

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4573—2016

涂料、油墨、胶粘剂中二乙二醇二甲醚的 测定 气相色谱-质谱法

Determination of bis(2-methoxy ethyl)ether in coatings, inks and adhesives—
Gas chromatography/mass spectrometry

2016-08-23 发布

2017-03-01 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：深圳市检验检疫科学研究院、中华人民共和国深圳出入境检验检疫局、深圳职业技术学院。

本标准主要起草人：任聪、王宏菊、江帆、李彬、冯均利、李勇、刘志红、余淑媛、杨俊凡、邹春海。

涂料、油墨、胶粘剂中二乙二醇二甲醚的 测定 气相色谱-质谱法

警示——使用本标准的人员应具有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关规定的条件。

1 范围

本标准规定了水性涂料、溶剂型涂料、油墨、胶粘剂中二乙二醇二甲醚的气相色谱-质谱测定方法。本标准适用于水性涂料、溶剂型涂料、油墨、胶粘剂中二乙二醇二甲醚的测定。

2 方法提要

使用稀释溶剂对样品进行提取,提取液经微孔滤膜过滤后进入 GC-MS 检测。

3 试剂和材料

除非另有说明,本标准所用试剂均为分析纯。

- 3.1 二乙二醇二甲醚标准物质:纯度 $\geq 99\%$ (质量分数),或已知纯度。
- 3.2 内标物:乙二醇单丁醚,纯度 $\geq 99\%$ (质量分数),或已知纯度。若样品中含有乙二醇单丁醚,可选二乙二醇单丁醚等作为内标物。
- 3.3 稀释溶剂:用于稀释试样的有机溶剂,不含有任何干扰测试的物质。纯度 $\geq 99\%$ (质量分数),或已知纯度。例如:甲醇、乙酸乙酯等溶剂。常见样品的稀释溶剂参见附录 A。
- 3.4 内标储备溶液:准确称取内标物(3.2)0.25 g(精确至 0.000 1 g),置于 250 mL 容量瓶中,用稀释溶剂(3.3)溶解定容。该溶液含内标化合物为 1 000 mg/L。
- 3.5 内标工作溶液:准确移取 25 mL 内标储备溶液(3.4)于 500 mL 容量瓶中,用稀释溶剂(3.3)定容至刻度。该溶液含内标化合物为 50 mg/L。
- 3.6 标准溶液储备液(现用现配):准确称取二乙二醇二甲醚标准物质(3.1)0.25 g(精确至 0.000 1 g)置于 250 mL 容量瓶中,用稀释溶剂(3.3)溶解定容至刻度。该溶液含二乙二醇二甲醚 1 000 mg/L。
- 3.7 标准工作溶液(现用现配):分别移取 50 μ L、100 μ L、200 μ L、500 μ L、1 000 μ L 的标准溶液储备液(3.6)和 500 μ L 内标储备溶液(3.4)于 10 mL 容量瓶中用稀释溶剂(3.3)定容至刻度,作为标准工作液。该系列溶液均含有浓度为 50 mg/L 的内标化合物及浓度分别为 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 的二乙二醇二甲醚。

4 仪器和设备

- 4.1 气相色谱-质谱联用仪:配有 EI 源。
- 4.2 天平:感量 0.1 mg。
- 4.3 漩涡混合器。
- 4.4 离心机:转速可达 5 000 r/min。

4.5 超声波清洗器。

4.6 配样瓶:约 20 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

4.7 滤膜:有机相针筒过滤膜,0.45 μm 或相当者。

5 分析步骤

5.1 校准

相对校正因子的测定:参照附录 B 中的仪器测定条件,对标准工作溶液(3.7)进行测定,以此计算标准工作溶液中二乙二醇二甲醚的相对校正因子。典型总离子流图等参见附录 B。

5.2 试样的测试

5.2.1 试样溶液的配制

称取搅拌均匀的试样 1 g(精确至 0.1 mg)和内标物(3.2)0.01 g(精确至 0.1 mg)于配样瓶(4.6)中,加入 10 mL 稀释溶剂(3.3)稀释试样,密封配样瓶并充分震荡混匀,静置后,提取液经微孔滤膜过滤后,滤液备用上机。对于微孔滤膜过滤困难的样品,可对稀释后的溶液进行离心操作,静置后取上层清液微孔滤膜过滤后,滤液备用上机。对于粘度大的样品,可对稀释后的溶液进行超声波混匀,静置后取上层清液微孔滤膜过滤后,滤液备用上机。

注:对于目标化合物含量高的样品,可以将原试样溶液定量稀释后再进行分析,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。

