



中华人民共和国国家标准

GB/T 31414—2015

水性涂料 表面活性剂的测定 烷基酚聚氧乙烯醚

Water based coatings—Determination of surfactant—
Alkylphenol polyethoxylates

2015-05-15 发布

2015-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会(SAC/TC 5)归口。

本标准起草单位:中海油常州涂料化工研究院有限公司、巴斯夫(中国)有限公司、陶氏化学(中国)投资有限公司、立邦涂料(中国)有限公司、中国化工学会涂料涂装专业委员会水性涂料分专业委员会、深圳广田装饰集团股份有限公司。

本标准主要起草人:季军宏、王益亨、南璇、唐磊、章志源、郭晓燕。

水性涂料 表面活性剂的测定

烷基酚聚氧乙烯醚

1 范围

本标准规定了采用高效液相色谱法测定水性涂料中烷基酚聚氧乙烯醚的含量。

本标准适用于水性涂料中烷基酚聚氧乙烯醚和烷基酚的测定。水性涂料用原材料也可参照本方法执行。

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 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

烷基酚(AP) alkylphenols

烷基酚的分子结构为 $R-C_6H_4-OH$ 。这一类物质常见的有辛基酚($C_8H_{17}-C_6H_4-OH$,简称 OP)和壬基酚($C_9H_{19}-C_6H_4-OH$,简称 NP)。

3.2

烷基酚聚氧乙烯醚(APEO) alkylphenol polyethoxylates

烷基酚聚氧乙烯醚的分子结构为 $R-C_6H_4-(OC_2H_4)_nOH$; $n=2\sim 16, 17\sim 34, 35\sim 45$ 。这一类物质常见的有辛基酚聚氧乙烯醚[$C_8H_{17}-C_6H_4-(OC_2H_4)_nOH$,简称 OP_nEO]和壬基酚聚氧乙烯醚[$C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_nOH$,简称 NP_nEO]。

注:烷基酚聚氧乙烯醚可以作为水性涂料中的表面活性剂。烷基酚则是烷基酚聚氧乙烯醚的降解产物。

4 原理

甲醇和水作为萃取溶剂,用离心分离和索氏提取相结合的方法萃取试样中 APEO,萃取液经浓缩处理后,采用高效液相色谱法或能满足精度的现行有效方法(如:液相色谱-质谱法、液相色谱-串联质谱法等)进行检测。使用正相液相色谱法确定 APEO 平均乙氧基加成数和反相液相色谱法确定 APEO 含量相结合的测定方法,外标法定量。

