

气相色谱质谱联用法测定苯系物

GCMS-078

摘要：本文建立了气相色谱质谱联用法测定涂料中 6 种苯系物（BTEX）：苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯。涂料样品经稀释后，经气相色谱质谱进行定性定量分析。苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯在 0.05~5 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内线性良好，标准曲线的相关系数为 0.9991 以上；对 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.010% 和 4.3% 以下，重现性良好；空白添加 1 $\mu\text{g/mL}$ 浓度的平均回收率在 84.0~91.0% 之间；方法灵敏度满足 GB 18581-2009 和 GB 24410-2009 中苯系物含量测定的要求。

关键词：苯系物，涂料，挥发性有机物，直接进样，气相色谱质谱联用

苯是一种无色具有芳香气味的液体，有剧毒，容易挥发，被称为“芳香杀手”。WHO 已经确定苯为强致癌物质，是装修污染的杀手。苯系物主要来自装修所用的涂料、胶粘剂和各种有机溶剂，特别是油性木器漆。这些材料中的苯系物很多，主要是苯和甲苯，还包括二甲苯。室内装修以后，就会产生高浓度有毒有害物质。人长时间居住在这样的环境里，会吸进大量苯类气体，破坏人体的循环系统和造血机能，严重的导致白血病。在初期，会出现中枢神经系统麻醉的症状，轻者头痛、

头晕、恶心、胸闷、乏力、意识模糊；重者会出现昏迷以致呼吸困难，甚至因循环系统衰竭而导致死亡。

我国室内装饰装修材料有害物质限量标准中，水性涂料中苯系物（苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和）含量为 $\leq 300\text{mg/kg}$ ；溶剂型涂料中苯含量 $\leq 0.3\%$ ，甲苯、乙苯和二甲苯总和 $\leq 30\%$ （对于醇酸涂料， $\leq 5\%$ ）。

本文建立了气相色谱质谱联用法检测涂料中 BTEX 的方法，完全满足国家标准检测的要求。

实验部分

1.1 仪器

岛津气相色谱质谱仪 GCMS-QP2010 Ultra，AOC-20i 自动进样器，GCMSsolution 工作站。

1.2 分析条件

气相条件

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

载气：氦气

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$ (1min) _6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _150 $^{\circ}\text{C}$ _30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _230 $^{\circ}\text{C}$ (3min)

载气控制方式：恒线速度，36.1 cm/sec

柱流量：2.0 mL/min

进样口温度：200 $^{\circ}\text{C}$

1.3 标准品溶液的配制及样品前处理

用甲醇配制 200 $\mu\text{g/mL}$ 的 BTEX 混合标准储备液和 2500 $\mu\text{g/mL}$ 的吡啶内标标准溶液。用甲醇稀释成浓度为 0.05、0.1、0.3、0.5、1、3、5 $\mu\text{g/mL}$ 不加内标的混合标准工作液。每毫升供试混合标准工作液含有内标物吡啶各 5 μg 。

进样方式：分流

分流比：10:1

进样量：1 μL

离子化模式：EI 源

接口温度：230 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

尾吹气：30 mL/min

溶剂延迟时间：6 min

采用全扫描 Scan 方式进行定性分析，采用选择离子扫描 SIM 模式进行定量分析。

各化合物组分选择离子：见表 1

样品前处理方法按照 GB 18581-2009 和 GB 24410-2009。用不含任何干扰测试的物质的有机溶剂稀释试样后（水性涂料用甲醇或乙腈，溶剂型涂料用正己烷或乙酸乙酯），直接注入气相色谱质谱联用仪中分离与检测。标液和样品定容后，取 1000 μ l 到样品瓶中，再加入 2 μ l 内标液密封混匀，上机测试。

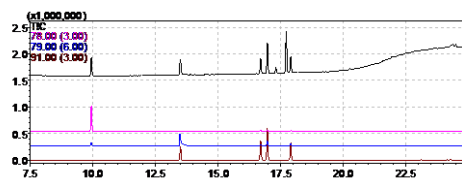
表1 化合物组分选择离子

名称	类型	目标离子	参考离子
苯	目标	78	77,51
吡啶	ISTD	79	52,78
甲苯	目标	91	92,65
乙苯	目标	91	106,51
邻, 对-二甲苯	目标	91	106,105
间-二甲苯	目标	91	106,105

