.1.1 VOC 标准贮备液, 2000mg/L

2.1.2 乙腈, 色谱纯

2.1.3 内标物: 正丙醇, 纯度已知

2.1.4 标记物: 己二酸二乙酯, 纯度已知

### 2.2 仪器设备

2.2.1 福立 GC9720Plus-FID 气相色谱仪

2.2.2 FL1092T 自动进样器 (选配)

2.2.3 VF-624/60m\*0.25mm\*1.4um

2.2.4 超声机

2.2.5 离心机

## 3 溶液配制

### 3.1 标准溶液配制

内标物标准使用液 (10000 $\mu$ g/mL): 准确量取正丙醇 10 $\mu$ l 于样品瓶, 加入 990 $\mu$ l 乙腈摇匀, 待用。

第一级标准溶液（50 $\mu$ g+内标 1000 $\mu$ g）：准确移取 VOC 标准贮备液 25 $\mu$ l，内标物标准使用液 100 $\mu$ l，加入 875 $\mu$ l 乙腈，摇匀，待测。

第二级标准溶液（200 $\mu$ g+内标 1000 $\mu$ g）：准确移取 VOC 标准贮备液 100 $\mu$ l，内标物标准使用液 100 $\mu$ l，加入 800 $\mu$ l 乙腈，摇匀，待测。

第三级标准溶液（50 $\mu$ g+内标 100 $\mu$ g）：准确移取 VOC 标准贮备液 25 $\mu$ l，内标物标准使用液 10 $\mu$ l，加入 965 $\mu$ l 乙腈，摇匀，待测。

第四级标准溶液（100 $\mu$ g+内标 100 $\mu$ g）：准确移取 VOC 标准贮备液 50 $\mu$ l，内标物标准使用液 10 $\mu$ l，加入 940 $\mu$ l 乙腈，摇匀，待测。

第五级标准溶液（200 $\mu$ g+内标 100 $\mu$ g）：准确移取 VOC 标准贮备液 100 $\mu$ l，内标物标准使用液 10 $\mu$ l，加入 890 $\mu$ l 乙腈，摇匀，待测。

### 3.2 样品溶液配制

称取 1.0g 水性涂料于样品瓶中，加入 2.0ml 乙腈（3.1.2），拧紧盖塞，超声 5min，再以 6000 转/min 离心 8min，取上清液待测。

## 4 测定

### 4.1 色谱条件

4.1.1 进样口：250 $^{\circ}$ C

4.1.2 柱温：40 $^{\circ}$ C 保持 5min，以 8 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C，保持 10min。

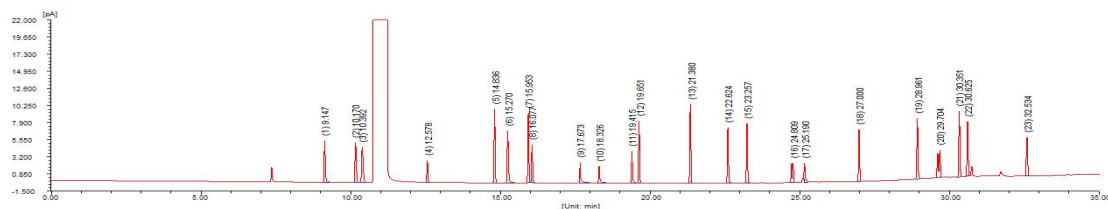
4.1.3 检测器：250 $^{\circ}$ C

4.1.4 恒流：1.0ml/min

4.1.5 分流比：40:1

4.1.6 进样量：0.6 $\mu$ l

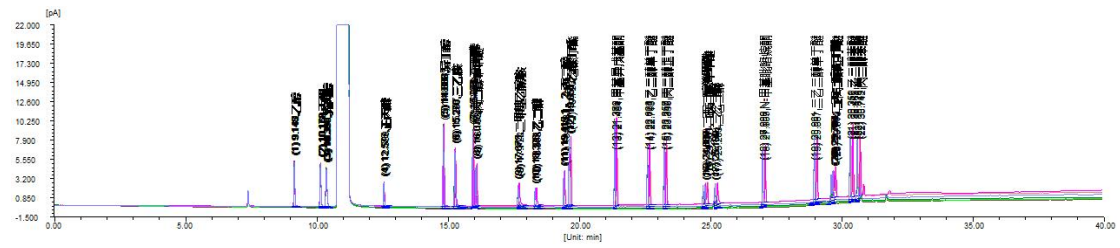
### 4.2 典型谱图



1-乙醇 2-丙酮 3-异丙醇 4-正丙醇（内标物） 5-异丁醇 6-三乙胺 7-正丁醇 8-丙二醇单甲醚 9-二甲基乙醇胺 10-乙二醇 11-1, 2-丙二醇 12-乙酸丁酯 13-甲基异戊基酮 14-乙二醇单丁醚 15-丙二醇正丁醚 16-二丙二醇单甲醚 17-二乙二醇 18-N-甲基吡咯烷酮 19-二乙二醇单丁醚 20-二丙二醇正丁醚 21-乙二醇苯醚 22-丙二醇苯醚 23-己二酸二乙酯（标记物）