注:提取试样中的 APEO 也可采用选择其他经确认的回收率相当的提取方法,如高速离心分离、超声波萃取等。

5 试剂和材料

除另有规定外,本标准所用试剂均为分析纯,水应符合 GB/T 6682—2008 一级水要求。

- 5.1 甲醇(色谱级)。
- 5.2 乙腈(色谱级)。
- 5.3 正己烷(色谱级)。
- 5.4 异丙醇(色谱级)。
- 5.5 二氯甲烷。
- 5.6 甲醇-水溶液:准确量取 200 mL 甲醇(见 5.1)和 200 mL 水,混匀后备用。
- 5.7 甲醇-二氯甲烷溶液:准确量取 100 mL 甲醇(见 5.1)和 400 mL 二氯甲烷(见 5.5),混匀后备用。
- 5.8 辛基酚标准品:OP。
- 5.9 壬基酚标准品:NP。
- 5.10 辛基酚聚氧乙烯醚标准品:OP_nEO, $n=2\sim 16$, 平均乙氧基加成数 $n=10$ 。
- 5.11 辛基酚聚氧乙烯醚标准品:OP_nEO, $n=17\sim 34$, 平均乙氧基加成数 $n=25$ 。
- 5.12 辛基酚聚氧乙烯醚标准品:OP_nEO, $n=35\sim 45$, 平均乙氧基加成数 $n=40$ 。
- 5.13 壬基酚聚氧乙烯醚标准品:NP_nEO, $n=2\sim 16$, 平均乙氧基加成数 $n=10$ 。
- 5.14 壬基酚聚氧乙烯醚标准品:NP_nEO, $n=17\sim 34$, 平均乙氧基加成数 $n=25$ 。
- 5.15 壬基酚聚氧乙烯醚标准品:NP_nEO, $n=35\sim 45$, 平均乙氧基加成数 $n=40$ 。
- 5.16 标准储备溶液:分别准确称取适量 OP(见 5.8)、OP_nEO(见 5.10)、OP_nEO(见 5.11)、OP_nEO(见 5.12)、NP(见 5.9)、NP_nEO(见 5.13)、NP_nEO(见 5.14)和 NP_nEO(见 5.15),用异丙醇(见 5.4)稀释,配制成浓度为 10 mg/mL 的单组分标准储备溶液。
- 5.17 反相 HPLC 测定用标准工作溶液:分别移取 OP 和 OP_nEO 标准储备溶液(见 5.16)适量体积,置于同一容量瓶中,用甲醇(见 5.1)稀释,配制成所需浓度的标准工作溶液;分别移取 NP 和 NP_nEO 标准储备溶液(见 5.16)适量体积,置于同一容量瓶中,用甲醇(见 5.1)稀释,配制成所需浓度的标准工作溶液。
- 5.18 正相 HPLC 测定用标准工作溶液:分别移取 OP 和 OP_nEO 标准储备溶液(见 5.16)适量体积,置于同一容量瓶中,用异丙醇(见 5.4)稀释,配制成所需浓度的标准工作溶液;分别移取 NP 和 NP_nEO 标准储备溶液(见 5.16)适量体积,置于同一容量瓶中,用异丙醇(见 5.4)稀释,配制成所需浓度的标准工作溶液。

注:标准溶液在 4℃ 以下避光保存。标准储备溶液的有效期为 12 个月,标准工作溶液的有效期为 3 个月。

6 仪器和设备

6.1 高效液相色谱仪:配紫外检测器(UVD)。

注:也可选择其他类型的检测器,如二极管阵列检测器(DAD)、荧光检测器(FLD)、质谱检测器(MSD)等。

- 6.2 离心机:转速不小于 20 000 转/min。
- 6.3 索氏提取装置,虹吸管体积为 150 mL。
- 6.4 层析袋:重均分子量范围(M_w)10 000 Da~100 000 Da。
- 6.5 旋转蒸发器。
- 6.6 固相萃取装置。
- 6.7 固相萃取柱:Oasis HLB, 60 mg, 3 mL, 或相当者。使用前依次用 2 mL 甲醇、4 mL 水活化。
- 6.8 有机相微孔滤膜:孔径 0.45 μm 。

7 分析步骤

7.1 取样

除另有商定外,按 GB/T 3186 的规定取样。

7.2 测定次数

所有试验进行二次平行测定。

7.3 试样的制备

7.3.1 准确称取试样约 2.0 g, 精确至 0.1 mg, 置于 50 mL 离心管中, 加入甲醇-水溶液(见 5.6)至离心管标线或加入适当量。

7.3.2 使用离心机离心 60 min, 转速 20 000 转/min, 将上层溶液转移至旋转蒸发仪用浓缩瓶中, 得离心清液。

注: 如离心效果不佳, 可以加快离心机转速和增加离心时间, 并重复离心 2 次~3 次。

7.3.3 用甲醇-水溶液(见 5.6)将离心剩余物全部转移至层析袋后, 置于索氏提取装置中, 加入 1.5 倍虹吸管体积的甲醇(见 5.1)到接收瓶中, 提取 16 h, 每秒流速 1 滴~2 滴, 得索氏提取液。

7.3.4 用甲醇-水溶液(见 5.6)将索氏提取液(见 7.3.3)也合并至离心清液(见 7.3.2)中, 得萃取液, 用旋转蒸发仪将萃取液浓缩至 2 mL~3 mL, 得浓缩液。

