

顶空 -GCMS 法测定 G21M 固化剂中有毒物质含量

GCMS-223

摘要：本文利用岛津的 HS-20 顶空自动进样器，结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了 G21M 固化剂中有毒物质的分析方法。结果表明，在 10~800 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内各组分线性良好，相关系数均在 0.999 以上。以 25 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液进行重复性测试，各组分峰面积 RSD 均小于 10%(n=6)。样品的回收率在 98.7~117.8% 之间，能满足日常检测的要求。

关键词：GCMS 顶空 G21M 固化剂

固化剂是一类增进或控制固化反应的物质，一般添加在粘接剂、涂料、浇注料等材料上。无论在土木建筑、室内装饰装修等方面，固化剂都有着广泛用途。但固化剂中含有的苯、甲苯和二甲苯等化合物对人体健康及环境具有潜在危害。国家相关标准对固化剂中上述有毒物质都做了限量规定。

目前对固化剂中有毒物质的检测方法主要是气相色谱法。本文利用岛津的 HS-20 顶空自动进样器，结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了 G21M 固化剂中有毒物质的分析方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

HS-20 顶空自动进样器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

1.2 分析条件

HS-20 条件：

顶空瓶平衡温度：70 $^{\circ}\text{C}$

定量环温度：110 $^{\circ}\text{C}$

传输线温度：110 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间：30 min

进样时间：1 min

GCMS 条件：

色谱柱：Rtx-624 ,60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μm

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_5 $^{\circ}\text{C}$ /min_120 $^{\circ}\text{C}$ _
20 $^{\circ}\text{C}$ /min_230 $^{\circ}\text{C}$ (4.5 min)

载气控制方式：恒线速度

线速度：31.2 cm/sec

进样方式：分流，分流比：10:1

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：FASST 模式 (SCAN 与 SIM 方式同时采集)。各组分选择离子见表 1。采集模式：SIM 模式。各组分选择离子见表 1。

