



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3802—2014

进出口建筑用聚氨酯粘接剂中 游离二异氰酸酯类化合物的测定

Determination of free diisocyanate esters in polyurethane adhesives used in
building for import and export

2014-01-13 发布

2014-08-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

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：中华人民共和国厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心，中华人民共和国温州出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：赖莺、林睿、黄长春、韩超、葛秀秀、林伟靖、黄龙、林海霞。

进出口建筑用聚氨酯粘接剂中 游离二异氰酸酯类化合物的测定

1 范围

本标准规定了进出口建筑用聚氨酯粘接剂中游离二异氰酸酯类化合物(1,4-亚苯基异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯)含量的气相色谱-质谱法(GC-MS)和气相色谱法(GC)。其中气相色谱-质谱法为仲裁法。

本标准适用于进出口建筑用聚氨酯粘接剂中游离的1,4-亚苯基异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和二苯甲烷二异氰酸酯含量的测定。

2 原理

试样用经分子筛干燥的乙酸乙酯超声提取,提取液过滤后,用气相色谱-质谱法和气相色谱法测定,内标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯。

- 3.1 分子筛(0.5 nm):使用前在500℃马弗炉中灼烧4 h,置于干燥器中冷却备用。
- 3.2 乙酸乙酯:每500 mL加入250 g分子筛(3.1),放置24 h后过滤。
- 3.3 二异氰酸酯类化合物标准品:见附录A中表A.1。
- 3.4 正十四烷(*n*-Tetradecane, CAS号629-59-4):纯度 $\geq 98\%$ 。
- 3.5 内标储备液:准确称取1.0 g正十四烷(3.4)标准品(精确至0.000 1 g)于100 mL容量瓶中,用乙酸乙酯(3.2)稀释至刻度,配制浓度为10 mg/mL的内标储备液。
- 3.6 标准储备溶液:准确称取适量的二异氰酸酯类化合物标准品,用乙酸乙酯(3.2)配制标准储备液。标准储备液应避光储存,并避免与空气中湿气接触。
- 3.7 标准工作溶液:移取适量标准储备液(3.6),加入适量的内标储备液(3.5),用乙酸乙酯(3.2)稀释成适用浓度的标准工作溶液。标准工作溶液应避光储存,并避免与空气中湿气接触。
- 3.8 有机相滤膜:0.22 μm 。

4 仪器和设备

- 4.1 气相色谱仪,配有质谱检测器。
- 4.2 气相色谱仪,配有氢火焰离子化检测器。
- 4.3 旋涡混合器。
- 4.4 超声波清洗器(功率 ≥ 220 W)。
- 4.5 离心机:转速不低于4 000 r/min。
- 4.6 具塞比色管:10 mL。

4.7 电子天平:感量 0.1 mg。

5 分析步骤

5.1 提取

称取经混匀后的试样约 1 g(精确至 0.000 1 g),置于 10 mL 具塞比色管,用乙酸乙酯(3.2)稀释至刻度。在旋涡混合器(4.3)上混匀后,超声波萃取 15 min,转移至 10 mL 具塞离心管,以 4 000 r/min 的速度离心 8 min,取上清液用 0.22 μ m 有机相滤膜(3.8)过滤,滤液供气相色谱-质谱仪和气相色谱仪测定。

5.2 测定

5.2.1 气相色谱-质谱法

5.2.1.1 气相色谱-质谱测定参考条件

每次分析之前,重复注入校准溶液,直至测定的二异氰酸酯单体的峰面积与内标物的峰面积的比值恒定,使色谱柱处于最佳状态。由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱-质谱分析的普遍参数。下列参数已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱:固定相 5%苯基-甲基聚硅氧烷,30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m 毛细管柱或性能类似的分析柱;
- b) 程序升温:初始温度 80 $^{\circ}$ C,保持 3 min,10 $^{\circ}$ C/min 升至 120 $^{\circ}$ C,保持 1 min,5 $^{\circ}$ C/min 升至 160 $^{\circ}$ C,保持 5 min,30 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C,保持 10 min;
- c) 进样口温度:150 $^{\circ}$ C;
- d) 质谱接口温度:280 $^{\circ}$ C;
- e) 离子源温度:230 $^{\circ}$ C;
- f) 四极杆温度:150 $^{\circ}$ C;
- g) 载气:He(纯度 $>$ 99.999%),1.0 mL/min 恒流;
- h) 样量:1 μ L;
- i) 进样方式:分流进样,分流比 10:1;
- j) 电离方式:EI;
- k) 溶剂延迟:9 min;
- l) 质谱扫描方式:同时采集全扫描(SCAN)和选择离子模式(SIM)数据;
- m) 全扫描(SCAN)范围:10 m/z ~500 m/z ;
- n) 选择离子模式(SIM)采集参数:参见附录 B 中表 B.1。

