

热裂解 - 气相色谱质谱法在油漆检验中的应用

GCMS-447

摘要： 本文参考《SF/T 0108—2021 油漆检验 裂解 - 气相色谱 / 质谱法》标准相关要求，使用 PY-3030D+GCMS-QP2020 NX，检测了 1 份检材油漆与 2 份样本油漆。采用直接裂解法上机测试，通过分析直接裂解法总离子流图中的主要裂解产物（峰高≥基峰峰高 5%）得到样本油漆与检材油漆中主要裂解产物的情况，经过比对分析后推断油漆是否同源。使用 PY-GCMS 法测试分析，通过简单取样称样处理，经气相色谱分离和质谱定性检测，获得油漆成膜物质中高分子树脂及其他有机化合物的成分信息，是司法鉴定中分析油漆及比对检验的一种有效手段。

关键词： 热裂解 气相色谱质谱联用仪 司法鉴定 油漆检验

日常随处可见的漆器是用油漆涂在各种器物的表面所制成。在表面涂上油漆可以使得器物具有耐潮、耐高温、耐腐蚀等特殊功能。制作漆器所用的油漆在物证鉴定中很难靠直接观察鉴别区分，2021 年 11 月发布了《SF/T 0108—2021 油漆检验 裂解 - 气相色谱 / 质谱法》，提出一种适用于司法鉴定领域中油漆的比对检验的 PY-GCMS 测试方法。

在惰性气体环境中，油漆主要成膜物质中的高分子树脂（如氨基树脂、丙烯酸树脂、醇酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、聚氨酯、聚酯和天然树脂等）及其他有机

化合物经瞬间高温裂解，生成与物质分子结构相关的特征性裂解产物，经气相色谱分离和质谱定性检测，获得油漆漆膜的结构单体及其他有机化合物的成分信息，通过对数据梳理汇总，给出油漆的比对检验评价结果。

本文采用 PY-3030D+GCMS-QP2020 NX 对 1 份检材油漆与 2 份样本油漆进行了检测，通过裂解产物的分析得到了漆膜样品的成份信息，依据《SF/T 0108—2021 油漆检验 裂解 - 气相色谱 / 质谱法》相关比对要求对样本油漆进行了对应结果评价。

■ 实验部分

1.1 仪器

PY-3030D 热裂解进样器

气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

PY 条件：

裂解炉温度：600°C (0.2 min)

GCMS 条件：

色谱柱：SH-I-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

进样口温度：220°C

柱温程序：40°C (1 min)_8°C /min_ 320°C (4 min)

流速控制方式：恒线速度方式

线速度：36.1 cm/s

进样方式：分流进样

分流比：20:1

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：240°C

采集方式：Scan

扫描范围：35~450 amu

■ 样品及前处理

现有一份检材油漆与两份样品如图 1 所示。



图 1 检材油漆及样品油漆

称取待测检材或样品油漆约 0.10 mg，放入裂解杯中，使用玻璃毛覆盖杯口。然后放入热裂解自动进样器分析，检材油漆和样本油漆均平行制样两份。

■ 结果与讨论

3.1 检材油漆分析

按照 1.2 所列的分析条件对检材油漆进行测试，2 次平行测试的总离子流图叠加显示见图 2，显示出良好重现性。按照标准要求对主要裂解产物（峰高 \geq 基峰峰高的 5%）进行定性检索，定性组分排列按照峰高相对百分含量由高到低排序，数据表详见表 1。

