

关于气相色谱法测胶粘剂中挥发性有机化合物的探讨

中丽莉

北京信远博恒检测科技有限责任公司 北京 100161

摘要: 水基型胶粘剂在日常生活中已被广泛应用, 为使其具有某种特定的功能, 在其生产过程中要添加一定量的化学物质, 这类物质主要包括一些挥发性的有机物, 这些物质会对人体健康造成威胁。我国强制性国家标准《胶粘剂挥发性有机化合物限量》GB33372-2020规定了水基型胶粘剂中VOC含量容许限量的要求和试验方法。按此标准使用气相色谱法检测VOC含量时, 首先对经稀释后的样品进行定性分析: 通过极性差别较大的两根色谱柱分离后, 将样品的色谱图与纯物质的色谱图进行对照从而确定样品的组成^[1]; 然后用内标法对样品中的化合物进行定量分析: 第一步, 测定样品中各种化合物的相对校正因子, 第二步, 测试样品中各种化合物的质量分数。但在实际操作中会出现如下这些问题: 要测定样品中所含的化合物含量, 首先要测出其中这些化合物的相对校正因子。这一过程耗时耗力, 能否把这一过程简单化? 试想一下: 如果每次测定时的气相色谱条件不变, 各种化合物的相对校正因子应该是相同的, 那么建立常用的校准化合物的相对校正因子数据库, 可以省去每次做一个样品都测定一次相对校正因子, 从而缩短检测周期。本文着重对上述假设做了探究。经大量的试验证明: 按上述假设测定水基型胶粘剂的VOC含量时, 代入数据库中的相对校正因子计算得出的结果和按常规做法得出的结果相同, 这大大的缩短了检测周期。

关键词: 气相色谱法; 定性分析; 定量分析; 内标物; 相对校正因子

水基型胶粘剂以其环保性能优越, 越来越受到市场的欢迎。消费者在购买时首先考虑的就是其有害物质能否满足国家强制性标准《胶粘剂挥发性有机化合物限量》GB 33372-2020的要求, 其中一项重要的指标就是VOC含量。在按照标准给定的方法检测的过程中, 往往会出现操作繁琐, 检测周期长等问题。本文主要叙述的是自己在平时工作过程中积累的一些经验以及对标准的一些细节上的完善和补充, 这些完善和补充应用于实践时, 很大程度上缩短了检测周期。

1 试验部分

1.1 原理

胶粘剂样品经稀释后, 通过气相色谱分析技术使样品中各种挥发性有机化合物分离, 定性鉴定被测挥发性有机化合物成分后, 用内标法测定其含量。

1.2 仪器与试剂

(1) 材料和试剂

载气: 氮气 $\geq 99.995\%$

燃气: 氢气, 由HA-300氢空一体机提供

助燃气: 空气, 由HA-300氢空一体机提供

辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气): 与载气具有相同性质的氮气

样品: 水基型胶粘剂

稀释溶剂: 乙腈(分析纯)

内标物: 异丁醇(分析纯)

校准化合物: 正己烷(分析纯)、正庚烷(分析纯)、环己烷(分析纯)、环己酮(分析纯)、环己醇(分析纯)、乙酸戊酯(分析纯)、乙酸丁酯(分析纯)、苯(分析纯)、甲苯(分析纯)、乙苯(分析纯)、二甲苯(分析纯)、三乙胺(分析纯)、二甲基乙醇胺(分析纯)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(分析纯)

进样器: 微量注射器1 μ L若干

配样瓶: 20mL的安捷伦玻璃瓶若干、2mL的玻璃瓶若干

(2) 仪器设备

上海仪电GC126气相色谱仪(配分流装置进样口, 并且气化室内衬可更换);

氢火焰离子化检测器(FID);

色谱柱: (1) 6%腈丙苯基和94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱, 60m*0.32mm*1.0 μ m; (2) 聚乙二醇毛细管柱, 30m*0.25mm*0.25 μ m;

