



中华人民共和国烟草行业标准

YC/T 411—2011

烟用聚丙烯丝束滤棒成型水基胶粘剂 丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类的测定 气相色谱-质谱联用法

Determination of acrylates and methacrylates in water-borne adhesives
applied on polypropylene tow for making cigarette filter rod—
Gas chromatography-mass spectrometry method

2011-08-02 发布

2011-09-01 实施

国家烟草专卖局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家烟草专卖局提出。

本标准由全国烟草标准化技术委员会烟用材料分技术委员会(SAC/TC 144/SC 8)归口。

本标准起草单位：中国烟草标准化研究中心、广东中烟工业有限责任公司、湖南中烟工业有限责任公司、红云红河烟草(集团)有限责任公司、国家烟草质量监督检验中心、陕西中烟工业有限责任公司。

本标准主要起草人：李峰、陈连芳、黄菲、戴云辉、胡静、韩冰、牛佳佳、唐纲岭、韩云辉、庾苏行、廖头根、胡念念、夏建军、张威、彭军仓、刘丁伟。

烟用聚丙烯丝束滤棒成型水基胶粘剂 丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类的测定 气相色谱-质谱联用法

1 范围

本标准规定了烟用聚丙烯丝束滤棒成型水基胶粘剂中丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类(共6种,参见附录A)的测定方法——气相色谱-质谱联用法。

本标准适用于烟用聚丙烯丝束滤棒成型水基胶粘剂中丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类的测定,其他胶粘剂中丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类的测定也可参照使用。

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 原理

用含内标物的正己烷溶液萃取样品中的丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类,气相色谱-质谱联用法测定,内标法定量。

4 试剂与材料

4.1 试剂

4.1.1 水,符合 GB/T 6682 中一级水的要求。

4.1.2 正己烷,色谱纯。

4.1.3 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(6种):纯度 $\geq 99\%$,参见附录A。

4.1.4 丙酸苯乙酯(内标):纯度 $\geq 98\%$ 。

4.2 内标溶液的配制

4.2.1 内标储备液

称取 0.1 g 丙酸苯乙酯(精确至 0.1 mg)于 100 mL 容量瓶中,用正己烷(4.1.2)定容至刻度,配成浓度为 1.0 mg/mL 丙酸苯乙酯的内标储备液。密封避光贮存于 0℃~4℃条件下,有效期三个月。

4.2.2 萃取溶液

将内标储备液(4.2.1)用正己烷稀释定容得到浓度为 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的丙酸苯乙酯正己烷溶液。

4.3 标准溶液

4.3.1 标准储备液

分别准确称取 6 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(4.1.3)(精确至 0.1 mg),用正己烷(4.1.2)配制成分组浓度为 0.5 g/L 的混合标准储备液。于 0℃~4℃冰箱中避光保存,有效期三个月。

4.3.2 标准工作溶液

根据需要配制合适浓度的混合标准工作溶液待用。推荐如下配制方法:分别移取 1 000 μL、400 μL、200 μL、100 μL、40 μL、20 μL、10 μL 标准储备液(4.3.1),准确加入 10 mL 萃取溶液(4.2.2)混合均匀,得到 7 个标准工作溶液,含各丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的质量分别为 500 μg、200 μg、100 μg、50 μg、20 μg、10 μg、5 μg。即配即用。

5 仪器设备与条件

5.1 振荡仪。

5.2 分析天平,感量 0.1 mg。

5.3 移液枪,规格为 10 μL~100 μL、100 μL~1 000 μL。

5.4 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),具有选择离子检测(SIM)功能。

5.4.1 气相色谱条件

5.4.1.1 色谱柱:弹性毛细管柱;固定相:聚乙二醇;规格:30 m(长度)×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)。

5.4.1.2 进样口温度:250℃。

5.4.1.3 载气:氮气(纯度≥99.999%),恒流流速 1.0 mL/min。

5.4.1.4 进样量:1 μL,分流进样(分流比:20:1)。

5.4.1.5 升温程序:初始温度 40℃,保持 5 min,以 25℃/min 的速率至 200℃,保持 15 min。

5.4.2 质谱条件

5.4.2.1 传输线温度:250℃。

5.4.2.2 电离方式:电子轰击源(EI)。

5.4.2.3 电离能量:70 eV。

5.4.2.4 离子源温度:230℃。

5.4.2.5 四极杆温度:150℃。

5.4.2.6 测定方式:全扫描的总离子流图(TIC)定性,选择离子检测(SIM)定量。

5.4.2.7 溶剂延迟:4 min。

6 分析步骤

6.1 样品前处理

称取 0.5 g 试样(精确至 0.1 mg)于 25 mL 具塞三角瓶中,准确加入 10 mL 萃取溶液(4.2.2),振荡萃取 30 min(转速为 150 r/min),静置 5 min,取上层清液,进行 GC-MS 分析。

