

# 基于气相色谱质谱法进行涂料中卤代烃的测定

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, 用气相色谱-质谱仪 (GCMS) 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; 涂料; 卤代烃

## 1 参考标准

《木器涂料中有害物质限量》 (GB 18581-2020)

《涂料中卤代烃含量的测定 气相色谱法》 (GB/T 23992-2009)

## 2 试剂和材料

### 2.1 试剂

2.1.1 卤代烃标准贮备液, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$

2.1.2 甲醇, 色谱纯

2.1.3 内标物: 溴丙烷, 纯度已知

### 2.2 仪器设备

2.2.1 FULI-CHROMATEC Crystal 9000GC/MS

2.2.2 VF-624/60m\*0.25mm\*1.4 $\mu\text{m}$

2.2.3 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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ): 准确量取溴丙烷 10 $\mu\text{l}$  于样品瓶, 加入 990 $\mu\text{l}$  甲醇摇匀后, 待用。

第一级标准溶液 (10 $\mu\text{g}$ +内标 100 $\mu\text{g}$ ): 准确移取卤代烃标准贮备液 10 $\mu\text{l}$ , 内标物标准使用液 10 $\mu\text{l}$ , 加入 980 $\mu\text{l}$  甲醇, 摇匀, 待测。

第二级标准溶液 (20 $\mu\text{g}$ +内标 100 $\mu\text{g}$ ): 准确移取卤代烃标准贮备液 20 $\mu\text{l}$ , 内标物标准使用

液 10 $\mu$ l, 加入 970 $\mu$ l 甲醇, 摇匀, 待测。

第三级标准溶液 (50 $\mu$ g+内标 100 $\mu$ g): 准确移取卤代烃标准贮备液 50 $\mu$ l, 内标物标准使用液 10 $\mu$ l, 加入 940 $\mu$ l 甲醇, 摇匀, 待测。

第四级标准溶液 (80 $\mu$ g+内标 100 $\mu$ g): 准确移取卤代烃标准贮备液 80 $\mu$ l, 内标物标准使用液 10 $\mu$ l, 加入 910 $\mu$ l 甲醇, 摇匀, 待测。

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

## 3.2 样品溶液配制

称取 2.0g 溶剂型涂料于容量瓶中, 加入内标物标准使用液 100 $\mu$ l, 再加入甲醇定容至 10ml, 取适量溶液至离心管中, 以 6000 转/min 离心 16min, 取上清液 1ml, 摇匀待测。

## 4 测定

### 4.1 色谱条件

#### 4.1.1 色谱条件

4.1.1.1 进样口: 220 $^{\circ}$ C

4.1.1.2 柱温: 40 $^{\circ}$ C保持 1min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 70 $^{\circ}$ C, 保持 5min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 90 $^{\circ}$ C, 保持 1min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C, 保持 5min。

4.1.1.3 恒流: 1.0ml/min

4.1.1.4 分流比: 50:1

4.1.1.5 进样量: 1 $\mu$ l

#### 4.1.2 质谱条件

4.1.2.1 电子轰击源: EI

4.1.2.2 扫描方式: 全扫或选择离子扫描 (SCAN/t-SIM)

