

GCMS 法测定涂料中乙二醇醚及酯类化合物含量

GCMS-204

摘要: 建立了气质联用仪检测涂料中 5 种乙二醇醚及酯类化合物的分析方法, 样品经乙腈提取后, 用 GCMS 进行检测。5 种乙二醇醚酯类化合物在 0.5~20 mg/L 浓度范围内, 相关系数均在 0.999 以上。对基质加标样品连续 5 次进样, 各组峰面积的 RSD % 均小于 5 %。5 种乙二醇醚及酯类化合物的加标回收率在 96.7~106.4 % 之间, 均能满足日常检测的要求。

关键词: GCMS 乙二醇醚及酯类化合物 涂料

水性涂料的制备过程中, 需要选择一种有机溶剂作共溶剂, 这种共溶剂既可溶解树脂, 又可与水混溶, 其中乙二醇醚及酯类化合物就是经常使用的共溶剂。乙二醇醚及酯类化合物在 20 世纪 70 年代作为无毒溶剂而被大量使用, 曾是水性涂料常用溶剂, 但在 20 世纪 80 年代初发现乙二醇醚及酯类化合物是有毒溶剂。国外对乙二醇醚及酯类化合物都有卫生限制标准。为贯彻《中华人民共和国环境保护法》, 减少涂料在生产和使用过程

中对环境和人体健康的影响, HJ 2537-2014 涂料环境保护标准规定, 涂料中的乙二醇醚及酯类化合物的最高限量不得超过 100 mg/kg。

本文建立了 GCMS 测定涂料中 5 种乙二醇醚及酯类化合物含量的方法, 样品经乙腈超声提取, 离心分离之后, 上清液用有机滤膜过滤, 直接用 GCMS 测定, 方法简单方便, 能够用于涂料中乙二醇醚酯类化合物的检测。

实验部分

1.1 仪器

气质联用仪: 岛津 GCMS-QP 2010 Ultra

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-5 ms, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

进样口温度: 250℃

柱温程序: 60℃ (1 min) _15℃ /min_120℃ _20℃ /min_230℃ (3 min)

恒线速度方式: 36.5 cm/sec

进样方式: 不分流进样 (1 min)

进样量: 1 μL

离子源: 200℃

色谱质谱接口温度: 250℃

采集方式: SIM 模式, 各组分选择离子见表 1。

样品制备

准确称取 0.5 g 涂料样品, 置于 10 mL 的离心管中, 加入 5 mL 乙腈, 涡旋振荡至涂料完全溶解, 超声提取 10 min, 高速离心分离, 加入 2 g 无水硫酸钠, 脱水, 经 0.45 μm 滤膜过滤。

表1 乙二醇醚及酯类化合物组分名称、保留时间及选择离子

No.	化合物名称	CAS号	英文名称	保留时间(min)	定量离子	参考离子
1	乙二醇甲醚	106-86-4	2-methoxyethanol	3.831	45	47、76
2	乙二醇乙醚	110-80-5	2-ethoxyethanol	4.176	59	45、72
3	乙二醇甲醚醋酸酯	110-49-6	2-methoxyethanol acetate	4.420	43	58、45
4	乙二醇乙醚醋酸酯	111-15-9	2-ethoxyethanol acetate	4.756	43	59、72
5	二乙二醇丁醚醋酸酯	124-17-4	2-(2-Butoxyethoxy)ethyl acetate	8.805	87	57、43

结果讨论

3.1 标准样品谱图

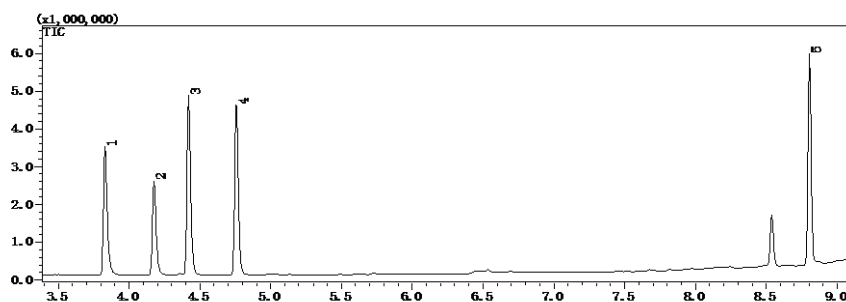


图1 乙二醇醚及酯类化合物的 TIC 图

3.2 标准曲线

分别配制浓度为 0.5、1、5、10、20 mg/L 的乙二醇醚及酯类化合物混合标准溶液，以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，乙二醇醚及酯类化合物标准曲线如图 2 所示；以 0.5 mg/L 标样数据为依据，按照 3 倍的信噪比计算检出限；取 0.5 mg/L 的乙二醇醚及酯化合物基质加标溶液连续进样 5 次，计算乙二醇醚及酯化合物各组峰面积的相对标准偏差。标准曲线的相关系数 (r)、最低检出限 (LOD) 及峰面积的相对标准偏差 (RSD) 见表 2。

