

GCMS 法测定涂改类文具中的 8 种氯代烃含量

GCMS-368

摘要：本文建立了气相色谱质谱联用仪检测涂改类文具中 8 种氯代烃含量的分析方法。结果表明，在 0.1~10 mg/L 的浓度范围内，8 种氯代烃的线性相关系数 R^2 均在 0.9991 以上，线性关系良好。各组分的方法检出限在 0.0048~0.0261 mg/L。取浓度为 0.1 mg/L 的标准溶液重复进样 6 次，峰面积的相对标准偏差 (RSD) 均在 3.2% 以下，精密度良好。修正液样品进行浓度为 0.5 mg/kg 的加标，回收率为 82.0%~113.2%。本方法操作简单、灵敏度高，可为涂改类文具中 8 种氯代烃的含量测定提供参考。

关键词：气相色谱质谱联用法 涂改类文具 氯代烃

涂改类文具，包括修正液、修正笔、修正带等，具有方便快捷、覆盖力强、挥发快等特点，已成为中小学生和办公人群常用的一类文具。正规涂改类文具一般都使用甲基环乙烷做溶剂，但是其挥发性较低。为了追求“即涂即干”的效果，一些厂家违规添加氯代烃做溶剂。氯代烃是指含有氯元素的烃类化合物，长期使用和接触这类物质，会产生头晕、呕吐、恶心、食欲不振等症状，严重的还会造成肝、肾功能的损伤。国家标准《GB 21027-2020 学生用品的安全通用要求》

已于 2020 年 7 月发布，将于 2022 年 2 月实施。该标准明确规定，修正制品（包括修正液、修正笔、修正带）中氯代烃类物质（包括二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、四氯化碳、三氯乙烯）总含量应不超过 10 mg/kg。

本文按照 GB 21027-2020 标准中规定的检测方法，利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了涂改类文具中氯代烃的分析方法，该方法操作简单、灵敏度高，能够有效地监控涂改类文具中氯代烃的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rtx-624，60 m×0.32 mm×1.8 μm

柱温程序：40°C (5 min)_10°C /min_150°C (2 min)_50°C /min_230°C (5 min)

