

GCMS 法测定车辆涂料中 11 种卤代烃和 8 种乙二醇醚及酯类化合物含量

GCMS-365

摘要: 本文建立了气相色谱质谱联用法测定车辆涂料中 11 种卤代烃和 8 种乙二醇醚及酯类化合物的分析方法。涂料样品用甲醇溶液稀释后, 经 GCMS 进行定性定量分析。该方法采用内标法定量, 在 1-100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的范围内, 各组分线性相关系数均在 0.999 以上, 线性良好。对 10、20 和 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 水平的标准溶液重复进样 6 针, 各组分的保留时间、峰面积与内标峰面积比的相对标准偏差均小于 0.02% 和 5.0%。平行处理 6 份加标浓度为 0.2 mg/g 的样品, 各组分加标回收率在 80.22%~111.59% 之间, 加标回收的相对标准偏差在 0.69%~7.59% 之间, 回收及精密度良好。该方法操作简捷, 为车辆涂料中 11 种卤代烃和 8 种乙二醇醚及酯类化合物含量的分析提供很好的参考。

关键词: 气相色谱质谱法 乙二醇醚及酯类化合物 车辆涂料

车辆涂料在生产过程中往往会用到各种各样的溶剂, 涂料中残留的溶剂, 特别是有毒有害溶剂, 会对环境和人们的身心健康造成很大的影响。如涂料中的乙二醇醚及酯类化合物, 九十年代通过研究发现乙二醇醚及酯类物质在人体内经代谢后会形成剧毒化合物, 对人体的血液循环系统和神经系统造成永久的伤害, 长期接触高浓度的此类物质会导致癌症; 另外, 卤代烃类溶剂均具有“三致”(致癌、致畸、致突变) 效应或可疑“三致”效应, 严重威胁到人类健康, 被各国列为优先控制的污染物。

2020 年 3 月, 新版《GB 24409-2020 车辆涂料中有害物质限量》标准发布, 代替《GB 24409-2009 汽车涂料中有害物质限量》, 本次修订乙二醇醚及酯类溶剂的总量指标维持 0.03% 不变, 增加了溶剂型涂料和非水性涂料中氯代烃溶剂的限量要求, 这两类涂料氯代烃的总量指标均小于 0.1%。

本文依据标准 GB/T 23992-2009、GB/T 23986-2009 建立了 11 种卤代烃和 8 种乙二醇醚及酯类化合物的分析方法, 该方法简便、快速, 能够有效的监控车辆涂料中卤代烃、乙二醇醚及酯类化合物的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪: GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

气相色谱条件:

色谱柱: Rtx-624, 60 $\text{m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.8 \mu\text{m}$

进样口温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

柱流量: 1 mL/min

升温程序: 35 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) $_{-10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 120 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) $_{-30^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 230 $^{\circ}\text{C}$ (8 min)

分流比: 10:1

载气控制方式: 恒线速度

MS 条件:

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: Scan

扫描范围 (m/z): 20~250

1.3 标准溶液的配制

取高纯试剂二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,2,3-三氯丙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、乙二醇甲醚、乙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚。以甲醇作为稀释溶剂，以叔丁基甲醚、1-溴丙烷、乙二醇丁醚、水杨酸甲酯为内标，依次配制成 1、5、10、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的系列浓度，内标浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，各取 1 mL 于 1.5 mL 进样瓶中，上机分析。

1.4 样品前处理方法

精密称取样品约 1 g（精确到 0.001 g）至 10 ml 的容量瓶中，再加入 100 μL 10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合内标溶液，定容，涡旋震荡使其均匀，使用 0.45 μm 有机系滤膜过滤，上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