操作条件

进样口温度: 250 $^{\circ}$ C

检测器: FID, 温度: 260 $^{\circ}$ C

柱温: 程序升温, 80 $^{\circ}$ C保持1min, 然后以10 $^{\circ}$ C/min升至230 $^{\circ}$ C保持15min;

分流比: 50:1

进样量：1μL

天平：精度0.1mg

1.3 试验过程

样品的制备

精确称取10mL的乙腈到20mL的配样瓶中，并加入0.0032g的异丁醇（内标物），摇匀。再称取搅拌均匀后的涂料试样1.0023g（精确到0.1mg）加入到该配样瓶中，密封配样瓶并摇匀，静置。

(1) 按常规方法试验（方法一）

① 定性分析

将气相色谱仪按照上述条件设置，待仪器稳定后，用微量进样器抽取上层清液1μL，分别注入两根色谱柱，记录两根色谱柱上的色谱图，最终确定样品中所含化合物有正己烷、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、甲苯、乙酸丁酯、乙苯。

② 定量分析

a. 校准溶液的配制

准确称取内标物异丁醇0.0032g、校准化合物正己烷

0.0283g、2-氨基-2-甲基-1-丙醇0.0039g、甲苯0.0032g、乙酸丁酯0.0032g、乙苯0.0031g于装有10mL乙腈的配样瓶中，摇匀备用。

b. 相对校正因子的测定

取上述校准溶液1μL进样，测定各个化合物的相对校正因子 R_i 。按公式（1）计算校正因子。

$$R_i = \frac{m_{ci}}{A_{ci}} \times \frac{A_{is}}{m_{is}} \quad (1)$$

式中：

R_i ——化合物*i*的相对校正因子；

m_{ci} ——校准混合物中化合物*i*的质量，单位为克（g）；

m_{is} ——校准混合物中内标物的质量，单位为克（g）；

A_{is} ——内标物的峰面积；

A_{ci} ——化合物*i*的峰面积。

测定结果见下表

表1 各物质的相对校正因子

	正己烷	2-氨基-2-甲基-1-丙醇	甲苯	乙酸丁酯	乙苯
第一次	7.84	1.78	0.657	1.39	0.611
第二次	7.91	1.79	0.645	1.39	0.608
平均值	7.88	1.78	0.651	1.39	0.610

c. 样品的测定

按同样的色谱条件将1μL配制好的样品注入气相色谱仪中，记录各种化合物的峰面积，然后按公式2分别计算试样中所含各种化合物的质量分数 ω_i 。

$$\omega_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \quad (2)$$

式中：

ω_i ——测试试样中被测化合物*i*的质量分数，单位为

克每克（g/g）；

R_i ——被测化合物*i*的相对校正因子；

m_{is} ——校准混合物中内标物的质量，单位为克（g）；

m_s ——测试试样的质量，单位为克（g）；

A_{is} ——内标物的峰面积；

A_i ——被测化合物*i*的峰面积。

$\sum \omega_i$ 测定结果如下表所示

表2 定量分析结果1

试验次数	$\sum \omega_i$	$\sum \omega_i$ 平均值1
第一次	0.0093	0.0091
第二次	0.0089	

(2) 建立校准化合物相对校正因子数据库后试验（方法二）

① 定性分析

取12个2mL的玻璃瓶，分别取1mL乙腈于玻璃瓶中，并分别加入1μL的单个校准化合物，12个校准化合物溶液配制完成后，取1μL单个的校准化合物溶液分别在两根色谱柱平行进样两次，记录其保留时间，取两次结果平均

值作为该种物质的保留时间。

② 定量分析

称取同一数量级的12种校准化合物于10mL的乙腈溶液中，配制成混合标液（各种校准化合物所称质量见表3），取1μL混标注入6%腈丙苯基和94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱，谱图如下：