进样口温度：240°C

载气控制方式：恒线速度，36.1 cm/sec

进样方式：分流进样

分流比：10:1

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：200°C

色谱质谱接口温度：240°C

采集模式：SIM，各化合物信息见表 1

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

■ 样品前处理

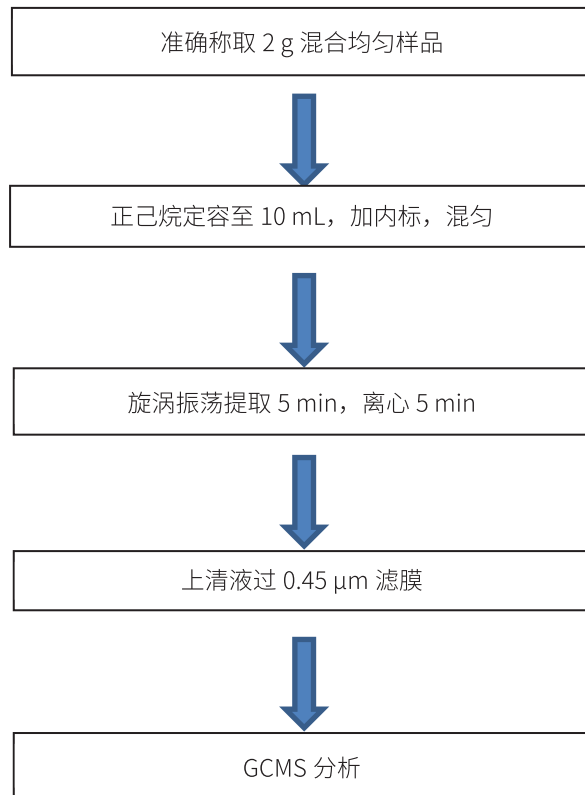


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品图谱

8 种氯代烃和 1- 溴丙烷标准品色谱图如图 1 所示, 各化合物信息见表 1。

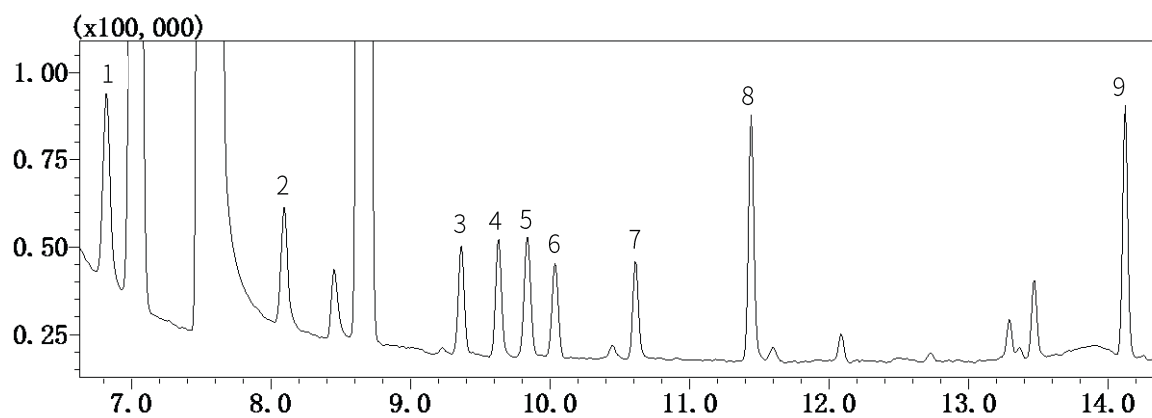


图 2 8 种氯代烃和 1- 溴丙烷 (内标) 标准品色谱图 (10 mg/L)

