

气相色谱质谱联用法测定涂料中挥发性有机化合物

巫红霖, 廖晓凤

(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 GC-MS 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-质谱法; 检测方法; 涂料

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 Fuli-Chromatec Crystal 9000 GC-MS 气相色谱质谱联用仪

2.2.2 VF-624/60m*0.25mm*1.4um

2.2.3 超声机

2.2.4 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 μ g/mL): 准确量取正丙醇 10 μ l 于样品瓶, 加入 990 μ l 乙腈摇匀, 待用。

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

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

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

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

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

3.2 样品溶液配制

称取 1.0612g 水性涂料于容量瓶中，加入 100 μL 1g/L 正丙醇（内标物），加入乙腈（3.1.2）定容于 10mL 容量瓶中，溶解后将溶液倾倒入离心管中，拧紧盖塞，超声 5min，再以 6000 转/min 离心 8min，取上清液以乙腈稀释 10 倍后待测。

4 测定

4.1 气相色谱条件

4.1.1 进样口：250 $^{\circ}\text{C}$

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

4.1.3 检测器：250 $^{\circ}\text{C}$

4.1.4 恒流：1.0ml/min

4.1.5 分流比：50:1

4.1.6 进样量：1 μL

4.2 质谱条件

4.2.1 电子轰击源：EI；

4.2.2 扫描方式：全扫描或选择离子扫描（SCAN/T-SIM）；

4.2.3 扫描范围：30~350amu；

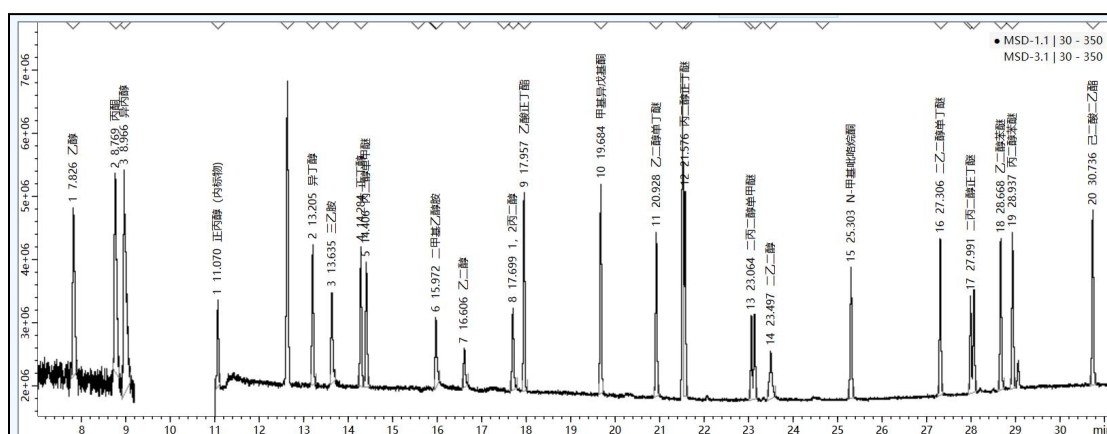
4.2.4 离子源温度：220 $^{\circ}\text{C}$ ；

4.2.5 传输线温度：250 $^{\circ}\text{C}$ ；

4.2.6 离子能量：70eV；

4.2.7 溶剂延迟：9.3min-11.0min。

4.3 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 1 100 μ g+内标 100 μ g +标记物 100 μ g VOC 标样在 SCAN 模式下的全扫描谱图

