

水性涂料中挥发性有机化合物的 气相色谱 - 质谱法测定

薛希妹^{1,2}, 丁玉龙², 刘心同², 薛秋红², 李 静², 单宝田¹

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 山东出入境检验检疫局, 山东 青岛 266002)

摘要: 建立了内墙涂料中 24 种挥发性有机化合物 (VOCs) 的 GC-MS 检测方法, 重点研究了现有检测方法分离度差和回收率低的问题, 采用无水硫酸钠净化、二氯甲烷超声和膜过滤提取体系, 改善了各种化合物的回收率, 特别是提高了二元醇类化合物的回收率, 优化后的实验条件下, 样品的加标回收率为 70%~94%, 相对标准偏差不大于 6.8%, 检出限为 3.1~10.6 mg/L。在 30~300 mg/L 范围内, 方法的线性关系良好, 相关系数大于 0.99。该方法简便、快速、灵敏、精密度好, 完全满足进出口水性涂料中常见的 24 种挥发性有机化合物的检测要求。

关键词: 水性涂料; 挥发性有机化合物; 气相色谱-质谱法; 超声提取

中图分类号: O657.63; P734.43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2010)03-0267-05

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.03.011

Determination of Volatile Organic Compounds in Water-borne Coatings by GC - MS

XUE Ximei^{1,2}, DING Yu-long², LIU Xin-tong², XUE Qiu-hong², LI Jing², SHAN Bao-tian¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Shandong Entry - Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China)

Abstract: A GC-MS method was developed for the determination of 24 kinds of volatile organic compounds (VOCs) in the interior coatings sample. In order to solve the disadvantages of poor separation and low recovery of the current method, a new procedure was proposed by using anhydrous sodium sulfate as cleaner, and dichloromethane as extraction reagent. Under the optimal conditions, the recoveries of VOCs were improved, especially for diols compounds. The recoveries varied from 70% to 94% with relative standard deviations (RSDs) not more than 6.8%. The detection limits ranged from 3.1 to 10.6 mg/L. The calibration curves were linear in the range of 30 - 300 mg/L with correlation coefficients higher than 0.99. The results indicated that the method was convenient, rapid, sensitive and accurate, and could meet the requirements of the determination of 24 kinds of volatile organic compounds in the import and export water-borne coatings.

Key words: water-borne coatings; volatile organic compounds (VOCs); GC-MS; sonicate extraction

涂料作为一种装饰及功能性材料^[1], 已广泛应用于现代工业和生产生活中。随着人们环保和健康意识的增强, 涂料的安全使用已成为人们十分关心的问题。涂料中生态毒性物质的来源包括原材料、生产加工中的化学处理, 以及为保证产品质量或赋予产品特殊功能而加入的各种助剂, 这些原材料和助剂的使用均不同程度地释放有毒有害物质, 如甲醛、苯、甲苯、二甲苯、重金属、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 及挥发性有机化合物 (VOCs) 等^[2]。VOCs 广义上指常温常压下, 任何在大气中可挥发的液体或固体有机化合物^[3]; 我国通常将涂料产品中在常压下沸点不高于 250 的任何有机化合物定义为挥发性有机化合物^[4], 其主要成分为烃类、氧烃类、含卤烃类、氮烃及硫烃类等。由于其成分复杂, 所表

收稿日期: 2009-12-03; 修回日期: 2010-01-29

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (Y2008B19)

第一作者: 薛希妹 (1984-), 女, 山东临沂人, 硕士研究生

通讯作者: 薛秋红, Tel: 0532-80885721, E-mail: xueqh2000@163.com

现出的毒性、刺激性、致癌性和具有的特殊气味会导致人体出现不适反应,并对人体健康造成较大影响^[5],因此,1977年美国环保局(EPA)制订了大气净化法规,对189种有害溶剂(包括甲醇、甲苯、二甲苯、丁酮、甲基异丁基酮等涂料常用溶剂)的排放标准进行限定^[2];2001年我国对内墙涂料的VOCs含量制定了强制性限量标准(GB18582-2001)^[6],2008年颁布了新修订的强制性限量标准GB18582-2008^[7],对水性涂料中的VOCs含量提出了更高的要求。

