



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4379—2015

涂料产品中三氯苯的测定 气相色谱-质谱法

Determination of trichlorobenzenes in coatings products—
Gas chromatography/mass spectrometry

2015-12-04 发布

2016-07-01 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：中华人民共和国上海出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：魏宇锋、王文青、赵波、李晨、费旭东、张继东、邱丰。

涂料产品中三氯苯的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了涂料产品中三氯苯气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于油溶性涂料产品中含量不低于 2 mg/kg 的三氯苯的测定,其中包括三氯苯的三种同分异构体:1,3,5-三氯苯,1,2,4-三氯苯,1,2,3-三氯苯。

水溶性涂料不在本标准的测试范围内。

2 方法提要

被测样品用乙酸乙酯溶剂稀释至适当倍数并经过滤后,进入气相色谱-质谱联用仪。采用气相色谱-质谱联用法选择离子扫描模式检测样品中的三氯苯,外标法定量。三氯苯三种同分异构体的化学文摘号和分子式见附录 A。

3 试剂和材料

3.1 溶剂:乙酸乙酯,GC 级或以上,用于标准工作溶液的配制,以及涂料样品的稀释。

3.2 1,3,5-三氯苯,纯度 $\geq 99\%$ 。

3.3 1,2,4-三氯苯,纯度 $\geq 99\%$ 。

3.4 1,2,3-三氯苯,纯度 $\geq 99\%$ 。

3.5 三氯苯标准储备溶液:称取一定量的 1,3,5-三氯苯(3.2)、1,2,4-三氯苯(3.3)和 1,2,3-三氯苯(3.4)标准物质至 100 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯(3.1)配制成 1,3,5-三氯苯、1,2,4-三氯苯和 1,2,3-三氯苯浓度均为 2 000 mg/L 的标准储备液。标准储备溶液在 0℃~4℃冰箱中保存。

3.6 标准工作溶液:分别移取适量体积的三氯苯标准储备液(3.5),用乙酸乙酯(3.1)逐级稀释,配制成浓度分别为 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 的三氯苯混合标准工作溶液,使用时配制。

4 仪器设备

4.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),配 EI 源。

4.2 分析天平:感量 0.1 mg。

4.3 过滤膜:有机相,0.45 μm 。

4.4 容量瓶:10 mL,100 mL。

4.5 离心机:不低于 8 000 r/min。

5 试样制备

试样经搅拌均匀后,称取 1 g(精确至 0.1 mg)至 10 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯溶剂稀释定容,溶液

经过充分混匀操作后,通过过滤膜(4.3)过滤,以 1 μL 进样量进入气相色谱-质谱联用仪进行分析。

注:可以根据不同涂料样品情况,选择合适的溶剂稀释比。对于浑浊或有沉淀物的试样,可以稀释后离心(最大转速 5 000 r/min),取上层清液,再经过过滤膜过滤后进样。

6 分析步骤

6.1 气相色谱-质谱条件

根据所使用的气相色谱-质谱联用仪、检测器类型和色谱柱类型,建立合适的气相色谱-质谱条件,典型的气相色谱-质谱条件参见附录 B 中 B.1。

6.2 气相色谱-质谱分析

6.2.1 定性分析

采用全扫描模式定性,将样液与标准工作溶液(3.6)的总离子流图比较,如果在相同保留时间有峰出现,则根据附录 A 中定性离子对其确证。

6.2.2 定量分析

6.2.2.1 工作曲线的绘制

按照 6.1 所列测定条件中气相色谱-质谱法选择离子扫描模式,将标准工作溶液(3.6)依次进样测定。以标准溶液中三氯苯提取 $m/z=180.0$ 离子峰面积为横坐标;以对应的三氯苯浓度(单位为 mg/L)为纵坐标,绘制标准曲线。标准溶液中三氯苯提取 $m/z=180.0$ 离子色谱图,参见附录 C 中图 C.1。