1.3 样品前处理

准确称取 1.0 g 样品于 20 mL 顶空瓶中，加入 5 mL 乙酸乙酯溶解，加盖密封。顶空进样，经 GCMS 分析。

■ 结果讨论

2.1 标准色谱图

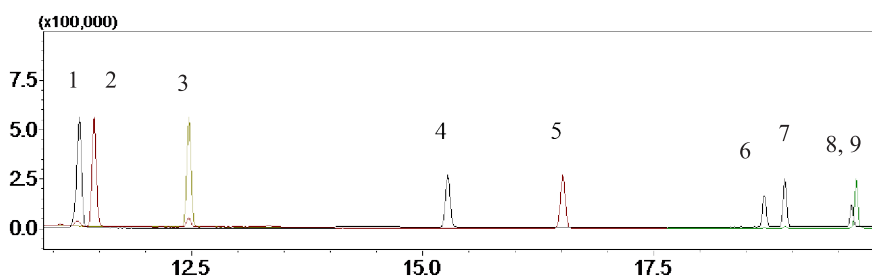


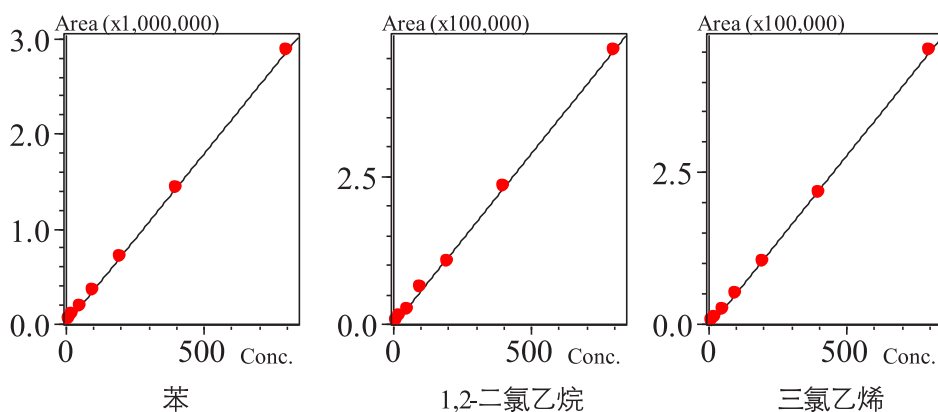
图1 标准溶液色谱图

表1 各组分的保留时间及选择离子

No.	中文名称	保留时间(min)	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
1	苯	11.292	78	77、52
2	1,2-二氯乙烷	11.458	62	49、64
3	三氯乙烯	12.483	130	132、95
4	甲苯	15.292	91	92、65
5	四氯乙烯	16.525	166	164、129
6	乙苯	18.708	91	106、65
7	间+对二甲苯	18.933	91	106、105
8	邻二甲苯	19.658	91	106、105
9	苯乙烯	19.700	104	103、78

2.2 标准曲线

使用乙酸乙酯配制混合标准系列，浓度分别为 10、25、50、100、200、400、800 $\mu\text{g/L}$ ，分别移取各标准溶液 5 mL 于 20 mL 顶空瓶中，加盖密封，顶空进样，经 GCMS 分析。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制各组标准曲线如图 2 所示。以 10 $\mu\text{g/L}$ 标样数据，按照 3 倍的信噪比计算方法的检出限，检出限和标准曲线相关系数如表 2 所示。



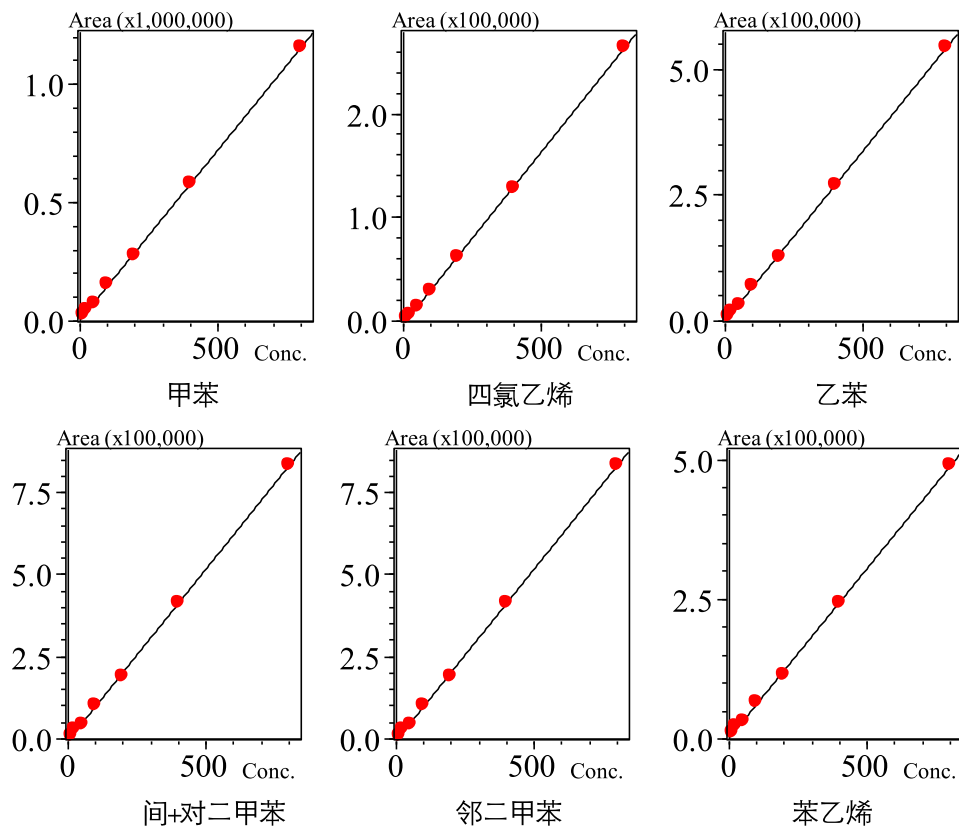


图2 各组分标准曲线

表2 各组分标准曲线相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/g}$)
1	苯	0.9999	0.002
2	1,2-二氯乙烷	0.9995	0.010
3	三氯乙烯	0.9997	0.007
4	甲苯	0.9998	0.003
5	四氯乙烯	0.9999	0.010
6	乙苯	0.9997	0.006
7	间+对二甲苯	0.9997	0.006
8	邻二甲苯	0.9997	0.020
9	苯乙烯	0.9995	0.003

2.3 重复性结果

浓度为 25 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表3 峰面积重复性结果(n=6)

No.	化合物名称	峰面积1	峰面积2	峰面积3	峰面积4	峰面积5	峰面积6	RSD(%)
1	苯	106377	96926	106392	106369	100528	108724	4.31
2	1,2-二氯乙烷	12688	11078	12625	12134	11232	13103	6.80
3	三氯乙烯	12352	10544	12154	12374	11533	12415	6.21
4	甲苯	46274	42499	44861	46944	43395	48482	4.96
5	四氯乙烯	7220	6967	6942	7210	6822	7062	2.24
6	乙苯	19753	17252	19558	20207	19445	21118	6.55
7	间+对二甲苯	26052	22276	25644	25650	23621	26796	6.81
8	邻二甲苯	11969	9772	11111	10837	10933	11511	6.72
9	苯乙烯	19338	17752	18856	20032	18393	21153	6.30

2.4 回收率

以空白基质添加标准溶液进行回收率测试，添加浓度为 0.125 $\mu\text{g/g}$ ，平行试验 3 次，回收率见表 4。

表4 回收率结果

No.	化合物名称	平均回收率(%) (n=3)
1	苯	111.2
2	1,2-二氯乙烷	98.7
3	三氯乙烯	117.8
4	甲苯	107.8
5	四氯乙烯	115.6
6	乙苯	111.1
7	间+对二甲苯	113.7
8	邻二甲苯	112.3
9	苯乙烯	113.4

2.5 样品测试

按照 1.3 步骤进行样品处理，顶空进样，经 GCMS 分析。该样品谱图见图 3，测定结果见表 5。

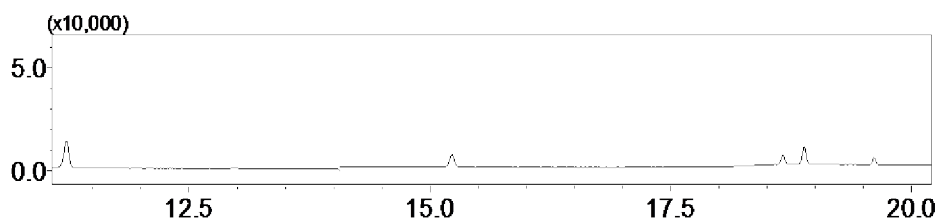


图3 样品色谱图

表5 样品测定结果

No.	化合物名称	含量(μg/g)
1	苯	0.063
2	1,2-二氯乙烷	N.D.
3	三氯乙烯	N.D.
4	甲苯	0.053
5	四氯乙烯	N.D.
6	乙苯	0.115
7	间+对二甲苯	0.153
8	邻二甲苯	0.111
9	苯乙烯	0.038

备注：N.D.为未检出。

■ 结论

本文利用岛津的 HS-20 顶空自动进样器结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪对 G21M 固化剂中有毒化合物进行分析。在 10~800 μg/L 浓度范围内标准曲线线性良好，方法检出限在 0.002~0.020 μg/g 范围 (3 倍信噪比计算)，回收率在 98.7~117.8% 之间。方法适用于 G21M 固化剂中有毒化合物含量的测定。