若所测试样丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯含量超出标准工作曲线范围,应对样品前处理适当调整,重新测定。

6.2 空白试验

不加样品,重复 6.1 步骤,进行 GC-MS 分析。

6.3 标准工作曲线建立

分别取标准工作溶液(4.3.2)进行气相色谱-质谱联用仪分析,纵坐标为各丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的定量离子峰面积与内标物定量离子峰面积的比值,横坐标为各丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的质量,分别作各丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的标准工作曲线,工作曲线线性相关系数 $R^2 > 0.99$ 。

每次试验均应制作标准工作曲线,每测定 20 次样品后应加入一个中等浓度的标准溶液,如果测得的值与原值相差超过 3%,则应重新建立标准工作曲线。

6.4 样品测定

按照仪器测试条件测定样品(6.1),每个试样重复测定两次。同时每批样品做一组空白试验。

7 结果的计算与表述

试样中各丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的含量按式(1)进行计算:

$$X_i = \frac{m_i - m_{i0}}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_i —— 试样中各丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m_i —— 由标准工作曲线得出的试样中各丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯质量,单位为微克(μg);

m_{i0} —— 由标准工作曲线得出的空白中各丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯质量,单位为微克(μg);

m —— 试样质量,单位为克(g)。

以两次平行测定的平均值为最终测定结果,精确至 0.1 mg/kg。

两次平行测量结果其相对偏差应小于 10%。

8 定性确证

在 5.4 仪器条件下,试样待测液和标准品的选择离子色谱峰在相同保留时间处(± 0.2 min)出现,并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致,其丰度比与标准品相比应符合:相对丰度 $> 50\%$ 时,允许 $\pm 10\%$ 偏差;相对丰度 $20\% \sim 50\%$ 时,允许 $\pm 15\%$ 偏差;相对丰度 $10\% \sim 20\%$ 时,允许 $\pm 20\%$ 偏差;相对丰度 $\leq 10\%$ 时,允许有 $\pm 50\%$ 偏差,此时可定性确证目标分析物。各丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类化合物的保留时间、定性离子和定量离子参见附录 B。各丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类化合物标准工作溶液的气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录 C。

9 回收率、检出限和定量限

本方法的回收率、检出限和定量限结果见表 1。

表 1 方法的回收率、检出限和定量限结果

化 合 物	回收率 %	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg
丙烯酸甲酯	95.4~101.7	0.9	2.9
丙烯酸乙酯	96.0~102.2	0.8	2.8
甲基丙烯酸甲酯	94.8~101.3	0.8	2.5
甲基丙烯酸乙酯	95.8~101.5	0.8	2.5
丙烯酸丁酯	92.6~97.8	0.6	2.0
甲基丙烯酸丁酯	94.7~101.6	0.5	1.6

10 试验报告

试验报告应说明：

- 识别被测试样需要的所有信息；
- 参照本标准所使用的试验方法；
- 测定结果,包括各单次测定结果及其平均值；
- 与本标准规定的分析步骤的差异；
- 在试验中观察到的异常现象；
- 试验日期；
- 测定人员。

附 录 A
(资料性附录)

6 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯及内标物信息

6 种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及内标物信息见表 A. 1。

表 A. 1 6 种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及内标物信息

序号	化合物名称	英文名称	化学文摘号	化学分子式
1	丙烯酸甲酯	methyl acrylate (MA)	96-33-3	C ₄ H ₆ O ₂
2	丙烯酸乙酯	ethyl acrylate (EA)	140-88-5	C ₅ H ₈ O ₂
3	丙烯酸丁酯	butyl acrylate (BA)	141-32-2	C ₇ H ₁₂ O ₂
4	甲基丙烯酸甲酯	methyl methacrylate (MMA)	80-62-6	C ₅ H ₈ O ₂
5	甲基丙烯酸乙酯	ethyl methacrylate (EMA)	97-63-2	C ₆ H ₁₀ O ₂
6	甲基丙烯酸丁酯	butyl methacrylate (BMA)	97-88-1	C ₈ H ₁₄ O ₂
7	丙酸苯乙酯 (内标)	phenethyl propionate (PEP)	122-70-3	C ₁₁ H ₁₄ O ₂