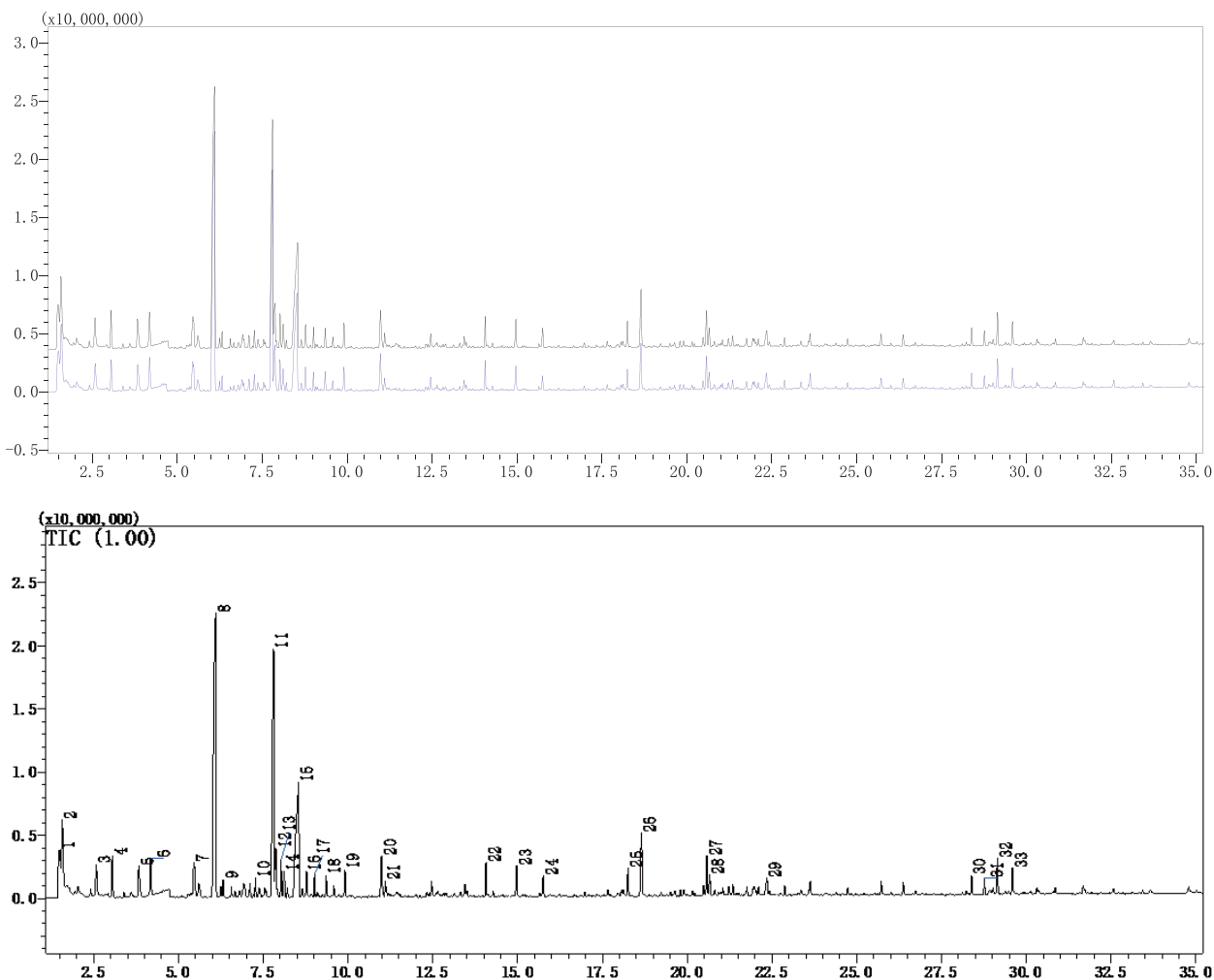


图 2 检材油漆平行测试总离子流图

表 1 检材油漆组分信息表

序号	保留时间	中文名称	英文名称	CAS 号	相似度
1	1.49	氨基甲酸铵	Carbamic acid, monoammonium salt	1111-78-0	98
2	1.58	反-2-丁烯	2-Butene, (E)-	624-64-6	97
3	2.58	正丁醇	1-Butanol	71-36-3	95
4	3.05	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	97
5	3.83	甲苯	Toluene	108-88-3	96
6	4.18	环戊酮	Cyclopentanone	120-92-3	96
7	5.46	5-己基-1-醇	5-Hexen-1-ol	821-41-0	86
8	6.10	苯乙烯 (基峰)	Styrene	100-42-5	97
9	6.32	异丁酸丁酯	Propanoic acid, butyl ester	590-1-2	97
10	7.27	正丙苯	Benzene, propyl-	103-65-1	99
11	7.81	甲基丙烯酸丁酯	n-Butyl methacrylate	97-88-1	98
12	7.87	α -甲基苯乙烯	.alpha.-Methylstyrene	98-83-9	96
13	8.03	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	13475-82-6	95
14	8.12	2-甲基苯乙烯	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-	611-15-4	90
15	8.54	甲基丙烯酸羟乙酯	2-Hydroxyethyl methacrylate	868-77-9	94
16	8.78	/	/	/	/
17	9.01	2-甲基丁酸丁酯	Butyl 2-methylbutanoate	15706-73-7	96
18	9.36	乙基苯乙烯	Benzene, (1-methylenepropyl)-	2039-93-2	92
19	9.91	乙二醇丁醚醋酸酯	2-Butoxyethyl acetate	112-7-2	93
20	10.99	6-己内酯	2-Oxepanone	502-44-3	83
21	11.10	间氯苯腈	Benzonitrile, 3-chloro-	766-84-7	97
22	14.07	乙二醇二甲基丙烯酸酯	Diglycol dimethacrylate	97-90-5	97
23	14.97	六亚甲基二异氰酸酯	Hexane, 1,6-diisocyanato-	822-6-0	94
24	15.76	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol	126-86-3	95
25	18.25	异佛尔酮二异氰酸酯	Isophorone diisocyanate	4098-71-9	94
26	18.65	异佛尔酮二异氰酸酯	Isophorone diisocyanate	4098-71-9	92
27	20.58	环丙基苯甲烷	Cyclopropylphenylmethane	1667-00-1	83
28	20.66	/	/	/	/
29	22.35	/	/	/	/
30	28.39	/	/	/	/
31	28.76	/	/	/	/
32	29.15	1,3,5-三苯基环己烷	Cyclohexane, 1,3,5-triphenyl-	28336-57-4	93
33	29.59	/	/	/	/

