

文章编号: 1005-8893(2003)01-0036-03

# 毛细管色谱法测定溶剂型木器涂料中三苯含量<sup>\*</sup>

杜晓刚, 杨 扬

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 研究以 HP-5 毛细管色谱柱, 分流进样, 气相色谱法测定溶剂型木器涂料中苯、甲苯、二甲苯含量的分析方法, 确定了分析条件。该方法具有操作简单, 准确, 重现性好等优点, 只须一次进样同时能测出涂料中苯、甲苯、二甲苯 3 种组分的含量, 方法的加标回收率分别为 98.1%~101.0%、97.9%~99.5%、98.0%~100.2%, 线性相关系数为 0.999 3, 0.999 8 和 0.999 2, 相对偏差分别为 0.78%、0.60%、0.68%。

**关键词:** 气相色谱; 毛细管柱; 涂料; 三苯含量

中图分类号: O 658/R9

文献标识码: A

随着生活水平的提高, 人们对装饰材料除了要求美观耐用外, 还要求它符合环境保护要求和有利于健康。三苯是溶剂型木器涂料中主要的有害物质, 国家对其含量有着严格的限制。所谓三苯是指涂料中可能含有的苯、甲苯和二甲苯(以下简称三苯), 由于苯被国际癌症研究中心认为是高毒致癌物质, 所以对它在溶剂型木器涂料中的含量有着单独的要求, 甲苯和二甲苯对人体的危害主要是影响中枢神经系统, 对呼吸道和皮肤产生刺激作用, 两者化学性质相似, 在涂料中常相互取代使用, 对人体的危害呈相加作用, 故对涂料中的甲苯和二甲苯的含量国家只作总量控制<sup>[1~3]</sup>。

常用的三苯分析方法为硝化比色法和气相色谱法。硝化比色法将苯、甲苯和二甲苯分别于不同浓度的硝化混合液中被硝化成二硝基苯和三硝基甲苯, 在强碱性溶液中(pH=9~14)用有机溶剂乙醚提取, 于乙醚层中加入不同的有机试剂和碱性溶液, 呈不同的颜色后, 比色定量。该方法整个操作过程复杂烦琐, 人为影响大, 重现性差。而用毛细管色谱柱同时测定三苯含量的方法尚未见到报道。本文建立了用毛细管气相色谱法测定溶剂型木器涂料中三苯含量的方法, 采用本方法测定时具有操作简单, 定量准确, 分析速度快, 一次进样

18.5 min 即可测出样品中三苯含量, 为工业生产中控制产品质量和环保部门产品检测提供了有效手段。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

HP6890 气相色谱仪; FID 检测器; HP REV. A. 05.02 气相色谱工作站; 10  $\mu$ L 微量进样器; 色谱柱: HP-5。

正庚烷标准品(国家涂料检测中心), 色谱纯; 苯(上海试剂一厂)、甲苯(上海新联化工厂)、二甲苯(上海试剂一厂), 乙酸乙酯(上海试剂一厂)。上述试剂, 除特殊指示外, 均为分析纯。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 色谱操作条件

采用分流进样方式, 因涂料中难挥发的重组分较多, 为减少进样量, 降低对进样口的污染, 采用 30:1 的分流比进样, 进样衬管内必须填充可更换的玻璃毛; 柱温: 程序升温起始 80  $^{\circ}$ C, 初始时间 10 min, 升温速率 20  $^{\circ}$ C/min, 最终温度 150  $^{\circ}$ C, 保持时间 5 min; 进样口温度 200  $^{\circ}$ C; 检测器温度

\* 收稿日期: 2002-10-08

作者简介: 杜晓刚(1974-), 男, 浙江东阳人, 实验师, 主要从事仪器分析的研究工作。

200 ℃; 载气: 高纯氮 (N<sub>2</sub>), 载气流速 0.8 mL/min; 进样量 0.2 μL。

1.2.2 标准溶液的配制

准确称取苯 0.02 g, 甲苯 0.2 g, 二甲苯 0.6 g, 正庚烷 0.02 g 于密封的小试剂瓶中, (以上称量精确到 0.1 mg), 加入 2.00 mL 乙酸乙酯, 摇匀后备用。