图 1 200 $\mu$ g+内标 100 $\mu$ g VOC 标样谱图

### 4.3 重复性实验



序号	组分名	平均时间[min]	时间RSD%	平均面积[fa]s	面积RSD%	平均峰高[fa]	峰高RSD%	平均含量[%]	含量RSD%	谱图数
1	乙醇	9.146	0.034	15840.2	2.5155	5660.8	1.9455	4.1990	1.0354	6
2	丙酮	10.170	0.014	16766.6	1.8792	5411.8	1.9982	4.3921	0.6116	6
3	异丙醇	10.392	0.014	17746.6	1.9823	4828.7	2.3222	4.6487	0.6987	6
4	正丙醇	12.581	0.039	7724.0	1.7864	3031.4	1.3320	2.0234	0.7011	6
5	异丁醇	14.845	0.089	25315.0	1.8692	10146.5	1.7832	6.6314	0.7227	6
6	三乙胺	15.280	0.092	22112.1	1.3086	7153.9	1.6520	5.7935	1.8568	6
7	正丁醇	15.964	0.109	22667.5	1.7431	9538.7	1.6929	5.9379	0.6179	6
8	丙二醇单甲醚	16.088	0.110	13054.3	1.6068	5225.6	1.7201	3.4197	0.5564	6
9	二甲基乙醇胺	17.689	0.134	10479.6	4.4913	2880.9	3.6464	2.7443	3.1142	6
10	乙二醇	18.344	0.154	6856.0	4.3261	2333.6	2.1282	1.7959	3.9164	6
11	1, 2-丙二醇	19.436	0.172	11143.7	0.9507	4430.6	1.1295	2.9195	1.0472	6
12	乙酸丁酯	19.672	0.173	20286.3	1.6538	8427.5	1.5162	5.3142	0.6490	6
13	甲基异戊基酮	21.406	0.190	26682.6	1.7649	10852.1	1.5358	6.9897	0.6783	6
14	乙二醇单丁醚	22.653	0.201	19405.7	1.6796	7670.1	1.6704	5.0835	0.3966	6
15	乙二醇正丁醚	23.288	0.205	20581.2	1.6888	8199.1	1.6599	5.3914	0.4464	6
16	二丙二醇单甲醚	24.841	0.203	13709.3	1.8317	2735.1	1.6200	3.5912	0.6105	6
17	二乙二醇	25.222	0.203	8749.2	3.2261	2703.9	1.6456	2.2919	2.6933	6
18	N-甲基吡咯烷酮	27.033	0.192	17660.0	1.6770	7154.0	1.6677	4.6262	0.4967	6
19	二乙二醇单丁醚	28.995	0.180	22319.2	4.8179	8139.6	3.4279	5.8465	4.4483	6
20	二丙二醇正丁醚	29.738	0.174	18978.5	1.7691	3813.5	1.7576	4.9715	0.5712	6
21	乙二醇苯醚	30.385	0.175	23685.7	1.5339	9052.6	1.6945	6.2048	0.5043	6
22	丙二醇苯醚	30.660	0.176	19978.5	1.5728	7499.5	1.6557	5.2336	0.3953	6

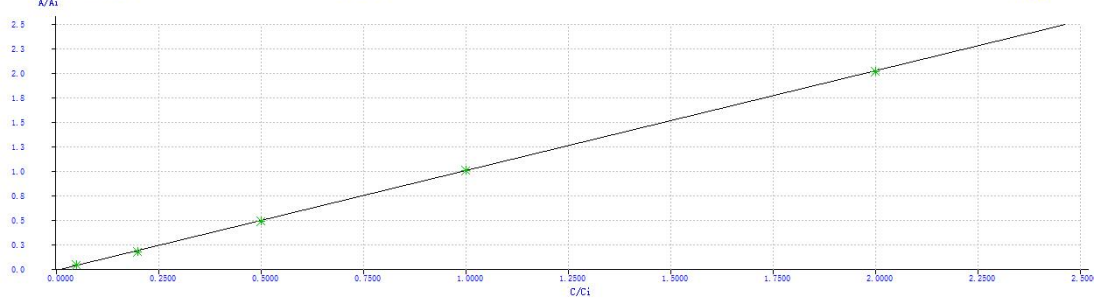
图2 200µg+内标 100µg VOC 标样重复性谱图

### 4.4 标准曲线

组分名	曲线方程	相关系数
乙醇	$A/A_i = -0.010486 + 1.0018368 * (C/C_i)$	0.99995
丙酮	$A/A_i = -0.009534 + 1.085731 * (C/C_i)$	0.99997
异丙醇	$A/A_i = -0.010373 + 1.146298 * (C/C_i)$	0.99997
异丁醇	$A/A_i = -0.016885 + 1.640823 * (C/C_i)$	0.99997
三乙胺	$A/A_i = -0.041918 + 1.496599 * (C/C_i)$	0.99945
正丁醇	$A/A_i = -0.017589 + 1.472498 * (C/C_i)$	0.99994
丙二醇单甲醚	$A/A_i = -0.009447 + 0.851504 * (C/C_i)$	0.99993
二甲基乙醇胺	$A/A_i = -0.038866 + 0.684972 * (C/C_i)$	0.99581
乙二醇	$A/A_i = -0.020902 + 0.464492 * (C/C_i)$	0.99718
1, 2-丙二醇	$A/A_i = -0.016191 + 0.740147 * (C/C_i)$	0.99905
乙酸丁酯	$A/A_i = 0.010455 + 1.319418 * (C/C_i)$	0.99996
甲基异戊基酮	$A/A_i = -0.010376 + 1.131918 * (C/C_i)$	0.99993
乙二醇单丁醚	$A/A_i = -0.009550 + 1.262879 * (C/C_i)$	0.99981
丙二醇正丁醚	$A/A_i = -0.009526 + 1.341531 * (C/C_i)$	0.99995
二丙二醇单甲醚	$A/A_i = 0.000363 + 0.889328 * (C/C_i)$	0.99965
二乙二醇	$A/A_i = -0.015647 + 0.546616 * (C/C_i)$	0.99676
N-甲基吡咯烷酮	$A/A_i = -0.003570 + 1.153090 * (C/C_i)$	0.99980
二乙二醇单丁醚	$A/A_i = 0.057284 + 1.502087 * (C/C_i)$	0.99589
二丙二醇正丁醚	$A/A_i = -0.000488 + 1.235676 * (C/C_i)$	0.99974
乙二醇苯醚	$A/A_i = -0.010513 + 1.543245 * (C/C_i)$	0.99964
丙二醇苯醚	$A/A_i = 0.001768 + 1.303146 * (C/C_i)$	0.99964