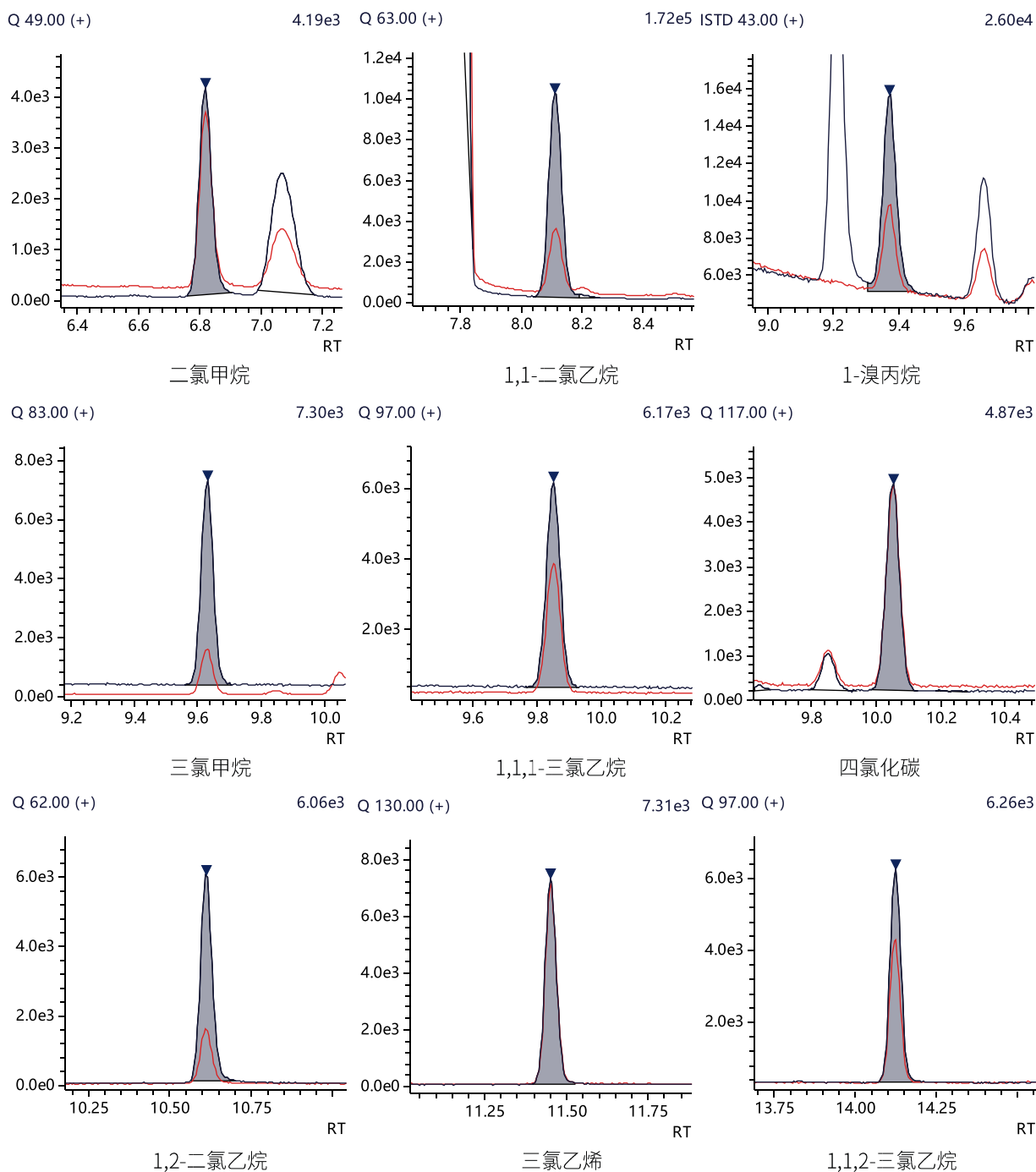


图 3 8 种氯代烃和 1- 溴丙烷标准品质量色谱图 (1.0 mg/L)

表 1 相关化合物信息

No.	中文名称	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	Dichloromethane	75-09-2	6.783	49	84
2	1,1- 二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	8.067	63	65

3	1- 溴丙烷 (内标)	1-Bromopropane	106-94-5	9.317	43	41, 27
4	三氯甲烷	Chloroform	67-66-3	9.567	83	47
5	1,1,1- 三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	9.783	97	99, 61
6	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5	9.992	117	119, 121
7	1,2- 二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	10.550	62	49, 64
8	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6	11.383	130	132
9	1,1,2- 三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	14.058	97	83

3.2 标准曲线及检出限

使用正己烷配制混合标准系列, 8 种氯代烃的浓度分别为 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 和 10 mg/L, 内标浓度为 1.0 mg/L。以浓度比为横坐标, 峰面积比为纵坐标做标准曲线, 各化合物标准曲线如图 3 所示。根据 0.1 mg/L 标样数据, 以 3 倍信噪比 (峰至峰) 计算各组分检出限。线性相关系数和检出限见表 2。

