



# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4768—2017

## 涂料中 1-甲基-2-吡咯烷酮的测定 高效液相色谱-串联质谱法

Determination of 1-methyl-2-pyrrolidone in paint by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

2017-05-12 发布

2017-12-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布  
国家质量监督检验检疫总局

# 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。  
本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。  
本标准起草单位：中华人民共和国重庆出入境检验检疫局。  
本标准主要起草人：陈江、唐柏彬、彭光宇、王晶。



## 涂料中 1-甲基-2-吡咯烷酮的测定

### 高效液相色谱-串联质谱法

#### 1 范围

本标准规定了涂料中 1-甲基-2-吡咯烷酮的高效液相色谱-质谱/质谱(LC-MS/MS)测定方法。

本标准适用于水性和溶液型涂料中 1-甲基-2-吡咯烷酮的测定。

#### 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

#### 3 方法提要

水性涂料样品分散在乙腈水溶液中,振荡,离心分离,取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  有机相滤膜净化,LC-MS/MS 检测,以外标法定量。

溶液型涂料样品经乙酸乙酯分散稀释,振荡,离心分离,取一定量上清液采用乙腈水溶液振荡混合萃取,取下层清液过 0.22  $\mu\text{m}$  有机相滤膜净化,LC-MS/MS 检测,以外标法定量。

#### 4 试剂和材料

除另有说明外,所有试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 乙酸乙酯:色谱纯。

4.2 乙腈:色谱纯。

4.3 甲酸:色谱纯。

4.4 乙酸铵:优级纯。

4.5 1-甲基-2-吡咯烷酮:CAS:872-50-4,纯度,99.5%。

4.6 30%乙腈溶液:量取 300 mL 乙腈,700 mL 水,混匀。

4.7 标准储备溶液(1 000 mg/L):准确称取 0.025 0 g(精确至 0.1 mg)1-甲基-2-吡咯烷酮标准物质于 25 mL 容量瓶中,用乙腈溶液(4.6)定容得到浓度为 1 000 mg/L 的标准储备液,此溶液在低温下避光保存。

4.8 标准使用溶液(10 mg/L):吸取标准储备溶液(4.7)于 100 mL 容量瓶中,使用乙腈溶液(4.6)定容至刻度。

4.9 标准工作溶液:吸取适量标准使用溶液(4.8),使用乙腈溶液(4.6)逐级稀释配制 1-甲基-2-吡咯烷酮浓度分别为 0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L 的工作溶液。

4.10 有机相过滤膜:孔径 0.22  $\mu\text{m}$ 。



5 仪器

- 5.1 液相色谱-质谱/质谱仪:配有电喷雾离子源(ESI 源)。
- 5.2 旋涡混合器。
- 5.3 离心管:具塞,带刻度,10 mL,50 mL。
- 5.4 离心机:转速大于 5 000 r/min。
- 5.5 一次性注射器:2 mL。
- 5.6 分析天平:感量 0.01 g。
- 5.7 分析天平:感量 0.1 mg。

6 分析步骤

6.1 样品前处理

水性涂料:称样前将样品混合均匀,准确称取 1.0 g(精确到 0.01 g)试样于 50 mL 具塞离心管中,加入 50 mL 乙腈溶液(4.6),振荡(5 min)混合均匀,以 5 000 r/min 离心 5 min,取上清液过 0.22 μm 有机系滤膜,供 LC-MS/MS 分析。

溶液型涂料:称样前将样品混合均匀,准确称取 1.0 g(精确到 0.01 g)试样于 10 mL 具塞离心管中,加入 10 mL 乙酸乙酯稀释,振荡(5 min)混合均匀,以 5 000 r/min 离心 5 min,取 1 mL 的上清液用 5 mL 乙腈水溶液(4.6)萃取,萃取过后,以 5 000 r/min 离心 5 min,取下层溶液过 0.22 μm 有机相滤膜,供 LC-MS/MS 分析。

