



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4182—2015

进口环氧树脂涂料中环氧丙烷及环氧氯丙烷单体的测定 顶空-气相色谱法

Determination of propylene oxide and epichlorohydrin monomers in
imported epoxy coating—Headspace-gas chromatography

2015-05-26 发布

2016-01-01 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。

本标准由中国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：中华人民共和国上海出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：陈俊水、马腾洲、周韵、马明、周宇艳、邵敏。

进口环氧树脂涂料中环氧丙烷及环氧氯丙烷单体的测定 顶空-气相色谱法

1 范围

本标准规定了进口环氧树脂涂料中环氧丙烷及环氧氯丙烷单体含量的顶空-气相色谱检测方法。
本标准适用于环氧树脂涂料中环氧丙烷及环氧氯丙烷单体的测定。

2 方法提要

环氧树脂涂料样品在密闭顶空瓶中经 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)溶解后,在一定温度下加热一定时间,使体系中残留的环氧丙烷及环氧氯丙烷单体在气液两相达到分配平衡。然后,将顶空气体导入气相色谱进行分离,用氢火焰离子化检测器(FID)检测,外标法定量。

3 试剂和材料

3.1 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC):色谱纯。

3.2 环氧丙烷:纯度 $\geq 99\%$ 。

3.3 环氧氯丙烷:纯度 $\geq 99\%$ 。

3.4 环氧丙烷储备液(10.0 mg/mL):准确称取 100 mg 的环氧丙烷(3.2),置于 10 mL 容量瓶中,用 DMAC(3.1)稀释配制成 10.0 mg/mL 环氧丙烷储备液。

3.5 环氧氯丙烷储备液(10.0 mg/mL):准确称取 100 mg 的环氧氯丙烷(3.3),置于 10 mL 容量瓶中,用 DMAC(3.1)稀释配制成 10.0 mg/mL 环氧氯丙烷储备液。

3.6 环氧丙烷标准溶液(200 mg/L):移取 2.0 mL 环氧丙烷储备液(10.0 mg/mL)置于 100 mL 容量瓶中,用 DMAC(3.1)稀释成标准溶液,环氧丙烷浓度为 200 mg/L。

3.7 环氧氯丙烷标准溶液(200 mg/L):移取环氧氯丙烷储备液(10.0 mg/mL)2.0 mL 置于 100 mL 容量瓶中,用 DMAC(3.1)稀释成标准溶液,环氧氯丙烷浓度为 200 mg/L。

3.8 混合标准溶液:分别移取环氧丙烷标准溶液(200 mg/L)(3.6)2.5 μ L、25 μ L、50 μ L、0.10 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.5 mL、5.0 mL 于 8 个 10 mL 容量瓶(4.6)中,再分别移取环氧氯丙烷标准溶液(200 mg/L)(3.7)25 μ L、50 μ L、0.10 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.5 mL、5.0 mL 于上述 8 个 10 mL 容量瓶中,分别加入 DMAC(3.1)稀释至刻度,混匀制成混标溶液(每毫升分别含环氧丙烷 0.05 μ g、0.5 μ g、1 μ g、2 μ g、10 μ g、20 μ g、50 μ g、100 μ g;每毫升分别含环氧氯丙烷 0.5 μ g、1 μ g、2 μ g、5 μ g、10 μ g、20 μ g、50 μ g、100 μ g)。移取上述溶液 5.0 mL 于 20 mL 顶空瓶(4.4)中,快速盖上盖子密封后将顶空瓶置于自动顶空进样器(4.2)中,按照 5.2 中的条件测试。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪:配氢火焰离子化检测器(FID)。

4.2 自动顶空进样器。

4.3 分析天平:感量 0.1 mg。

- 4.4 顶空瓶:20 mL,带铝质盖及聚四氟乙烯膜硅橡胶垫。
- 4.5 超声波清洗仪。
- 4.6 容量瓶:10 mL、100 mL。
- 4.7 移液管:2 mL、5 mL。
- 4.8 微量注射器:50 μ L、10 μ L。