5.2.1.2 定性测定

按照上述条件测定样品和标准工作溶液,如果样品的质量色谱峰保留时间与标准品一致,允许偏差小于 $\pm 2.5\%$;定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液的相对丰度一致,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相应的被测物。

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	$>20\sim 50$	$>10\sim 20$	≤ 10
允许的最大偏差/%	± 20	± 25	± 30	± 50

5.2.2 气相色谱法

5.2.2.1 气相色谱测定参考条件

每次分析之前,重复注入校准溶液,直至测定的二异氰酸酯单体的峰面积与内标物的峰面积的比值恒定,使色谱柱处于最佳状态。由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱分析的普遍参数。下列参数已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱:固定相 50% 苯基-二甲基硅氧烷, 30 m×0.53 mm×1 μm 毛细管柱或性能类似的分析柱;
- b) 程序升温:初始温度 100 °C,保持 2 min,8 °C/min 升至 180 °C,保持 2 min,20 °C/min 升至 260 °C,保持 6 min。
- c) 进样口温度:150 °C;
- d) 检测器:250 °C;
- e) 载气:氮气,纯度≥99.999%;流速 1 mL/min;
- f) 氢气流量:30 mL/min;
- g) 空气流量:400 mL/min;
- h) 进样量:1 μL;
- i) 分流比:5:1。

5.2.3 定量测定

根据试样中被测物的含量,选取响应值相近的标准工作溶液进行分析。以目标化合物的峰面积与内标物峰面积之比为纵坐标,浓度为横坐标绘制标准工作曲线,内标法定量。标准工作溶液和样液中待测物的响应值均应在仪器线性响应范围内,如果含量超过标准曲线范围,应用乙酸乙酯(3.2)稀释到适当浓度后分析。标准工作溶液与样液等体积穿插进样测定。在上述色谱条件下,二异氰酸酯标准溶液的气相色谱-质谱选择离子监测图参见附录 C 中图 C.1,气相色谱图参见附录 D 中图 D.1。

5.3 空白试验

除不加试样外,均按上述操作步骤进行。

6 结果计算

6.1 相对质量校正因子的计算

对每一次的校正色谱图,按式(1)计算相对校正因子 f_i :

$$f_i = \frac{m_i \times A_{is}}{m_{is} \times A_i} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- f_i ——各被测组分的相对质量校正因子;
 m_i ——各被测组分的质量,单位为克(g);
 A_{is} ——内标物的色谱峰面积;
 m_{is} ——内标物的质量,单位为克(g);
 A_i ——各被测组分色谱峰面积。

6.2 待测组分含量的计算

按式(2)计算试样中二异氰酸酯的含量 X_i 。

SN/T 3802—2014

$$X_i = \frac{f_i \times m_{is} \times (A_i - A_0)}{m \times A_{is}} \times 1\,000 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

X_i ——试样中被测组分的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

f_i ——稀释因子；

m_{is} ——试样中内标物的质量，单位为克(g)；

A_i ——试样中被测组分的色谱峰面积；

A_0 ——空白试液中被测组分的色谱峰面积；

m ——试样质量，单位为克(g)；

A_{is} ——试样中内标物的色谱峰面积。

计算结果保留三位有效数字。

注：甲苯二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的含量可将异构体峰面积加合后计算。

7 测定低限

本方法对二异氰酸酯类化合物的测定低限见表 2。

表 2 二异氰酸酯类化合物的测定低限 单位为毫克每千克

序号	二异氰酸酯名称	气相色谱-质谱法	气相色谱法
1	1,4-亚苯基异氰酸酯	10	20
2	甲苯二异氰酸酯	10	10
3	六亚甲基二异氰酸酯	20	10
4	三甲基六亚甲基二异氰酸酯	10	20
5	异佛尔酮二异氰酸酯	10	20
6	二苯甲烷二异氰酸酯	100	100