目前测定VOCs的国际标准主要有ISO11890-1^[8]、ISO11890-2^[9]和ISO17895^[10],国家标准有GB18582-2008。对VOCs的测定方法主要有气相色谱法(GC)^[11-13]、高效液相色谱法(HPLC)^[14]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[15-16]、荧光分光光度法和膜导入质谱法^[17],以及反射干涉光谱法、离线超临界流体萃取-GC-MS法^[18]和脉冲放电检测器法^[19]等,其中应用较多的是GC和GC-MS方法。但目前同时检测内墙涂料中醇类、苯系物、单丁醚类以及醋酸酯类化合物的研究较少。本文研究了水性涂料中醇类、苯系物、单丁醚类以及醋酸酯类等24种常见化合物的GC-MS检测方法,解决了现有检测方法分离度差和回收率低的难题。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890N-5975气相色谱质谱联用仪(Agilent公司);电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);溶剂:二氯甲烷(纯度不小于99.9%,天津市光复精细化工研究所);无水硫酸钠(优级纯,上海光铎科技有限公司)。标准品:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、乙苯、间二甲苯、三乙胺、乙二醇、1,2-丙二醇、二乙二醇(色谱纯,天津光复精细化工研究所)、苯、甲苯、邻二甲苯、对二甲苯(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)、二甲基乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、1,3-丙二醇、乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇(色谱纯,Eastman Chemical Company)。温度标示物:己二酸二乙酯(色谱纯,国药集团化学试剂有限公司);标准混合溶液:分别称取约0.05g标准品,用10mL二氯甲烷配成标准溶液,备用。

1.2 色谱与质谱条件

色谱条件:DB-VRX色谱柱(30m×0.25mm×1.40μm);载气:He(纯度为99.999%);流速:0.6mL/min;进样量:1μL;进样口温度:180℃;柱头压:42689.6Pa(常压模式);柱流速:0.8mL/min;检测器气流速:H₂:40mL/min;空气:450mL/min;尾气:50mL/min。

质谱条件:E源:70eV;传输线温度:280℃;四极杆温度:150℃。

1.3 实验方法

称取3~4g的无水硫酸钠于样品瓶中,加入0.5g样品用玻璃棒搅拌均匀,再加入10mL二氯甲烷充分振荡摇匀,超声提取20min后静置分层,用有机滤膜过滤于进样瓶中,进行GC-MS测定。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

提取溶剂应对目标化合物不产生干扰,并对其有很好的溶解性。根据以上要求,配制混合标准溶液时选择了乙腈、四氢呋喃、二氯甲烷、乙酸乙酯4种有机溶剂,以乙腈、乙酸乙酯和四氢呋喃为溶剂时溶剂峰覆盖异丁醇出峰,而二氯甲烷作溶剂时,24种化合物均能得到很好分离;因此,本实验选择二氯甲烷为提取溶剂。

2.2 GC-MS条件的优化

DB-VRX色谱柱是分析挥发性有机化合物的专用柱,本实验选择Agilent公司的DB-VRX色谱柱为分析柱,考察了不同柱温条件和载气流速下24种化合物的分离状况。实验表明24种化合物均能完全分离。优化的分析条件为:载气流速0.6mL/min,初温60℃,保持2min,以3℃/min升至65℃,保持4min,然后以8℃/min升至140℃,保持1min,再以20℃/min升至200℃,最后以40℃/min升至250℃,保持3min;24种VOCs混合标准溶液的总离子流色谱图见图1。

2.3 提取体系的研究

由于本文考察的 24 种挥发性有机化合物中醇类较多, 且水性涂料中含有大量水分, 按照现有的检测标准用有机溶剂直接提取, 回收率较低 (如二乙二醇的回收率仅为 6.07%); 本文重点研究了提高醇类化合物回收率的几种方法:

(1) 加入无水硫酸钠: 由于无水硫酸钠能吸附样品中的水分, 加入无水硫酸钠有助于提高醇类化合物的回收率。本文研究了无水硫酸钠的加入量对回收率的影响, 将分别加入 1~5 g 的无水硫酸钠与不添加无水硫酸钠的样品进行比较, 各化合物的回收率数据见表 1。结果表明: 当样品中无水硫酸钠的加入量达到 2 g 时, 单元醇类、苯系物和单丁醚类化合物 (如甲醇、苯、二乙二醇单丁醚) 的回收率达到最高; 当样品中无水硫酸钠的加入量达到 4 g 时, 二甲基乙醇胺的回收率达到最高, 二元醇类化合物的回收率得到显著提高 (如乙二醇的回收率由 10% 提高到 55%); 无水硫酸钠的加入对醋酸酯类化合物的回收率无明显影响 (如二乙二醇乙醚醋酸酯); 部分化合物的回收率降低 (如三乙胺回收率从 100% 降至 89%), 原因可能是被无水硫酸钠吸附所致。因此, 在样品中加入 2~4 g 无水硫酸钠后, 除部分二元醇类化合物的回收率提高不明显外 (如乙二醇回收率 35%~55%, 1,2-丙二醇回收率 55%~61%, 1,3-丙二醇回收率 57%~63%), 其余化合物的回收率均很满意。

