

气相色谱法测定涂料和胶黏剂中的苯系物及水分含量

吕建霞 余翀天

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

气相色谱仪；苯系物；水分；TG-WAX 色谱柱；TG-BOND Q 色谱柱

目标

建立高效的气相色谱检测方法，灵敏、快速测定涂料和胶黏剂中的苯系物及水分的含量

样品中的苯系物经甲醇提取，过膜后气相色谱仪采用氢火焰离子化检测器进行检测

样品中的水分经二甲基甲酰胺提取，过膜后气相色谱仪采用 TCD 检测器进行测定

引言

苯系物 (BTEX) 是苯 (benzene)、甲苯 (toluene)、乙苯 (ethylbenzene) 和二甲苯 (xylene) 的统称，属于单环芳烃类物质^[1]。苯、甲苯等苯系物被称为“芳香杀手”。其中，苯属于 IARC (国际癌症研究机构) 第一类致癌物。苯的危害性表现在血液毒性、遗传毒性和致癌性 3 个方面，它能在神经系统和骨髓内蓄积，使神经系统和造血组织受到损害，引起血液中白血球、血小板数减少，长期接触可引起白血病；甲苯、乙苯、二甲苯属于苯的同系物，在溶剂分类中属中等毒性溶剂，对人体具有麻醉、刺激作用，高浓度时对神经系统有毒害作用，但在人体内残留性低，一般可经代谢排出；甲苯、二甲苯蒸气对人体中枢神经和皮肤黏膜具有麻醉和刺激作用，长期接触可影响肝、肾等的功能^[2]。

苯系物主要来源于装修用的油漆、涂料、粘合剂、橡胶、树脂、装饰板材等材料中^[3]。目前，室内装饰中多用甲苯、二甲苯代替纯苯作为各种胶、涂料和防水材料的溶剂或稀释剂。随着人民生活水平的不断提高，各种油漆涂料越来越多的被用于房屋、家具、汽车等消费品的装饰装



修。与此同时，油漆涂料中的苯系物对人们的身体健康也造成了严重的威胁。因此，世界各国对油漆涂料中的苯系物做了限量要求。我国对油漆涂料中的苯系物作了明确的限量要求，《GB 18582-2008 室内装饰装修材料内墙涂料有害物质限量》中规定苯、甲苯、乙苯、二甲苯总和不超过 300mg/kg。另外，在本标准方法中，挥发性有机物测定过程中还涉及到水分含量测定。气相色谱技术是一种可定性、定量分离分析技术，因其分离效能高、分析速度快、选择性好等优点被广泛应用。

本方法依据国家标准方法《GB 18582-2008 室内装饰装修材料内墙涂料有害物质限量》附录 A 和附录 B 规定的方法，对涂料和胶黏剂中的苯系物和水分进行测定。该方法定量准确，操作简单，重现性好，能够满足涂料和胶黏剂中苯系物和水分检测的需要。

仪器

Trace1310 气相色谱仪，配 FID 检测器和 TCD 检测器 (Thermo Scientific)；AS1310 自动进样器 (Thermo Scientific)

数据处理系统：Chromeleon 7.2

离心机、天平、漩涡混合器 (Thermo Scientific)

耗材

色谱柱：TG-WAXMS, 60 m, 0.25 mm, 0.5 μ m,
PN: 26088-2350; TG-BOND Q, 30 m, 0.32 mm, 10 μ m,
PN: 26004-6030; (Thermo Scientific)

试剂与标准品

七种苯系物的标准溶液，浓度为 70 mg/L，溶剂为甲醇，购自国家标准物质中心

甲醇，异丙醇，二甲基甲酰胺：色谱纯 (ThermoFisher)
超纯水

标准溶液的制备

苯系物：购置苯系物标准溶液浓度为 70ppm，溶剂为甲醇，用甲醇稀释配制浓度为 0.35ppm, 0.7ppm, 1.4ppm, 3.5ppm, 4.9ppm 的标准系列，上机分析。

水标准溶液：在进样瓶中称取 0.1g 蒸馏水和 0.1g 异丙醇，再加入 1mL 二甲基甲酰胺，密封摇匀。上机分析。

样品前处理

苯系物测定：涂料样品称取 1g (胶黏剂样品称取 0.2-0.3g) 于离心管中，加入 5mL 甲醇，密封摇匀。在漩涡混合器上振荡 5min，然后以 10000rpm 离心 10min，取上清液过膜待上机分析。若含量超出标准曲线范围的稀释合适的倍数重新测定。