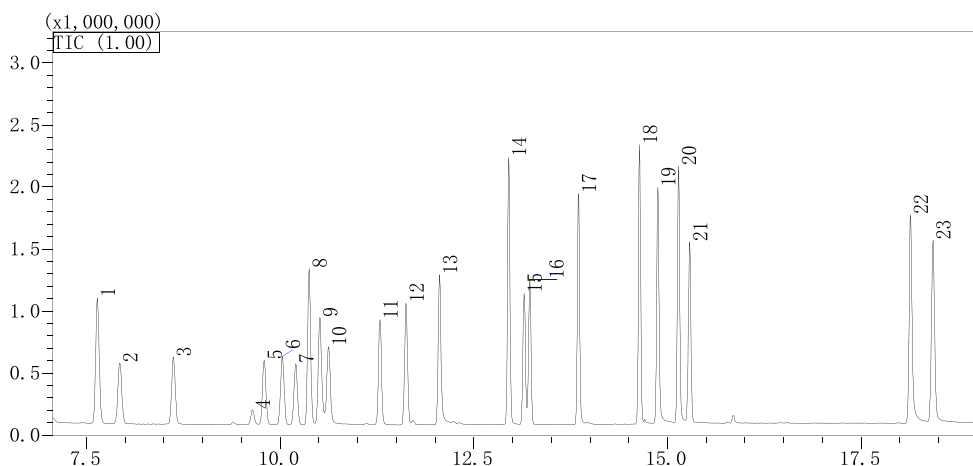


图 1 11 种卤代烃和 8 种乙二醇醚及酯类化合物标准品 TIC 图 (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

表 1 化合物的中英文名称、保留时间、CAS 号和选择离子

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	二氯甲烷	Methylene Chloride	75 - 09 - 2	7.636	84	27、65
2	1, 1- 二氯乙烷	Ethane, 1,1-dichloro-	75 - 34 - 3	8.616	63	85、47
3	三氯甲烷	Trichloromethane	67 - 66 - 3	9.789	83	99、61
4	1,1,1- 三氯乙烷	Ethane, 1,1,1-trichloro-	71 - 55 - 6	10.024	97	119、121
5	四氯化碳	Carbon Tetrachloride	56 - 23 - 5	10.196	117	29、45
6	乙二醇二甲醚	Ethane, 1,2-dimethoxy-	110 - 71 - 4	10.372	60	29、31
7	乙二醇甲醚	Ethanol, 2-methoxy-	109 - 86 - 4	10.519	45	27、49
8	1,2- 二氯乙烷	Ethane, 1,2-dichloro-	107 - 06 - 2	10.621	62	132、95
9	三氯乙烯	Trichloroethylene	79 - 01 - 6	11.284	130	39、41
10	1,2- 二氯丙烷	Propane, 1,2-dichloro-	78 - 87 - 5	11.622	63	29、31
11	乙二醇乙醚	Ethanol, 2-ethoxy-	110 - 80 - 5	12.058	59	59、45
12	乙二醇二乙醚	Ethane, 1,2-diethoxy-	629 - 14 - 1	12.949	31	83、99

13	1,1,2-三氯乙烷	Ethane, 1,1,2-trichloro-	79 - 00 - 5	13.147	97	164、129
14	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127 - 18 - 4	13.219	166	43、58
15	乙二醇甲醚醋酸酯	Ethanol, 2-methoxy-, acetate	110 - 49 - 6	13.850	45	31、59
16	乙二醇乙醚醋酸酯	2-Ethoxyethyl acetate	111 - 15 - 9	14.638	43	29、58
17	二乙二醇二甲醚	Ethane, 1,1'-oxybis [2-methoxy-	111 - 96 - 6	15.143	59	39、75
18	1,2,3-三氯丙烷	Propane, 1,2,3-trichloro-	96 - 18 - 4	15.284	110	58、29
19	三乙二醇二甲醚	2,5,8,11-Tetraoxadodecane	112 - 49 - 2	18.139	59	27、65
20	叔丁基甲醚	methyl tertbutyl ether	1634 - 04 - 4	7.925	73	41、43
21	2-溴丙烷	Propane, 2-bromo-	75 - 26 - 3	9.637	43	41、27
22	乙二醇单丁醚	Ethanol, 2-butoxy-	111 - 76 - 2	14.875	57	45、41
23	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	119 - 36 - 8	18.427	120	92、152