5.2.2 试样的测定

参照附录 B 中的仪器测定条件,对试样溶液(5.2.1)进行测定。

称取两份试样进行平行测定。

5.2.3 气相色谱-质谱分析及阳性结果确证

根据二乙二醇二甲醚特征离子和保留时间定性。如果样品的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	>20~50	>10~20	≤ 10
允许的最大偏差 %	± 20	± 25	± 30	± 50

5.3 空白实验

随同试样进行空白试验。

6 结果计算

6.1 多点校准方程的建立

按照附录 B 中的色谱条件对标准工作溶液(3.7)进行分析,通过二乙二醇二甲醚的峰面积值与内标

化合物峰面积值的比率得到下列多点线性校准方程,见式(1):

$$\frac{A_i}{A_{is}} = S \times \frac{c_i}{c_{is}} + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A_i ——标准工作溶液中二乙二醇二甲醚的峰面积;

A_{is} ——标准工作溶液中内标化合物的峰面积;

S ——多点线性校准方程的斜率;

c_i ——标准工作溶液中二乙二醇二甲醚的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_{is} ——标准工作溶液中内标化合物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

b ——多点线性校准方程在 Y 轴上的截距。

6.2 样品中二乙二醇二甲醚含量的计算

待测样品中的二乙二醇二甲醚的含量按式(2)进行计算:

$$\omega = \frac{(A'_i/A'_{is}) - b}{S \times m} \times c'_{is} \times 10 \times \beta \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ω ——样品中二乙二醇二甲醚的含量,单位为克每千克(g/kg);

A'_i ——样品测试溶液中二乙二醇二甲醚的峰面积;

A'_{is} ——样品测试溶液中内标化合物的峰面积;

b ——多点线性校准方程在 Y 轴上的截距;

S ——多点线性校准方程的斜率;

m ——样品质量,单位为克(g);

c'_{is} ——样品测试溶液中内标化合物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

β ——样品溶液的稀释系数(不需稀释时 $\beta=1$)。

实验结果取两次测试结果的平均值,结果保留两位有效数字。

7 测定低限

本方法对二乙二醇二甲醚的测定低限为 10 mg/kg。

8 精密度

8.1 重复性(r)

同一操作者两次测试结果的相对偏差应小于 10%。

8.2 再现性(R)

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 20%。

SN/T 4573—2016

附 录 A
(资料性附录)
常见样品的稀释溶剂

表 A.1 常见样品的稀释溶剂

试样	稀释溶剂
水性涂料	甲醇
溶剂型涂料	乙酸乙酯
油墨	乙酸乙酯
水基型胶粘剂	甲醇
溶剂型胶粘剂	乙酸乙酯

附 录 B

(资料性附录)

二乙二醇二甲醚的测定条件、特征离子及相关谱图

B.1 气相色谱-质谱联用条件

使用的仪器不同,最佳分析条件也可能不同,因此不可能给出气相色谱-质谱分析的通用参数。设定的参数应保证被测组分得到有效的分离和测定。下列给出的参数被证明是可行的:

- a) 色谱柱:固定相 5%苯基-聚甲基硅氧烷,30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)毛细管柱或相当者;
- b) 色谱柱升温条件:初始柱温 40 ℃,保持 1 min,以 10 ℃/min 升至 160 ℃,保持 1 min,再以 20 ℃/min 升至 240 ℃,保持 2 min;
- c) 进样口温度:240 ℃;
- d) 载气:氦气,纯度≥99.999%;流速 1 mL/min;
- e) 进样模式:分流进样,分流比 10 : 1;
- f) 进样量:1 μL;
- g) 电子轰击电离源(EI),电离能量:70 eV;
- h) 离子源温度:230 ℃,四极杆温度:150 ℃;接口温度:260 ℃;
- i) 溶剂延迟时间:3 min;
- j) 质量扫描方式(全扫描模式),SCAN 扫描范围(m/z):28~250;
- k) 质量扫描方式(SIM 扫描模式),SIM 监测离子(m/z):29.0,45.0,59.0,89.0;
- l) 定量离子(m/z):59.0。

