

HS-20 结合 GCMS 法测定水性涂料中 23 种挥发性有机物含量

GCMS-183

摘要：本文利用岛津公司 HS-20 顶空结合 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了水性涂料中 23 种挥发性有机物的测定方法。在标准曲线浓度范围内各组分线性良好，相关系数 R 均大于 0.999，峰面积重复性好，加标回收率在 77~113% 之间。该方法可用于水性涂料中挥发性有机物的定性定量分析。

关键词：气相色谱质谱联用仪 水性涂料 挥发性有机物

涂料是一类非常重要装饰的材料，在家庭装修装饰过程中不可缺少。近几年来，随着人民生活的不提高，以及环保呼声的日益高涨，涂料的环保水平及其对人体健康的影响日益受到人们的重视。

涂料是一种化工产品，有三条环保指标，分别为 VOC 含量、甲醛含量、重金属含量。而挥发性有机物就是其中非常普遍的一类有毒有害物质，如卤代烃、苯、甲苯等挥发性有机化合物被证明是致癌物或可疑致癌物。2001 年我国制定了室内装饰装修材料溶剂型木器涂

料中的有害物质限量标准 (GB18581-2001)，2009 年又对该标准进行了修订即 GB18581-2009，新标准对某些成分提出了更低的检测要求，如苯的限量从 0.5% 下调为 0.3%。

本文利用岛津 HS-20 顶空自动进样器和 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪，建立了一种测定水性涂料中有机挥发性有机物含量的方法。该方法操作非常简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪
HS-20 顶空自动进样器

1.2 分析条件

顶空参数：
平衡时间：20 min，
炉温：95℃
管线温度：120℃

GCMS 条件：

色谱柱：Rtx-624，60 m × 0.32 mm × 1.8 μm
柱温程序：40℃ (4 min) _10℃ /min_
90℃ _15℃ /min_ 220℃ (3 min)

分流比：5:1

载气控制方式：恒线速度

线速度：47.2 cm/sec

柱流量：1.7 mL/min

进样口温度：200℃

接口温度：220℃

离子源温度：200℃

采集方式：SIM

1.3 样品前处理

取 5 mL 涂料于 20 mL 顶空瓶中、压盖，按照 1.2 步骤恒温加热 20 min，取 1 mL 气体进样。

结果讨论

2.1 标准谱图

取 0.1 mg/L 浓度的标液，按照 1.3 步骤顶空处理，取 1 mL 气体进样分析，23 种挥发性有机物混标溶液总离子流图如图 1 所示。

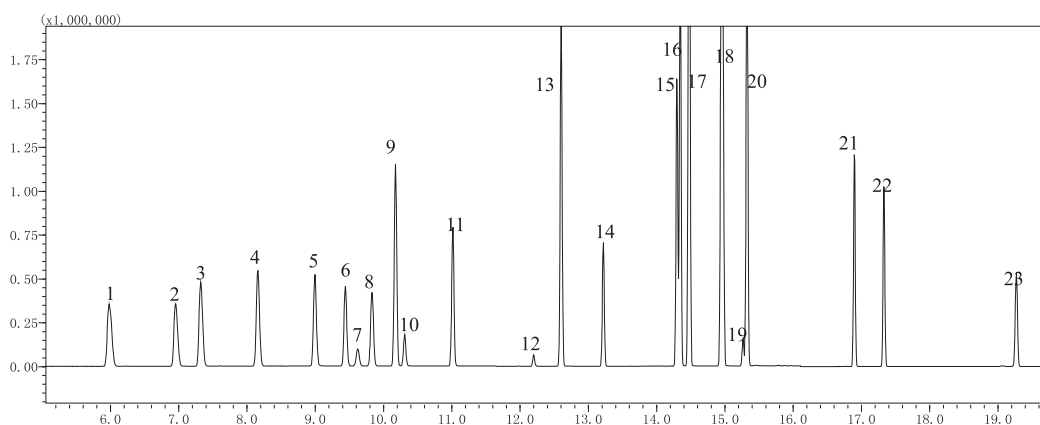


图1 标准溶液TIC图(0.1 mg/L)