4.1.2.3 扫描范围: 25-350

4.1.2.4 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C

4.1.2.5 传输线温度: 250 $^{\circ}$ C

4.1.2.6 离子能力: 70eV

4.1.2.7 溶剂延迟: 8min

## 4.2 典型谱图

### 4.2.1 SCAN 模式下，浓度为 100 $\mu\text{g}$ （内标 100 $\mu\text{g}$ ）的 TIC 图

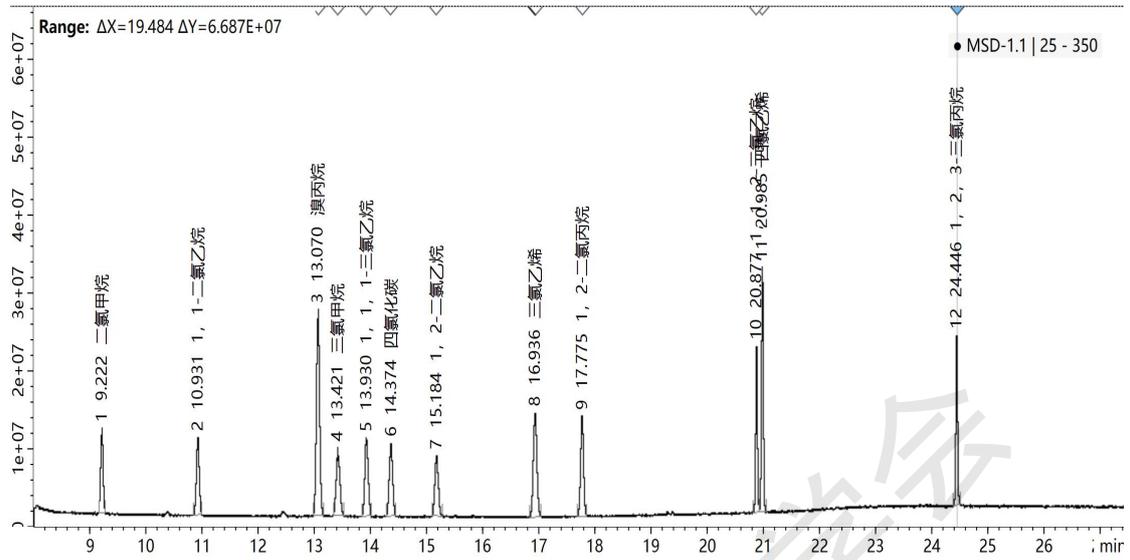


图 1 100 $\mu\text{g}$ +内标 100 $\mu\text{g}$  卤代烃标样全扫谱图

1-二氯甲烷 2-1, 1-二氯乙烷 3-溴丙烷（内标物） 4-三氯甲烷 5-1, 1, 1-三氯乙烷 6-四氯化碳 7-1, 2-二氯乙烷 8-三氯乙烯 9-1, 2-二氯丙烷 10-1, 1, 2-三氯乙烷 11-四氯乙烯 12-1, 2, 3-三氯丙烷