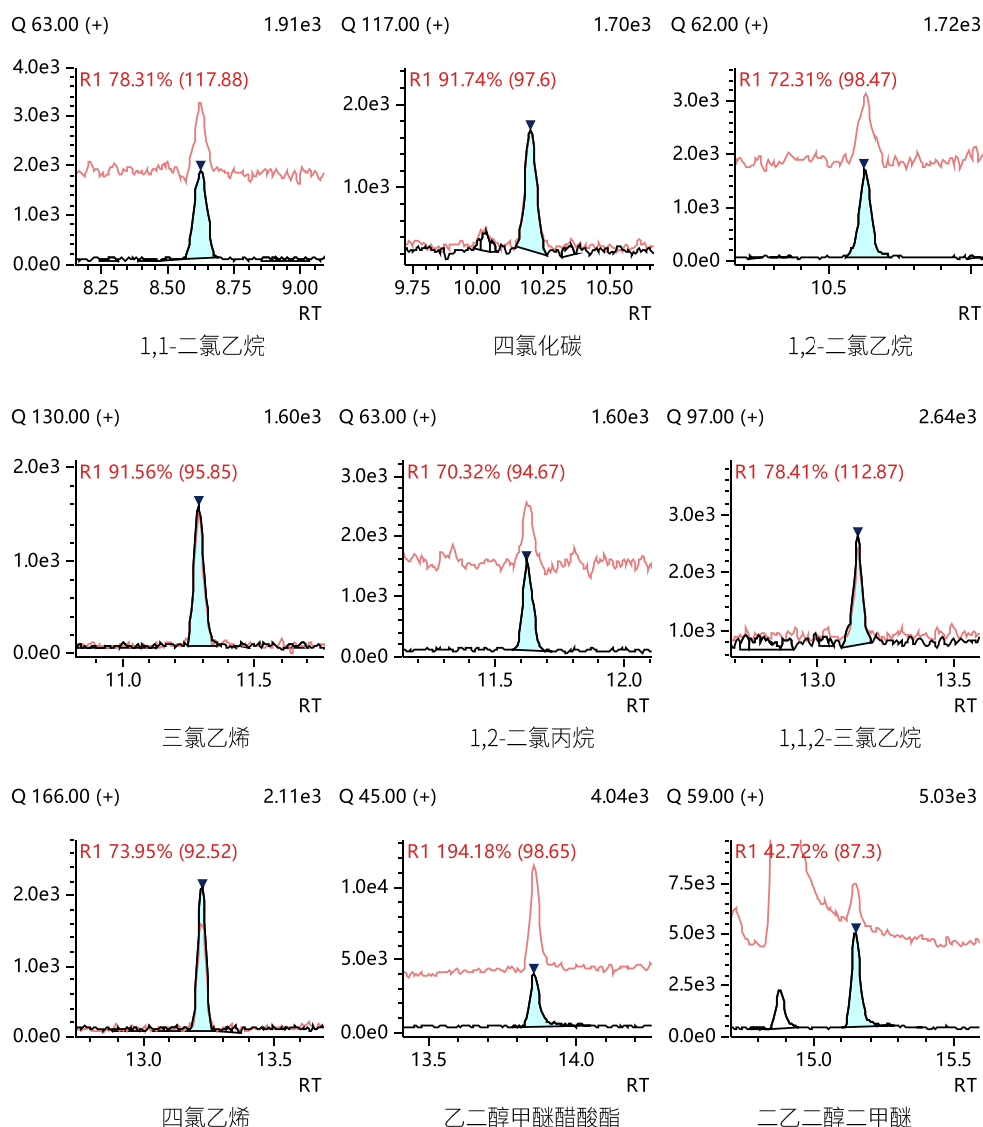