7.3.5 用甲醇(见 5.1)将浓缩液(见 7.3.4)转移至 10 mL 容量瓶中, 并定容至刻度, 得样液。用 0.45 μ m 过滤膜过滤后装入 HPLC 进样瓶, 待测。

7.3.6 如试样中有杂质干扰测试结果时, 可采用以下净化方法。用甲醇-水溶液(见 5.6)将浓缩液(见 7.3.4)全部转移至固相萃取柱(见 6.7)中, 控制流速为 1 mL/min~2 mL/min, 减压抽干 10 min, 用 5 mL 甲醇-二氯甲烷溶液(见 5.7)洗脱, 收集洗脱液。将洗脱液用氮气吹干, 用甲醇(见 5.1)将洗脱液转移至 10 mL 容量瓶中, 并定容至刻度, 得样液。用 0.45 μ m 过滤膜过滤后装入 HPLC 进样瓶, 待测。

7.4 反相高效液相色谱(反相 HPLC)法

7.4.1 仪器操作条件

反相 HPLC 法的仪器操作条件为:

- 色谱柱: C_{18} 反相柱, 5.0 μ m, 4.6 mm $\times$ 150 mm, 或相当者;
- 色谱柱温度: 35 $^{\circ}$ C;
- 流动相: 甲醇-水-乙腈(81:13:6, 体积比);
- 进样量: 10 μ L;
- 检测器检测波长: 226 nm;
- 流动相流速: 1.0 mL/min。

注: 也可根据所使用仪器性能和待测样品状态选择合适的测定条件。

7.4.2 反相 HPLC 测定

在 7.4.1 仪器操作条件下, 首先对样液进行反相 HPLC 色谱分析, 然后与 APEO 标准工作溶液的色谱峰保留时间对照, 确定试样中 APEO 的烷基酚类型。因为 APEO 乙氧基加成数不同会引起反相 HPLC 定量结果的偏差, 应使用正相 HPLC 法进一步确认样液中 OP_nEO 或 NP_nEO 的平均乙氧基加成数。

根据样液中 APEO 含量, 选择浓度相近, 以及与样液中平均乙氧基加成数相近的标准工作溶液(见 5.17), 对标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。标准工作溶液和样液中 APEO 的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

注: 当试样经 7.3.6 净化处理后, 仍含有在反相色谱柱上与 APEO 标准品相同色谱峰保留时间的化合物干扰时, 优化液相色谱条件, 使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态, 也可采用能满足精度的现行有效方法(如液相色谱-质谱法、液相色谱-串联质谱法等)测定试样中 APEO 含量。

7.4.3 反相 HPLC 法的结果计算

按式(1)计算试样中 AP 和 APEO 的含量。

$$w_x = \frac{A \times \rho_s \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

w_x ——试样中 OP、NP、OP_nEO 或 NP_nEO 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；

A ——样液中 OP、NP、OP_nEO 或 NP_nEO 的色谱峰面积；

ρ_s ——标准工作溶液中 OP、NP、OP_nEO 或 NP_nEO 的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL)；

A_s ——标准工作溶液中 OP、NP、OP_nEO 或 NP_nEO 的色谱峰面积；

m ——试样的质量,单位为克(g)。

计算结果表示到个位数。

7.5 正相高效液相色谱(正相 HPLC)法

7.5.1 仪器操作条件

正相 HPLC 法的仪器操作条件为：

——色谱柱:Agilent 氨基柱,5.0 μ m,4.6 mm $\times$ 250 mm,或相当者；

——色谱柱温度:35 $^{\circ}$ C；

——进样量:10 μ L；

——检测器检测波长:226 nm；

——流动相流速:1.0 mL/min；

——流动相:流动相 A:正己烷-异丙醇(90:10,体积比);流动相 B:异丙醇-水(90:10,体积比)；

——梯度淋洗程序:见表 1。

表 1 正相 HPLC 梯度淋洗程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	100	0
20	95	5
30	90	10
35	75	25
50	75	25
55	100	0
70	100	0