### 4.2.2 t-SIM 模式下，浓度为 80 $\mu\text{g}$ （内标 100 $\mu\text{g}$ ）的 SIM 图

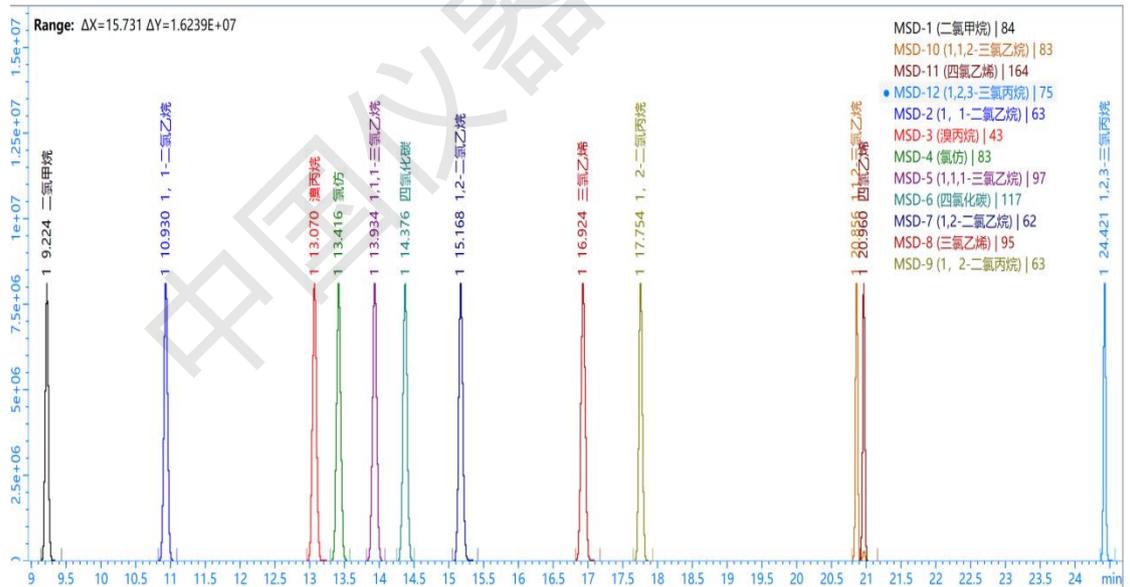


图 2 80 $\mu\text{g}$ +内标 100 $\mu\text{g}$  卤代烃标样谱图

### 4.3 重复性实验

4.3.1 10 $\mu$ g+内标 100 $\mu$ g 卤代烃标样重复 7 次 t-SIM 谱图和数据结果如下:

序号	组分名称	平均保留时间 (min)	保留时间 RSD (%)	平均含量 ( $\mu$ g)	含量 RSD (%)
1	二氯甲烷	9.225	0.041%	9.629	1.162%
2	1, 1-二氯乙烷	10.935	0.056%	9.871	1.356%
3	溴丙烷	13.072	0.045%	100.000	0.000%
4	氯仿	13.421	0.033%	9.409	1.473%
5	1,1,1-三氯乙烷	13.938	0.036%	9.177	1.860%
6	四氯化碳	14.374	0.044%	9.545	2.001%
7	1,2-二氯乙烷	15.178	0.042%	9.023	1.814%
8	三氯乙烯	16.935	0.031%	9.158	1.827%
9	1, 2-二氯丙烷	17.766	0.033%	9.254	1.977%
10	1,1,2-三氯乙烷	20.872	0.042%	8.852	2.704%
11	四氯乙烯	20.970	0.041%	9.370	1.929%
12	1,2,3-三氯丙烷	24.432	0.040%	8.973	2.420%

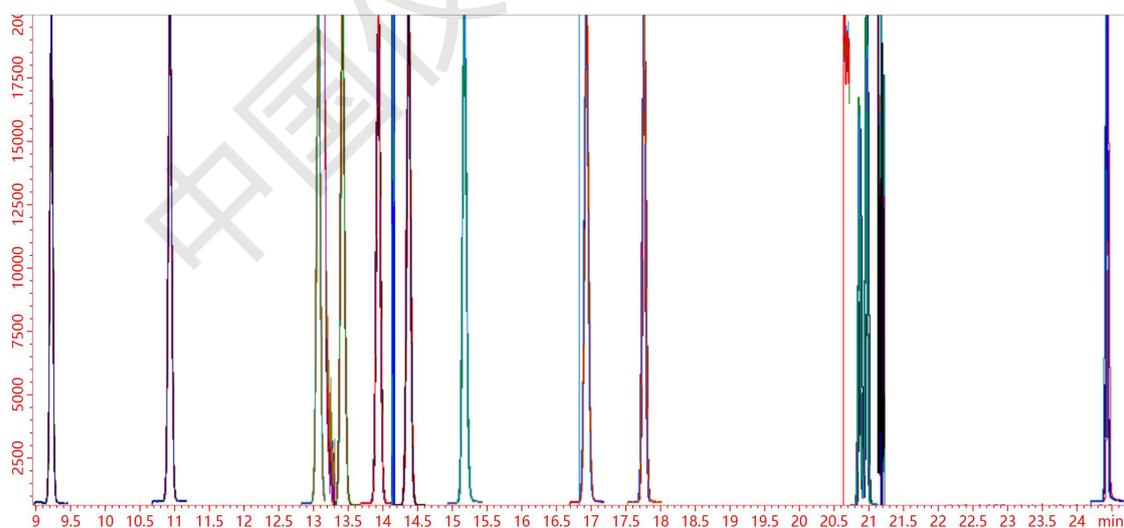
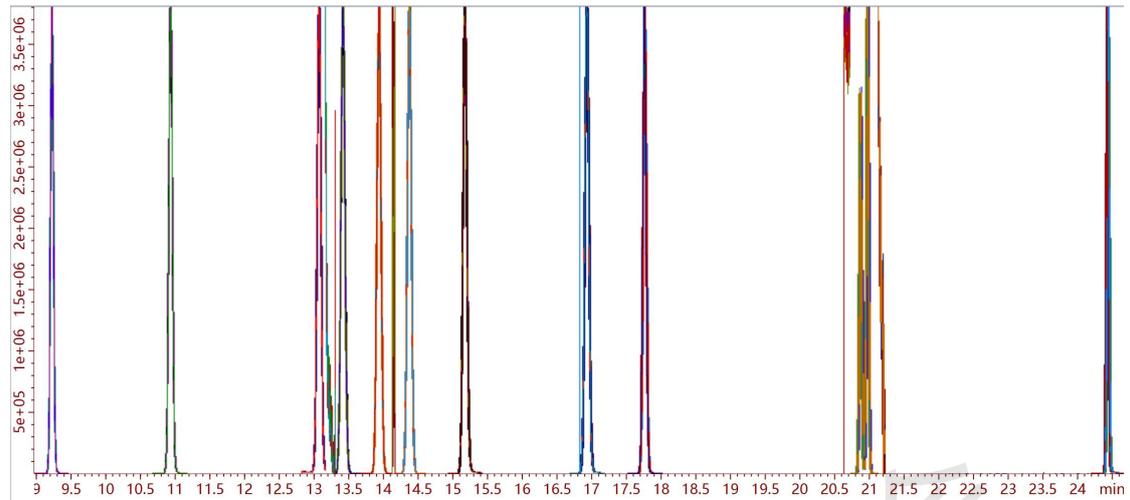