1.2.3 样品溶液的配制

溶剂型木器涂料一般可分为单组分、双组分和三组分涂料, 单组分涂料由漆组成, 双组分涂料由漆、固化剂组成, 三组分涂料由漆、固化剂和稀释剂组成。准确称取待测涂料组分 1.8 g, 正庚烷 0.02 g 于密封的小试剂瓶中, (以上称量精确到 0.1 mg), 用移液管加入 2 mL 乙酸乙酯, (乙酸乙酯的加入量以能进样为宜, 测稀释剂三苯含量时不加乙酸乙酯), 摇匀后备用。

2 结果和讨论

2.1 色谱柱的选择

样品中除了三苯外, 还含有大量的其他组分, 如乙酸丁酯、丁醇、乙苯及各种染料等, 涂料中组分十分复杂, 沸程宽, 级性差异很大。我们选用 HP-5 毛细管柱<sup>[4]</sup> (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 进行分析, 样品中各组分及内标物均得到了有效的分离 (见图 1, 样品+内标物色谱图), 分析结果重现性好, 18.5 min 完成对样品的分析。实验表明, 选用 HP-5 色谱柱测定溶剂型木器涂料中三苯含量, 分析时间短, 分离效果好, 重现性好。

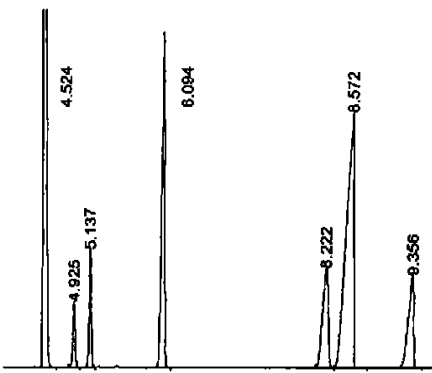


图1 样品+内标物色谱图

2.2 内标物的选择

由于涂料是十分复杂的混合物, 我们在查阅有关资料<sup>[1~3]</sup>, 并从各峰的保留时间 (见表 1) 可以看出, 正庚烷和涂料中各组分能很好地分开, 故选择正庚烷作为内标物, 且基本上所有的涂料中均不含有此化合物。

表 1 组分的保留时间

| 编号 | 化合物名称 | 保留时间/min |
|----|-------|----------|
| 1  | 乙酸乙酯  | 4.524    |
| 2  | 苯     | 4.952    |
| 3  | 正庚烷   | 5.137    |
| 4  | 甲苯    | 6.094    |
| 5  | 对二甲苯  | 8.222    |
| 6  | 间二甲苯  | 8.572    |
| 7  | 邻二甲苯  | 9.356    |

2.3 线性相关的测定

根据涂料中三苯含量的范围配制三苯与内标物正庚烷质量比不同的混合样, 在与样品分析条件相同的色谱条件下进样分析, 结果见表 2。

表 2 线性测定结果

| 序号         | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 苯标样质量/g    | 0.009 7 | 0.026 6 | 0.035 6 | 0.048 0 | 0.065 9 | 0.100 2 |
| 甲苯标样质量/g   | 0.102 8 | 0.244 7 | 0.276 6 | 0.456 9 | 0.522 9 | 0.884 6 |
| 二甲苯标样质量/g  | 0.290 1 | 0.788 7 | 0.843 8 | 1.339 8 | 1.801 9 | 2.762 3 |
| 内标物正庚烷质量/g | 0.041 8 | 0.045 6 | 0.039 8 | 0.046 2 | 0.042 8 | 0.045 2 |
| 苯正庚烷质量比    | 0.231   | 0.583   | 0.894   | 1.040   | 1.540   | 2.217   |
| 甲苯正庚烷质量比   | 2.46    | 5.37    | 6.95    | 9.89    | 14.00   | 19.57   |
| 二甲苯正庚烷质量比  | 6.94    | 17.30   | 21.20   | 29.00   | 42.10   | 61.11   |
| 苯正庚烷峰面积比   | 0.228 4 | 0.501 8 | 0.872 8 | 0.984 2 | 1.474 0 | 2.110 0 |
| 甲苯正庚烷峰面积比  | 2.659   | 5.494   | 7.557   | 10.860  | 15.120  | 21.000  |
| 二甲苯正庚烷峰面积比 | 7.677   | 19.750  | 24.050  | 31.120  | 44.700  | 67.680  |