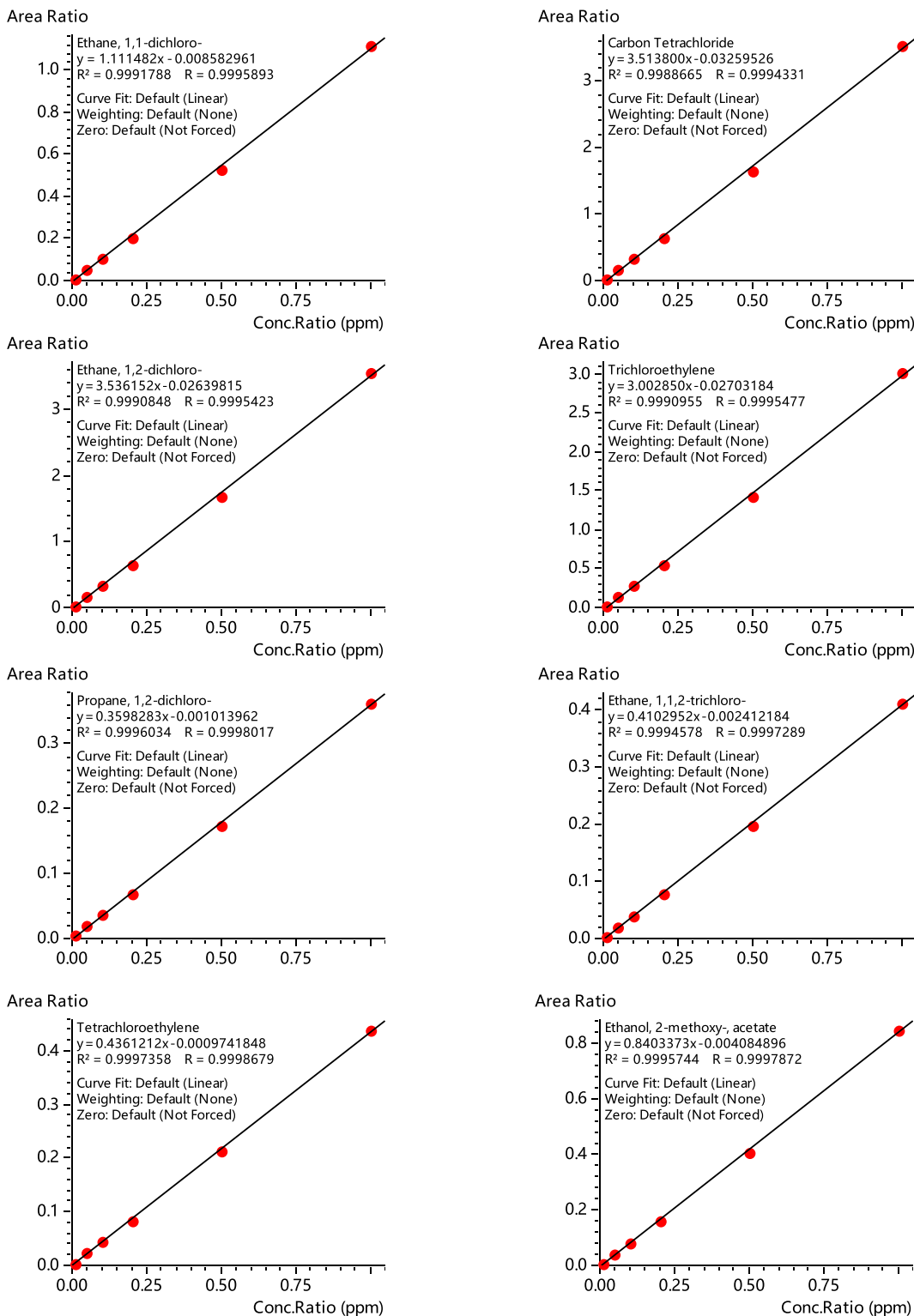