附 录 B
(资料性附录)

6 种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及内标物定量和定性选择离子表

6 种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及内标物定量和定性选择离子表见表 B.1。

表 B.1 6 种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及内标物定量和定性选择离子表

序号	化合物名称	保留时间 min	定性离子及其丰度比	定量离子	辅助定性离子
1	丙烯酸甲酯	5.45	55：27：85(100：45：18)	55	85
2	丙烯酸乙酯	6.42	55：27：99(100：24：8)	55	99
3	甲基丙烯酸甲酯	6.59	69：100：59(100：43：13)	69	100
4	甲基丙烯酸乙酯	7.22	69：41：114(100：96：12)	69	114
5	丙烯酸丁酯	8.70	55：73：27(100：42：17)	55	73
6	甲基丙烯酸丁酯	9.15	69：87：56(100：80：53)	69	87
7	丙酸苯乙酯	13.22	104：57：91(100：59：10)	104	57

附 录 C
(资料性附录)
色谱图示例

C.1 标准溶液选择离子色谱图

标准溶液选择离子色谱图如图 C.1 所示。

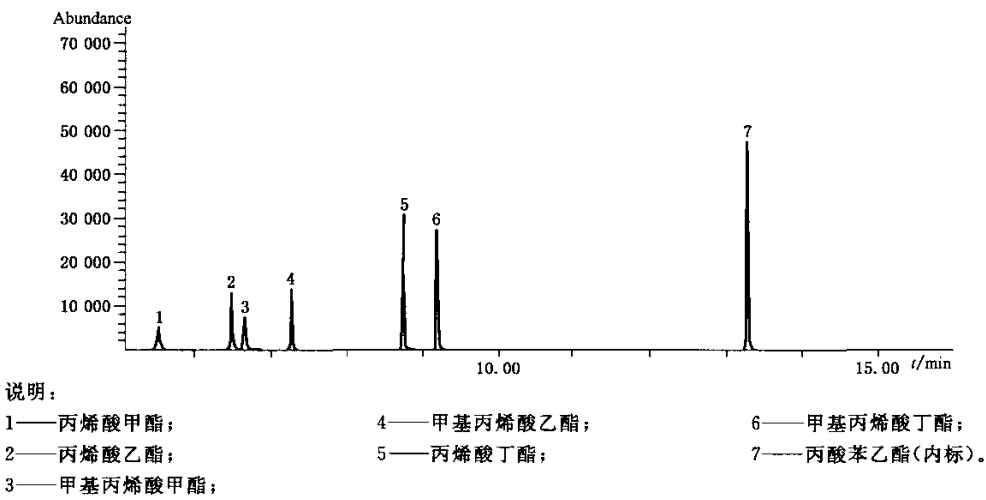


图 C.1 标准溶液选择离子色谱图

C.2 样品溶液选择离子色谱图

样品溶液选择离子色谱图如图 C.2 所示。

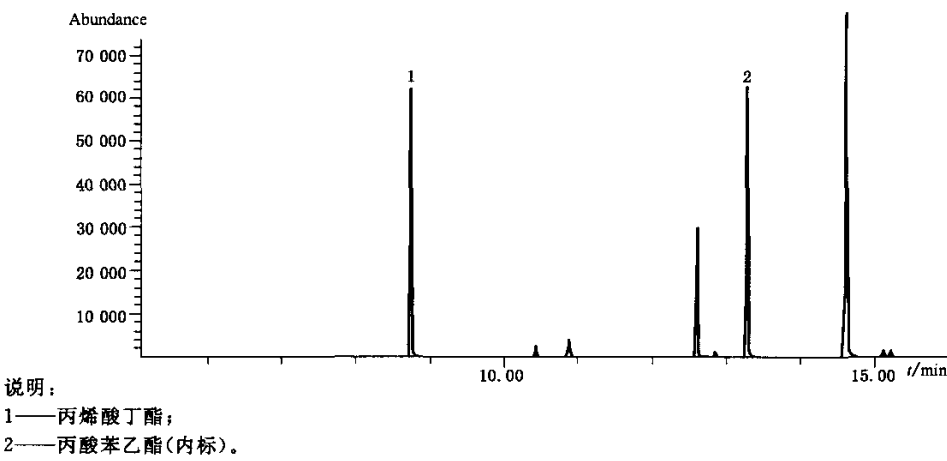


图 C.2 样品选择离子色谱图