注：也可根据所使用仪器性能和待测样品状态选择合适的测定条件。

7.5.2 正相 HPLC 测定

在 7.5.1 仪器操作条件下,对样液进行正相 HPLC 色谱分析,然后与 APEO 标准工作溶液的色谱峰保留时间对照,确定试样中 APEO 的平均乙氧基加成数。

根据样液中 APEO 含量,结合反相 HPLC 法确定的 APEO 烷基酚类型,选择浓度相近,以及与样液中平均乙氧基加成数相近的标准工作溶液(见 5.18),对标准工作溶液和样液等体积穿插进样测定。标准工作溶液和样液中 APEO 的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

7.5.3 正相 HPLC 法的结果计算

按式(2)、式(3)和式(4)计算试样中 APEO 的含量。

$$w_x = \sum w_{x_n} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$w_{x_n} = \frac{A_n \times \rho_{ns} \times V}{A_{ns} \times m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\rho_{ns} = \frac{A_{ns} \times M_{ns} \times \rho_s}{\sum (A_{ns} \times M_{ns})} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

w_x ——试样中各种平均乙氧基加成数 n ($n=2\sim 16, 17\sim 33, 34\sim 46$) 的 OP_nEO 或 NP_nEO 含量总和,单位为毫克每千克(mg/kg);

w_{x_n} ——试样中平均乙氧基加成数为 n 的 OP_nEO 或 NP_nEO 含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_n ——样液中平均乙氧基加成数为 n 的 OP_nEO 或 NP_nEO 的峰面积;

ρ_{ns} ——标准工作溶液中平均乙氧基加成数为 n 的 OP_nEO 或 NP_nEO 的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);

A_{ns} ——标准工作溶液中平均乙氧基加成数为 n 的 OP_nEO 或 NP_nEO 的峰面积;

m ——试样的质量,单位为克(g);

M_{ns} ——平均乙氧基加成数为 n 的 OP_nEO 或 NP_nEO 的相对分子质量;

ρ_s ——标准工作溶液中 OP_nEO 或 NP_nEO 的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

计算结果表示到个位数。

7.6 试样中 APEO(含 AP)的结果表示

试样中 APEO 的结果以正相 HPLC 法确定的平均乙氧基加成数和反相 HPLC 法确定的含量相结合的方式表示。例如,试样中 APEO 为平均乙氧基加成数 n 等于 10 的 OPEO,且 OPEO 的含量为 100 mg/kg,则试样中 APEO 的结果表示为 OPEO(10)=100 mg/kg;试样中 AP 为 OP,且 OP 的含量为 30 mg/kg,则试样中 AP 的结果表示为 OP=30 mg/kg。

注:当试样中含有几种平均乙氧基加成数 n 的相同烷基酚类型的 APEO 时,建议采用正相 HPLC 法测定其各自的含量。

8 检出限和回收率

8.1 检出限

OPEO(10)和 NPEO(10)的检出限均为 5 mg/kg(反相 HPLC 法)。

8.2 回收率

APEO 的回收率为 90%~110%。

9 精密度

9.1 重复性

同一操作者二次测试结果的相对偏差小于 10%。

9.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差小于 20%。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
水性涂料 表面活性剂的测定
烷基酚聚氧乙烯醚
GB/T 31414—2015

*

中国标准出版社出版发行
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)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

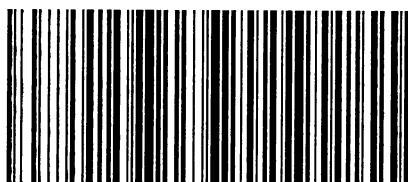
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 12 千字
2015 年 3 月第一版 2015 年 3 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-50960 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 31414—2015