图3 10 $\mu$ g+内标 100 $\mu$ g 卤代烃标样重复 7 次 t-SIM 谱图和数据结果

4.3.2 80 $\mu$ g+内标 100 $\mu$ g 卤代烃标样重复 7 次 t-SIM 谱图和数据结果如下:



序号	组分名称	平均保留时间 (min)	保留时间 RSD (%)	平均含量 ( $\mu$ g)	含量 RSD (%)
1	二氯甲烷	9.228	0.037%	78.950	0.816%
2	1, 1-二氯乙烷	10.938	0.041%	78.932	0.677%
3	溴丙烷	13.074	0.045%	100.000	0.000%
4	氯仿	13.422	0.047%	79.105	1.030%
5	1,1,1-三氯乙烷	13.942	0.048%	79.966	0.874%
6	四氯化碳	14.378	0.044%	79.869	1.011%
7	1,2-二氯乙烷	15.177	0.047%	80.242	1.437%
8	三氯乙烯	16.936	0.048%	79.756	0.863%
9	1, 2-二氯丙烷	17.766	0.053%	80.205	0.686%
10	1,1,2-三氯乙烷	20.874	0.059%	79.985	0.752%
11	四氯乙烯	20.975	0.057%	78.499	1.025%
12	1,2,3-三氯丙烷	24.438	0.060%	78.782	1.807%

图 4 80 $\mu$ g+内标 100 $\mu$ g 卤代烃标样重复 7 次 t-SIM 谱图和数据结果

#### 4.4 标准曲线

组分名	曲线方程	相关系数 R <sup>2</sup>
二氯甲烷	$A/A_i = 5.155e-01 \cdot (C/C_i) + 6.173e-03$	0.99987
1, 1-二氯乙烷	$A/A_i = 8.671e-01 \cdot (C/C_i) + 4.172e-03$	0.99997
氯仿	$A/A_i = 9.898e-01 \cdot (C/C_i) + 1.473e-02$	0.99991