线性回归方程见式(1):

$$y = k \times x + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

y ——标准工作溶液中三氯苯的含量,单位为毫克每升(mg/L);

k ——回归曲线的斜率;

x ——三氯苯提取 $m/z=180.0$ 离子峰面积;

b ——回归曲线的截距。

6.2.2.2 样品测试

按照第 5 章制备的试样,进入气相色谱-质谱联用仪,选择离子扫描模式分析(三氯苯特征离子见附录 A),得到的色谱图中提取 $m/z=180.0$ 定量离子后积分得到相应待测物的峰面积,代入 6.2.2.1 工作曲线回归方程计算试样中三氯苯的含量。每个样品应进行平行试验。涂料样品中三氯苯提取 $m/z=180.0$ 离子色谱图参见附录 C 中图 C.2。

6.2.2.3 空白试验

除不加试样外,均按上述测定步骤进行。

7 结果计算

涂料样品中三氯苯的含量 ω_i 可按式(2)计算:

$$\omega_i = \frac{(y_i - y_0) \times V}{m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω_i ——试样中三氯苯的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

y_i ——由样品中三氯苯提取 $m/z=180.0$ 定量离子的峰面积代入式(1)计算得到的含量，单位为毫克每升(mg/L)；

y_0 ——由空白试验中三氯苯提取 $m/z=180.0$ 定量离子的峰面积代入式(1)计算得到的含量，单位为毫克每升(mg/L)；

V ——试样由溶剂稀释定容的体积，单位为毫升(mL)；

m ——称样量，单位为克(g)。

以上式中 $i=1,2,3$ ，分别代表 1,3,5-三氯苯,1,2,4-三氯苯,1,2,3-三氯苯。

8 结果报告

取两次测定结果的算术平均值，精确至小数点后 1 位。

9 精密度

以油溶性涂料为基质，由 6 个实验室进行 200 mg/kg、500 mg/kg、1 000 mg/kg 三个浓度水平的精密度试验，参照 GB/T 6379.2 进行统计，精密度数据见表 1。

表 1 方法精密度

待测物	浓度水平 x mg/kg	重复性限 r mg/kg	再现性限 R mg/kg
1,3,5-三氯苯	200~1 000	$r=0.008\ 7x+1.4$	$R=0.045\ 1x-1.2$
1,2,4-三氯苯	200~1 000	$r=0.007\ 6x+2.4$	$R=0.051\ 9x-4.8$
1,2,3-三氯苯	200~1 000	$r=0.010\ 2x+0.6$	$R=0.049\ 1x-2.5$

SN/T 4379—2015

附 录 A
(规范性附录)

三种三氯苯的化学名称、化学文摘编号(CAS)、分子式、定性离子及定量离子

表 A.1 三种三氯苯的化学名称、化学文摘编号(CAS)、分子式、定性离子及定量离子

序号	化学名称	CAS 号	分子式	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
1	1,3,5-三氯苯	108-70-3	$C_6H_3Cl_3$	74.0,109.0,145.0,180.0	180.0
2	1,2,4-三氯苯	120-82-1	$C_6H_3Cl_3$	74.0,109.0,145.0,180.0	180.0
3	1,2,3-三氯苯	87-61-6	$C_6H_3Cl_3$	74.0,109.0,145.0,180.0	180.0

附 录 B
(资料性附录)
典型的气相色谱-质谱条件

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出气相色谱-质谱联用仪的通用参数。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地分离,下列给出的参数经证明是可行的:

a) 气相色谱条件:

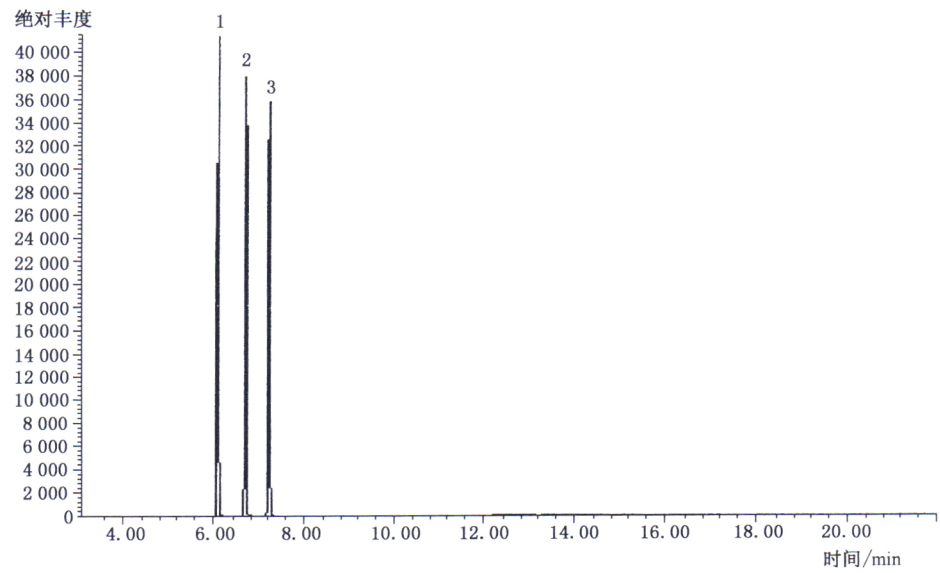
- 1) 色谱柱:(5%-苯基)-甲基聚硅氧烷,毛细管柱 30.0 m \times 0.25 mm(内径) \times 0.25 μ m,或相当者;
- 2) 色谱柱程序升温条件:初始柱温 100 $^{\circ}$ C,保持 2 min,以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 180 $^{\circ}$ C,再以 50 $^{\circ}$ C/min 的速率升至 280 $^{\circ}$ C 保留 10 min;
- 3) 进样口温度:300 $^{\circ}$ C;
- 4) 载气:氦气,纯度 \geq 99.999%;流速:0.5 mL/min;
- 5) 进样模式:分流模式,分流比 150:1;
- 6) 进样量:1 μ L。

b) 质谱条件:

- 1) 电子轰击电离源(EI),电子能量:70 eV;
- 2) 离子源温度:230 $^{\circ}$ C,四极杆温度:150 $^{\circ}$ C;接口温度:280 $^{\circ}$ C;
- 3) 溶剂延迟时间:3.00 min;
- 4) 质量扫描方式(全扫描模式),SCAN 扫描范围(m/z):30~250;
- 5) 质量扫描方式(SIM 扫描模式),SIM 监测离子(m/z):74.0,109.0,145.0,180.0;
- 6) 定量离子(m/z):180.0。

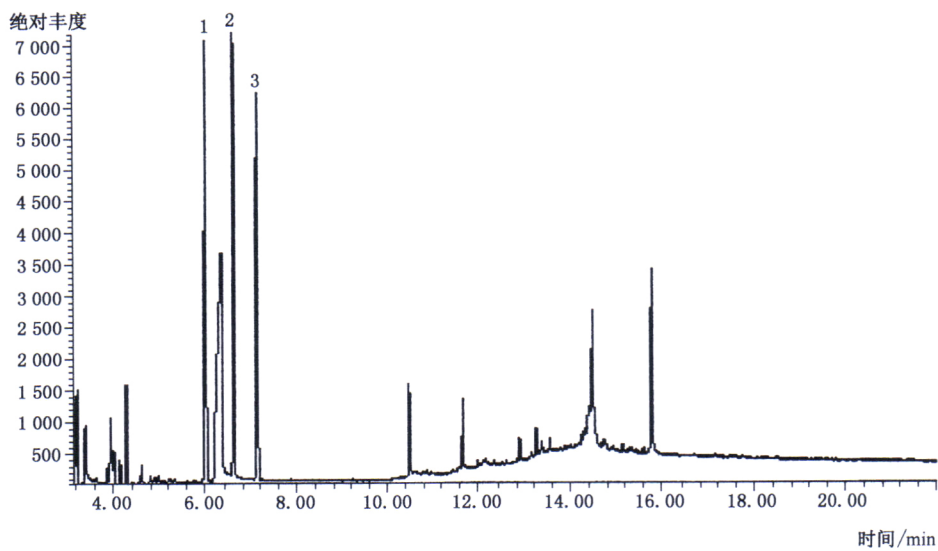
SN/T 4379—2015

附 录 C
(资料性附录)
三氯苯提取离子色谱图示例



说明：
1——1,3,5-三氯苯(6.1 min)；
2——1,2,4-三氯苯(6.7 min)；
3——1,2,3-三氯苯(7.3 min)。

图 C.1 标准溶液中三氯苯的提取离子色谱图($m/z = 180.0$)



说明：
1——1,3,5-三氯苯(6.1 min)；
2——1,2,4-三氯苯(6.7 min)；
3——1,2,3-三氯苯(7.3 min)。

图 C.2 涂料样品中三氯苯提取离子色谱图($m/z = 180.0$)