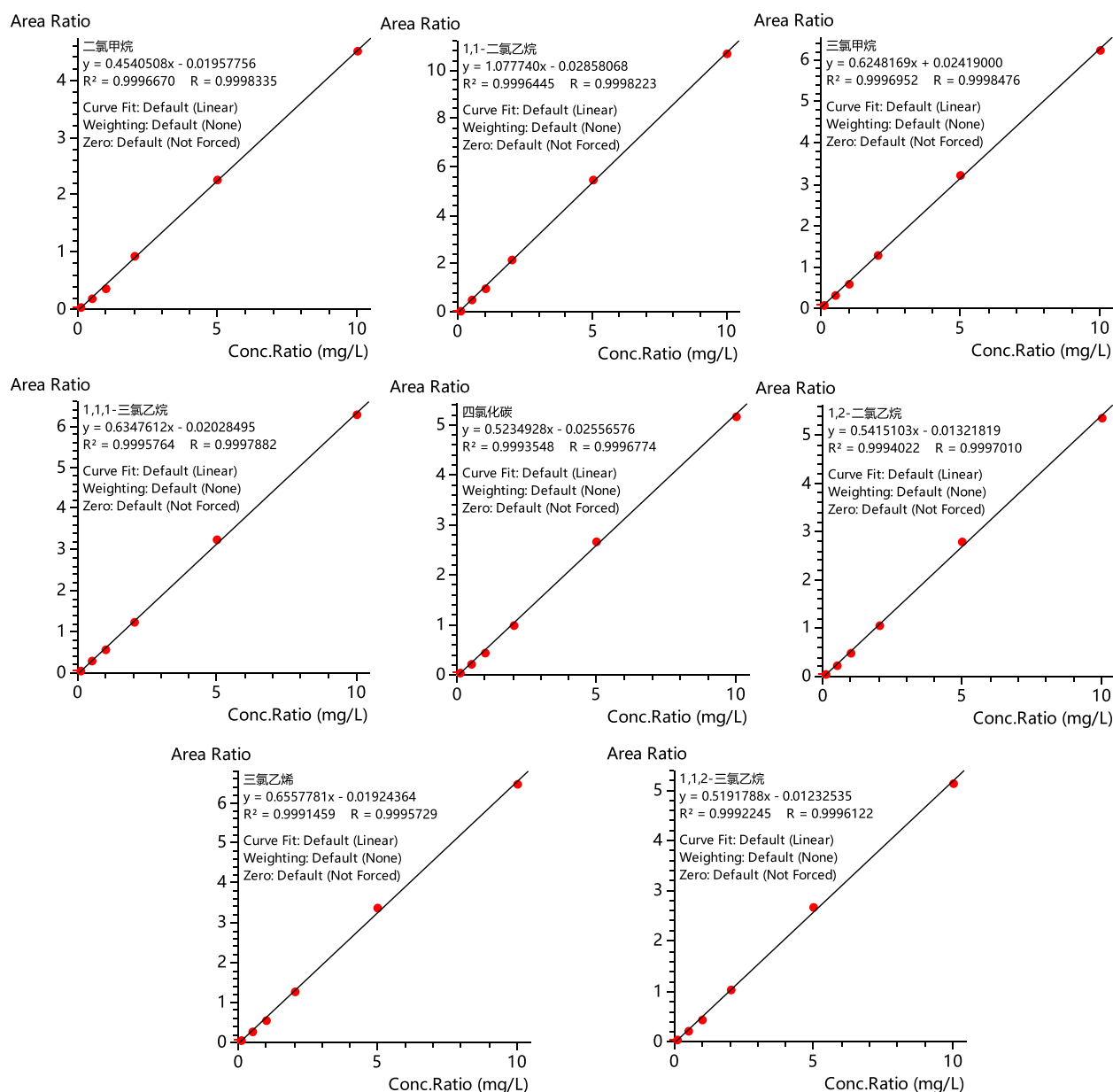


图 4 8 种氯代烃组分标准曲线

表 2 8 种氯代烃化合物标准曲线信息及检出限

No.	化合物名称	标准曲线	相关系数 (R ²)	检出限 (mg/L)
1	二氯甲烷	Y = 0.4541X - 0.0196	0.9997	0.0073
2	1,1- 二氯乙烷	Y = 1.0777X - 0.0286	0.9996	0.0048
3	三氯甲烷	Y = 0.6248X + 0.0242	0.9997	0.0103
4	1,1,1- 三氯乙烷	Y = 0.6348X - 0.0203	0.9996	0.0261
5	四氯化碳	Y = 0.5235X - 0.0256	0.9994	0.0202
6	1,2- 二氯乙烷	Y = 0.5415X - 0.0132	0.9994	0.0075
7	三氯乙烯	Y = 0.6558X - 0.0192	0.9991	0.0091
8	1,1,2- 三氯乙烷	Y = 0.5192X - 0.0123	0.9992	0.0089

3.3 重复性测试

取 0.1 mg/L 的标准品连续 6 次进样，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表 3 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	二氯甲烷	1082	1123	1099	1094	1067	1046	2.5
2	1,1- 二氯乙烷	2085	2191	2127	2060	2085	2126	2.2
3	三氯甲烷	2816	2801	2780	2695	2670	2705	2.3
4	1,1,1- 三氯乙烷	1623	1619	1635	1696	1536	1618	3.2
5	四氯化碳	1308	1299	1325	1337	1305	1375	2.1
6	1,2- 二氯乙烷	1196	1214	1231	1246	1184	1263	2.5
7	三氯乙烯	1588	1637	1641	1580	1646	1650	1.9
8	1,1,2- 三氯乙烷	1251	1288	1277	1305	1225	1286	2.3