6.2 液相色谱-质谱测定

6.2.1 定性

在相同实验条件下,样品与标准工作液中待测物质色谱峰相对保留时间相一致,允许偏差小于 ±2.5%,并且在扣除背景后的样品质量色谱图中,所选择的离子对均出现,同时与标准品的相对丰度允许偏差不超过表 1 规定的范围,则可判断样品中存在对应的被测物。

表 1 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

6.2.2 定量

参照附录 A 中液相色谱-质谱/质谱条件测定样液和标准工作溶液,外标标准曲线法测定样液中的 1-甲基-2-吡咯烷酮残留量。样品中待测物残留量应在标准曲线范围之内,如果残留量超出标准曲线范围,应用乙腈提取液进行适当稀释。参考保留时间为 2.0 min,标准溶液多反应监测色谱图参见附录 B。

6.2.3 空白试验

除不称取试样外,均按上述测定步骤进行。



7 结果计算

7.1 用色谱数据处理机或按式(1)计算样品中待测 1-甲基-2-吡咯烷酮残留量。计算结果需扣除空白值。

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{m}$$

.....( 1 )

式中：

*X* ——样品中待测组分残留量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

*c* ——从标准曲线上得到的样液中分析物的含量,单位为毫克每升(mg/L)；

*c*<sub>0</sub> ——从标准曲线上得到的空白中分析物的含量,单位为毫克每升(mg/L)；

*V* ——样品溶液最终定容体积,单位为毫升(mL)；

*m* ——最终样液代表的试样质量,单位为克(g)。

7.2 计算结果以平行测定的算术平均值表示,保留至小数点后一位。

8 测定低限

本方法的测定低限为 1.0 mg/kg。

9 回收率实验

不同基质的添加回收率范围见表 2。

表 2 不同基质添加回收率(*n* = 6)

基质	添加水平 mg/kg	回收率范围 %	RSD %
水性涂料	1	87~101	5.8
	2	99~101	2.3
	10	94~99	1.7
溶剂型涂料	1	103.5~119.5	5.4
	2	98.3~114.0	5.4
	10	90.0~95.0	2.1



附 录 A  
(资料性附录)  
液相色谱-质谱/质谱条件

A.1 试剂和材料

- A.1.1 甲酸溶液(0.1%):吸取 2 mL 色谱纯甲酸于 2 L 容量瓶中,用水定容至刻度。
- A.1.2 2 mmol/L 乙酸铵溶液:称取 0.038 5 g(精确至 0.1 mg)乙酸铵(4.4)于 1 L 容量瓶中,用甲酸溶液(A.1.1)定容至刻度。
- A.1.3 流动相:乙腈-乙酸铵溶液(5+95),移取 50 mL 乙腈(4.2)于 1 L 容量瓶中,使用乙酸铵溶液(A.1.2)定容至刻度。

A.2 液相色谱参考条件

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出通用参数。  
设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离,下列给出的参数已被证明是可行的。

- a) 色谱法:CAPCELLPAK C<sub>18</sub>,100×2.0 mm(内径),2 μm,或相当者;
- b) 流动相:乙腈-乙酸铵溶液(A.1.3);
- c) 流速:0.30 mL/min;
- d) 柱温:40 ℃;
- e) 进样量:2 μL。

A.3 质谱参考条件

采用电喷雾离子源,正离子离子扫描,多反应监测(MRM),具体参考条件见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 建议的分析条件

离子源参数	
电离方式	ESI+
电喷雾电压(IS)	5.5 kV
雾化气压力(GSI)	50 Psi
气帘气压力(CUR)	30 Psi
辅助气压力(GS2)	70 Psi
离子源温度(TEM)	550 ℃

表 A.2 离子跃迁监测及仪器参数

化合物	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	CE V	DP V	EP V	CXP V	Dwell msec
1-甲基-2-吡咯烷酮	100.1	58.12*	+32	+58	+10	+8.5	200
		69.1	+27	+58	+10	+11.0	200
注：带“*”离子为定量离子。							

非商业性声明：附录 A 所列参数是在 AB4000Q 质谱/质谱仪上完成的，此外列出的试验用仪器型号仅是为了提供参考，并不涉及商业目的，鼓励标准使用者尝试采用不同厂家或型号的仪器。