水分测定：称取样品 0.6g 以及异丙醇 0.2g 于离心管中，

再加入 2.0mL 二甲基甲酰胺，密封并摇匀。漩涡混合器上振荡 5min，然后以 10000rpm 的速度离心 10min，取上清液过膜待上机分析。

实验条件

苯系物测定

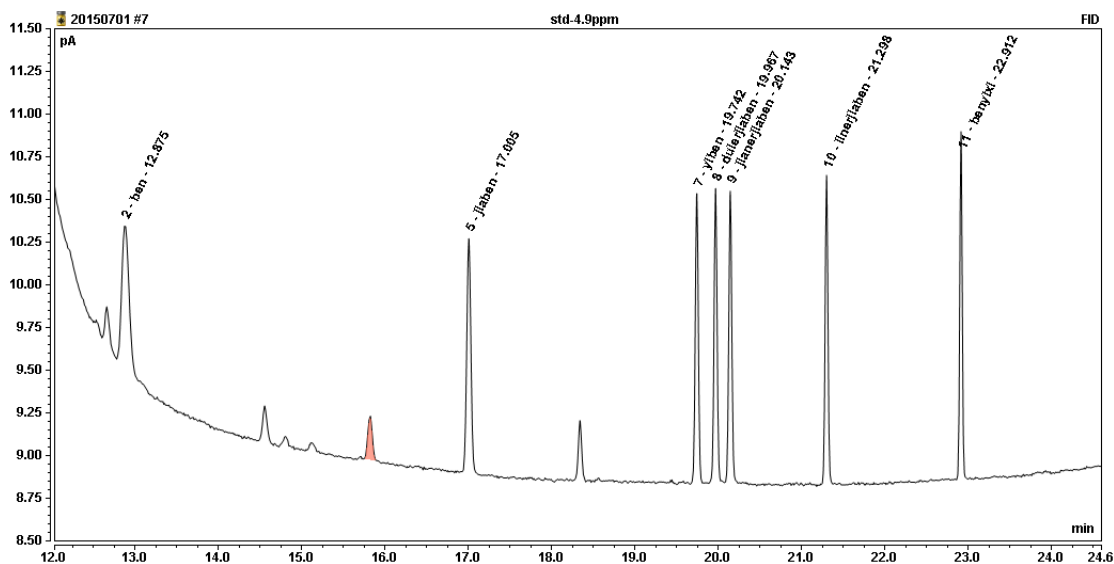
色谱柱：TG-WAXMS, 60 m, 0.25 mm, 0.5 μ m;
柱温：50 $^{\circ}$ C (12 min)，10 $^{\circ}$ C /min 到 240 $^{\circ}$ C (3 min)；
进样模式：split，分流比 20:1，进样口温度：200 $^{\circ}$ C；
载气：氮气，恒流模式，1.0 mL/min；
FID 检测器，温度 250 $^{\circ}$ C；氢气，35mL/min，
空气 350mL/min，尾吹气氮气，40mL/min。

水分测定

色谱柱：TG-BOND Q, 30 m, 0.32 mm, 10 μ m；
柱温：100 $^{\circ}$ C (0 min)，20 $^{\circ}$ C /min 到 260 $^{\circ}$ C (10 min)；
进样模式：split，分流比 20:1，进样口温度：100 $^{\circ}$ C
(0.1 min)，14.5 $^{\circ}$ C /sec 到 200 $^{\circ}$ C (5 min)；
载气：氦气，恒流模式，3.0 mL/min；
TCD 检测器，温度 200 $^{\circ}$ C；灯丝温度 250 $^{\circ}$ C；参比气，氦气，
流量 1mL/min。

结果与讨论

苯系物测定：溶剂甲醇和苯的分离是本方法的一个难点，选择合适的色谱柱很重要。30m 的 WAX 色谱柱对甲醇和苯的分离效果不是很理想，因此本方法中选择了 60m 的 WAX 色谱柱对甲醇和苯进行分离。色谱柱程序升温初始温度设置较低，为 50 $^{\circ}$ C，且停留时间较长为 12min，以得到理想的分离效果。图 1 给出的为混合标准溶液在优化的色谱条件下得到的色谱图。七种苯系物得到了理想的分离，并且与溶剂甲苯的分离效果也较好。



线性关系及测定低限：混合标准溶液用甲醇稀释配制成浓度为 0.35ppm, 0.7ppm, 1.4ppm, 3.5ppm, 4.9ppm 的标准系列，上机分析。以测定峰面积为纵坐标，对应的标准溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线。方法检出限以 3 倍信噪比计算得到，结果见表 1。

表 1. 苯系物的线性情况、方法检出限 (mg/kg)

化合物	保留时间	线性相关系数	检出限
苯	12.875	0.9999	3.5
甲苯	17.005	0.9992	2.0
乙苯	19.742	0.9984	1.0
对二甲苯	19.967	0.9983	1.0
间二甲苯	20.143	0.9964	1.0
邻二甲苯	21.298	0.9984	1.0
苯乙烯	22.912	0.9981	1.0

回收率及精密度实验：用标准添加法，在空白涂料样品中，添加苯系物混合标准溶液，做加标回收实验，按上述方法进行提取和测定，样品添加浓度为 5mg/kg 和 10mg/kg 两个水平，各做 3 个平行，空白样品和加标样品的谱图见图 2。回收率和重复性结果见表 2。

