

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2454—2010

防霉剂中富马酸二甲酯的测定 气相色谱法

Determination of dimethyl fumarate in mildew preventives—
Gas chromatography spectrometry

2010-03-02 发布

2010-09-16 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国 家 质 量 监 督 检 验 检 疫 总 局

前 言

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准负责起草单位：中华人民共和国广东出入境检验检疫局、中华人民共和国福建出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：李丹、周明辉、翟翠萍、李全忠、林碧芬、刘莹峰、岳大磊、萧达辉、郑建国。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

防霉剂中富马酸二甲酯的测定

气相色谱法

1 范围

本标准规定了防霉剂中富马酸二甲酯的气相色谱检测方法。

本标准的方法一适用于富马酸二甲酯有机纯度不低于95%的防霉剂中富马酸二甲酯的测定,方法二适用于富马酸二甲酯含量在10%~95%的防霉剂中富马酸二甲酯的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注明日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准。然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6283 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

富马酸二甲酯(Dimethyl fumarate, CAS 代码:624-49-7)

其结构式见图1。

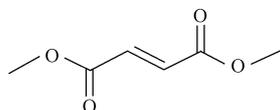


图1 富马酸二甲酯的结构式

4 方法一

4.1 方法原理

首先按照 GB/T 6283 用卡尔·费休法测定样品中的水分含量,然后用重量法测定试样中乙酸乙酯不溶物的含量;再采用气相色谱法测定富马酸二甲酯的有机纯度,扣除水分和乙酸乙酯不溶物含量后计算试样中富马酸二甲酯的含量。

4.2 试剂

乙酸乙酯:分析纯,纯度 $\geq 99.5\%$,经 5\AA 分子筛脱水处理。经 GC 法检测,在富马酸二甲酯色谱峰保留时间处无干扰峰出现。

4.3 仪器和设备

- 4.3.1 气相色谱仪(GC):带 FID 检测器。
- 4.3.2 玻璃烧杯:25 mL。
- 4.3.3 坩埚式滤器:G4 型,30 mL。
- 4.3.4 电子天平:感量 0.1 mg。
- 4.3.5 微量进样器:10 μL 。
- 4.3.6 鼓风烘箱。
- 4.3.7 超声波提取器。

4.4 分析步骤

4.4.1 样品中水分含量 H 的测定

按照 GB/T 6238 测定样品中的水分含量。同一试样至少平行测定 2 次。计算结果时所用数据,对平均值的偏差应不大于平均值的 $\pm 5\%$ 。测定结果(以 H 表示)取至少 2 次测定的算术平均值,保留 3 位小数。

4.4.2 乙酸乙酯不溶物含量 w_E 的测定(重量法)

4.4.2.1 做两份试样的平行测定。

4.4.2.2 称取试样 2.0 g(准确至 0.000 2 g)于烧杯(4.3.2)中,加入乙酸乙酯(4.2)10 mL,用玻璃棒仔细搅拌,用洁净的表面皿盖好,将烧杯放入超声波提取器(4.3.7)中超声提取 5 min~10 min,待试样中的富马酸二甲酯及其他有机物充分溶解后,用已恒重的坩埚式滤器(4.3.3)抽滤乙酸乙酯溶液(此步所得滤液用于 4.4.3 的 GC 法测定),再用 10 mL 乙酸乙酯(4.2)分 5 次洗涤烧杯,使烧杯中不溶物全部转入滤器内,取 1 μ L 最后一次洗涤所得到的滤液用 GC 法检测,结果应不含除溶剂本底之外的有机物色谱峰。将滤器充分抽干溶剂后放入 105 $^{\circ}$ C~110 $^{\circ}$ C 鼓风烘箱(4.3.6)中 3 h 至恒重,记录质量。

4.4.2.3 乙酸乙酯不溶物含量以乙酸乙酯不溶物的质量分数 w_E 计,按式(1)计算:

$$w_E = \frac{(m_2 - m_1)}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——过滤器的质量,单位为克(g);

m_2 ——过滤器和不溶物的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后 3 位。两份试样平行测定结果的差的绝对值应不大于 0.01。

4.4.3 富马酸二甲酯有机纯度 X_i 测定(GC 法)

4.4.3.1 做两份试样的平行测定

将 4.4.2.2 中两份试样首次抽滤所得滤液分别进行 GC 法分析。

4.4.3.2 气相色谱分析条件

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分析的通用参数。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的分离,下列给出的参数已被证明是可行的:

- a) 色谱柱:HP-5,30 m \times 0.32 mm(i. d.) \times 0.25 μ m(膜厚),或相当者。
- b) 进样口温度:250 $^{\circ}$ C。
- c) 检测器温度:280 $^{\circ}$ C。
- d) 进样方式:分流进样,分流比为 100:1。
- e) 载气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$;控制方式:恒流;流速:1.0 mL/min。
- f) 柱温:初始温度 70 $^{\circ}$ C,以 6 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C,保持 5 min。
- g) 进样量:1 μ L。
- h) 燃气(氢气):40 mL/min。
- i) 空气:300 mL/min。
- j) 尾吹气(氮气):30 mL/min。

在上述条件下,富马酸二甲酯的保留时间约为 6.5 min,整个方法的分析时间为 35 min。标准工作溶液的参考色谱图参见附录 A 中图 A.2。

4.4.3.3 结果计算

富马酸二甲酯有机纯度用面积百分比法测定,按式(2)计算富马酸二甲酯的质量分数:

$$X_i = \frac{A_i}{\sum A} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中：

X_i ——试样中可溶物部分富马酸二甲酯有机纯度；

A_i ——试样中富马酸二甲酯的峰面积；

ΣA ——试样中除溶剂峰外各组成成分的峰面积总和。

同一份试样至少重复进样测定三次。计算时所用数据，对平均值的偏差应不大于平均值的 $\pm 1\%$ 。按所取几次数据的算术平均值作为试样中可溶物部分富马酸二甲酯含量的结果，计算结果保留至小数点后1位。

4.4.3.4 气相色谱/质谱(GC/MS)定性确证

4.4.3.4.1 GC/MS 检测参考条件

- a) 色谱柱:DB-5MS柱,30 m \times 0.25 mm(i. d.) \times 0.25 μ m,或相当者。
- b) 进样口温度:280 $^{\circ}$ C。
- c) 色谱-质谱接口温度:280 $^{\circ}$ C。
- d) 进样方式:不分流进样,1 min后开阀。
- e) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$;控制方式:恒流;流速:1.0 mL/min。
- f) 柱温:初始温度60 $^{\circ}$ C,以5 $^{\circ}$ C/min升至100 $^{\circ}$ C;再以25 $^{\circ}$ C/min升至280 $^{\circ}$ C,保持10 min。
- g) 进样量:1 μ L。
- h) 离子源:EI源。
- i) 电离能量:70 eV。
- j) 扫描方式:全扫描(Scan);扫描范围(amu):15~300。
- k) 四极杆温度:150 $^{\circ}$ C。
- l) 离子源温度:230 $^{\circ}$ C。
- m) 溶剂延迟时间:4 min。

4.4.3.4.2 GC/MS 确证

标准溶液和样液穿插进样。富马酸二甲酯的参考质谱图参见附录A中图A.1,其特征碎片离子(m/z)为113、85、59,其丰度比为100:60:30。

根据总离子流色谱图中色谱峰的保留时间和特征碎片离子及其丰度比进行阳性结果确证。

4.5 防霉剂样品中富马酸二甲酯含量的计算

按式(3)计算防霉剂中富马酸二甲酯的含量：

$$\alpha = X_i \times (1 - w_E) \times (1 - H) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

α ——试样中富马酸二甲酯含量(质量分数)；

X_i ——试样中乙酸乙酯可溶物部分富马酸二甲酯的有机纯度；

w_E ——试样中乙酸乙酯不溶物的质量分数；

H ——试样中水分含量(质量分数)。

4.6 结果报告

取两次平行测定结果的算术平均值,计算结果保留至小数点后1位。计算结果时所用数据,对平均值的偏差应不大于平均值的 $\pm 5\%$ 。

4.7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

5 方法二

5.1 方法原理

用脱水乙酸乙酯溶解防霉剂中的富马酸二甲酯,用PTFE滤膜滤去其中的不溶物,用气相色谱法

测定富马酸二甲酯的含量,内标法定量,气相色谱-质谱法确证。

5.2 试剂

5.2.1 乙酸乙酯:分析纯,纯度 $\geq 99.5\%$,经 5\AA 分子筛脱水处理。经GC法检测,在富马酸二甲酯和丁二酸二甲酯色谱峰保留时间处均不得有干扰峰出现。

5.2.2 富马酸二甲酯(标准品):纯度 $\geq 99\%$ 。若用乙酸乙酯(5.2.1.1)配成溶液上GC仪检测,在丁二酸二甲酯色谱峰保留时间处不得有干扰峰出现。

5.2.3 丁二酸二甲酯(内标):GC级,纯度 $\geq 99\%$ 。用乙酸乙酯(5.2.1.1)配制成 0.1 g/mL 的贮备溶液待用。将此溶液上GC仪检测,在富马酸二甲酯色谱峰保留时间处不得有干扰峰出现。