结果讨论

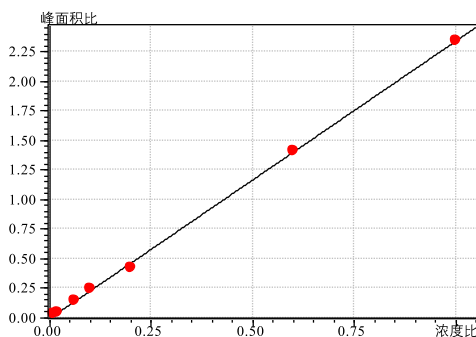
2.1 混合标准工作液的总离子流色谱图

5 μ g/mL 混合标准工作液色谱图如图 1 所示，苯、吡啶、甲苯、乙苯、对二甲苯与间二甲苯、邻二甲苯的保留时间分别为 9.933、13.436、13.492、16.694、16.959 和 17.893 分钟。其中，对、间二甲苯同时流出色谱柱。

图1 5 μ g/mL 的 BTEX 混和标准溶液色谱图

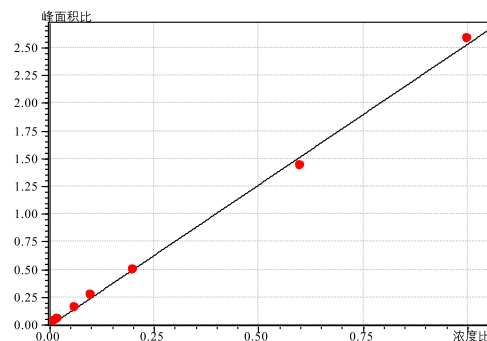
2.2 标准曲线

将浓度为 0.05、0.1、0.3、0.5、1、3、5 μ g/mL 的混合标准工作液 SIM 方式下采集，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，绘制校准曲线。所得校准曲线线性关系良好。各化合物标准曲线如下：



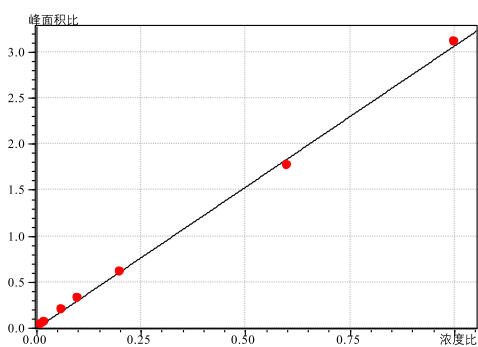
$$R = 0.9997848$$

图2 苯的标准曲线



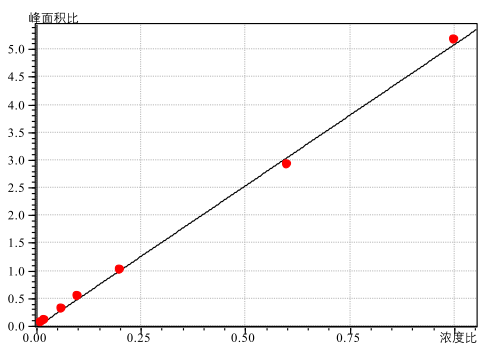
$$R = 0.9991612$$

图3 甲苯的标准曲线



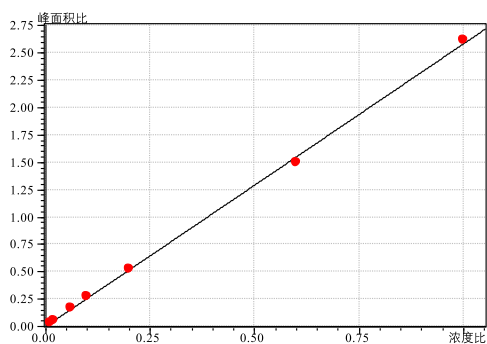
$R = 0.9995356$

图4 乙苯的标准曲线



$R = 0.9994684$

图5 对、间二甲苯的标准曲线



$R = 0.9996167$

图6 邻二甲苯的标准曲线

表 2. BTEX峰面积重现性数据(n=6)

组分名称	峰面积	RSD%
苯	13,403	4.3
	14,317	
	13,301	
	13,442	
	14,410	
	14,656	
甲苯	15,041	3.9
	16,245	
	15,052	
	15,032	
	16,079	
	16,128	
乙苯	18,891	3.5
	19,984	
	18,460	
	18,940	
	20,084	
	19,741	
邻, 对-二甲苯	30,032	3.5
	31,985	
	29,905	
	29,973	
	32,075	
	31,819	
间-二甲苯	15,858	3.4
	16,643	
	15,490	
	15,701	
	16,811	
	16,401	