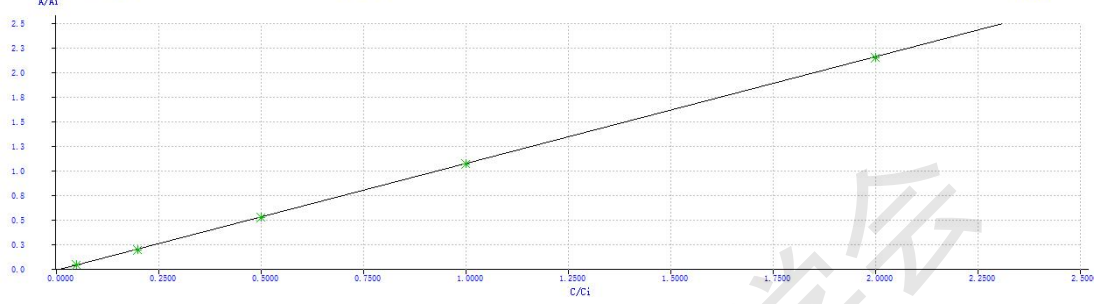
乙醇：曲线方程： $A/A_i = -0.010486 + 1.018368*(C/C_i)$ ，相关系数：0.99995

内标法



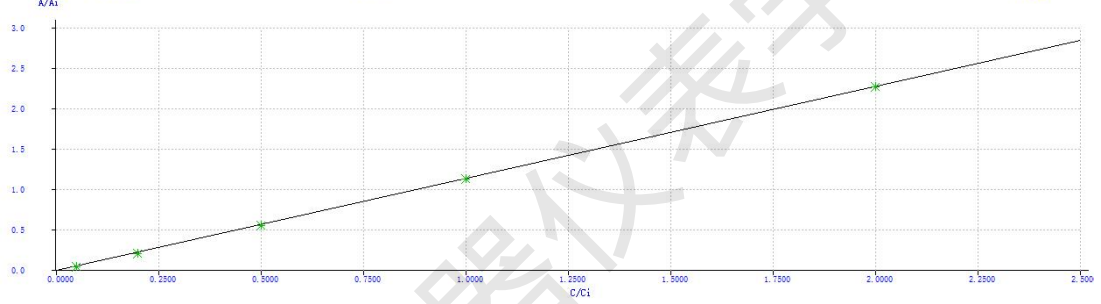
丙酮：曲线方程： $A/A_i = -0.009534 + 1.085731*(C/C_i)$ ，相关系数：0.99997

内标法



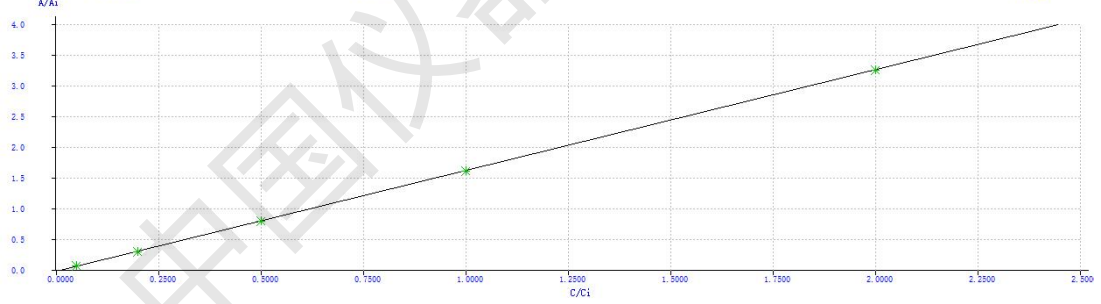
异丙醇：曲线方程： $A/A_i = -0.010731 + 1.146298*(C/C_i)$ ，相关系数：0.99997

内标法



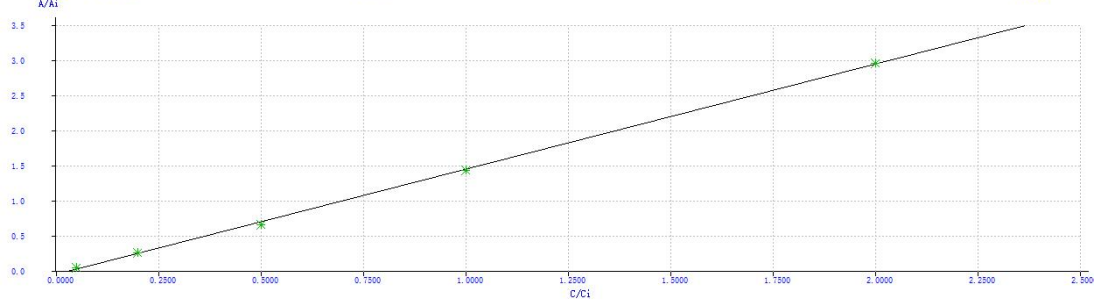
异丁醇：曲线方程： $A/A_i = -0.016885 + 1.640823*(C/C_i)$ ，相关系数：0.99997