图 2 部分卤代烃和乙二醇醚及酯类化合物的质量色谱图 (1 µg/mL)

2.2 标准曲线

按照 1.3 配制成各浓度标准溶液，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，绘制内标标准曲线，部分化合物标准曲线如图 3 所示，各组线性方程及相关系数 (r) 如表 2 所示。



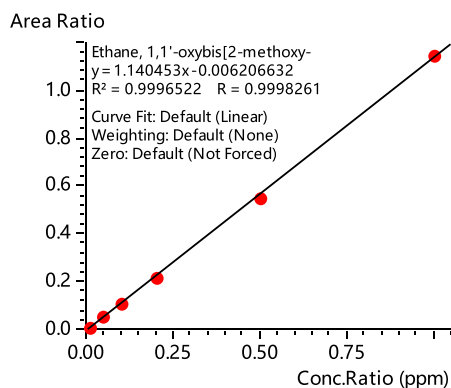


图 3 部分卤代烃、乙二醇醚及酯类化合物标准曲线

表 2 卤代烃、乙二醇醚及酯类化合物校准曲线相关系数 (r)、检出限 (LOD)、定量限 (LOQ)

序号	名称	相关系数 (r)	检测限 (µg/mL)	定量限 (µg/mL)
1	二氯甲烷	0.9994	0.34	1.13
2	1, 1- 二氯乙烷	0.9996	0.17	0.58
3	三氯甲烷	0.9995	0.38	1.28
4	1,1,1- 三氯乙烷	0.9994	0.51	1.69
5	四氯化碳	0.9994	0.20	0.67
6	乙二醇二甲醚	0.9994	0.24	0.80
7	乙二醇甲醚	0.9993	0.82	2.72
8	1,2- 二氯乙烷	0.9995	0.34	1.14
9	三氯乙烯	0.9995	0.21	0.71
10	1,2- 二氯丙烷	0.9998	0.28	0.93
11	乙二醇乙醚	0.9992	0.61	2.04
12	乙二醇二乙醚	0.9997	0.32	1.07
13	1,1,2- 三氯乙烷	0.9997	0.35	1.16
14	四氯乙烯	0.9999	0.14	0.46
15	乙二醇甲醚醋酸酯	0.9998	0.23	0.77
16	乙二醇乙醚醋酸酯	0.9998	0.15	0.49
17	二乙二醇二甲醚	0.9998	0.26	0.85
18	1,2,3- 三氯丙烷	0.9998	0.29	0.98
19	三乙二醇二甲醚	0.9987	0.18	0.61

2.3 重复性实验

按照 1.3 步骤配制 10、20 和 50 µg/mL 三个浓度标准溶液，连续进样 6 次，考察分析方法各组分保留时间、峰面积与内标峰面积比的重复性，11 种卤代烃和乙二醇醚及酯类化合物保留时间的 RSD 值均小于 0.02%，峰面积与内标峰面积比的 RSD 值均小于 5.0%，方法重复性良好，仪器精密度良好。结果见表 3。

表 3 重复性测试结果 (n=6)

名称	RSD% 10 µg/mL		RSD% 20 µg/mL		RSD% 50 µg/mL	
	R.T.	Area rate	R.T.	Area rate	R.T.	Area rate
二氯甲烷	0.0197	0.992	0.0068	0.896	0.0254	0.279
1, 1- 二氯乙烷	0.0147	0.731	0.0120	0.501	0.0225	0.553
三氯甲烷	0.0191	1.562	0.0124	1.347	0.0154	1.600
1,1,1- 三氯乙烷	0.0141	1.541	0.0075	1.223	0.0183	1.145
四氯化碳	0.0124	1.207	0.0051	1.646	0.0203	1.233
乙二醇二甲醚	0.0177	2.388	0.0101	2.046	0.0183	1.462
乙二醇甲醚	0.0178	3.018	0.0222	3.995	0.0177	1.093
1,2- 二氯乙烷	0.0097	0.972	0.0049	1.604	0.0173	1.166
三氯乙烯	0.0145	1.597	0.0000	1.412	0.0130	1.281
1,2- 二氯丙烷	0.0178	1.411	0.0070	1.599	0.0140	0.811
乙二醇乙醚	0.0180	2.253	0.0074	3.053	0.0110	1.017
乙二醇二乙醚	0.0105	2.367	0.0040	1.991	0.0094	1.080
1,1,2- 三氯乙烷	0.0089	1.806	0.0039	1.314	0.0092	0.806
四氯乙烯	0.0103	1.619	0.0031	2.381	0.0096	1.270
乙二醇甲醚醋酸酯	0.0116	1.035	0.0040	1.109	0.0126	0.823
乙二醇乙醚醋酸酯	0.0080	1.629	0.0035	1.557	0.0083	0.934
二乙二醇二甲醚	0.0042	0.85	0.0034	1.300	0.0084	0.558
1,2,3- 三氯丙烷	0.0049	2.242	0.0041	1.502	0.0068	0.768
三乙二醇二甲醚	0.0075	1.559	0.0054	1.735	0.0076	0.780