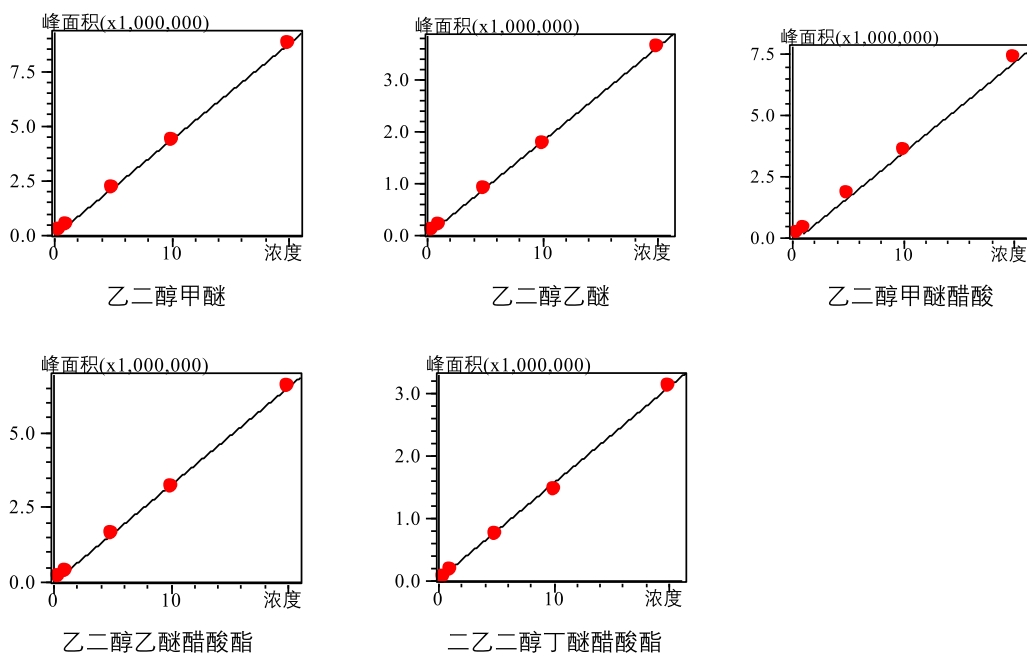


图2 乙二醇醚及酯类化合物标准曲线

表2 乙二醇醚及酯化合物标准曲线相关系数(r)、最低检出限(LOD)、峰面积 RSD(n=3) 及回收率

No.	化合物名称	相关系数r	LOD(mg/kg)	峰面积RSD(%)	回收率(%)
1	乙二醇甲醚	0.9999	0.064	1.0	96.8
2	乙二醇乙醚	0.9999	0.028	0.5	97.3
3	乙二醇甲醚醋酸酯	0.9998	0.032	1.7	96.7
4	乙二醇乙醚醋酸酯	0.9997	0.047	1.4	104.8
5	二乙二醇丁醚醋酸酯	0.9991	0.005	0.4	106.4

3.3 回收率测试

在涂料样品中加入乙二醇醚及酯类化合物混合标准溶液, 添加浓度为 5 mg/kg, 按照步骤 2. 进行样品前处理, 涂料样品加标回收率结果见表 2。

3.4 样品测试

按照 2. 前处理步骤对某品牌涂料样品进行处理, 取 1 μ L 进样。该样品色谱图见图 3, 测定结果见表 3。

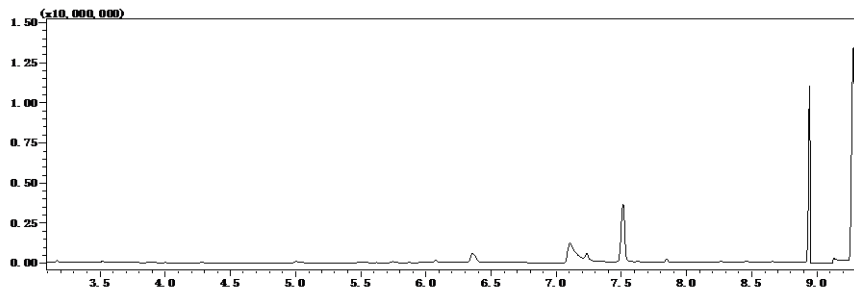


图3 涂料样品 TIC 色谱图

表3 涂料样品测定结果

No.	化合物	保留时间(min)	含量(mg/kg)
1	乙二醇甲醚	3.831	0.11
2	乙二醇乙醚	4.176	0.08
3	乙二醇甲醚醋酸酯	4.420	N.D.
4	乙二醇乙醚醋酸酯	4.756	0.17
5	二乙二醇丁醚醋酸酯	8.805	N.D.

备注: N.D. 为未检出。

结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪对涂料中 5 种乙二醇醚及酯类化合物进行分析。该方法前处理操作简单, 5 种乙二醇醚及酯类化合物的加标回收率在 96.7~106.4 % 之间, 对涂料基质加标样品连续 5 次进样, 峰面积的相对标准偏差均小于 5 %, 完全满足日常分析检测的要求。