注：/ 表示未知

3.2 样本油漆分析

以相同的分析条件对 2 份不同的样品油漆同样进行 2 次平行测试，得到的总离子流图见图 3 和图 4。

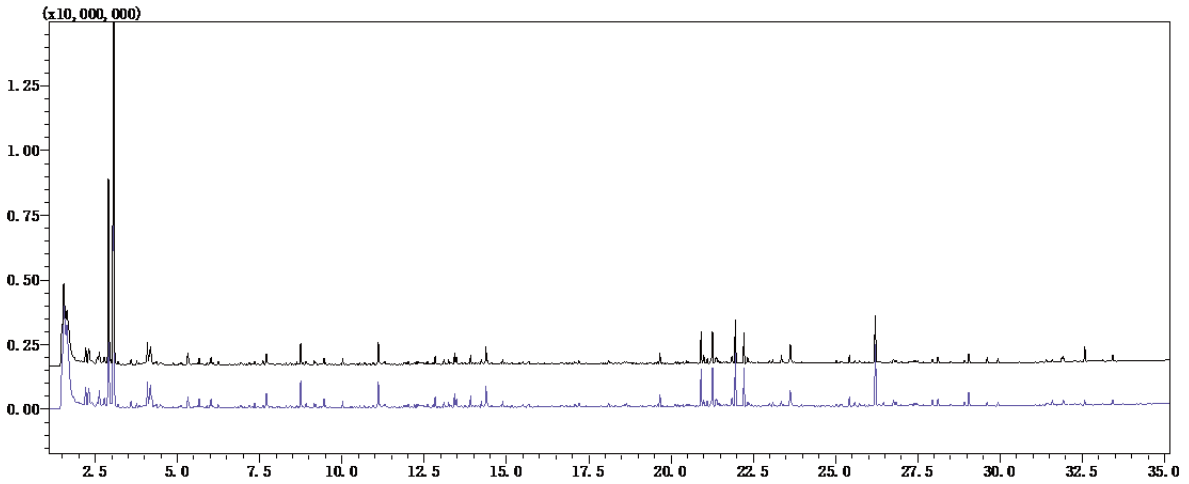


图3 1# 样品油漆平行 2 次测试总离子流图叠加显示

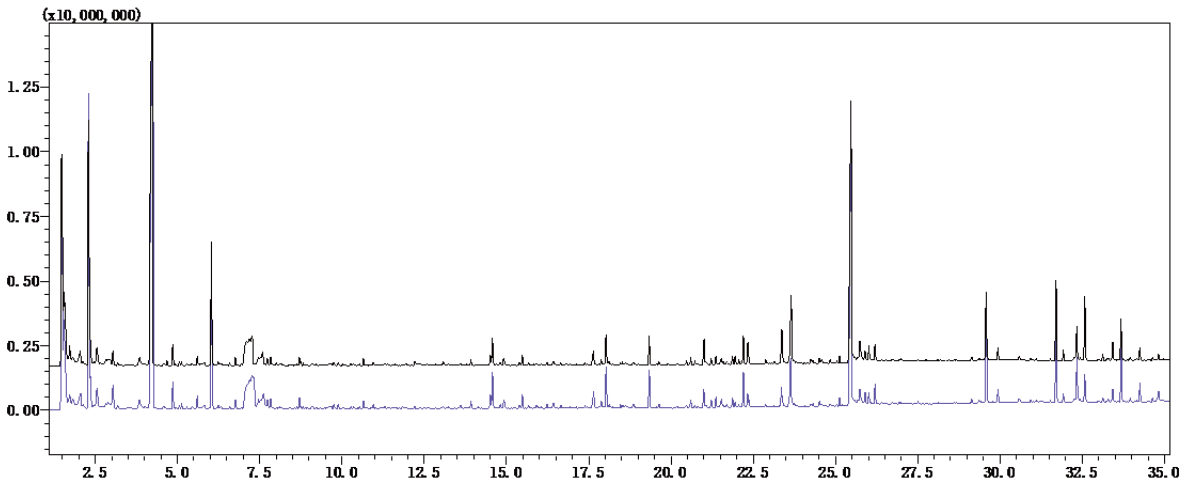


图4 2# 样品油漆平行 2 次测试总离子流图流叠加显示

1# 油漆样品定性谱图见图 5。按照标准要求对主要裂解产物（峰高 \geq 基峰峰高的 5%）进行定性检索，定性组分数据表详见表 2。

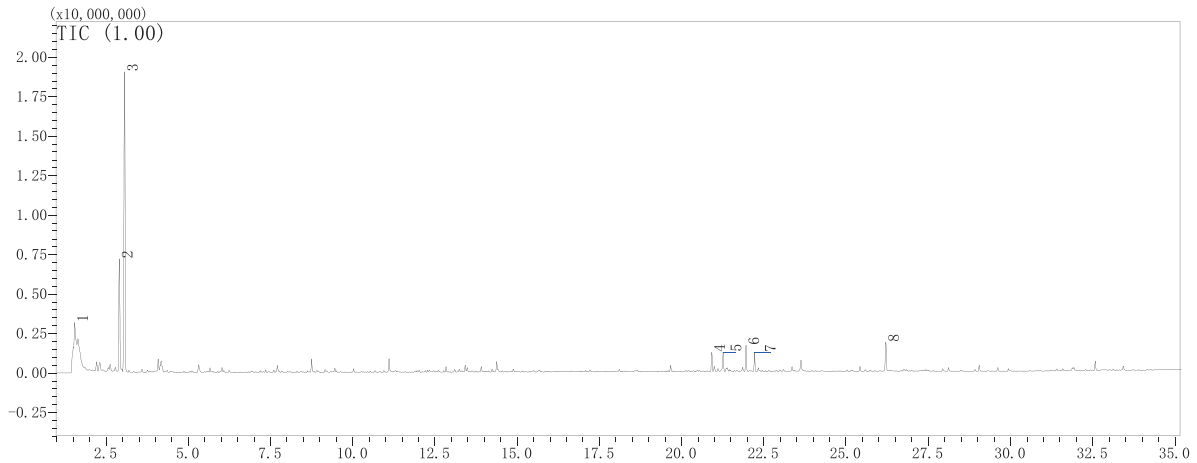


图5 1# 样品油漆总离子流 (TIC) 图

表 2 1# 样品油漆组分信息表

序号	保留时间	中文名称	英文名称	CAS 号	相似度
1	1.54	四氟化硅	Silicon tetrafluoride	7783-61-1	92
2	2.90	丙烯酸乙酯	2-Propenoic acid, ethyl ester	140-88-5	97
3	3.06	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	98
4	20.92	/	/	/	/
5	21.26	/	/	/	/
6	21.96	/	/	/	/
7	22.22	/	/	/	/
8	26.21	4,4- 双 (1- 甲基亚乙基) 苯酚	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-	80-5-7	95