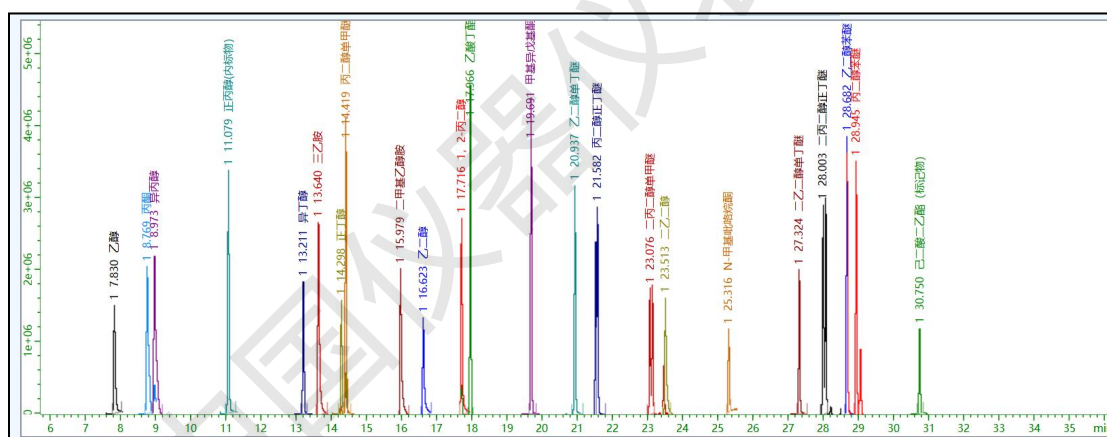
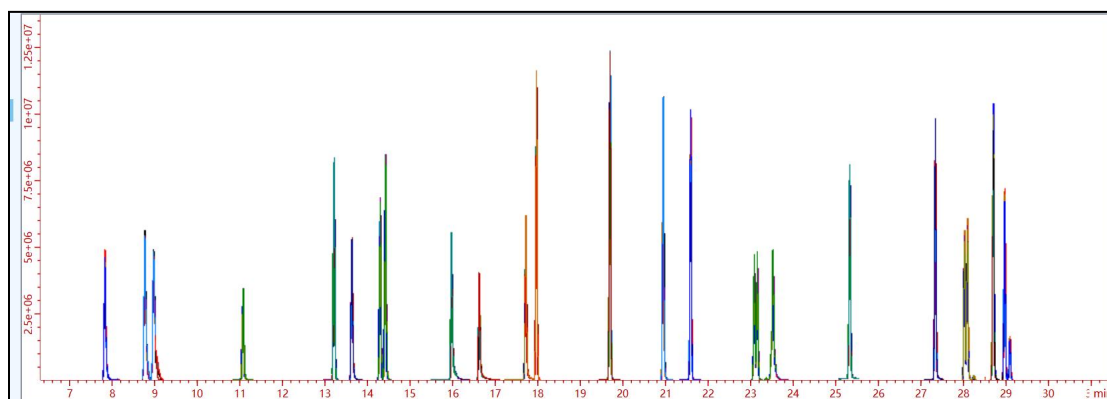


图 2 100 μ g+内标 100 μ g +标记物 100 μ g VOC 标样在 t-SIM 模式下的选择离子扫描谱图

4.4 重复性实验



序号	组分名称	平均保留时间	保留时间RSD%	平均含量	含量RSD%
1	乙醇	7.833	0.039	190.190	3.197
2	丙酮	8.771	0.023	199.105	1.351
3	异丙醇	8.977	0.042	200.280	0.720
4	正丙醇(内标物)	11.077	0.081	100.000	0.000
5	异丁醇	13.213	0.048	197.752	0.774
6	三乙胺	13.632	0.025	193.997	2.069
7	正丁醇	14.296	0.046	189.516	3.665
8	丙二醇单甲醚	14.418	0.044	192.789	3.075
9	二甲基乙醇胺	15.970	0.041	201.769	1.383
10	乙二醇	16.620	0.027	205.587	3.649
11	1, 2-丙二醇	17.716	0.029	201.076	0.950
12	乙酸丁酯	17.967	0.030	193.830	3.409
13	甲基异戊基酮	19.693	0.028	196.331	1.882
14	乙二醇单丁醚	20.942	0.021	195.007	3.888
15	丙二醇正丁醚	21.588	0.021	195.837	3.575
16	二丙二醇单甲醚	23.079	0.011	199.312	2.805
17	二乙二醇	23.521	0.023	200.632	4.296
18	N-甲基吡咯烷酮	25.323	0.019	198.470	3.632
19	二乙二醇单丁醚	27.331	0.014	201.669	0.677
20	二丙二醇正丁醚	28.015	0.012	192.524	3.464
21	乙二醇苯醚	28.694	0.015	189.657	3.672
22	丙二醇苯醚	28.960	0.017	191.353	3.200