附录 B  
(资料性附录)

标准物质 1-甲基-2-吡咯烷酮多反应监测图

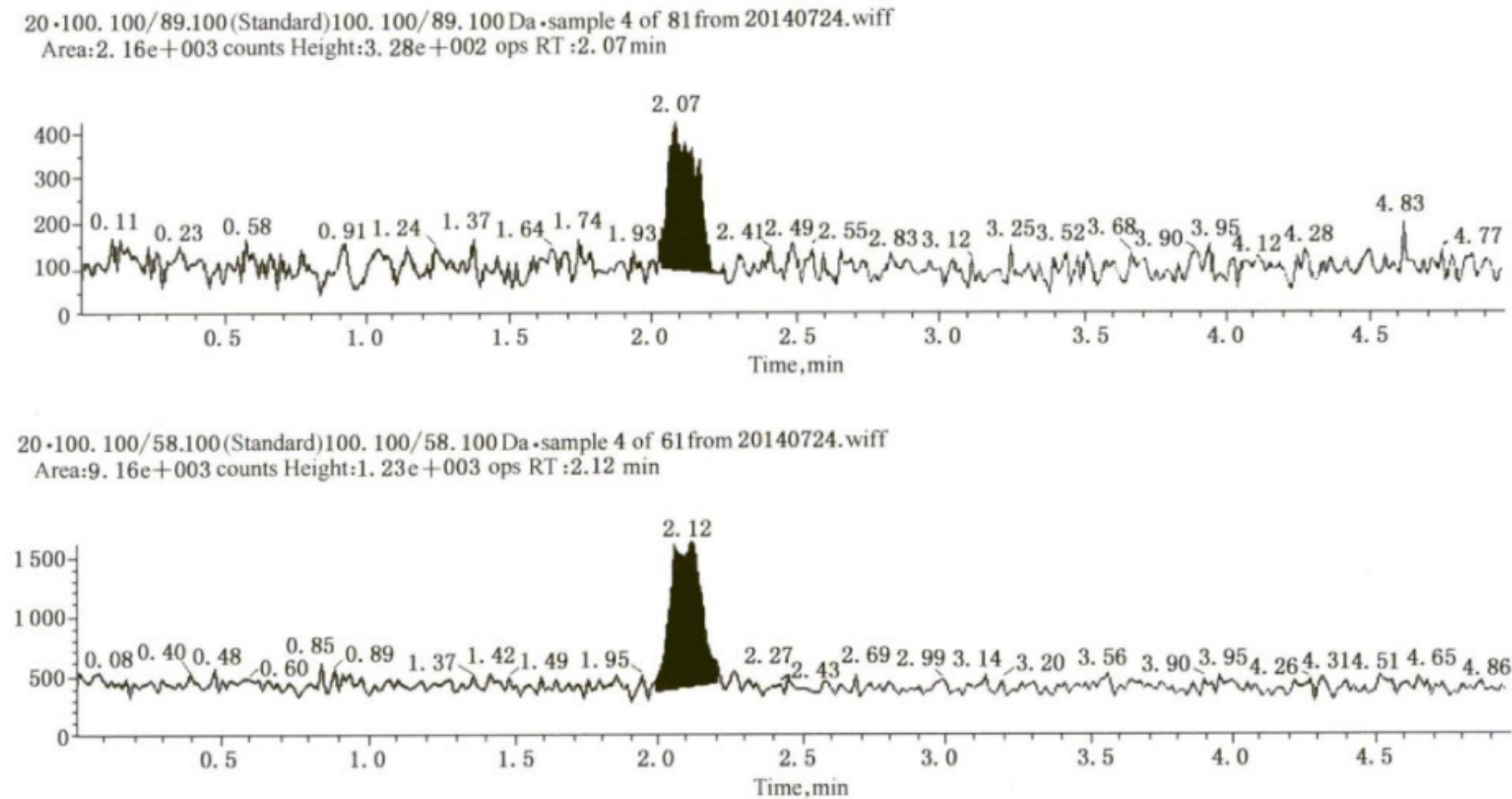


图 B.1 20 μg/L NMP 准物质的多反应监测图