内标法



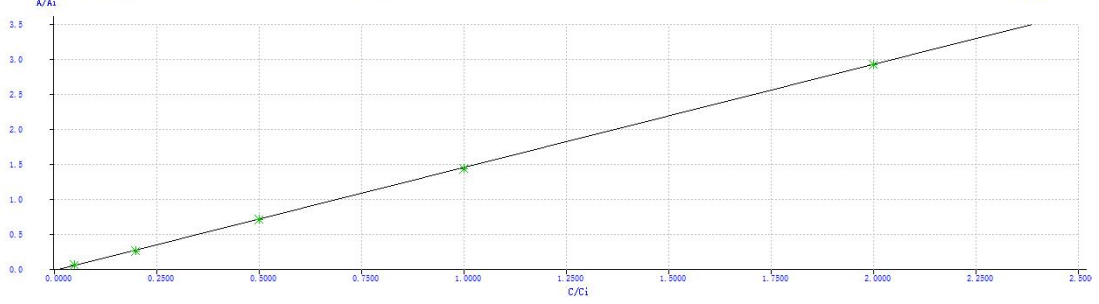
三乙醇：曲线方程： $A/A_i = -0.041918 + 1.496599*(C/C_i)$ ，相关系数：0.99945

内标法



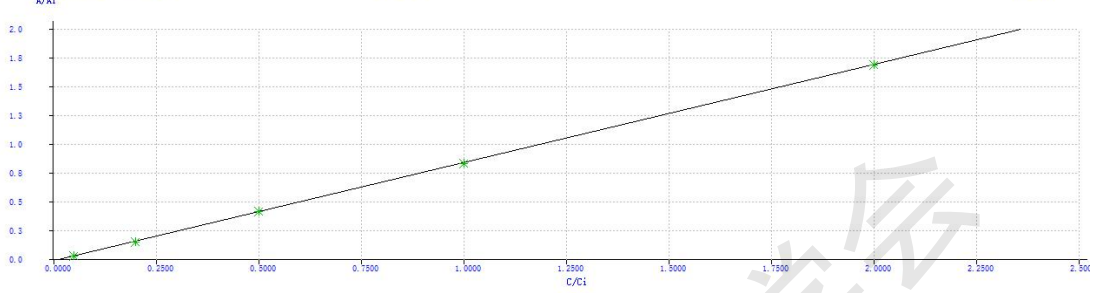
正丁醇 : 曲线方程 :  $A/A_i = -0.017589 + 1.472498*(C/C_i)$  , 相关系数: 0.99994

内标法



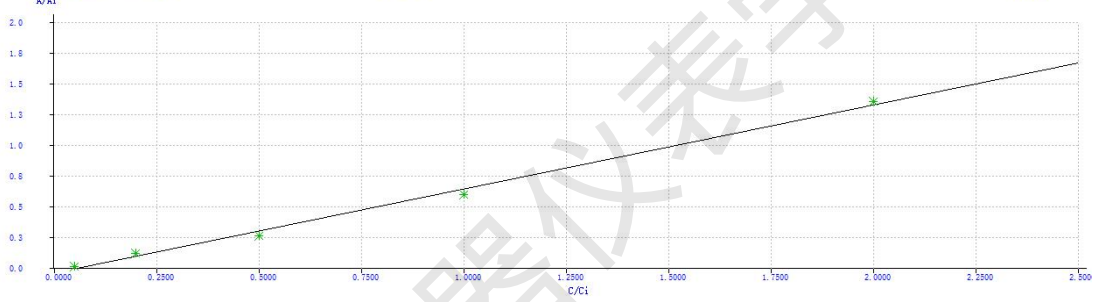
丙二醇单甲醚 : 曲线方程 :  $A/A_i = -0.009447 + 0.851504*(C/C_i)$  , 相关系数: 0.99993

内标法



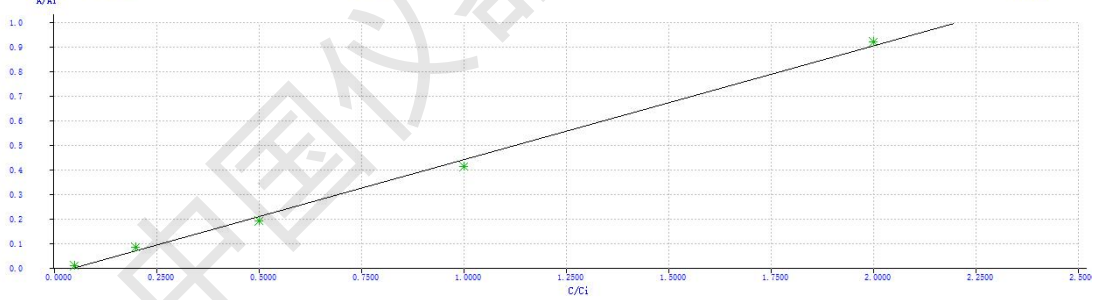
二甲基乙醇胺 : 曲线方程 :  $A/A_i = -0.038866 + 0.684972*(C/C_i)$  , 相关系数: 0.99561