表1 各组分保留时间、中英文名称、CAS号及定性定量离子

No.	名称	英文名称	CAS号	保留时间(min)	定量离子	定性离子
1	1,1-二氯乙烯	Vinylidene chloride	75-35-4	5.975	96	61,63
2	二氯甲烷	Methylene dichloride	75-09-2	6.958	84	49,86
3	反-1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethylene	156-60-5	7.317	96	61,98
4	氯丁二烯	Chloroprene	126-99-8	8.158	88	53,90
5	顺-1,2-二氯乙烯	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	9.008	96	61,98
6	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	9.442	83	47,85
7	四氯化碳	Tetrachloromethane	56-23-5	9.833	117	119,121
8	苯	Benzene	71-43-2	10.175	78	51,77
9	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	10.317	98	49,62
10	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	11.017	132	95,130
11	环氧氯丙烷	Chloromethyl-oxirane	106-89-8	12.200	57	49,62
12	甲苯	Toluene	108-88-3	12.600	91	65,92
13	四氯乙烯	Perchloroethylene	127-18-4	13.217	166	131,164
14	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	14.300	112	77,114
15	乙苯	ethylbenzene	100-41-4	14.350	91	65,106
16	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	14.458	91	105,106
17	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	14.942	91	105,106
18	苯乙烯	Styrene	100-42-5	14.983	104	78,103
19	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	15.267	173	171,175
20	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	15.325	105	79,120
21	1,4-二氯苯	1,4-dichlorobenzene	106-46-7	16.900	146	111,148
22	1,2-二氯苯	1,2-dichlorobenzene	95-50-1	17.333	146	111,148
23	六氯丁二烯	Hexachlorobutadiene	87-68-3	19.267	225	223,227

2.2 标准曲线

配制浓度为 0.01, 0.02, 0.10, 0.20, 0.40 mg/L 标准溶液, 按照 1.3 步骤进行处理, 取 1 mL 气体进样, 以浓度作为横坐标, 峰面积作为纵坐标, 绘制标准曲线。部分组分标准曲线如下图 2 所示, 各组分标准曲线相关系数如表 2 所示。

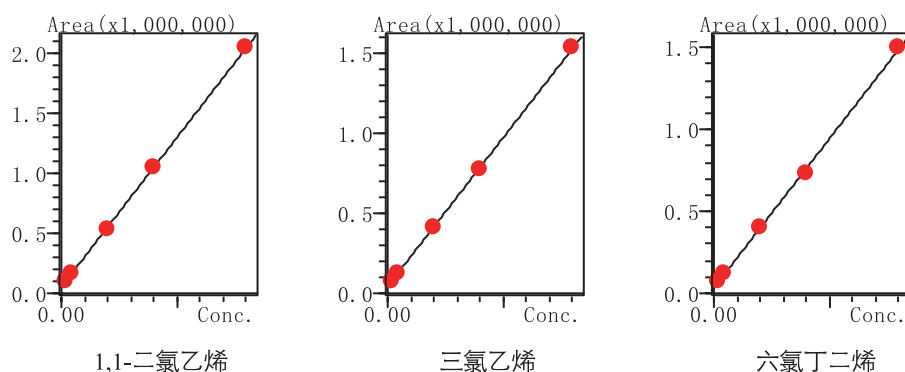


图2 部分组分标准曲线

2.3 检出限及重复性

根据 0.01 mg/L 标准溶液数据，按照 3 倍信噪比计算仪器检出限。各组分检出限如表 2 所示。取 0.01 mg/L 标准溶液连续进样 5 次，计算峰面积 RSD 值以考察仪器重复性，结果如表 2 所示。

