

GCMS 法测定涂料中乙二醇醚及醚酯类化合物含量

GCMS-364

摘要： 本文使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020，建立了工业涂料中乙二醇醚及醚酯类化合物含量的检测方法。8 种乙二醇醚及醚酯类化合物在 1~10 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内，相关系数均在 0.999 以上。取浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液，连续 6 次进样，各组分峰面积 RSD% 均小于 5%。8 种乙二醇醚及醚酯类化合物的加标回收率在 93.4~115.7% 之间，均能满足日常检测的要求。

关键词： 气相色谱质谱联用法 工业涂料 乙二醇醚及醚酯类化合物

涂料在生产中会加入大量的挥发性溶剂，其中，乙二醇醚及醚酯由于具有极强的溶解性能、蒸发速率和较强的偶合性及聚结能力，目前其主要应用集中在涂料、油墨和清洗剂行业。但研究表明，乙二醇醚及醚酯类物质具有生殖毒性、先天畸形毒性及其他风险。国家标准 GB30981-2020《工业防护涂料中有害物质限量》已于 2020 年 8 月发布，将于 2020 年 12 月正式实施。该标准中明确规定了乙二醇醚及醚酯类化合物的种类和限量。该标准要求乙二醇醚及醚酯总和含量不得超过 1%。而 2020 年 12 月正式实施的《GB18581-

2020 木器涂料中有害物质限量》、《GB 24409-2020 车辆涂料中有害物质限量》和《GB18582-2020 建筑用墙面涂料中有害物质限量》等国家标准对乙二醇醚及醚酯化合物规定更为严格，其总和含量不得超过 300 mg/kg。

本文参考 GB 30981-2020 标准规定的检测方法，利用岛津 GCMS-QP2020 气质联用仪，建立了涂料中乙二醇醚及醚酯类化合物的检测方法，该方法操作简单、灵敏度高，能够有效地监控涂料中乙二醇醚及醚酯类化合物的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020

1.2 分析条件

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

柱温程序：80 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _230 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

进样口温度：240 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒线速度，26.1 cm/sec

进样方式：分流进样

分流比：20:1

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：240 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：SIM，各化合物信息见表 1

检测器电压：调谐电压 +0.2 kV

■ 样品前处理

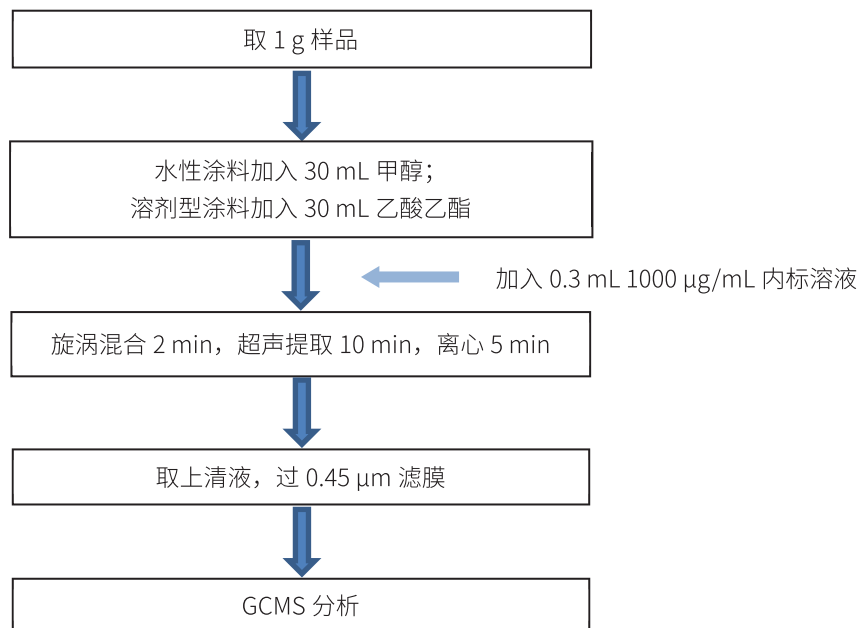


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品图谱

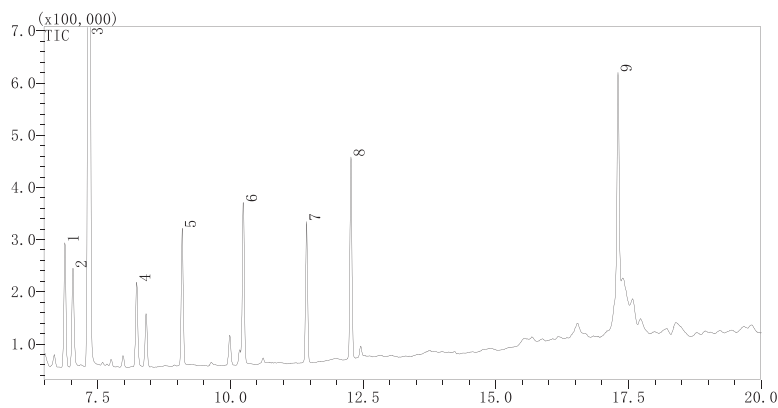


图 2 8 种乙二醇醚及醚酯类化合物及内标物色谱图 (5 µg/mL)