5.3 仪器和设备

5.3.1 气相色谱仪(GC):带FID检测器。

5.3.2 电子天平:感量 0.1 mg 。

5.3.3 容量瓶: 25 mL 。

5.3.4 超声波提取器。

5.3.5 PTFE微孔滤膜:孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 。

5.3.6 微量进样器: $10\text{ }\mu\text{L}$ 。

5.3.7 单标线玻璃移液管: 5 mL 。

5.4 分析步骤

5.4.1 样品前处理

5.4.1.1 做至少两份试样的平行测定。

5.4.1.2 在容量瓶(5.3.3)中准确称入试样 1.0 g (准确至 0.0002 g),移入 0.1 g/mL 丁二酸二甲酯贮备溶液(5.2.3) 5.00 mL ,再加入乙酸乙酯(5.2.1)约 10 mL ,轻摇约 30 s ,将容量瓶放入超声波提取器(5.3.4)内超声提取 5 min 。冷却至室温后,用乙酸乙酯(5.2.1)定容并摇匀。放置 5 min ,待大部分不溶物沉淀后取瓶中溶液用PTFE微孔滤膜(5.3.5)过滤,取滤液上GC仪检测。

5.4.2 标准工作溶液

在5个 25 mL 容量瓶(5.3.3)中分别准确称入富马酸二甲酯(5.2.2) 0.1 g 、 0.2 g 、 0.3 g 、 0.5 g 、 1.0 g (均准确至 0.0002 g),再移入 0.1 g/mL 丁二酸二甲酯(5.2.3)各 5.00 mL ,加入约 10 mL 乙酸乙酯(5.2.1),轻摇至富马酸二甲酯完全溶解,用乙酸乙酯(5.2.1)定容并摇匀,上GC仪检测。

5.4.3 富马酸二甲酯的气相色谱法测定(GC法)

5.4.3.1 气相色谱检测条件

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分析的通用参数。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的分离,下列给出的参数已被证明是可行的:

- a) 毛细管色谱柱:HP-50+, $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}$ (i. d.) $\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ (膜厚),或相当者。
- b) 进样口温度: $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- c) 进样量: $1\text{ }\mu\text{L}$;进样方式:分流;分流比: $100:1$ 。
- d) 玻璃衬管、玻璃棉:硅烷化。
- e) 载气:氮气;纯度 $\geq 99.999\%$;控制方式:恒流;流速: 1.0 mL/min 。
- f) 柱温:初始温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$,以 $6\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,保持 5 min 。
- g) 检测器温度: $280\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- h) 燃气(氢气): 40 mL/min 。
- i) 空气: 300 mL/min 。
- j) 尾吹气(氮气): 30 mL/min 。

在上述条件下,富马酸二甲酯的保留时间约为 7.9 min ,整个方法的分析时间为 35 min 。标准工作溶液的参考色谱图参见附录A中图A.3。

5.4.3.2 气相色谱测定

按 5.4.3.1 设定气相色谱仪的条件,待仪器稳定后,将预处理好的 1 μL 样液(5.4.1.2)和标准工作溶液(5.4.2)注入气相色谱仪进行测定。

5.4.4 GC/MS 定性确证

同方法—4.4.3.4 操作。

5.5 结果计算

5.5.1 根据标准样品中色谱峰面积和质量计算相对校正因子 f_i , 见式(4):

$$f_i = \frac{m_i A_{is}}{m_{is} A_i} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

f_i ——相对校正因子;

m_i ——富马酸二甲酯的质量,单位为克(g);

A_{is} ——丁二酸二甲酯的色谱峰面积;

m_{is} ——丁二酸二甲酯的质量,单位为克(g);

A_i ——富马酸二甲酯的色谱峰面积。

5.5.2 按式(5)计算防霉剂中富马酸二甲酯的含量:

$$X_i = \frac{m_{is} A_i f_i}{m A_{is}} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X_i ——富马酸二甲酯的质量分数;

m_{is} ——丁二酸二甲酯的质量,单位为克(g);

A_i ——样品中富马酸二甲酯的色谱峰面积;

f_i ——富马酸二甲酯的相对校正因子;

m ——样品质量,单位为克(g);

A_{is} ——丁二酸二甲酯的色谱峰面积。

5.6 结果报告

取两次平行测定结果的算术平均值,结果保留至小数点后 1 位。计算结果时所用数据,对平均值的偏差应不大于平均值的 ±5%。

5.7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

附录 A

(资料性附录)