(2) 优化提取体系: 在样品中均加入 4 g 无水硫酸钠, 分别研究了直接过滤、离心 (3 000 r/min, 5 min)、超声 (20 min)、超声 (20 min) 加离心 (3 000 r/min, 5 min) 4 种前处理方法对化合物回收率的影响 (见表 1)。由表 1 可知: 对样品进行超声提取时, 样品中二元醇类化合物的回收率明显提高 (如乙二醇由 55% 提高到 70%); 其它化合物的回收率则无明显变化。本实验选择对样品进行超声 20 min 处理。

表 1 无水硫酸钠的加入量及实验前处理方法对 24 种 VOCs 回收率的影响

Table 1 Effect of amounts of anhydrous sodium sulfate and pre-treatment methods on recoveries of 24 VOCs

Peak No.	Compound	Anhydrous sodium sulfate						Pre-treatment method			
		Blank	1 g	2 g	3 g	4 g	5 g	Direct filtration	Centrifugation	Sonicate	Sonicate and centrifugation
1	Methanol	60	83	89	81	84	40	84	26	87	67
2	Ethanol	75	89	93	83	86	59	86	45	83	79
3	2-Propanol	98	93	96	95	93	96	93	91	89	94
4	1-Propanol	88	96	97	94	94	86	94	92	91	90
5	2-Methyl propanol	78	86	90	80	77	78	77	72	86	76
6	2-Methyl-1-propanol	86	94	96	86	87	89	87	80	81	84
7	Benzene	90	96	97	89	89	91	89	84	88	87
8	Ethylene glycol	10	23	35	47	55	46	55	12	70	7.5
9	Triethylamine	100	95	97	88	89	90	89	85	83	99
10	2-Dimethylaminoethanol	25	49	75	70	78	78	78	34	88	39
11	1,2-Propanediol	26	30	55	59	61	56	61	35	76	49
12	2-Amino-2-methyl-1-propanol	56	60	78	73	80	79	80	28	90	24
13	Toluene	91	94	97	88	89	91	89	83	85	87
14	1,3-Propanediol	14	25	57	61	63	58	63	19	79	19
15	Ethylbenzene	85	95	97	89	89	92	89	84	86	88
16	<i>m</i> -Xylene	93	94	98	85	89	90	89	85	89	88
17	<i>p</i> -Xylene	93	95	97	86	84	92	84	85	89	88
18	Ethylene glycol monobutyl ether	69	96	91	93	95	97	95	109	93	116
19	<i>o</i> -Xylene	44	95	98	89	90	91	90	86	94	90
20	Diethylene glycol	6.1	56	69	68	70	73	70	28	77	30
21	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol	53	76	86	83	84	85	84	82	83	85
22	2-(2-Ethoxyethoxy) ethyl acetate	93	95	98	90	90	92	90	86	89	89
23	Diethylene glycol monobutyl ether	89	91	94	87	87	88	87	88	83	93
24	Diethyl glycolmbutylether acetate	96	89	95	91	85	96	85	114	85	86

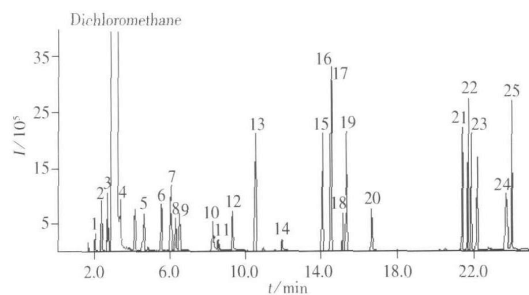


图 1 VOCs 标准溶液的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of volatile organic compounds (VOCs) the peak numbers (1 - 24) were the same as those described in table 1; 25: temperature marker