8 精密度

在重复性条件下，两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%；在再现性条件下，两个实验室测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 15%。

附 录 A
(规范性附录)
标准物质基本信息

标准物质的基本信息见表 A.1。

表 A.1 标准物质基本信息

序号	二异氰酸酯名称	CAS 号	英文名称	英文缩写	纯度
1	1,4-亚苯基异氰酸酯	104-49-4	1,4-phenylene diisocyanate	PDI	≥98%
2	甲苯二异氰酸酯 (80% 2,4-甲苯二异氰酸酯,20% 2,6-甲苯二异氰酸酯)	584-84-9	toluene diisocyanate	TDI	≥97%
3	六亚甲基二异氰酸酯	822-06-0	hexamethylene diisocyanate	HDI	≥97%
4	三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (同分异构体混合物)	28679-16-5	trimethylhexamethylene diisocyanate	TMDI	≥97%
5	异佛尔酮二异氰酸酯 (同分异构体混合物)	4098-71-9	isophorone diisocyanate	IPDI	≥99%
6	二苯甲烷二异氰酸酯	101-68-8	4,4'-methylenebis (phenyl isocyanate)	MDI	≥97%

SN/T 3802—2014

附 录 B
(资料性附录)
标准物质 SIM 采集参数

标准物质 SIM 采集数据参数见表 B.1。

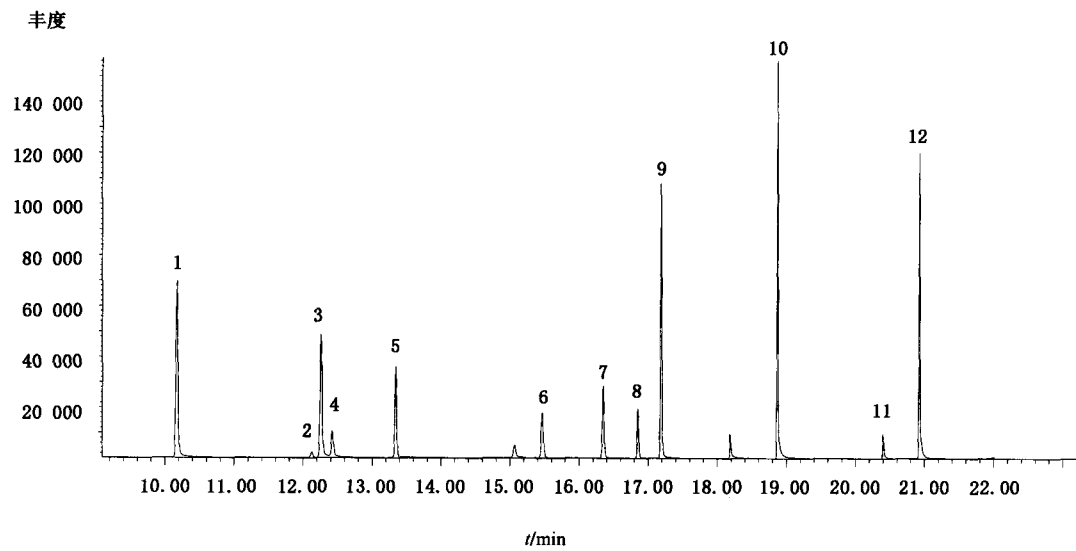
表 B.1 标准物质 SIM 采集参数

物质名称	定量离子 m/z	参照离子 1 m/z	参照离子 2 m/z	参照离子 3 m/z	丰度比
1,4-亚苯基异氰酸酯	160	132	104	77	100 : 29.8 : 29.4 : 21.5
甲苯二异氰酸酯	174	145	39	—	100 : 64.6 : 8.8
六亚甲基二异氰酸酯	56	41	39	—	100 : 82.5 : 17.2
三甲基六亚甲基二异氰酸酯	69	55	112	140	100 : 73.7 : 74.8 : 40.3
异佛尔酮二异氰酸酯	110	123	81	55	100 : 75 : 42.2 : 32.4
二苯甲烷二异氰酸酯	250	208	221	132	100 : 53.50 : 34.30 : 21.60
正十四烷	57	43	71	198	100 : 75.2 : 63.6 : 5.2