注：/ 表示未知

2# 样品油漆定性谱图见图 6。按照标准要求对主要裂解产物进行定性检索，定性组分数据表详见表 3。

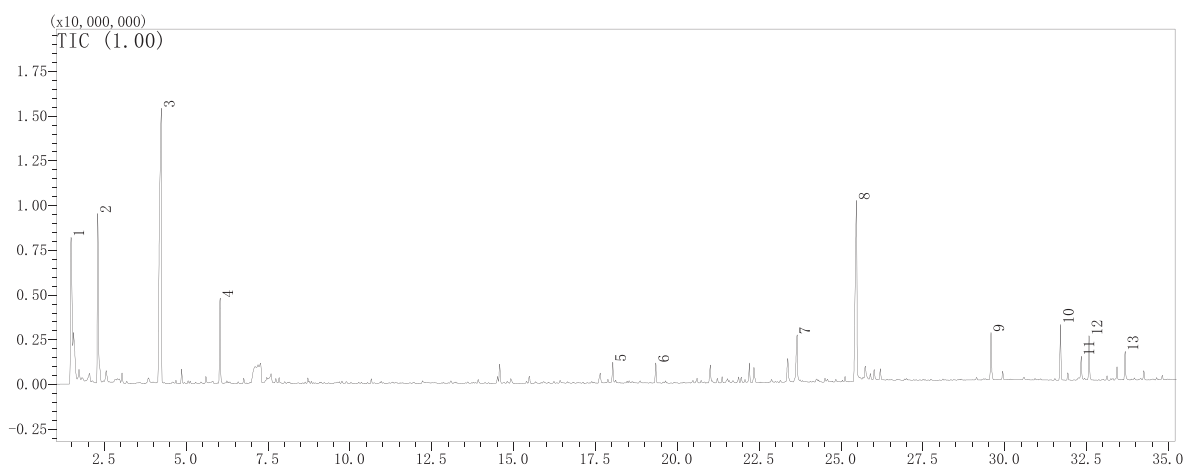


图 6 2# 样品油漆总离子流 (TIC) 图

表 3 2# 样品油漆组分信息表

序号	保留时间	中文名称	英文名称	CAS 号	相似度
1	1.48	环丁醇	Cyclobutanol	2919-23-5	98
2	2.29	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9	97
3	4.24	环戊酮	Cyclopentanone	120-92-3	97
4	6.03	苯乙烯	Styrene	100-42-5	97
5	18.03	1,6- 二噁环十二烷 -7,12- 二酮	1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	777-95-7	91
6	19.34	/	/	/	/
7	23.65	十六酸	n-Hexadecanoic acid	57-10-3	95
8	25.47	二苯基甲烷二异氰酸酯	Benzene, 1,1'-methylenebis[4-isocyanato-	101-68-8	94
9	29.58	/	/	/	/
10	31.70	/	/	/	/
11	32.34	/	/	/	/
12	32.58	鲨烯	Squalene	111-2-4	95
13	33.68	/	/	/	/

注：/ 表示未知

参考标准《SF/T 0108—2021 油漆检验 裂解 - 气相色谱 / 质谱法》结果描述：当总离子流色谱图上检材油漆与样本油漆的主要裂解产物（峰高 \geq 基峰峰高的 5%）不同时，检验结果为：检材油漆与样本油漆的主要裂解产物不同。当总离子流色谱图上检材油漆与样本油漆的主要裂解产物相同，且相对百分含量相近时，检验结果为：检材油漆与样本油漆的主要裂解产物一致。如主要裂解产物相同，但相对百分含量有明显差异时，检验结果为：检材油漆与样本油漆的主要裂解产物相同，但相对百分含量不同。

本次测试的检材油漆的主要裂解产物（表 1）与 2 份样品油漆（表 2 和表 3）完全不同，所以判断结果为检材油漆与 2 份样本油漆的主要裂解产物不同，推断为不同的油漆。

■ 结论

本文利用热裂解 PY-3030D 结合岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，检测了 1 份检材油漆与 2 份样本油漆。通过分析油漆样品成膜物质直接裂解的总离子流谱图，借助 NIST 质谱库对峰高在基峰 5% 以上的主要裂解产物进行谱库检索，并列出了化合物信息，通过比较裂解产物信息和相对百分含量可以快速判断检材油漆和样品油漆的关系。PY-GCMS 方法有着样品处理简单，可以获得信息丰富等优点，也满足《SF/T 0108-2021 油漆检验 裂解 - 气相色谱 / 质谱法》标准相关规定要求，此法可用于司法鉴定领域中应用裂解 - 气相色谱 / 质谱法对油漆进行比对检验。

岛津应用云