图3 200µg+内标 100µg VOC 标样重复测 6次重复性谱图及数据结果

4.5 标准曲线

组分名	曲线方程	相关系数 R ²
乙醇	$A/A_i=0.669*(C/C_i)-0.007$	0.99903
丙酮	$A/A_i=1.002*(C/C_i)+0.013$	0.99929
异丙醇	$A/A_i=1.125*(C/C_i)+0.005$	0.99984
异丁醇	$A/A_i=0.650*(C/C_i)+0.018$	0.99941
三乙胺	$A/A_i=0.818*(C/C_i)-0.006$	0.99952
正丁醇	$A/A_i=0.379*(C/C_i)-0.005$	0.99958
丙二醇单甲醚	$A/A_i=1.117*(C/C_i)-0.004$	0.99976
二甲基乙醇胺	$A/A_i=0.884*(C/C_i)-0.036$	0.99586
乙二醇	$A/A_i=0.565*(C/C_i)-0.024$	0.99718
1, 2-丙二醇	$A/A_i=0.931*(C/C_i)-0.025$	0.99656
乙酸丁酯	$A/A_i=1.184*(C/C_i)+0.013$	0.99986
甲基异戊基酮	$A/A_i=1.416*(C/C_i)+0.028$	0.99953
乙二醇单丁醚	$A/A_i=1.099*(C/C_i)+0.003$	0.99956
丙二醇正丁醚	$A/A_i=0.752*(C/C_i)+0.006$	0.99891
二丙二醇单甲醚	$A/A_i=0.818*(C/C_i)+0.012$	0.99758
二乙二醇	$A/A_i=0.659*(C/C_i)-0.029$	0.99648
N-甲基吡咯烷酮	$A/A_i=0.436*(C/C_i)-0.005$	0.99926
二乙二醇单丁醚	$A/A_i=0.682*(C/C_i)-0.020$	0.99669
二丙二醇正丁醚	$A/A_i=1.249*(C/C_i)+0.022$	0.99973
乙二醇苯醚	$A/A_i=1.150*(C/C_i)+0.013$	0.99997
丙二醇苯醚	$A/A_i=0.938*(C/C_i)+0.018$	0.99967