1,1,1-三氯乙烷	$A/A_i = 8.681e-01 \cdot (C/C_i) + 1.156e-02$	0.99973
四氯化碳	$A/A_i = 8.256e-01 \cdot (C/C_i) + 4.097e-03$	0.99994
1,2-二氯乙烷	$A/A_i = 6.316e-01 \cdot (C/C_i) + 9.872e-03$	0.99987
三氯乙烯	$A/A_i = 6.297e-01 \cdot (C/C_i) + 7.287e-03$	0.99984
1, 2-二氯丙烷	$A/A_i = 5.005e-01 \cdot (C/C_i) + 6.579e-03$	0.99997
1,1,2-三氯乙烷	$A/A_i = 4.816e-01 \cdot (C/C_i) + 7.468e-03$	0.99999
四氯乙烯	$A/A_i = 5.944e-01 \cdot (C/C_i) + 4.017e-03$	0.99989
1,2,3-三氯丙烷	$A/A_i = 8.221e-01 \cdot (C/C_i) + 1.321e-02$	0.99995

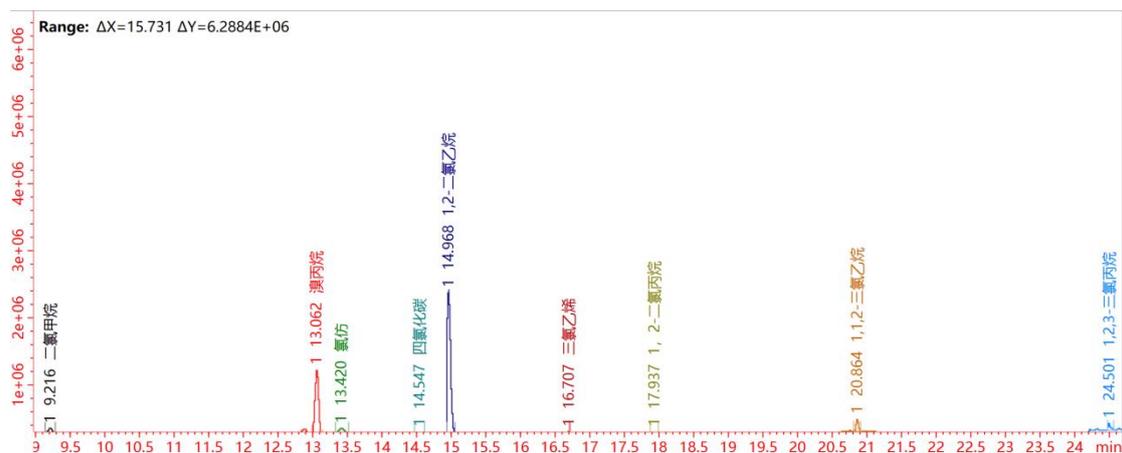
#### 4.5 检出限

本方法的检出限如下表所示:

组分名	含量 [μg]	MDL [μg]						
二氯甲烷	9.437	9.705	9.782	9.635	9.542	9.665	9.634	0.352
1, 1-二氯乙烷	9.609	9.943	9.981	9.771	9.931	9.911	9.952	0.421
三氯甲烷	9.374	9.529	9.253	9.478	9.344	9.264	9.622	0.436
1, 1, 1-三氯乙烷	9.051	9.380	9.145	8.974	9.125	9.120	9.441	0.536
四氯化碳	9.348	9.600	9.433	9.509	9.512	9.470	9.941	0.600
1, 2-二氯乙烷	8.929	9.268	8.845	9.078	9.013	8.847	9.184	0.515
三氯乙烯	8.992	9.478	9.136	9.167	9.077	9.006	9.247	0.526
1, 2-二氯丙烷	9.154	9.581	9.028	9.234	9.191	9.181	9.406	0.575
1, 1, 2-三氯乙烷	8.858	9.144	8.468	9.040	8.836	8.618	8.997	0.752
四氯乙烯	9.134	9.569	9.175	9.487	9.362	9.288	9.575	0.568
1, 2, 3-三氯丙烷	8.886	9.304	8.755	9.193	8.790	8.813	9.073	0.683