表 1 8 种乙二醇醚及醚酯类化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	乙二醇二甲醚	Dimethoxyethane	110-71-4	6.888	45	60、58
2	乙二醇单甲醚	2-methoxyethanol	109-86-4	7.040	45	58、47
3	丁醇 (ISTD)	2-Methyl-1-proanol	78-83-1	7.344	56	43
4	乙二醇乙醚	2-Ethoxyethanol	110-80-5	8.242	59	31、45
5	乙二醇二乙醚	Ethylene glycol diethyl ether	629-14-1	9.102	59	74、45

6	乙二醇甲醚乙酸酯	Methoxyethanol acetate	110-49-6	10.253	45	58、31
7	乙二醇乙醚乙酸酯	Ethylene glycol monoethyl ether acetate	111-15-9	11.444	59	45、31
8	二乙二醇二甲醚	Diethylene glycol dimethyl ether	111-96-6	12.280	59	89、58
9	三乙二醇二甲醚	Triethylene glycol dimethyl ether	112-49-2	17.311	59	45、58

3.2 标准曲线及检出限

用乙酸乙酯和甲醇分别作为溶剂，配制系列浓度为 1、2、5、8、10 μg/mL 的标准曲线溶液，含内标浓度为 10 μg/mL。乙酸乙酯系列标准溶液用于溶剂型涂料测定，甲醇系列标准溶液用于水性涂料测定。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标制作标准曲线。由于篇幅所限，仅列出乙酸乙酯为溶剂配制的部分化合物标准曲线及质量色谱图信息，如图 3、图 4。并根据 1 μg/mL 标样数据，以 3 倍信噪比（峰至峰）计算各组分检出限。结果见表 2。

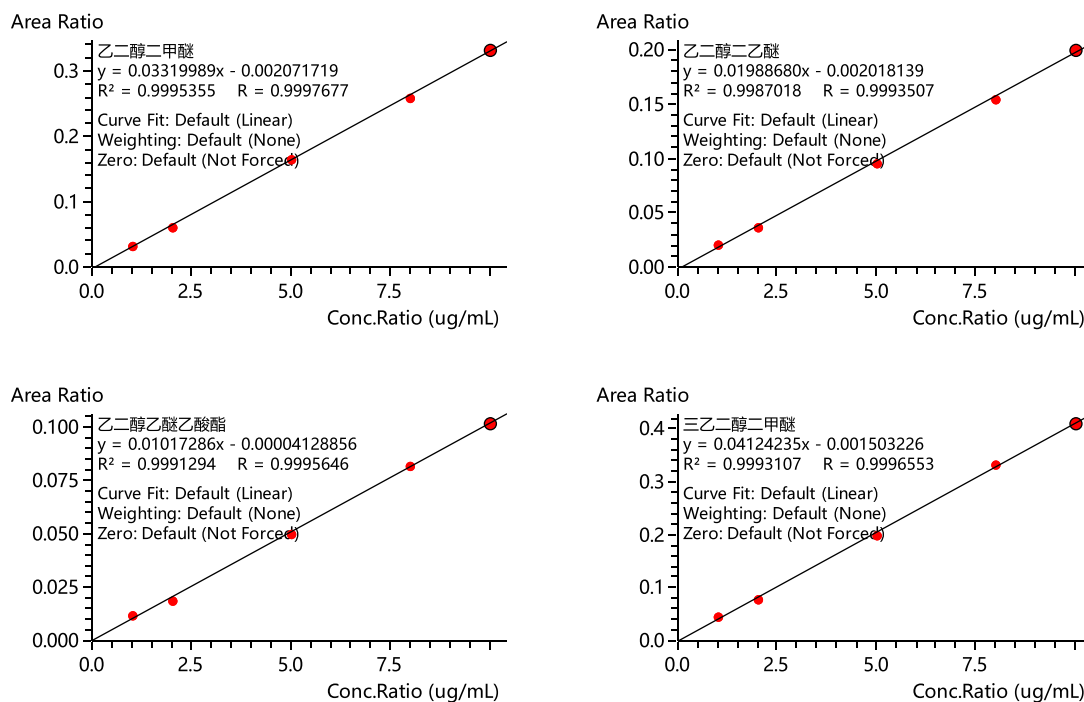
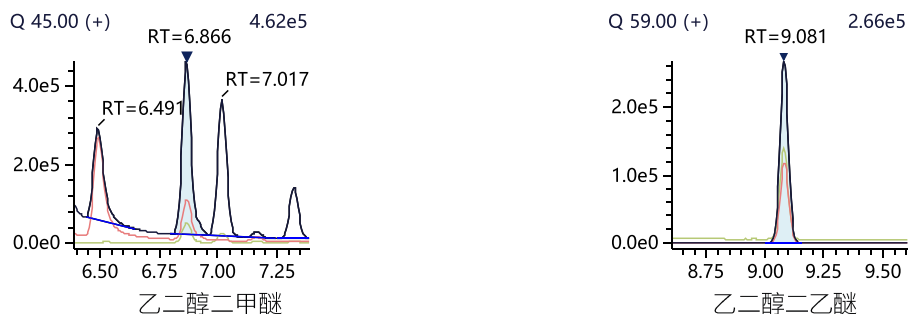