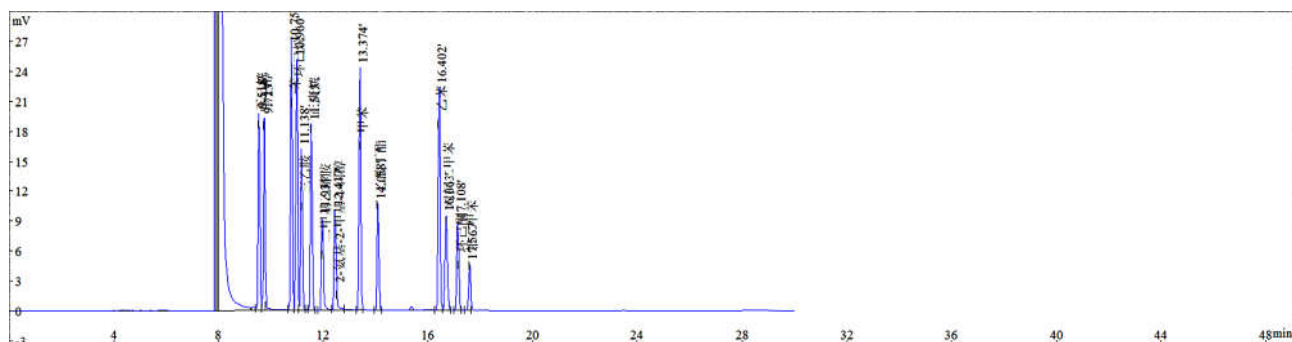


图1 12种校准化合物谱图

测定各校准化合物的相对校正因子如下表:

表3 12种化合物相对校正因子

校准化合物	质量 (g)	保留时间 (s)	相对校正因子
正己烷	0.0280	9.518	7.87
苯	0.0039	10.753	0.762
环己烷	0.0055	10.960	1.12
三乙胺	0.0027	11.138	0.856
正庚烷	0.0037	11.513	1.04
二甲基乙醇胺	0.0033	11.931	1.67
2-氨基-2-甲基-1-丙醇	0.0043	12.417	1.78
甲苯	0.0032	13.374	0.650
乙酸丁酯	0.0030	14.058	1.39
乙苯	0.0030	16.402	0.610
对间二甲苯	0.0032	16.663	0.862
环己酮	0.0017	17.108	0.841
邻二甲苯	0.0032	17.567	0.862

③ 样品的测定

按同样的色谱条件将1 μ L配制好的样品注入气相色谱仪中,记录各种化合物的峰面积(除稀释溶剂外),然后按表3中给出的相对校正因子和公式2分别计算试样中所含各种化合物的质量分数 ω_i ,并求出 $\sum\omega_i$ 。

表4 定量分析结果2

试验次数	$\sum\omega_i$	$\sum\omega_i$ 平均值2
第一次	0.0097	0.0091
第二次	0.0086	

2 试验结论

(1) 通过比较分析上述两种方法得出的 $\sum\omega_i$ 平均值,两次测试结果相同,证明了在相同的色谱条件下,校准化合物的相对校正因子是不变的,可以利用已经建立的校准化合物的相对校正因子数据库,省去测定相对校正因子这一步骤,从而缩短检测周期。

(2) 稀释溶剂应选不挥发或者挥发很慢的溶剂,这样才能保证减小称量药品或者样品时的系统误差,通过

比较乙腈、甲醇、四氢呋喃、乙酸乙酯这几种溶剂的沸点,乙腈沸点最大,所以本试验选择乙腈较好。

3 讨论影响试验结果的因素

(1) 经过数次试验,发现配制样品时,应先加内标物再加样品,否则,样品中的化合物不能有效的释放在稀释溶剂中,最终会造成测定结果偏低。

(2) 样品配制完成后,应尽快测定,防止释放的化合物再次被粘稠多孔的胶粘剂吸收,造成测定结果偏低。

(3) 有些校准化合物的保留时间很接近,难以分辨,可以用微量物质加入法进行区别。例如A和B的保留时间很接近,样品经测定有A或B其中之一,此时在所测样品中可加入微量的A,混合摇匀,进样观察峰面积,如果峰面积变大,则说明此种物质是A;如果出现两个色谱峰,则说明此种物质是B。

参考文献

[1]GB 33372-2020胶粘剂挥发性有机化合物限量