内标法



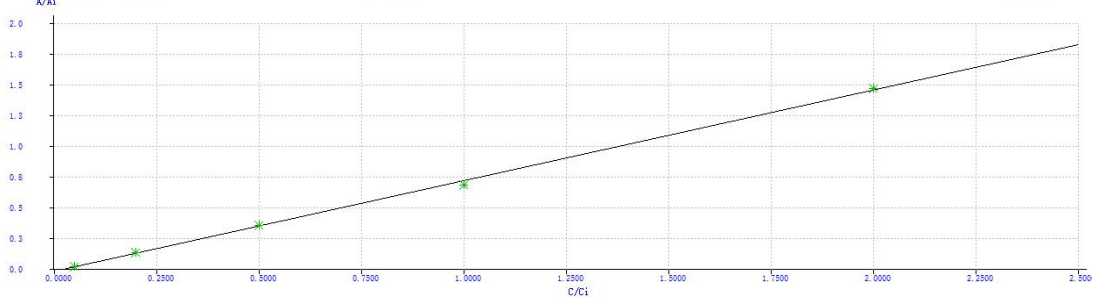
乙二醇 : 曲线方程 :  $A/A_i = -0.020902 + 0.464492*(C/C_i)$  , 相关系数: 0.99718

内标法



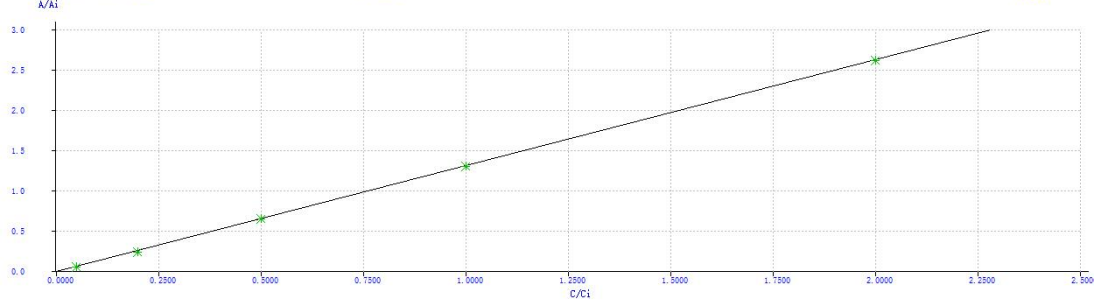
1,2-丙二醇 : 曲线方程 :  $A/A_i = -0.016191 + 0.740147*(C/C_i)$  , 相关系数: 0.99905

内标法



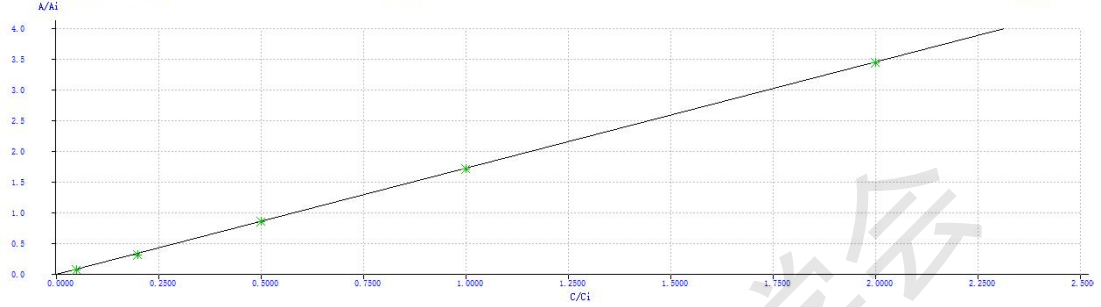
乙酸丁酯： 曲线方程：  $A/A_i = -0.010465 + 1.319418 \cdot (C/C_i)$ ， 相关系数： 0.99996

内标法



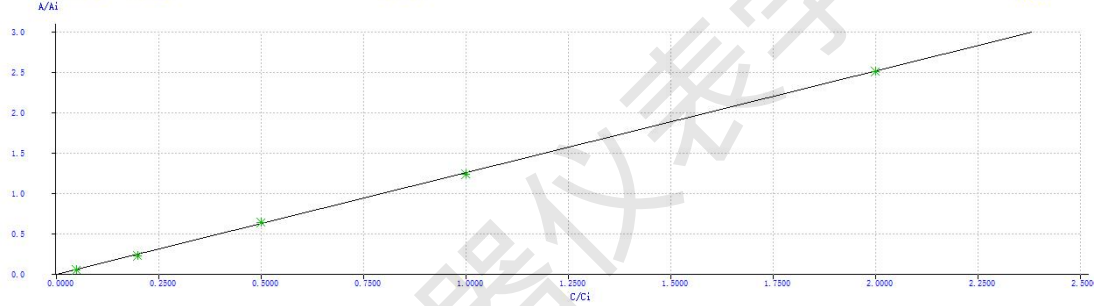
甲基异戊基酮： 曲线方程：  $A/A_i = -0.010376 + 1.731918 \cdot (C/C_i)$ ， 相关系数： 0.99993

内标法



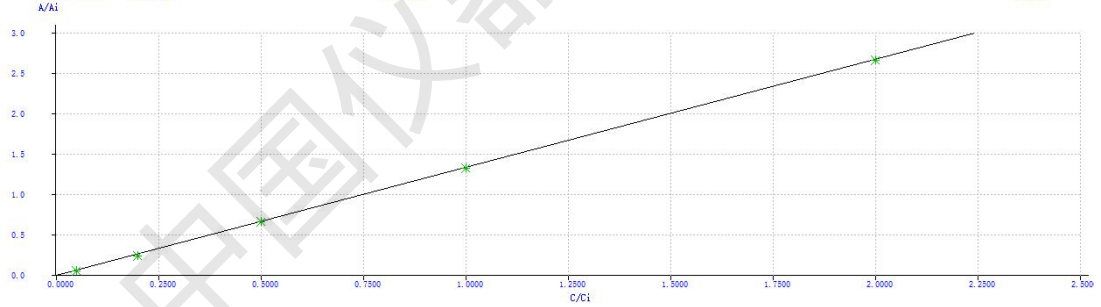
乙二醇单丁酯： 曲线方程：  $A/A_i = -0.009650 + 1.262879 \cdot (C/C_i)$ ， 相关系数： 0.99961