图 3 乙二醇醚及酯类部分化合物标准曲线（乙酸乙酯溶剂）



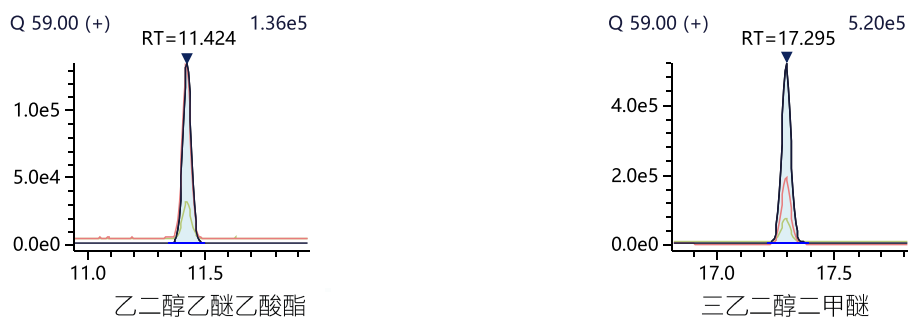
图 4 乙二醇醚及醚酯类部分化合物质量色谱图 (5 $\mu\text{g/mL}$)

表 2 乙二醇醚及醚酯类化合物标准曲线信息和检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
1	乙二醇二甲醚	0.9998	0.108
2	乙二醇单甲醚	0.9993	0.044
3	乙二醇乙醚	0.9994	0.018
4	乙二醇二乙醚	0.9994	0.016
5	乙二醇甲醚乙酸酯	0.9995	0.031
6	乙二醇乙醚乙酸酯	0.9996	0.023
7	二乙二醇二甲醚	0.9995	0.137
8	三乙二醇二甲醚	0.9997	0.032

3.3 重复性测试

取乙酸乙酯配制浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液, 连续 6 次进样, 考察重复性, 测定结果见表 3。

表 3 浓度为 1 mg/L 混合标准溶液重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	乙二醇二甲醚	233259	225655	240950	243501	251588	246089	3.9
2	乙二醇单甲醚	183820	191381	194444	187910	195361	195344	2.5
3	乙二醇乙醚	109463	110902	111283	110047	113061	113279	1.4
4	乙二醇二乙醚	140855	144904	144923	141825	145829	146586	1.6
5	乙二醇甲醚乙酸酯	89853	92517	93354	91532	94513	93891	1.8
6	乙二醇乙醚乙酸酯	86919	87988	87760	85379	88687	88023	1.3
7	二乙二醇二甲醚	265605	259936	241726	248846	262144	272406	4.4
8	三乙二醇二甲醚	331157	326986	329763	326433	333091	334127	1.0

3.4 样品加标回收率

分别取溶剂型涂料和水性涂料样品各 3 份, 进行加标回收, 加标浓度为 30 mg/kg。结果见表 4、表 5。

表 4 溶剂型涂料样品回收率结果

No.	化合物名称	样品浓度 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	乙二醇二甲醚	N.D.	29.085	27.680	29.548	95.9
2	乙二醇单甲醚	N.D.	28.558	29.246	29.725	97.3
3	乙二醇乙醚	N.D.	30.005	29.892	30.003	99.9
4	乙二醇二乙醚	N.D.	28.081	28.430	28.440	94.4
5	乙二醇甲醚乙酸酯	N.D.	27.683	28.064	28.350	93.4
6	乙二醇乙醚乙酸酯	N.D.	31.452	31.289	31.203	104.4
7	二乙二醇二甲醚	N.D.	34.255	32.955	30.630	108.7
8	三乙二醇二甲醚	N.D.	30.940	29.964	30.248	101.3