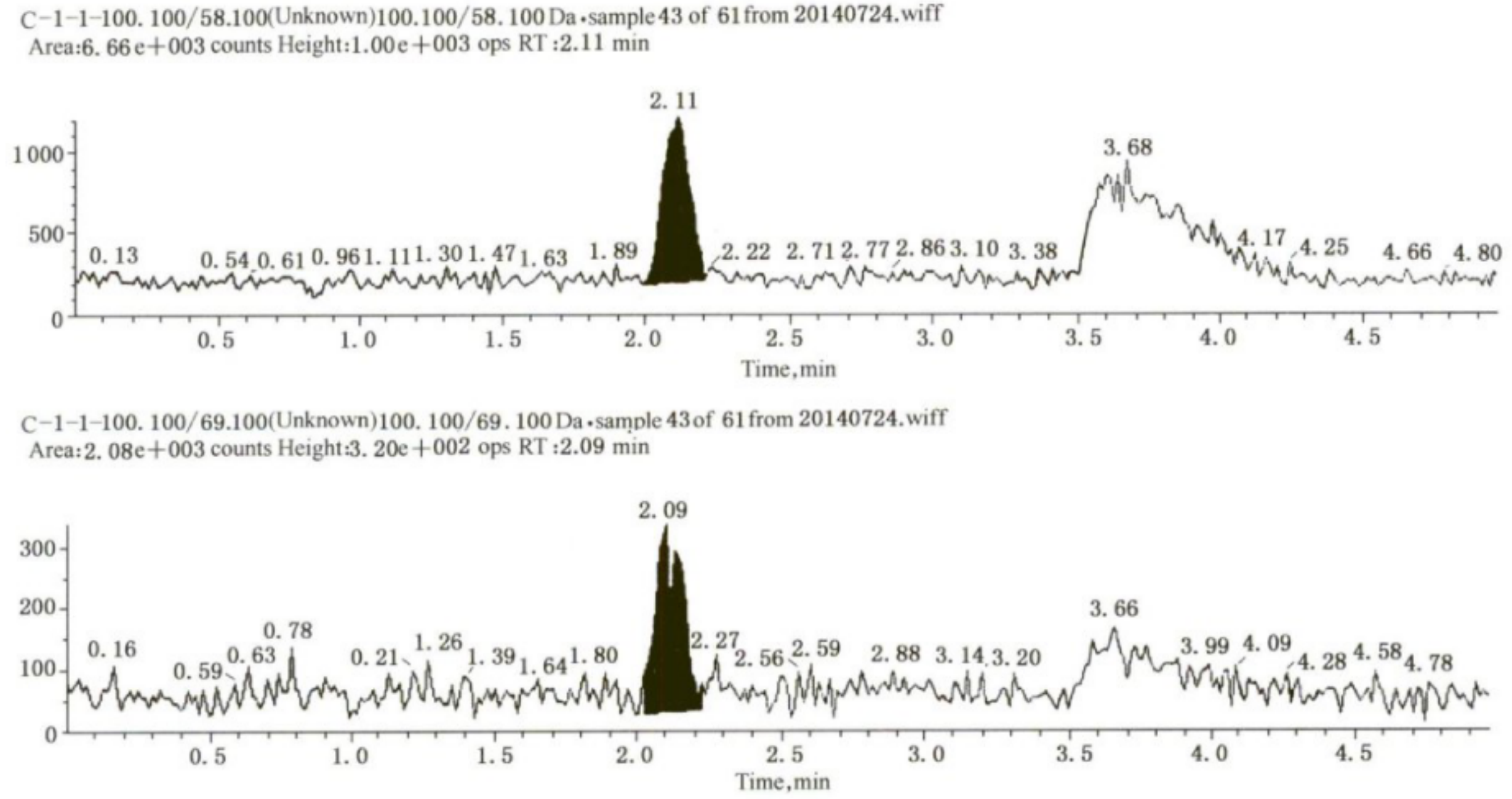
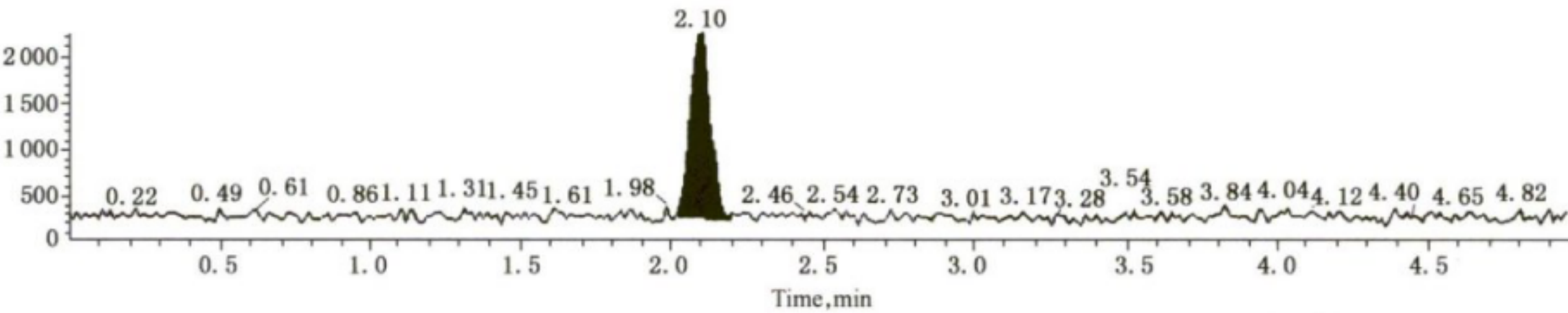