5 分析步骤

5.1 样品制备

称取 0.2 g(精确至 0.1 mg)涂料样品于 20 mL 顶空瓶(4.4)中,加入 5.0 mL 的 DMAC(3.1)后快速盖上盖子密封。将顶空瓶放入超声波清洗仪(4.5)超声 10 min 溶解样品后,将顶空瓶置于顶空进样器中,按照 5.2 中的条件测试。

对于目标物含量高的样品,可用 DMAC 将样品溶液进一步稀释后再进行分析,使分析溶液中目标化合物的含量保持在测试线性范围之内。

5.2 仪器操作条件

5.2.1 气相色谱参考条件

气相色谱参考条件如下:

- a) 色谱柱:30 m \times 0.32 mm(内径) \times 0.50 μ m(膜厚),HP-INNOWAX 毛细管柱或相当者;
- b) 柱升温程序:初温 40 $^{\circ}$ C,保留 1 min,以 15 $^{\circ}$ C/min 升温至 130 $^{\circ}$ C,再以 30 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C,保持 5 min;
- c) 进样口温度:250 $^{\circ}$ C;
- d) 检测器温度:300 $^{\circ}$ C;
- e) 进样模式:分流进样,分流比 20:1;
- f) 载气:氮气,纯度 \geq 99.999%;
- g) 柱流速:1.5 mL/min;
- h) 燃烧气:氢气,40 mL/min,纯度 \geq 99.999%;
- i) 助燃气:空气,400 mL/min,纯度 \geq 99.999%。

5.2.2 顶空进样参考条件

顶空进样参考条件如下:

- a) 顶空平衡温度:120 $^{\circ}$ C;
- b) 进样环温度:125 $^{\circ}$ C;
- c) 传输线温度:130 $^{\circ}$ C;
- d) 顶空加热时间:20 min;
- e) 环平衡时间:0.05 min;
- f) 加压时间:0.2 min;
- g) 进样时间:1.0 min。

5.3 标准曲线绘制

按照(5.2)所列测定条件,将混合标准溶液(3.8)依次进样测定。以标准溶液中环氧丙烷、环氧氯丙烷的质量为横坐标,单位为微克(μ g);以对应环氧丙烷、环氧氯丙烷色谱峰面积为纵坐标,分别绘制标

准曲线。标准色谱图参见附录 A 的图 A.1。

按式(1)分别计算环氧丙烷及环氧氯丙烷的回归参数:

$$y_i = a \times x_i + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

y_i ——分别代表环氧丙烷、环氧氯丙烷的色谱峰面积;

a ——回归曲线的斜率;

x_i ——分别代表标准工作溶液中环氧丙烷、环氧氯丙烷的质量,单位为微克(μg);

b ——回归曲线的截距。

5.4 样品测定

将制备好的测试样品溶液(5.1),按 5.2 仪器操作条件进行顶空-气相色谱分析。色谱图参见附录 A 的图 A.2。

5.5 空白试验

除不加试样外,均按上述测定条件和步骤进行空白试验。

6 结果计算

根据标准工作曲线及样品溶液中目标物峰面积分别获得溶液中环氧丙烷、环氧氯丙烷的质量 c_i 。环氧树脂涂料中环氧丙烷、环氧氯丙烷的含量 X_i 可按式(2)计算,计算结果需扣除空白值:

$$X_i = \frac{(c_i - c_0) \times \beta \times 10^{-3}}{m \times 10^{-3}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_i ——分别代表环氧树脂涂料中环氧丙烷、环氧氯丙烷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_i ——分别代表从标准曲线查得的样品溶液中环氧丙烷、环氧氯丙烷的质量,单位为微克(μg);

c_0 ——分别代表从标准曲线查得的空白溶液中环氧丙烷、环氧氯丙烷的质量,单位为微克(μg);