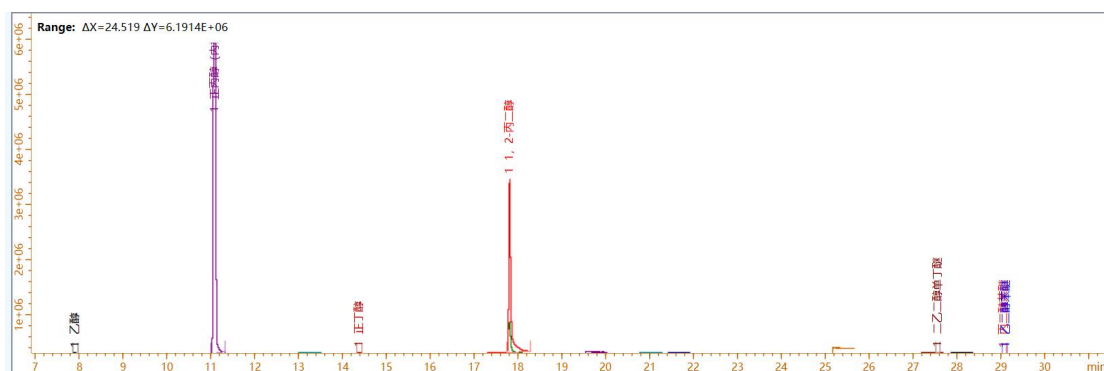
4.6 检出限

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	63.23	64.77	68.35	65.15	69.48	60.16	63.92	9.124
丙酮	42.95	43.28	42.83	42.74	41.99	40.88	44.68	3.379
异丙醇	51.66	52.12	51.96	53.23	52.47	48.67	52.97	4.401
异丁醇	33.34	33.01	31.67	31.65	32.68	32.10	33.99	2.559
三乙胺	59.40	60.61	62.66	60.25	61.12	58.40	60.04	3.904
正丁醇	64.05	68.18	70.63	66.12	69.56	64.77	68.20	7.126
丙二醇单甲醚	56.75	59.45	60.09	57.53	59.05	56.59	59.86	4.317
二甲基乙醇胺	78.70	81.50	80.63	79.07	79.36	76.58	80.83	4.807
乙二醇	81.79	85.45	85.85	82.49	81.37	81.39	85.18	5.927
1, 2-丙二醇	74.06	75.58	74.45	74.36	72.16	74.05	75.97	3.589
乙酸丁酯	45.11	46.87	46.81	46.12	44.65	45.36	48.85	4.133
甲基异戊基酮	38.24	38.47	38.42	38.82	37.55	37.68	40.54	2.885
乙二醇单丁醚	53.68	52.01	51.15	51.92	51.11	50.27	54.30	4.208
丙二醇正丁醚	49.77	49.32	48.32	46.76	47.43	46.87	49.88	3.919
二丙二醇单甲醚	44.15	46.20	38.18	40.48	37.47	40.78	45.40	10.107
二乙二醇	77.57	77.86	75.19	74.74	73.01	75.22	75.76	4.859
N-甲基吡咯烷酮	61.49	61.69	64.33	60.89	58.80	64.07	62.38	5.526
二乙二醇单丁醚	75.62	77.56	76.35	73.27	72.31	73.97	76.43	5.576
二丙二醇正丁醚	38.95	35.11	37.92	36.78	34.21	31.93	36.46	6.892
乙二醇苯醚	46.33	43.61	45.76	43.54	41.78	39.69	44.03	6.590
丙二醇苯醚	40.41	37.93	38.61	36.68	35.99	33.43	38.76	6.598

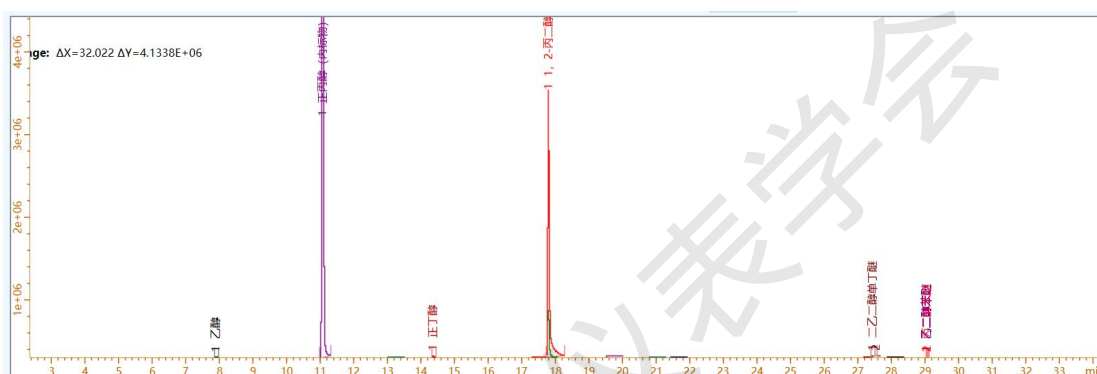
说明：根据类型不同，按试验样品参照的标准中所规定的方法计算 VOC 检出限，具体要求详见 GB23986 第 10 节，此分析报告中检出限只计算出各化合物的质量检出限。

4.7 水性涂料样品



组分名称	保留时间 (min)	峰面积	峰高	含量 (ug)
乙醇	7.834	12748.73596	3309.658708	35.69015374
正丙醇 (内标物)	11.091	50956629.02	18637929.9	
正丁醇	14.290	64512.77248	22170.11935	337.6087926
1, 2-丙二醇	17.712	10688823.85	3224528.997	19476.61712
二乙二醇单丁醚	27.328	10627.48779	3989.480893	33.47664122
乙二醇苯醚	28.691	796.6575741	525.3237592	1.205399546
丙二醇苯醚	28.953	326.5312319	357.7074176	0.589514501
			总计	19885.18762

样品称样量为 1.0612g，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 51.3077g/L，符合标准要求。



组分名称	保留时间 (min)	峰面积	峰高	含量 (ug)
乙醇	7.834	12540.56333	3604.127539	35.52081813
正丙醇 (内标物)	11.087	50363519.01	18577071.9	
正丁醇	14.294	63425.69211	23351.25648	335.8287552
1, 2-丙二醇	17.712	10801537.09	3146980.812	19913.78391
二乙二醇单丁醚	27.328	7631.410067	3826.87207	24.32207797
乙二醇苯醚	28.691	2172.676056	721.1436861	3.326127819
丙二醇苯醚	28.953	1567.300837	630.8817003	2.862903792
			总计	20315.6446

样品称样量为 1.0612g，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 50.2206g/L，符合标准要求。