内标法



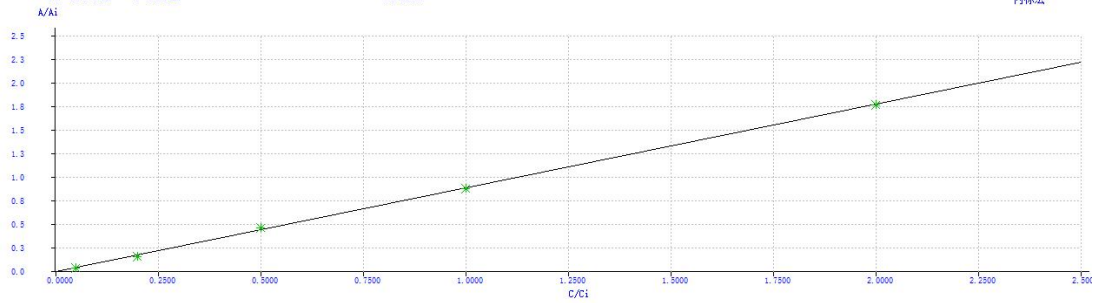
丙二醇正丁酯： 曲线方程：  $A/A_i = -0.009626 + 1.341531 \cdot (C/C_i)$ ， 相关系数： 0.99996

内标法



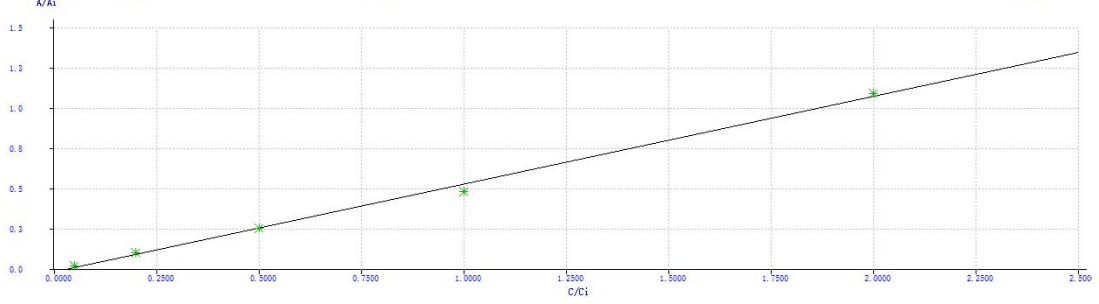
二丙二醇单甲醚： 曲线方程：  $A/A_i = 0.000363 + 0.889329 \cdot (C/C_i)$ ， 相关系数： 0.99965

内标法



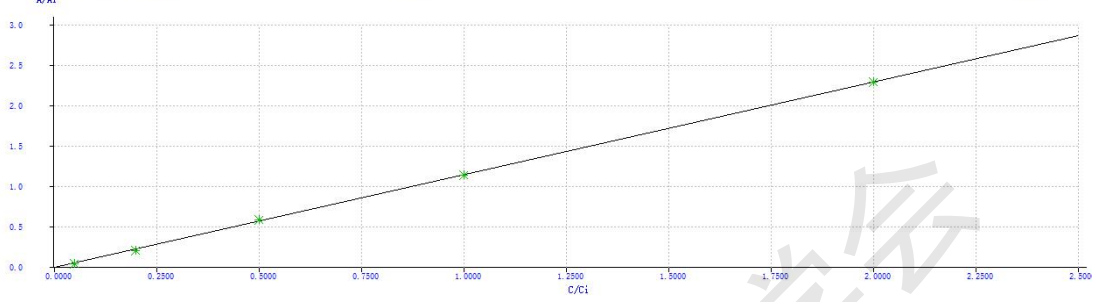
二乙二醇： 曲线方程： $A/A_i = -0.015647 + 0.546616 \cdot (C/C_i)$ ，相关系数：0.99676

内标法



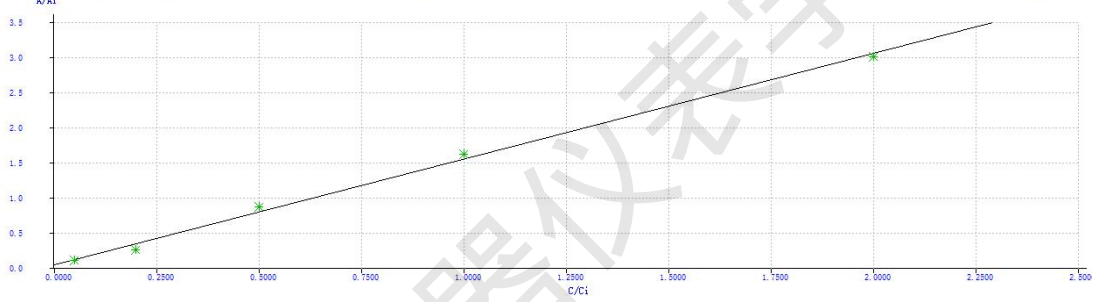
N-甲基吡咯烷酮： 曲线方程： $A/A_i = -0.003570 + 1.153090 \cdot (C/C_i)$ ，相关系数：0.99980