β ——样品溶液的稀释系数(不需稀释时 $\beta=1$);

m ——样品称样量,单位为克(g)。

测定结果小数点后保留一位数字。

7 方法检出限、回收率及精密度

7.1 方法检出限

环氧丙烷及环氧氯丙烷的方法检出限分别为 0.5 mg/kg , 5.0 mg/kg 。

7.2 回收率

以实际涂料样品为基质,进行环氧丙烷 3.0 mg/kg 、15.0 mg/kg 、75.0 mg/kg ,环氧氯丙烷 30.0 mg/kg 、150.0 mg/kg 、750.0 mg/kg 各 3 个水平的添加回收实验,方法回收率为:88.5%~98.8%,相对标准偏差小于 4%。

7.3 精密度

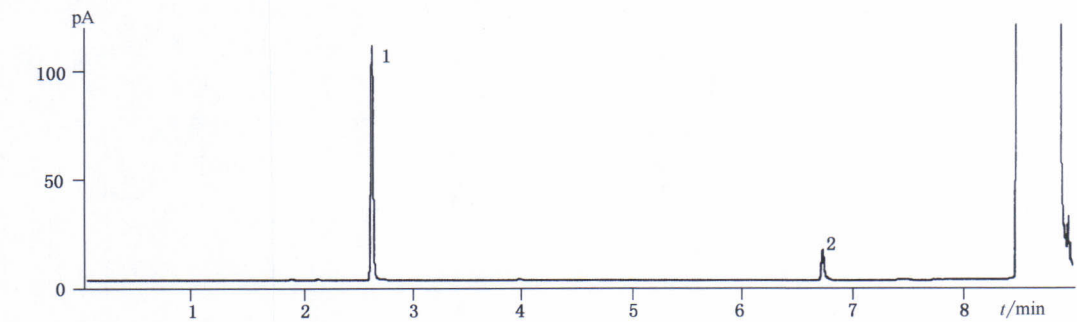
在重复性条件和再现性条件下获得测定结果应满足表 1 所列重复性限(r)与再现性限(R)的要求。

SN/T 4182—2015

表 1 环氧丙烷及环氧氯丙烷的重复性和再现性方程 单位为毫克每千克

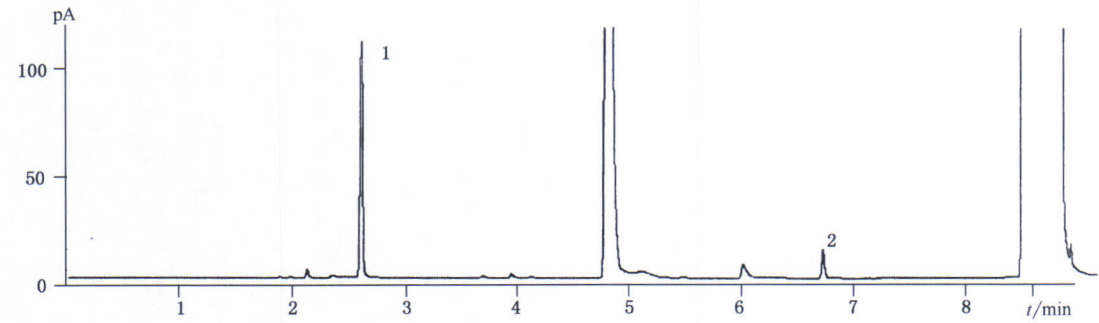
化合物名称	含量水平 m	重复性限 r	再现性限 R
环氧丙烷	3.0~75.0	$r=0.036\ 8m+0.237\ 1$	$R=0.038\ 8m+0.233\ 0$
环氧氯丙烷	30.0~750.0	$r=0.032\ 1m+2.540\ 5$	$R=0.035\ 9m+2.512\ 4$
注： m 为两次测定结果的算术平均值。			

附 录 A
(资料性附录)
标准溶液和涂料样品的典型色谱图



说明：
1——环氧丙烷；
2——环氧氯丙烷。

图 A.1 标准溶液的典型色谱图



说明：
1——环氧丙烷；
2——环氧氯丙烷。

图 A.2 涂料样品的典型色谱图