表2 各组分检出限及面积重复性

No.	名称	相关系数	检出限(mg/L)	RSD(%)
1	1,1-二氯乙烯	0.9997	0.00005	4.4
2	二氯甲烷	0.9992	0.0003	5.8
3	反-1,2-二氯乙烯	0.9995	0.00003	5.9
4	氯丁二烯	0.9999	0.00003	5.6
5	顺-1,2-二氯乙烯	0.9999	0.00007	4.2
6	三氯甲烷	0.9996	0.00013	5.8
7	四氯化碳	0.9999	0.00011	4.5
8	苯	0.9997	0.00004	7.6
9	1,2-二氯乙烷	0.9996	0.00009	7.1
10	三氯乙烯	0.9999	0.00005	8.5
11	环氧氯丙烷	0.999	0.0005	9.5
12	甲苯	0.9999	0.00002	6.8
13	四氯乙烯	0.9997	0.00004	6.1
14	氯苯	0.9990	0.00002	7.7
15	乙苯	0.9999	0.00002	2.7
16	邻二甲苯	0.9999	0.006	5.6
17	对二甲苯	0.9999	0.00013	4.2
18	苯乙烯	0.9999	0.001	6.2
19	三溴甲烷	0.999	0.0003	9.1
20	异丙苯	0.9999	0.00002	7.2
21	1,4-二氯苯	0.9999	0.00002	5.7
22	1,2-二氯苯	0.9998	0.00002	5.3
23	六氯丁二烯	0.9997	0.00004	4.9

2.4 样品检测结果

平行取 3 份样品和 3 份加标样品（浓度为 0.002 mg/kg），按照 1.3 步骤进行样品前处理，加标回收率如表 3 所示，水性涂料样品 TIC 图如图 3 所示，结果见表 3。

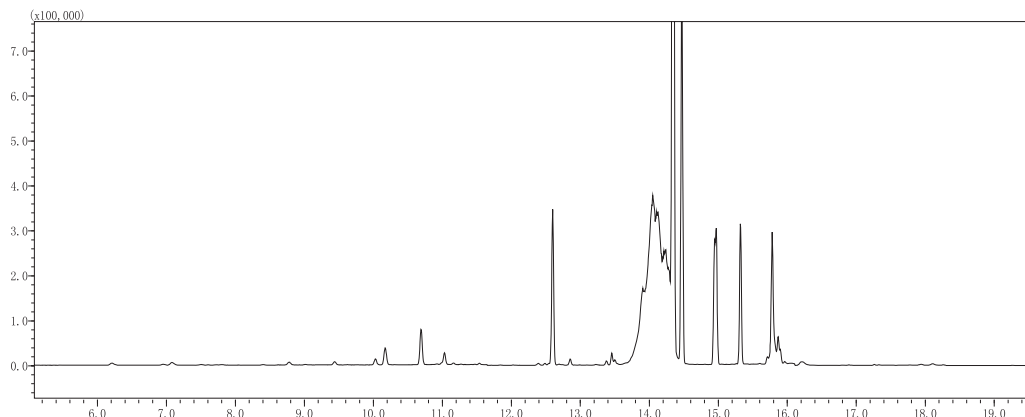


图3 水性涂料样品TIC图

表3 方法回收率和实际样品测定结果

No.	名称	回收率 (%)	样品含量 (mg/kg)	No.	名称	回收率 (%)	样品含量 (mg/kg)
1	1,1-二氯乙烯	91	N.D	13	四氯乙烯	94	N.D
2	二氯甲烷	86	N.D	14	氯苯	106	0.0016
3	反-1,2-二氯乙烯	86	N.D	15	乙苯	112	0.11
4	氯丁二烯	88	N.D	16	邻二甲苯	98	0.016
5	顺-1,2-二氯乙烯	80	N.D	17	对二甲苯	92	0.0008
6	三氯甲烷	83	0.0008	18	苯乙烯	113	0.012
7	四氯化碳	84	N.D	19	三溴甲烷	78	N.D
8	苯	83	0.00024	20	异丙苯	105	0.01
9	1,2-二氯乙烷	98	N.D	21	1,4-二氯苯	96	N.D
10	三氯乙烯	82	N.D	22	1,2-二氯苯	86	N.D
11	环氧氯丙烷	77	N.D	23	六氯丁二烯	81	N.D
12	甲苯	91	0.008				

结论

采用岛津公司 HS-20 顶空自动进样器和气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 检测水性涂料中的 23 种挥发性有机物，方法操作简单，在 0.01~0.4 mg/L 范围内标准曲线线性良好，样品加标回收率为 77~113%。本方法可用于水性涂料中挥发性有机物的定性定量分析。