3.4 样品加标回收率

平行取 2 g 修正液样品 3 份，添加 8 种氯代烃标准品，使各目标物浓度均为 0.5 mg/kg。按照上述前处理步骤处理，取 1 μL 进样，考察方法的回收率。样品加标回收结果见表 4。

表 4 样品加标回收结果

No.	化合物名称	样品浓度 (mg/kg)	样品测定值 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	二氯甲烷	0.705	1.286	1.138	1.150	92.8
2	1,1- 二氯乙烷	N.D.	0.528	0.581	0.565	103.1
3	三氯甲烷	0.256	0.670	0.665	0.678	82.0
4	1,1,1- 三氯乙烷	N.D.	0.537	0.514	0.550	98.5
5	四氯化碳	N.D.	0.506	0.527	0.519	95.6
6	1,2- 二氯乙烷	N.D.	0.578	0.667	0.591	113.2
7	三氯乙烯	N.D.	0.507	0.524	0.520	95.5
8	1,1,2- 三氯乙烷	N.D.	0.509	0.528	0.544	97.3

注：N.D. 表示未检出

3.5 样品测定

分别取 2 g 混合均匀的修正带（仅涂改的液体）、修正液样品，按照上述前处理步骤处理，并测定。测定结果如下表所示，其中修正带样品的色谱图见图 4。

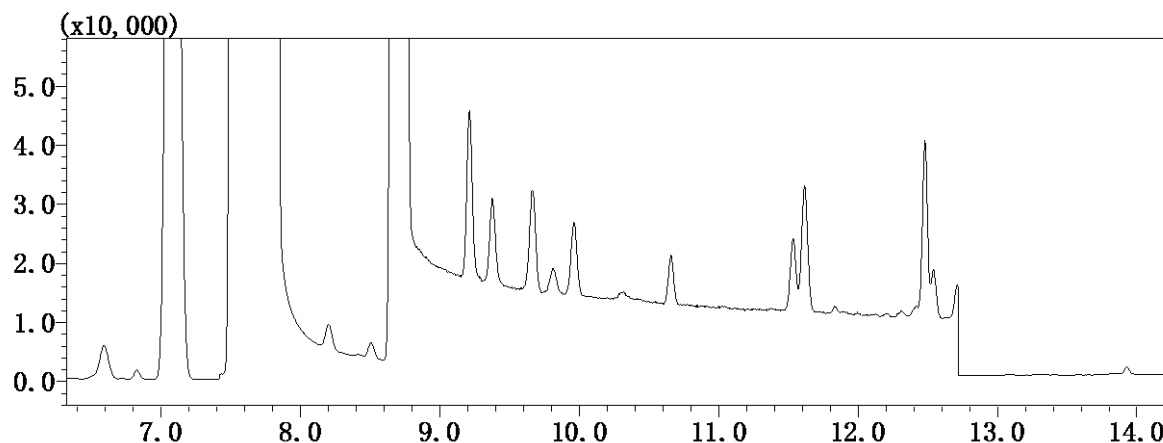


图 5 某品牌修正带样品色谱图

表 5 样品测定结果 (mg/kg)

No.	组分名称	修正带	修正液
1	二氯甲烷	0.987	0.705
2	1,1- 二氯乙烷	N.D.	N.D.
3	三氯甲烷	0.359	0.256
4	1,1,1- 三氯乙烷	N.D.	N.D.
5	四氯化碳	N.D.	N.D.
6	1,2- 二氯乙烷	N.D.	N.D.
7	三氯乙烯	N.D.	N.D.
8	1,1,2- 三氯乙烷	N.D.	N.D.

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了涂改类文具中 8 种氯代烃含量的分析方法。在 0.1~10 mg/L 浓度范围内各组分校准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.9991 以上。在分流（10:1）进样条件下，各组分的方法检出限在 0.0048~0.0261 mg/L。取浓度为 0.1 mg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 3.2%，精密度良好。修正液样品在加标浓度为 0.5 mg/kg 的加标水平下，回收率为 82.0%~113.2%。本方法简单方便，能够有效地检测涂改类文具中 8 种氯代烃的含量。

岛津应用云