2.4 线性关系与检出限

将混合标准储备液分别稀释至 30、60、90、120、150 mg/L, 优化实验条件下进行测定, 外标法定量。结果表明, 各化合物的峰面积 y 与其质量浓度 x (mg/L) 的线性关系良好, 以信噪比 $S/N = 3$ 计算检出限。表 2 为 24 种 VOCs 的分析参数及检出限。

表 2 24 种挥发性有机物 (VOCs) 的分析参数及检出限
Table 2 Analytical parameters and detection limits of 24 VOCs

Peak No.	Retention time t /min	Qualitative ions m/z	linear range /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery R /%	RSD s_r /%	r	LOD /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	2.043	29, 31*, 32	30 ~ 150	87	4.6	0.992 6	8.3
2	2.375	29, 31*, 45	30 ~ 150	83	4.6	0.992 6	9.7
3	2.686	41, 43, 45*	30 ~ 150	89	4.8	0.990 3	3.1
4	3.352	31*, 42, 59	30 ~ 150	91	3.2	0.993 0	8.8
5	4.606	33, 39, 43*	30 ~ 150	86	4.8	0.994 5	8.4
6	5.537	41, 43, 56*	30 ~ 150	81	4.0	0.992 9	9.6
7	6.031	28, 51, 78*	30 ~ 150	88	4.9	0.993 0	7.9
8	6.626	31*, 43, 62	30 ~ 150	70	4.5	0.994 2	8.3
9	6.482	58, 86*, 101	30 ~ 150	83	3.8	0.994 2	9.1
10	8.249	42, 45*, 58	30 ~ 150	88	3.4	0.995 6	7.0
11	8.479	29, 45*, 61	30 ~ 150	76	4.6	0.993 5	7.3
12	9.272	41, 58*, 74	30 ~ 150	90	4.8	0.991 5	9.2
13	10.513	39, 51, 91*	30 ~ 150	85	4.2	0.996 0	9.6
14	11.936	28*, 31, 57	30 ~ 150	79	3.9	0.993 0	9.7
15	14.076	77, 91*, 106	30 ~ 150	86	5.0	0.994 6	9.8
16	14.525	77, 91*, 106	30 ~ 150	89	4.5	0.994 8	8.3
17	14.525	77, 91*, 106	30 ~ 150	89	4.5	0.994 8	8.3
18	15.136	45, 57*, 87	30 ~ 150	93	4.7	0.991 6	6.7
19	15.355	77, 91*, 106	30 ~ 150	94	4.9	0.995 1	8.7
20	16.650	29, 45*, 75	30 ~ 150	77	4.4	0.996 3	9.5
21	21.384	43, 56*, 73	30 ~ 150	83	4.7	0.994 2	6.7
22	21.657	43*, 72, 87	30 ~ 150	89	4.7	0.991 3	6.0
23	21.849	29, 45, 57*	30 ~ 150	83	4.3	0.994 1	9.3
24	23.706	45, 57*, 75	30 ~ 150	85	6.8	0.995 7	10.6

* quantitative ion

2.5 方法的精密度与加标回收率

向样品中添加 300 mg/L 的混合标准溶液, 用本方法进行测定, 各化合物的相对标准偏差 (RSD) 及回收率见表 2。结果表明: 除乙二醇丁醚醋酸酯外, 其它化合物的 RSD 均不大于 5.0%; 除乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇和乙二醇的回收率偏低外, 其它化合物的回收率均达到 80% 以上, 方法的准确度高、精密度好。

2.6 样品检测

用本方法对实际样品进行检测, 平行测定 8 次, 测得该样品中含有乙二醇单丁醚和乙二醇单丁醚两种挥发性有机化合物; 其质量浓度分别为 16.2、3.77 mg/L, 相对标准偏差分别为 4.2%、4.9%。实际样品的总离子流色谱图见图 2。

3 结论

本文用 GC-MS 法一次进样完成了水性涂料中常见的 24 种挥发性有机化合物的检测, 建立了无水硫酸钠净化、二氯甲烷超声和膜过滤提取

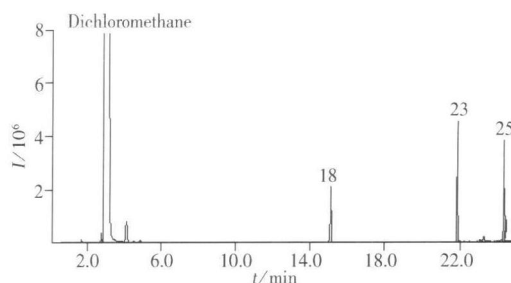


图 2 样品的总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion current chromatogram of real sample
18. ethylene glycol monobutyl ether, 23. diethylene glycol monobutyl ether, 25. temperature marker