2.3 精密度试验

取 0.1 μ g/mL 的混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重现性结果如表 2 和表 3 所示。

表3 BTEX 保留时间重现性数据(n=6)

组分名称	保留时间(min)	RSD%
苯	9.926	0.010
	9.927	
	9.925	
	9.924	
	9.926	
	9.926	
甲苯	13.492	0.008
	13.491	
	13.49	
	13.489	
	13.491	
	13.491	
乙苯	16.696	0.007
	16.697	
	16.694	
	16.694	
	16.695	
	16.695	
邻, 对-二甲苯	16.963	0.009
	16.964	
	16.961	
	16.96	
	16.962	
	16.963	
间-二甲苯	17.894	0.007
	17.894	
	17.892	
	17.891	
	17.894	
	17.892	

2.4 灵敏度实验

0.05 $\mu\text{g/mL}$ 混和标准工作液的 MC 色谱图展示于图 7~ 图 11。其信噪比结果如表 4 所示。

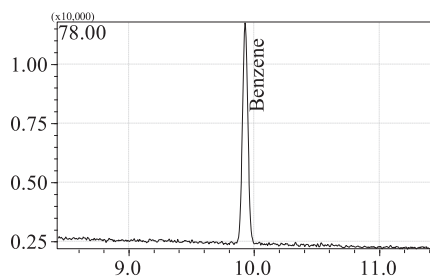


图7 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 苯的色谱图

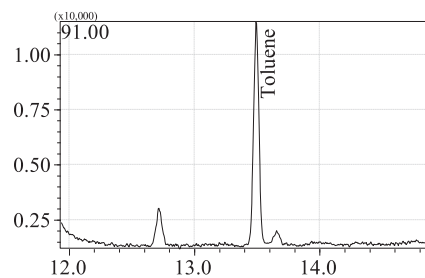
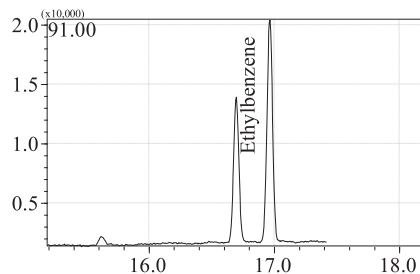
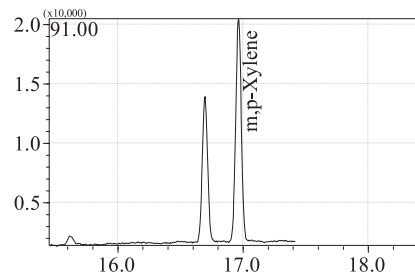
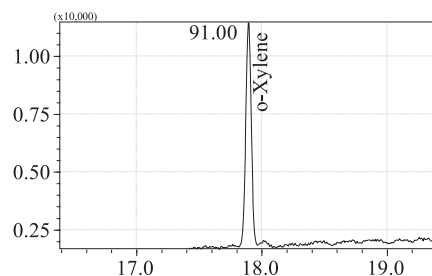


图8 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 甲苯的色谱图

图7 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 苯的色谱图图8 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 甲苯的色谱图图9 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 乙苯的色谱图图10. 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 间、对二甲苯的色谱图

组分名称	信噪比
苯	183.82
甲苯	163.90
乙苯	215.68
邻, 对-二甲苯	350.39
间-二甲苯	205.88

图11. 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 邻二甲苯的色谱图

2.5 回收率实验

称取清漆样品 0.5g, 分别称取 3 个平行样, 在 75 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干后, 用甲醇重新溶解、定容到 25mL。取 1000 μL 到 10mL 容量瓶, 加入 50 μL 200 $\mu\text{g/mL}$ 的 BTEX 混合标准储备液, 稀释到刻度。加标浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$, 按上述条件测试, 结果如表 5 所示。

表5 BTEX 回收率数据

组分名称	回收率(%)			平均值(%)
	1	2	3	
苯	98.3	78.0	84.0	84.0
甲苯	98.2	78.7	84.5	84.5
乙苯	99.4	84.7	89.1	89.1
邻, 对-二甲苯	99.1	85.1	89.3	89.3
间-二甲苯	99.3	87.2	91.0	91.0

结论

使用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 测定涂料中的 6 种苯系物。该方法前处理简单, 重现性好 (峰面积 RSD% $<$ 4.3%), 线性范围宽 (0.05 ~ 5 $\mu\text{g/mL}$), 标准曲线相关系数在 0.9991 以上, 回收率均大于 75.7%。方法灵敏度满足现行国标各种涂料苯系物的检测要求。