富马酸二甲酯的参考质谱图和色谱图

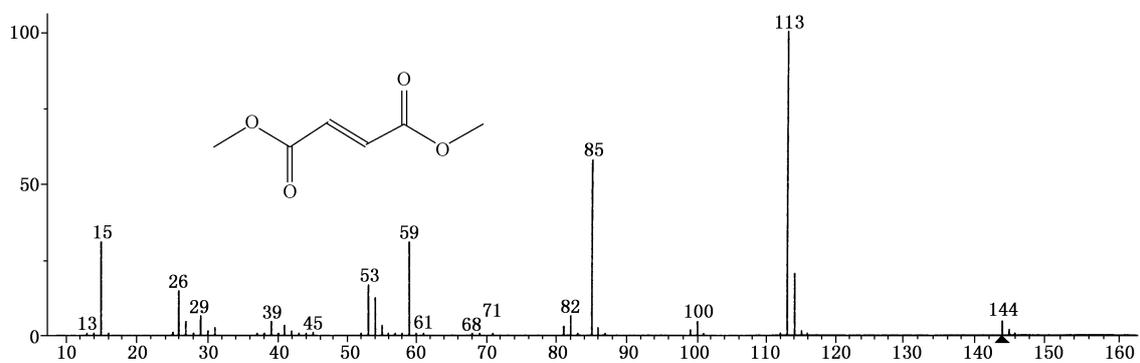


图 A.1 富马酸二甲酯的参考质谱图

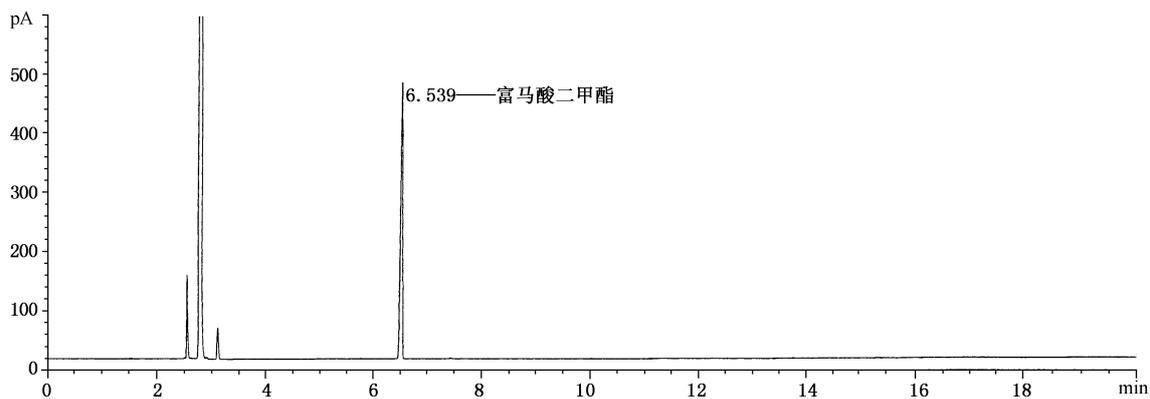


图 A.2 富马酸二甲酯的参考色谱图(方法一)

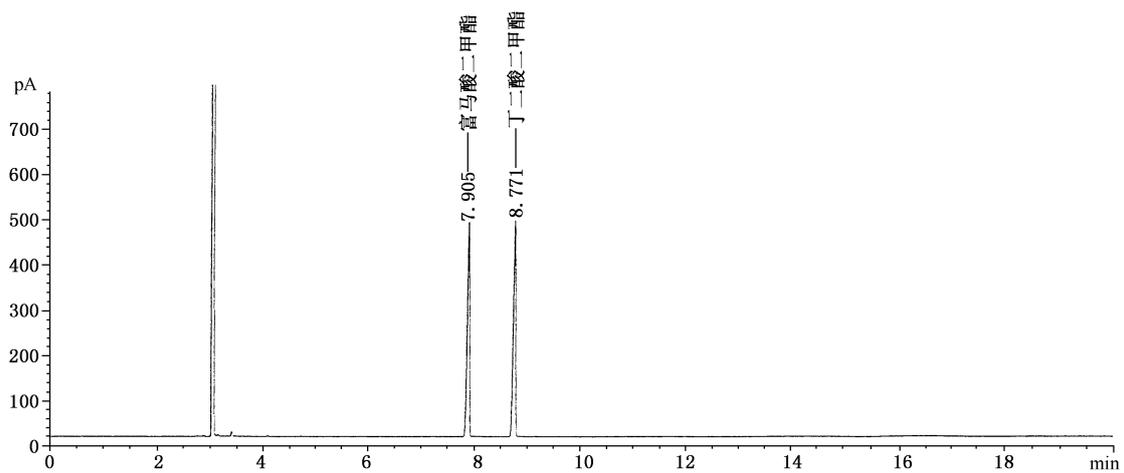


图 A.3 富马酸二甲酯的参考色谱图(方法二)

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
防霉剂中富马酸二甲酯的测定
气相色谱法

SN/T 2454—2010

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

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 13 千字

2010年6月第一版 2010年6月第一次印刷

印数 1—1 600

*

书号: 155066·2-20940 定价 16.00 元



SN/T 2454-2010