注：N.D. 表示未检出

表 5 水性涂料样品回收率结果

No.	化合物名称	样品浓度 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	乙二醇二甲醚	N.D.	30.210	29.478	30.444	100.2
2	乙二醇单甲醚	N.D.	34.552	34.846	34.740	115.7
3	乙二醇乙醚	N.D.	31.885	31.866	32.244	106.7
4	乙二醇二乙醚	N.D.	29.011	28.658	28.580	95.8
5	乙二醇甲醚乙酸酯	N.D.	35.530	33.098	33.202	113.1
6	乙二醇乙醚乙酸酯	N.D.	30.952	30.807	30.186	102.2
7	二乙二醇二甲醚	N.D.	30.838	30.855	30.484	102.4
8	三乙二醇二甲醚	N.D.	33.517	33.709	33.177	111.6

注：N.D. 表示未检出

3.5 样品测定

分别取市售的溶剂型涂料、水性涂料样品，按照上述前处理步骤处理后上机测定。以上样品均未检测出乙二醇醚及醚酯类化合物。样品色谱图见图 5、图 6。

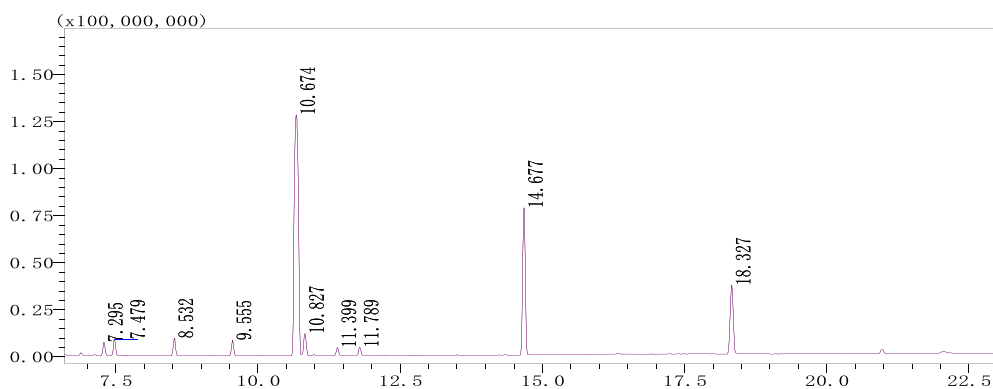


图 5 某品牌溶剂型涂料样品色谱图

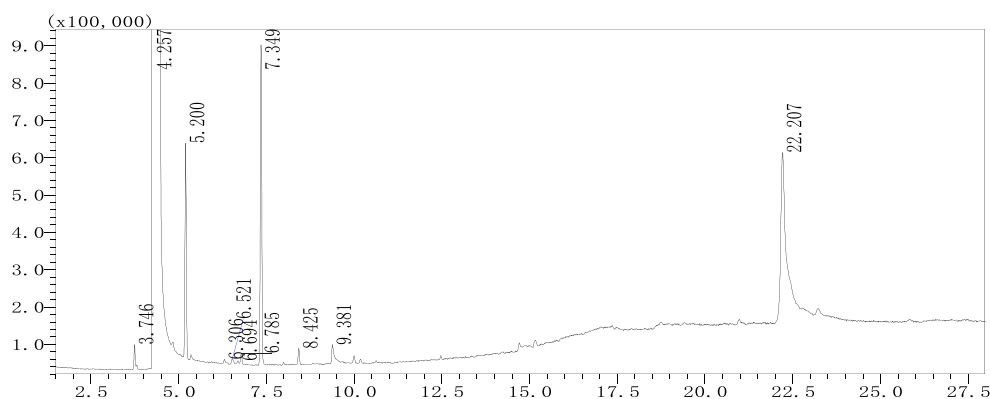


图6 某品牌水性涂料样品色谱图

■ 结论

采用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2020 建立了涂料样品中的乙二醇醚及醚酯类化合物的检测方法，在 1~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内，相关系数 R 均在 0.999 以上。以浓度 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液，重复进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 5% 以下。在 30 mg/kg 的加标水平下，各组分的加标回收率分别在 93.4%~115.7% 之间。该方法可为涂料样品中的乙二醇醚及醚酯类化合物的测定提供参考。

岛津应用云