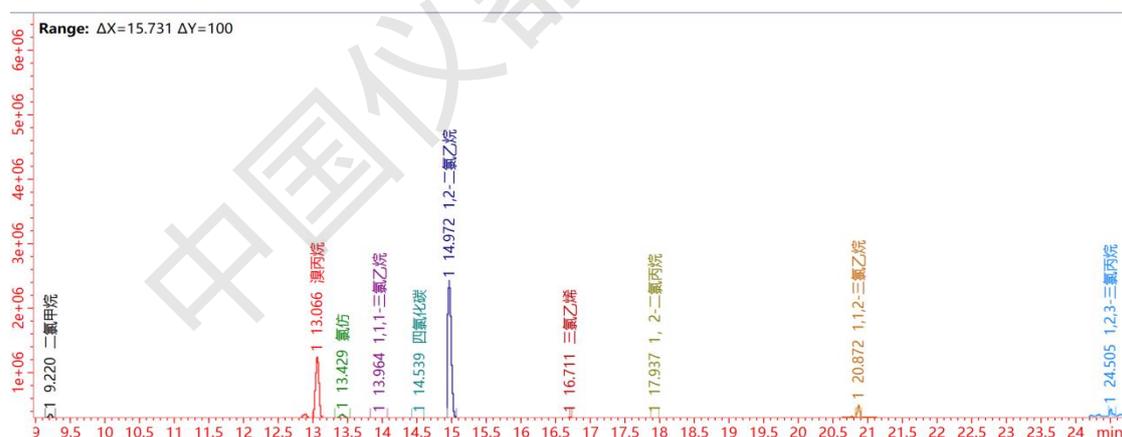
说明: 根据类型不同, 按试验样品参照的标准中所规定的方法计算卤代烃检出限, 具体要求详见 GB/T 23992-2009 第 8.5 节, 此分析报告中检出限只计算出各化合物的质量检出限。

## 4.6 溶剂型涂料样品



Name	Ret. time, min	Window, %	Concentration	Unit	Area	Height	含量百分数, %
二氯甲烷	9.216	5.423	7.446	ug	173969.655	57154.442	0.000
溴丙烷	13.062	3.826	100.000	ug	3900387.043	1001246.351	0.000
氯仿	13.420	3.726	4.751	ug	241279.825	57139.529	0.000
四氯化碳	14.547	3.479	0.021	ug	16504.158	3414.615	0.000
1,2-二氯乙烷	14.968	3.294	292.564	ug	7243869.202	2082547.551	0.015
三氯乙烯	16.707	2.952		ug	956.363	1116.815	-
1, 2-二氯丙烷	17.937	2.814		ug	15962.235	4766.347	-
1,1,2-三氯乙烷	20.864	2.395	20.116	ug	406639.914	181407.623	0.001
1,2,3-三氯丙烷	24.501	2.045	5.326	ug	222204.622	94736.021	0.000

卤代烃总含量为 330.224ug, 样品称样量为 1.9990g, 按照《GB/T 23992-2009》8.5 计算得到卤代烃的质量分数为 0.016%, 符合标准 GB 18581-2020 的限值要求。



Name	Ret. time, min	Window, %	Concentration	Unit	Area	Height	含量百分数, %
二氯甲烷	9.220	5.423	7.432	ug	178119.005	57982.365	0.000
溴丙烷	13.066	3.826	100.000	ug	3999942.874	1020565.405	0.000
氯仿	13.429	3.726	4.705	ug	245588.464	53827.815	0.000
1,1,1-三氯乙烷	13.964	3.589		ug	21791.336	3488.856	-
四氯化碳	14.539	3.479	0.014	ug	16678.998	2967.157	0.000
1,2-二氯乙烷	14.972	3.294	303.698	ug	7709982.865	2091586.887	0.015
三氯乙烯	16.711	2.952		ug	1810.041	1861.897	-
1, 2-二氯丙烷	17.937	2.814		ug	16637.915	4919.528	-
1,1,2-三氯乙烷	20.872	2.395	20.043	ug	415619.990	186252.996	0.001
1,2,3-三氯丙烷	24.505	2.045	5.901	ug	246804.621	104496.906	0.000

卤代烃总含量为 341.793ug，样品称样量为 1.9990g，按照《GB/T 23992-2009》8.5 计算得到卤代烃的质量分数为 0.016% ，符合标准 GB 18581-2020 的限值要求。

中国仪器仪表学会