以峰面积比为纵坐标, 质量比为横坐标分别进行线性回归, 苯的线性回归方程为  $y = 0.955x - 0.0098$ , 其线性相关系数为: 0.9993; 甲苯的线

性回归方程为  $y = 1.08x - 0.031$ , 其线性相关系数为 0.9998; 二甲苯的线性回归方程为  $y = 1.09x + 0.045$ , 其线性相关系数为 0.9992<sup>[3]</sup>。

## 2.4 回收率的测定

采用加标回收法。准确称取一定量的已测定三苯的涂料样品, 加入一定量的三苯标样, 进样分析, 结果列于表 3~表 5。

表 3 苯回收率的测定

| 序号     | 1    | 2    | 3     | 4    |
|--------|------|------|-------|------|
| 加入量/mg | 31.2 | 35.6 | 48.6  | 42.3 |
| 测定量/mg | 30.9 | 35.1 | 49.1  | 41.5 |
| 回收率/%  | 99.0 | 98.6 | 101.0 | 98.1 |

表 4 甲苯回收率的测定

| 序号     | 1     | 2     | 3     | 4     |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| 加入量/mg | 254.8 | 605.6 | 505.6 | 357.8 |
| 测定量/mg | 253.2 | 592.9 | 496.5 | 356.0 |
| 回收率/%  | 99.4  | 97.9  | 98.2  | 99.5  |

表 5 二甲苯回收率的测定

| 序号     | 1     | 2       | 3     | 4     |
|--------|-------|---------|-------|-------|
| 加入量/mg | 854.6 | 1 000.5 | 862.4 | 684.5 |
| 测定量/mg | 837.6 | 995.6   | 863.7 | 674.2 |
| 回收率/%  | 98.0  | 99.5    | 100.2 | 98.5  |

## 2.5 精密度的测定

对一样品平行测定 4 次<sup>[6]</sup>, 其中苯含量为 0.52%, 相对标准偏差为 0.78%, 甲苯含量为 8.56%, 相对标准偏差为 0.60%, 二甲苯含量为

25.63%, 相对标准偏差为 0.68%。

## 3 结 论

采用 HP-5 毛细管柱, 分流进样, 以正庚烷作内标物, 测定溶剂型木器涂料中三苯的含量, 进样量小, 涂料中重组分对毛细管柱的污染小, 数据重现性好, 只须一次进样就能同时测定出样品中苯、甲苯、二甲苯的含量、减少了分析的时间, 为生产监控和各级环保部门对涂料中有害物质三苯检测提供了较为理想的方法。

## 参考文献:

- [1] 钱逢麟, 郭淑静, 蔡国衡, 等. 国内外涂料助剂品种手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 578—594.
- [2] 钱逢麟, 竺玉书. 涂料助剂—品种和性能手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 316—327.
- [3] 沈春林, 李芳, 岳志俊, 等. 涂料配方手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2000. 19—26.
- [4] 李浩春, 周同惠, 汪尔康, 等. 分析化学手册 [M]. 第五分册. 北京: 化学工业出版社, 1999. 422.
- [5] 肖新亮, 古风才, 赵贵英, 等. 实用分析化学 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000. 6—26.
- [6] 郭登峰, 罗士平. 大口径毛细管气相色谱法测定巯基乙酸异辛酯 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (2): 33—35.

## Determination of Benzene, Toluene and Xylene of Paint Using GC with Capillary Column

DU Xiao-gang, YANG Yang

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** A simple, rapid and accurate gas—chromatographic method for the determination of benzene, toluene and xylene was studied. The analysis was made by using HP-5 capillary column and FID detector. We could be gotten the contents of benzene, toluene and xylene by only one injection. All components and internal standard were separated in 18.5 mins. The results with good linearities ( $r=0.999\ 3$ ,  $0.999\ 8$  and  $0.999\ 2$ ) were obtained. The coefficients of variation were 0.78%, 0.60% and 0.68%. The recoveries of the method were 98.1%—101.1%, 97.9%—99.5% and 98.0%—100.2%.

**Key words:** gas—chromatographic; capillary column; paint; the contents of benzene, toluene and xylene