体系,解决了二元醇类回收率低的难题。研究表明:在样品中加入 2~4 g的无水硫酸钠并对提取体系进行超声萃取,可以大大提高样品的回收率。方法的相对标准偏差不高于 6.8%,各化合物的样品加标回收率为 70%~94%,检出限为 3.1~10.6 mg/L。应用本方法对实际样品进行检测,结果表明方法选择性好、灵敏度高、分析速度快、重复性好,为我国入境涂料执法检测提供了技术保障。

参考文献:

- [1] 彭菊芳. 涂料产品中的 VOC定义及测定方法[J]. 涂料工业, 2004, 34(1): 30 - 33.
- [2] 赵金伟, 程薇, 卢志刚, 等. 涂料中有毒有害物质的检测技术研究现状[J]. 涂料工业, 2003, 33(9): 44 - 49.
- [3] 尹建武, 曹磊, 敖飞龙, 等. 乳胶漆中 VOC测定方法的探索[J]. 涂料工业, 2008, 38(2): 61 - 65.
- [4] 魏争, 黄洪. 涂料中 VOC测试方法简述[J]. 涂料技术与文摘, 2009, 30(2): 11 - 13.
- [5] 沈学优, 罗晓璐, 朱利中, 等. 空气中挥发性有机化合物的研究进展[J]. 浙江大学学报, 2001, 28(5): 547 - 557.
- [6] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. GB18582 - 2001. 室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [7] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. GB18582 - 2008. 室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] International Organization for Standardization. ISO 11890 - 1 - 2007. Paints and varnish-determination of volatile organic compound (VOC) content - Part 1: Difference method[S]. Switzerland: Information handling services (HS), 2007.
- [9] International Organization for Standardization. ISO 11890 - 2 - 2000. Paints and varnish-determination of volatile organic compound (VOC) content - Part 2: gas-chromatographic method[S]. Switzerland: Information handling services (HS), 2000.
- [10] International Organization for Standardization. ISO 17895 - 2005. Paints and varnish-determination of volatile organic compound (VOC) content of low-VOC emulsion paints (in-can VOC) [S]. Switzerland: Information handling services (HS), 2005.
- [11] 马丛欣. 气相色谱法测定水性涂料中的 VOC[J]. 中国涂料, 2008, 23(8): 58 - 61.
- [12] ARR IAGA - COL NA J L, WEST J J, SOSA G. Measurements of VOCs in Mexico City(1992 - 2001) and evaluation of VOCs and CO in the emissions inventory[A]. Atmos Environ, 2004, 38(16): 2523 - 2533.
- [13] 王苏玲. 气相色谱法测定室内空气中总挥发性有机物[J]. 浙江化工, 2007, 38(10): 25 - 27.
- [14] 但德忠, 关胜, 谭和平, 等. 室内空气中挥发性有机物测定的研究进展[J]. 中国测试技术, 2005, 31(6): 6 - 12.
- [15] SAMUELSSON R, NILSSON C, BURVALL J. Sampling and GC - MS as a method for analysis of volatile organic compounds (VOC) emitted during oven drying of biomass materials[J]. Biomass Bioenergy, 2006, 30(11): 923 - 928.
- [16] 招云芳, 陆舍铭, 曲国福, 等. HS/GC - MS法对卷烟包装材料中挥发性有机化合物的检测[J]. 分析测试学报, 2009, 28(8): 954 - 957.
- [17] 沈学优, 罗晓璐. 空气中挥发性有机物监测技术的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(1): 46 - 49.
- [18] 游静, 尤进茂, 王国俊. 离线超临界流体萃取和气相色谱质谱联用对实验室内空气中气相有机污染物的测试[J]. 分析化学, 1998, 26(7): 86 - 89.
- [19] GREMAUD G, WENTWORTH W E, ZLATKIS A, et al. Windowless pulsed-discharge photoionization detector application to qualitative analysis of volatile organic compounds[J]. J Chromatogr. A, 1996, 724(1): 235 - 250.