2.4 加标回收实验

按照 1.4 步骤中制备加标样品, 加标量 200 µg, 6 次加标实验如下表 4 所示, 各组分加标回收率在 80.22%~111.91% 之间, 6 次平行加标回收相对标准偏差 RSD 值在 0.68%~7.59% 之间。

表 4 加标回收实验结果 (回收率 %)

组分名称	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD (%)
二氯甲烷	91.20	91.49	91.80	91.97	91.41	93.01	91.81	0.70
1, 1- 二氯乙烷	82.82	82.87	82.32	81.92	81.44	82.60	82.33	0.68
三氯甲烷	99.42	102.78	102.79	106.04	103.38	87.31	100.29	6.68
1,1,1- 三氯乙烷	106.05	108.36	110.21	111.12	111.14	95.20	107.01	5.71
四氯化碳	105.13	110.29	108.55	111.59	111.11	93.54	106.70	6.43
乙二醇二甲醚	99.15	101.90	102.16	107.30	102.08	85.16	99.63	7.59
乙二醇甲醚	103.35	102.95	101.01	100.37	99.89	87.03	99.10	6.13
1,2- 二氯乙烷	103.67	105.36	103.24	104.42	104.83	89.11	101.77	6.14
三氯乙烯	107.84	109.63	109.70	111.91	111.80	94.65	107.59	6.06
1,2- 二氯丙烷	83.25	85.36	86.56	88.67	84.25	87.72	85.97	2.41
乙二醇乙醚	83.69	86.16	86.42	86.25	85.74	85.22	85.58	1.19

乙二醇二乙醚	86.34	88.36	89.92	88.36	85.47	87.38	87.64	1.82
1,1,2-三氯乙烷	91.58	94.90	95.86	98.08	94.68	97.25	95.39	2.40
四氯乙烯	91.02	91.92	94.62	96.08	93.51	96.99	94.03	2.48
乙二醇甲醚醋酸酯	81.81	80.33	80.67	80.80	80.20	81.02	80.81	0.71
乙二醇乙醚醋酸酯	88.51	88.32	90.12	88.82	90.70	87.63	89.02	1.30
二乙二醇二甲醚	83.12	82.73	84.43	82.90	84.18	83.69	83.51	0.84
1,2,3-三氯丙烷	101.71	103.20	101.73	103.30	101.35	102.22	102.25	0.80
三乙二醇二甲醚	80.22	81.57	80.82	80.46	81.11	81.55	80.96	0.69

■ 结论

本文采用 GCMS 建立了一种简便、快速、准确的测定车辆涂料中 11 种卤代烃和 8 种乙二醇醚及酯类化合物含量的分析方法。该方法采用内标法定量，在 1-100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的范围内，各组分线性相关系数均在 0.999 以上，线性良好。对 10、20 和 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 水平的标准溶液重复进样 6 针，各组分的保留时间、峰面积比的相对标准偏差均小于 0.02% 和 5.0%。平行处理 6 份加标浓度为 0.2 mg/g 的样品，各组分加标回收率在 80.22%~111.59% 之间，6 次平行加标回收的相对标准偏差在 0.69%~7.59% 之间，回收及精密度良好。该方法操作简捷，为车辆涂料中 11 种卤代烃和 8 种乙二醇醚及酯类化合物含量的分析提供很好的参考。

岛津应用云