内标法



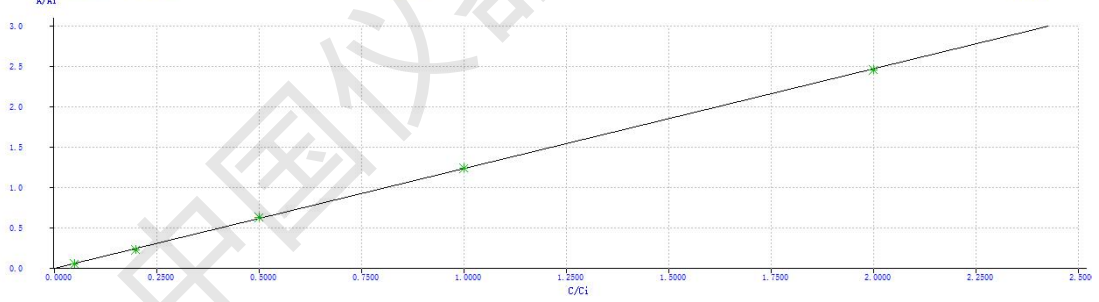
二乙二醇丁醚： 曲线方程： $A/A_i = 0.057284 + 1.502067 \cdot (C/C_i)$ ，相关系数：0.99589

内标法



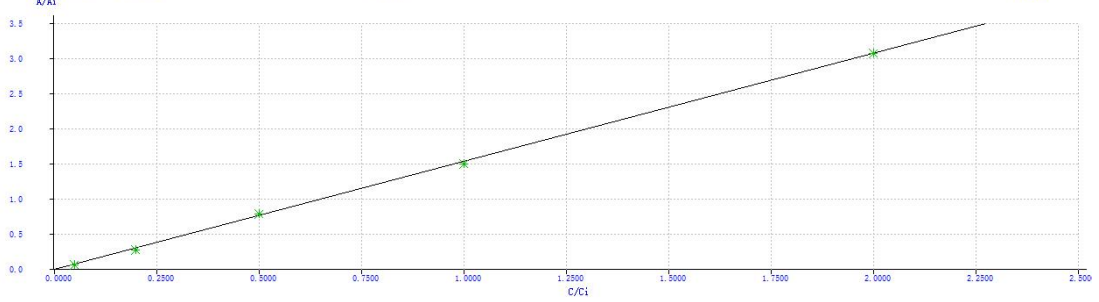
二乙二醇正丁醚： 曲线方程： $A/A_i = -0.000488 + 1.235676 \cdot (C/C_i)$ ，相关系数：0.99974