附 录 C
(资料性附录)

二异氰酸酯化合物标准溶液的气相色谱-质谱选择离子监测图

二异氰酸酯化合物标准溶液的气相色谱-质谱选择离子监测图如图 C1.所示。



说明：

- 1——1,4-亚苯基异氰酸酯；
- 2——2,6-甲苯二异氰酸酯；
- 3——2,4-甲苯二异氰酸酯；
- 4——六亚甲基二异氰酸酯；
- 5——正十四烷；
- 6——三甲基六亚甲基二异氰酸酯异构体 1；
- 7——三甲基六亚甲基二异氰酸酯异构体 2；
- 8——异佛尔酮二异氰酸酯异构体 1；
- 9——异佛尔酮二异氰酸酯异构体 2；
- 10——1,5-萘二异氰酸酯；
- 11——二苯甲烷二异氰酸酯；
- 12——二甲基联苯二异氰酸酯。

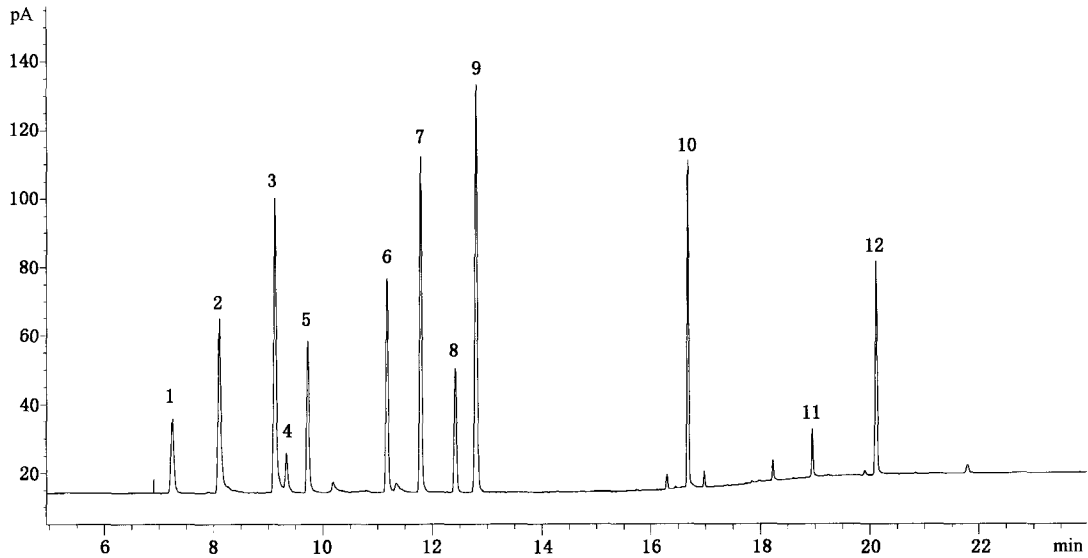
图 C.1 二异氰酸酯化合物标准溶液的气相色谱-质谱选择离子监测图

附 录 D
(资料性附录)

二异氰酸酯化合物标准溶液的气相色谱图

二异氰酸酯化合物标准溶液的气相色谱图如图 D.1 所示。

FID1A, 前部信号(TDI\2011-10-09TDIS 1\007B0701.D)



说明:

- 1——正十四烷;
- 2——1,4-亚苯基异氰酸酯;
- 3——2,6-甲苯二异氰酸酯;
- 4——2,4-甲苯二异氰酸酯;
- 5——六亚甲基二异氰酸酯;
- 6——三甲基六亚甲基二异氰酸酯异构体 1;
- 7——三甲基六亚甲基二异氰酸酯异构体 2;
- 8——异佛尔酮二异氰酸酯异构体 1;
- 9——异佛尔酮二异氰酸酯异构体 2;
- 10——1,5-萘二异氰酸酯;
- 11——二苯甲烷二异氰酸酯;
- 12——二甲基联苯二异氰酸酯。

图 D.1 二异氰酸酯化合物标准溶液的气相色谱图