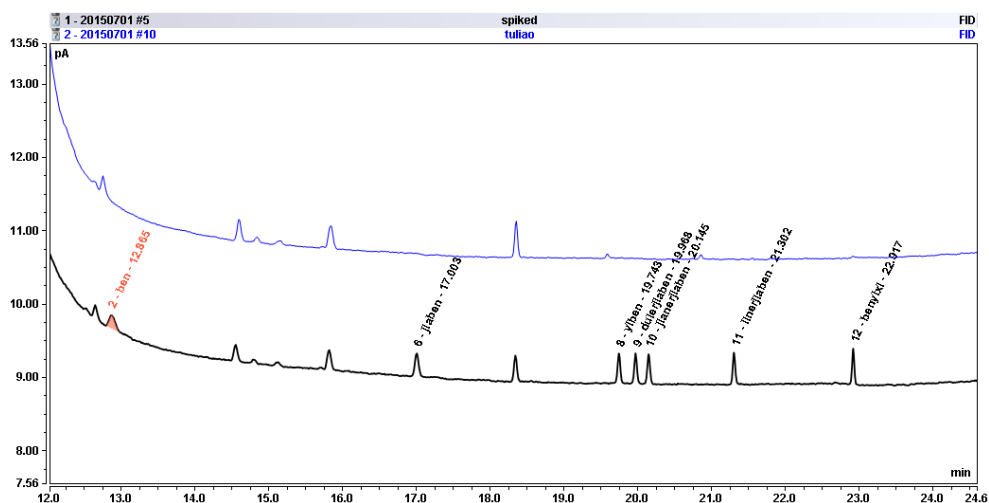


图 2. 空白样品和加标样品的谱图（自上而下依次为空白样品、加标样品）

表 2. 空白样品添加实验回收率和精密度

	添加水平 (mg/kg)			
	5.0		10.0	
	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
苯	93.5	2.6	92.3	3.4
甲苯	98.2	3.3	99.1	4.1
乙苯	96.2	1.9	93.8	2.8
对二甲苯	91.8	3.6	104.9	1.7
间二甲苯	102.5	2.6	101.1	1.5
邻二甲苯	97.7	2.8	93.8	1.1
苯乙烯	96.9	1.7	92.8	3.6

水分测定：标准品谱图如下，1.36min 为水；3.71min 为异丙醇；6.34min 为二甲基甲酰胺。定量以异丙醇为内标物，采用内标法定量。

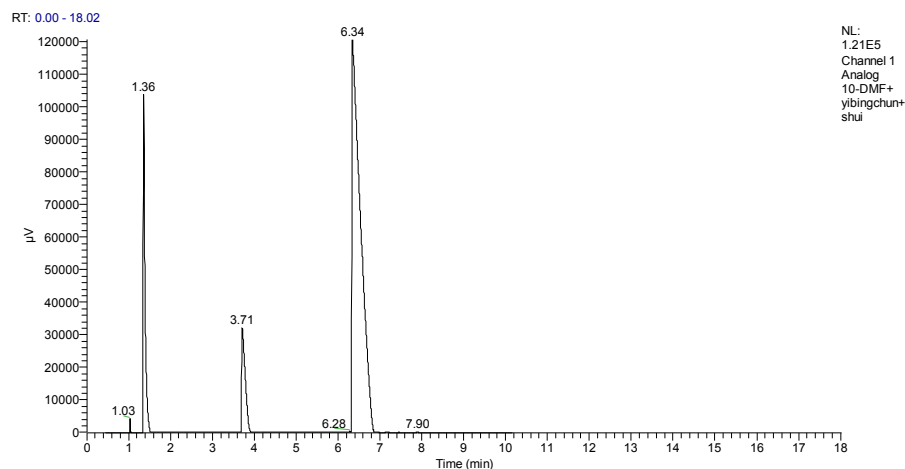


图 3. 水分色谱图 (1.36min 为水；3.71min 为异丙醇；6.34min 为二甲基甲酰胺)

采用本方法测定了六个样品中的水分含量，结果见表 3。

表 3. 涂料和胶黏剂中水分测定结果

样品	水峰面积	异丙醇峰面积	水分含量的质量分数 /%
1#	37168	209384	0.07
2#	343335	162456	47.11
3#	334391	186510	39.84
4#	311948	178366	38.52
5#	562069	144899	90.48
6#	389494	148702	59.21

结论

涂料和胶黏剂样品中的苯系物经甲醇提取后，采用赛默飞世尔新型的气相色谱仪检测，外标法定量。结果表明，七种苯系物的平均回收率为 92.3-104.9%，3 次平行测定的 RSD 值 \leq 4.1%，方法测定低限为 1.0-3.5 mg/kg。水分经二甲基甲酰胺提取后，采用 TCD 检测器进行检测，操作简单，重复性好，准确性高，能够满足涂料和胶黏剂样品中的测定要求。

参考文献

- [1] 任文杰, 周启星, 王美娥. BTEX 在土壤中的环境行为研究进展. 生态学杂志, 2009, 28(8): 1647-1654
- [2] 郑伟, 石艳玲, 张晓勇等. 浅析室内装修与污染防治. 中国资源综合利用, 2008, 26(9): 22-24
- [3] 戴昌芳, 金晓玲, 张建鹏等. 装修居室空气中苯系物污染状况调查. 环境与健康杂志, 2008, 25(6): 550

赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司

免费服务热线: 800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC