

应用资料

气相色谱

作者:

William Goodman

PerkinElmer, Inc.

谢尔顿, 美国

贡献者:

Larry Mink, Ph.D.

杰出科学家

Rohm and Haas Company

斯普林豪斯, 美国

顶空气相色谱法 对水基涂料中挥发 性有机化合物的分析

简介

美国实验与材料协会 (ASTM) 国际组织发布了一系列不同的方法来检测水基涂料中的挥发性有机化合物 (VOC)。方法 D3960 是重量分析方法, 需要将已知重量的样品在特定条件下进行烘烤, 通过一系列测量出来的质量计算VOCs的质量分数 (%含量)。该方法只需要相当简便的仪器设备, 但是需要大量的人工劳动, 并且其准确性取决于分析者能否重复地按照实验步骤操作的能力

。方法D6886是直接进样的气相色谱法, 能够达到足够的准确度和精确度, 但是该方法是液体进样, 需要将涂料溶解, 这样就降低了方法的灵敏度, 并且将不挥发物质也引入气谱进样口。现在有一种称之为顶空气相色谱法 (HS-GC) 的分析方法, 样品只要稍加前处理就可以对水基涂料中的VOCs进行定性、定量分析, 而且无需使用溶剂。

分析水基涂料中VOCs的顶空进样技术经常因需要分析乙二醇类化合物而受到限制。在顶空进样方面，目前有两个常用的设备来收集已知体积样品中的VOCs。第一种普遍应用的技术是在定量环中收集采样。但是当这种定量环取样技术用于分析乙二醇类时，就经常导致超载，使分析精密度和校正标准曲线的线性关系很差。现在本采样方法利用压力平衡系统，在这个系统中，样品的收集是基于样品体积的计算：在一个特定的时间里允许已知流量的气体通过分析柱。这个压力平衡系统的优势是使样品从不接触金属环，具有更高的回收率，同时对难分析的化合物无样品夹带效应。

本篇研究陈述的是一系列利用HS-GC全蒸发方法分析在涂料中常见的VOCs。这一系列化合物中还包括二醇类和单醇类，代表了最难分析的VOCs类别。在该分析中，这些化合物的理化性质限制了顶空进样的效能。下面列出的数据将展示每个化合物溶液从浓度0.04%到4.00%的线性校准情况。此外，在低水平（0.4%）和高水平（4.00%）的精确度和样品夹带效应也有展现。

实验

将5mg水样加入到22ml的顶空进样瓶中制得样品，用10ul的注射器进样。顶空进样条件总结于表1。

表1.TurboMatrix™ 顶空采样器仪器条件

顶空部件	PerkinElmer® TurboMatrix HS-Trap(HS mode)
进样针温度	155℃
传输线温度	160℃
炉温	150℃
柱压	15 psig
进样压力	30 psig

结果

本分析包含 6 个化合物代表了经常在水基涂料中存在的各类化合物。图 1 .为 0.4%水标准样品的色谱图。

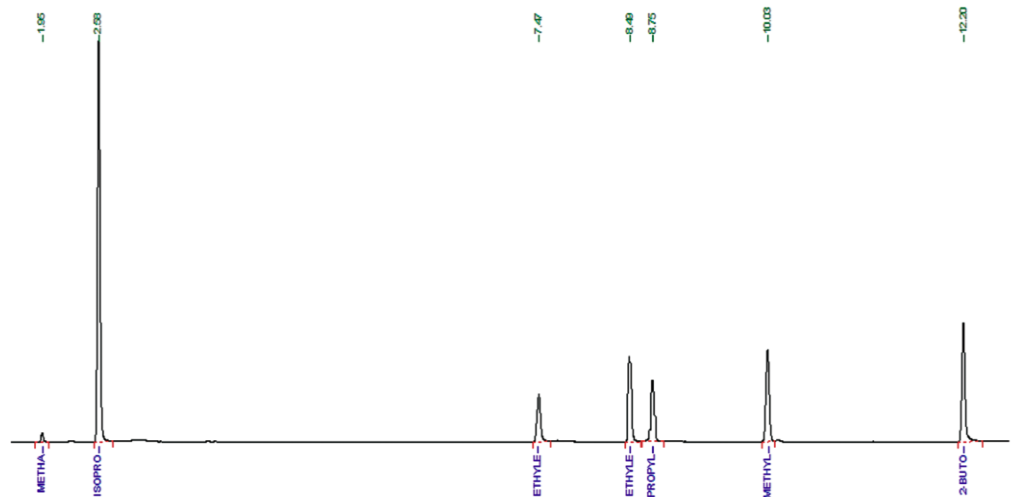


图 1. 0.4%水基 VOCs 标准样品色谱图。色谱峰按照保留时间次序依次是甲醇、异丙醇、乙二醇、乙二醇乙醚、丙二醇、甲基异丁基甲酮、2-丁氧基乙醇。

高压	ON
传输线	惰性弹性石英管，20 μ m ID
拔针时间	0.2min
注射时间	0.02 min
平衡时间	10 min
GC 循环时间	25 min
样品瓶加压时间	1.0 min
顶空模式	恒定
小瓶开孔 Vial Vent:	ON
注射模式	时间

表 2. Clarus® 气相色谱仪器工作条件

气相色谱仪:	PerkinElmer® Clarus 500 w/FID		
分析柱:	RTX-200 (25 m x 0.320 mm x 1.0 μ m)		
顶空进样器适配器:	注射器适配器（可由顶空进样器控制）		
柱炉程序:	温度	保留时间	升温速率
	40℃	5min	10℃/min
	140℃	End	
载体压力:	He @9 psi		
毛细管内进样口温度:	250℃		
FID 温度:	300℃		
FID 衰减:	0		
FID 范围:	1		

该方法利用样品的全蒸发，将放置顶空进样小瓶的炉温调到 150℃。随后从顶空进样器到 GC 的样品所经路径各加热区，温度均比前一部分高 1 0 ℃ 以免样品在任何一点冷凝。

虽然列在本研究中的分析物不是足够的，但所选 GC 程序可以为在水基涂料中找到的其他相似的化合物提供必要的分离条件。

这个研究包括了样品夹带效应检查、精确度和校准曲线，证明这里使用的分析系统可以简便的分析出水基样品中的这些类型化合物。分析在困难基质中的这些类型的化合物的第一步是查证样品导入技术的可靠性和可重复性。通过对样品夹带效应和精密度的研究证明，样品导入技术是有效的。对样品夹带效应的研究由一系列物质的空白样品和不同分析水平的标准样品分析组成。表 3. 总结了样品夹带效应的研究结果。

表 3. 移后扣除检查—空白样品和标准样品峰面积

	异丙醇	乙二醇	乙二醇 乙醚	丙二醇	甲基异丁基 甲酮	2-丁氧基乙醇
样品名称	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积
空白	0	0	0	0	0	0
空白	0	0	0	0	0	0
0.4%溶液	14439	2506	4345	3007	5616	4949
0.4%溶液	14301	2557	4331	3154	5562	5062
空白	0	0	0	0	0	0
空白	0	0	0	0	0	0
0.4%溶液	134044	27121	35073	32125	39648	48904
0.4%溶液	130613	22573	34512	30471	38736	46665
空白	0	0	0	0	0	0
空白	0	0	0	0	0	0

通过连续运载实验及精密度研究证明样品导入技术是有效的。过连续运载实验包括分析空白样品后紧接着分析各个组分不同含量的标准品。表3 总结了该实验效果。

此外，图 2. 中的色谱图证明在空白样品分析色谱图的基线中不存在可辨别的色谱峰。图 2. 顶部的色谱图是 4%VOC 水溶液色谱图的放大图，这是标准曲线浓度范围的上限。图 2. 中部的色谱图是紧接 4%VOC 样品后分析的空白水样，没有任何额外的清洗程序被用于该步骤中。最后，在图 2. 底部是 0.04%VOC 标准样品的相同放大倍数的色谱图，用来对零样品夹带效应的物质的实际浓度测定提供依据。

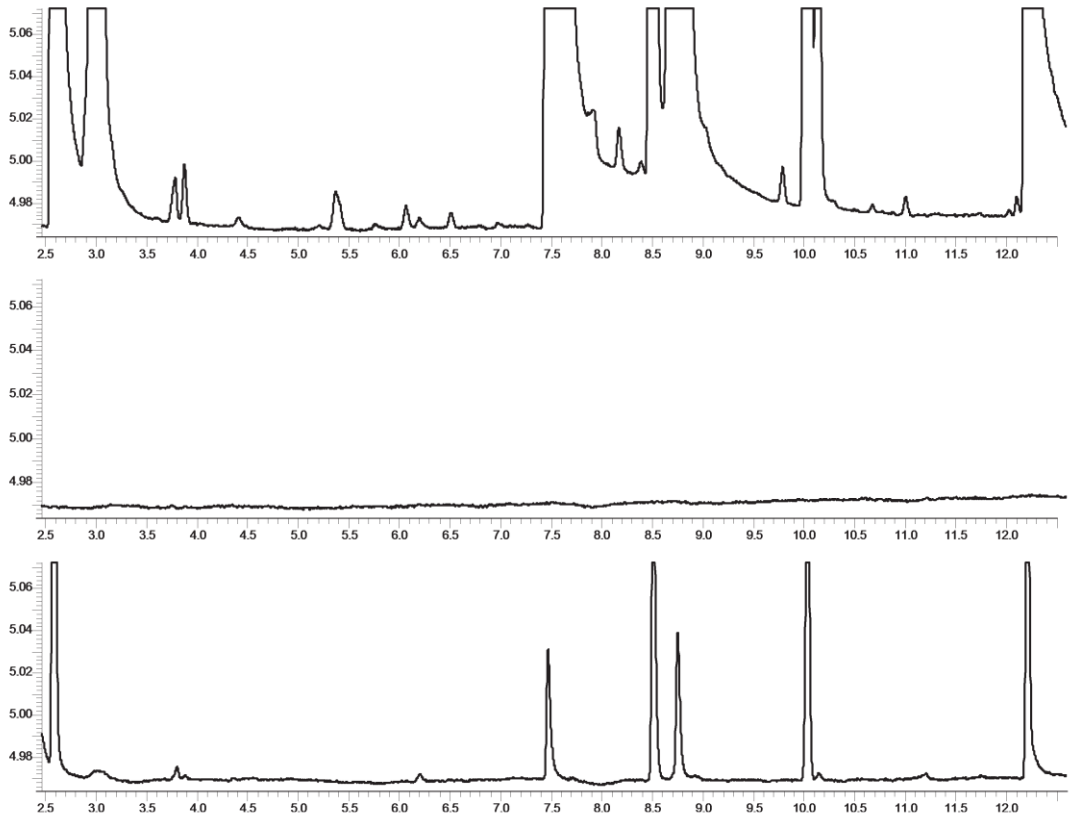


图 2. 色谱图证明该顶空进样系统的样品夹带效应。从上到下分别是以下溶液的色谱放大图：4%VOC 溶液；紧接其后的空白溶液；0.04%VOCs 标准溶液

根据实验证明，该技术对化合物分析无样品夹带效应，一个简单的精密度实验证明该样品导入具有良好的重现性。表 4. 证明连续进样是可接受的，因为获得的百分相对标准偏差（%RSD）很低，低%RSD 再次证明本系统无样品夹带效应的影响。

表 4. 4%的 VOC 精确度检测						
	异丙醇	乙二醇	乙二醇乙醚	丙二醇	甲基异丁基酮	2-丁氧基乙醇
	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积
4%溶液	134165	25345	35287	30245	40233	46946
4%溶液	137927	26401	36216	31115	41192	48245
4%溶液	134241	24435	35078	29745	40065	46092
4%溶液	134757	25777	35604	30379	40358	47308
4%溶液	133133	25675	35266	30443	39884	47064
平均	134844.60	25526.60	35490.20	30385.40	40346.40	47131.00
标准差	1821.03	720.05	447.55	491.30	505.23	773.07
%RSD	1.35%	2.82%	1.26%	1.62%	1.25%	1.64%

认识到该采样技术是可行，下一个步骤就是对系统进行校正。标准校正曲线由覆盖整个工作浓度范围的 0.04%VOC 到 4%VOC 水溶液组成。校准曲线的总结在表 5.（图 4.）中。由此可见，所有化合物的校准曲线在工作浓度范围内都是线性的。

表 5. 0.04%---4.00%的标准水溶液校正曲线						
	异丙醇	乙二醇	乙二醇乙醚	丙二醇	甲基异丁基甲酮	2-丁氧基乙醇
标准浓度	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积	峰面积
0.04%	1441	167	400	192	432	452
0.10%	3903	558	1072	652	1161	1351
0.20%	7654	1238	2101	1502	2251	2789
0.40%	15490	2560	4179	3129	4571	5592
1.00%	37446	6423	10063	7693	11089	13840
2.00%	75244	13272	20273	16661	22444	28147
4.00%	141655	26998	37982	32158	42524	52679
R ² 值	0.9991	0.9999	0.9990	0.9996	0.9993	0.9989

结论

分析复杂水基材料中极性的 VOCs，其样品夹带效应和可重复性是一个巨大的挑战。此外，ASTM 标准方法易受一些不同误差的影响。顶空进样作为一个样品采集技术非常适合处理这类基质中的所有问题。然而，许多顶空进样系统对二醇类化合物的分析具有困难，因为这些物质的高沸点和粘性。但这里展现的分析技术将可以对困难的基质中困难的化合物进行高精密度、好线性、并且无样品夹带效应的分析检测。

当今，方法 D3960，重量分析技术和方法 D6886，液体进样 GC 分析技术，是对水基涂料中 VOC 检测的优先检测技术。然而方法 D3960 和方法 D6886 都需要大量的样品前处理工作，这些工作不仅慢，而且花费不菲。顶空进样技术是全自动化的，可以减少花费和分析时间，并能提高分析结果的精密度和准确度。

PerkinElmer, Inc.

大中华区总部

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：(800) 762 4000 或 (021) 3876 9510

传真：(021) 5895 3643

www.perkinelmer.com.cn

要获取全球办事处的完整列表，请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>



版权所有 ©2009, PerkinElmer, inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者的财产。

008428_01_CN 中国印刷