图 B.2 空白水性类涂料添加 1 mg/kg 水平 NMP 多反应监测图



A-1'-100.100/58.100(Unknown)100.100/58.100 Da·sample 16 of 61 from 20140724.wiff  
Area:9.03e+003 counts Height:2.04e+003 ops RT:2.10 min



A-1'-100.100/69.100(Unknown)100.100/69.100 Da·sample 16 of 61 from 20140724.wiff  
Area:2.35e+003 counts Height:5.33e+002 ops RT:2.08 min

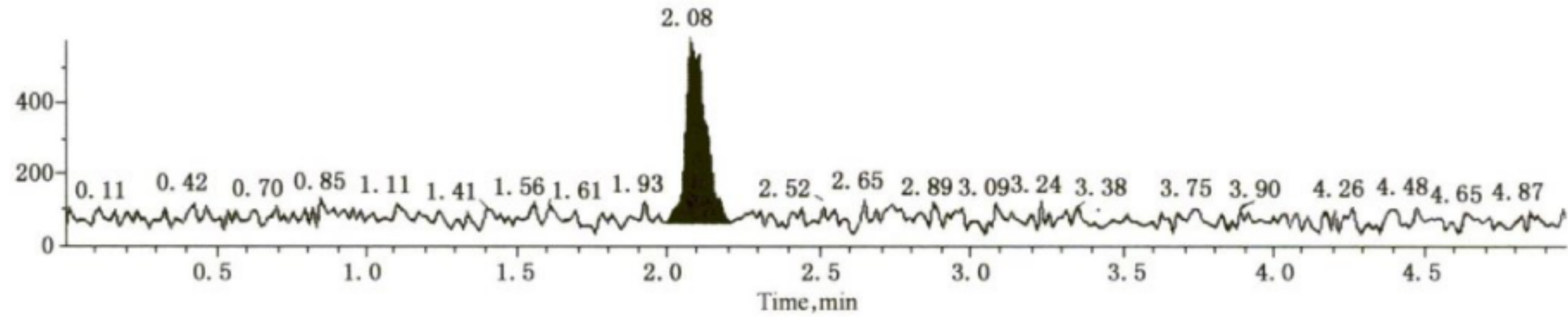


图 B.3 空白有机溶剂类涂料添加 1 mg/kg 水平 NMP 多反应监测图