B.2 二乙二醇二甲醚的特征离子

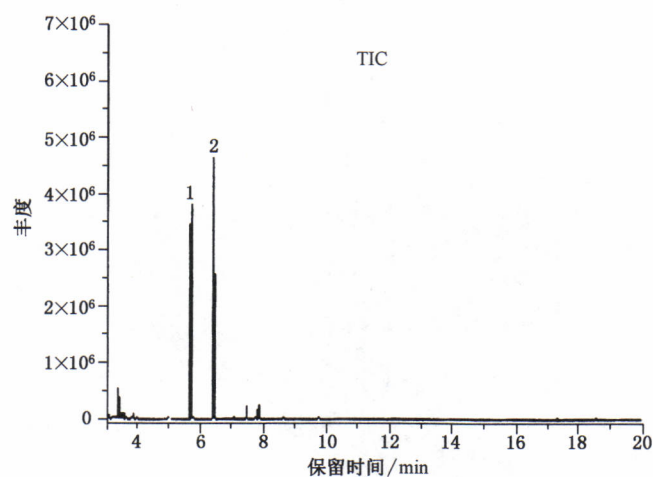
见表 B.1。

表 B.1 二乙二醇二甲醚的特征离子

物质名称	CAS 号	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3	定性离子 4	丰度比
二乙二醇二甲醚	111-96-6	59	29	45	89	100 : 23 : 26 : 22

SN/T 4573—2016

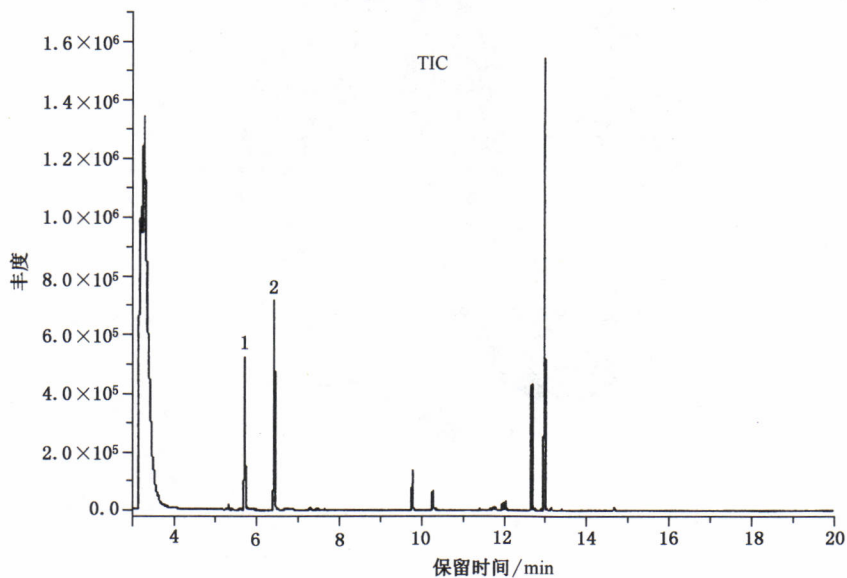
B.3 色谱图



说明:

- 1——乙二醇单丁醚;
- 2——二乙二醇二甲醚。

图 B.1 典型总离子流色谱图



说明:

- 1——乙二醇单丁醚;
- 2——二乙二醇二甲醚。

图 B.2 实际样品总离子流色谱图

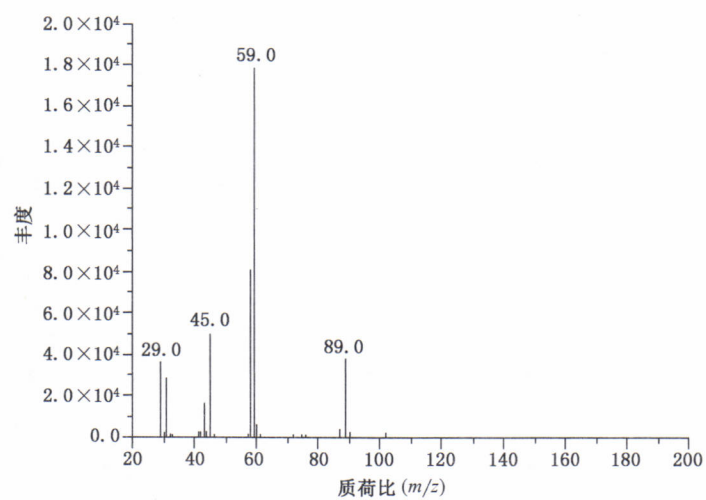


图 B.3 二乙二醇二甲醚质谱图

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
涂料、油墨、胶粘剂中乙二醇二甲醚的
测定 气相色谱-质谱法

SN/T 4573—2016

*

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
总编室:(010)68533533

网址 www.spc.net.cn

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2017年12月第一版 2017年12月第一次印刷
印数 1—500

*

书号: 155066 · 2-32217 定价 16.00 元



SN/T 4573—2016