内标法

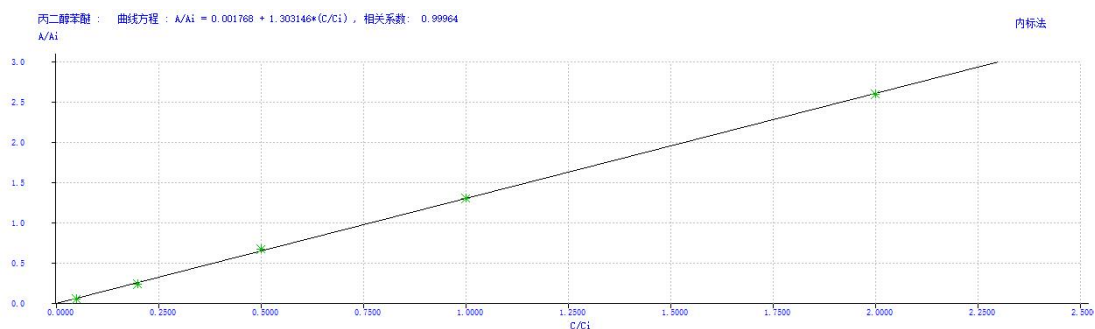


乙二醇苯醚： 曲线方程： $A/A_i = -0.010513 + 1.543245 \cdot (C/C_i)$ ，相关系数：0.99964

内标法







## 4.5 检出限

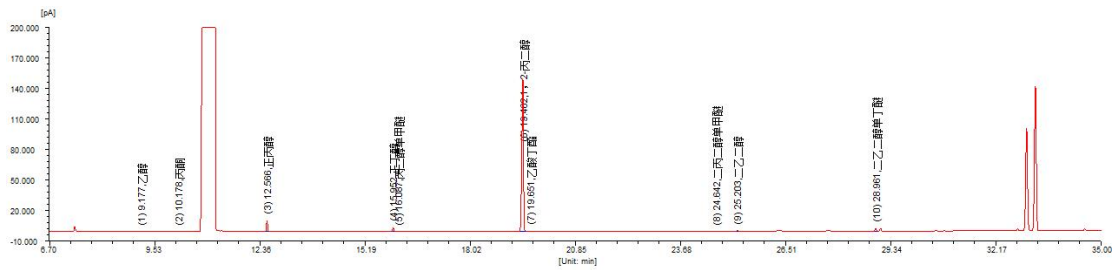
本方法的检出限如下表所示：

组分名	含量 [μg]	含量 [μg]	含量 [μg]	含量 [μg]	含量 [μg]	含量 [μg]	含量 [μg]	MDL [μg]
乙醇	54.58	54.75	54.69	54.80	55.32	54.83	54.56	0.797
丙酮	53.79	53.44	53.62	53.45	53.61	53.30	53.42	0.516
异丙醇	54.54	54.29	54.29	54.48	54.30	54.11	54.18	0.479
异丁醇	55.17	55.54	55.59	55.39	55.87	55.20	55.11	0.858
三乙胺	67.61	68.13	66.71	67.83	67.66	67.93	66.87	1.692
正丁醇	55.92	55.71	55.86	55.53	55.66	55.42	55.34	0.679
丙二醇单甲醚	54.66	54.32	54.34	54.18	53.91	53.82	53.85	0.983
二甲基乙醇胺	80.72	79.23	80.20	82.49	78.42	80.03	79.60	4.051
乙二醇	76.20	75.38	71.32	72.99	70.52	75.12	71.40	7.191
1, 2-丙二醇	59.76	60.19	59.93	59.44	58.81	59.45	59.01	1.547
乙酸丁酯	53.30	53.10	53.48	52.82	53.12	53.17	52.93	0.690
甲基异戊基酮	52.32	51.54	52.55	51.50	52.33	51.62	52.20	1.387
乙二醇单丁醚	53.19	51.88	53.26	51.47	52.24	53.33	52.80	2.322
丙二醇正丁醚	52.20	52.58	52.74	52.58	52.72	52.74	52.24	0.726
二丙二醇单甲醚	45.74	45.45	46.07	45.41	45.22	45.79	45.62	0.895
二乙二醇	62.82	60.00	63.30	62.48	62.35	62.47	58.40	5.627
N-甲基吡咯烷酮	47.77	47.67	49.18	47.86	48.37	48.20	47.88	1.646
二乙二醇单丁醚	28.75	46.37	30.56	38.71	34.95	37.80	30.26	19.519
二丙二醇正丁醚	46.12	46.49	46.89	46.99	47.04	46.36	46.56	1.094
乙二醇苯醚	51.71	51.37	51.94	52.18	52.02	51.90	51.39	0.977
丙二醇苯醚	45.69	46.23	46.58	46.03	46.01	46.36	46.35	0.918

说明：根据类型不同，按试验样品参照的标准中所规定的方法计算 VOC 检出限，具体要求详见 GB23986 第 10 节，此分析报告中检出限只计算出各化合物的质量检出限。

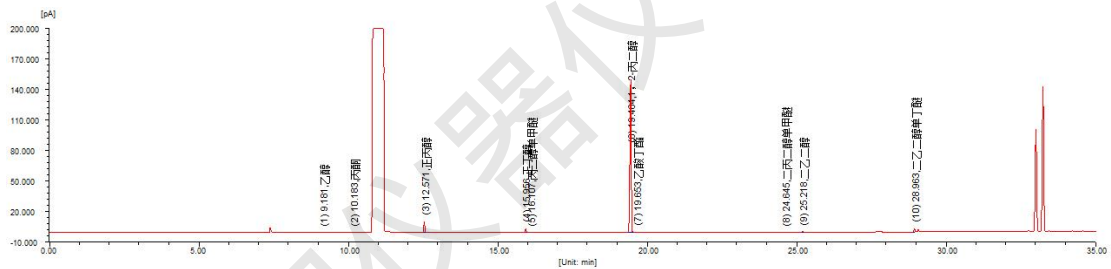


## 4.6 水性涂料样品



峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[ug]	
1	乙醇	9.177	0.068	209.5	1048.9	0.2005	48.0760	
2	丙酮	10.178	0.053	153.4	576.8	0.1102	28.2673	
3	正丙醇	12.566	0.037	11049.4	27263.2	5.2107		
4	正丁醇	15.952	0.038	4142.1	10946.1	2.0921	284.6078	
5	丙二醇单甲醚	16.087	0.035	16.2	37.6	0.0072	12.7148	
6	1, 2-丙二醇	19.462	0.049	149589.2	466069.3	89.0782	23118.9023	
7	乙酸丁酯	19.651	0.037	391.6	900.6	0.1721	32.9606	
8	二丙二醇单甲醚	24.642	0.039	139.4	367.5	0.0702	14.7498	
9	二乙二醇	25.203	0.070	1363.4	6686.7	1.2780	477.3192	
10	二乙二醇单丁醚	28.961	0.042	3400.7	9317.0	1.7807	189.3758	
				总计:	170454.9	523213.6	100.0000	24206.9736

样品称样量为 1.0075g，其中水分含量为 37.2346%，密度为 1.3g/mL，按照《GB/T 23986-2009》10.4 计算得到 VOC 含量为 60.6790g/L，符合标准要求。



峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[ug]	
1	乙醇	9.181	0.069	217.4	1046.1	0.1971	46.5970	
2	丙酮	10.183	0.051	152.6	535.6	0.1009	26.2131	
3	正丙醇	12.571	0.037	11284.7	28297.2	5.3315		
4	正丁醇	15.956	0.039	4143.5	11309.6	2.1309	283.3696	
5	丙二醇单甲醚	16.107	0.042	13.8	35.1	0.0066	12.5488	
6	1, 2-丙二醇	19.464	0.049	150506.9	472371.9	89.0004	22575.8320	
7	乙酸丁酯	19.653	0.037	399.5	909.2	0.1713	32.2765	
8	二丙二醇单甲醚	24.645	0.041	127.6	347.2	0.0654	13.3870	
9	二乙二醇	25.218	0.072	1223.4	6465.1	1.2181	446.6013	
10	二乙二醇单丁醚	28.963	0.043	3430.6	9435.5	1.7778	183.8505	
				总计:	171500.0	530752.4	100.0000	23620.6758

样品称样量为 1.0075g，其中水分含量为 37.2346%，密度为 1.3g/mL，按照《GB/T 23986-2009》10.4 计算得到 VOC 含量为 59.2093g/L，符合标准要求。