



中华人民共和国国家标准

GB/T 38268—2019

纺织染整助剂产品中 短链氯化石蜡的测定

Determination of short chain chlorinated paraffins
in textiles dyeing and finishing auxiliaries

2019-12-10 发布

2020-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
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。

本标准由全国染料标准化技术委员会 (SAC/TC 134) 归口。

本标准起草单位：浙江省检验检疫科学技术研究院、传化智联股份有限公司、浙江理工大学、杭州传化精细化工有限公司。

本标准主要起草人：吴俭俭、刘海山、陈海相、谢维斌、王力君、李艳、赵婷、赵梅。

纺织染整助剂产品中 短链氯化石蜡的测定

警示——使用本标准的人员应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法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了纺织染整助剂产品中短链氯化石蜡测定的原理、试剂和材料、仪器和设备、测定步骤、空白试验、试验数据处理以及测定低限、回收率、精密度和试验报告。

本标准适用于纺织染整助剂产品中短链氯化石蜡($C_{10} \sim C_{13}$)含量的测定。

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(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理



采用正己烷振荡提取试样,提取液净化定容后,经过钨催化脱氯,短链氯化石蜡变成 $C_{10} \sim C_{13}$ 正构烷烃,用配有火焰离子化检测器的气相色谱仪(GC-FID)进行检测,以含氯量 55.5%(质量分数)短链氯化石蜡标准品外标法定量。必要时,选用配有电子捕获检测器的气相色谱仪(GC-ECD)或负化学源的气质联用仪(GC-NCI-MS)进行定性确证。

4 试剂和材料

除非另有规定,仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

4.1 氨水:25%~28%(质量分数)。

4.2 乙酸:约 36%(质量分数)。

4.3 正己烷。

4.4 二氯甲烷。

4.5 环戊烷。

4.6 氯化钨。

4.7 碳酸钙。

4.8 浓硫酸:约 98%(质量分数)。

4.9 洗脱溶液:正己烷(4.3)与二氯甲烷(4.4)体积比为 1:1。

4.10 短链氯化石蜡(CAS 编号:85535-84-8)标准品:浓度 100 $\mu\text{g/mL}$,55.5%(质量分数)平均氯化程度。

4.11 短链氯化石蜡标准工作溶液:吸取适量短链氯化石蜡标准品(4.10),用正己烷(4.3)稀释配成

10.0 $\mu\text{g/mL}$ 工作溶液。

4.12 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 正构烷烃(CAS 编号:124-18-5、1120-21-4、112-40-3、629-50-5)标准品:纯度大于 99.5%(质量分数)。

4.13 乙酸溶液,5%(质量分数):取 14 mL 乙酸(4.2)至 100 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。

4.14 混标储备溶液:分别称取适量 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 正构烷烃标准品(4.12),用正己烷(4.3)配成 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的单标储备溶液。然后分别吸取 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 单标储备溶液各 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,用正己烷(4.3)稀释至刻度,得到 100 $\mu\text{g/mL}$ 的混标储备溶液。

注:标准储备溶液置于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 下贮存,有效期为 12 个月。

4.15 混标工作溶液:分别吸取适量正构烷烃混标储备溶液(4.14),用正己烷(4.3)稀释配成 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 混标工作溶液。

注:混标工作溶液置于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 下贮存,有效期为 3 个月。

4.16 载有钯催化剂的玻璃珠:称取 0.04 g 的氯化钯(4.6)加入 5 mL 乙酸溶液(4.13),缓慢搅拌下用沸水浴加热使氯化钯充分溶解,然后转移到装有 9.5 g 玻璃珠(4.20)的蒸发皿中(可用少量水冲洗并转移至蒸发皿),将蒸发皿置于水浴锅上,在沸水浴中加热搅拌将水蒸干,再加水浸没玻璃珠,用氨水(4.1)调节 pH 值为 8.8~9.1,再次用沸水浴将水蒸干,将表面载有钯催化剂的玻璃珠转移至 100 mL 砂芯漏斗,用 25 mL 环戊烷(4.5)淋洗玻璃珠,玻璃珠晾干备用。

4.17 脱活不分流衬管:与色谱仪进样口匹配。

4.18 反应衬管:在脱活不分流衬管(4.17)中从下而上依次装填 5 mm 硅烷化玻璃棉(4.22)、2 mm 碳酸钙(4.7)、20 mm 载有钯催化剂的玻璃珠(4.16)和 5 mm 硅烷化玻璃棉(4.22)。衬管的装填高度应使进样针进样时不触碰到钯催化剂层为宜,否则应调整装填高度。装填好的衬管使用前需在气相色谱仪进样口 300 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 1 h。用短链氯化石蜡标准工作液(4.11)测定反应衬管的催化效率 r ,保证 $r \geq 80\%$ 。

4.19 pH 试纸:精密 pH 试纸,测量范围:8.0~9.7。

4.20 玻璃珠:粒径 180 μm ~250 μm 。

4.21 固相萃取小柱:弗罗里硅土,1 g/6 mL。使用前应预先用 5 mL 正己烷(4.3)淋洗活化。

4.22 硅烷化玻璃棉,最高耐温 500 $^{\circ}\text{C}$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪:配有氢火焰离子化检测器(FID)。

5.2 振荡器:振荡频率(260 \pm 30) r/min。

5.3 涡旋混匀器。

5.4 离心机:可在 3 000 r/min 稳定控速。

5.5 水浴锅。

5.6 氮吹仪。

5.7 具塞离心管:50 mL。

5.8 具塞玻璃离心管:10 mL。

5.9 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.01 g。

5.10 砂芯漏斗:100 mL。

6 测定步骤

6.1 提取

称取 1.0 g(精确至 0.01 g)样品于 50 mL 具塞离心管(5.7)中,加入 20 mL 正己烷(4.3),用振荡器

振荡提取 30 min,提取液用离心机在 3 000 r/min 下离心 5 min,静置,取 10 mL 上层正己烷溶液转移至具塞玻璃离心管(5.8)中,在 40 °C 下氮吹浓缩定容至 2 mL,浓缩液待净化。

6.2 净化

将提取后的浓缩液加 5 mL 浓硫酸(4.8),室温下涡旋混合 5 min,磺化至溶液透明,磺化溶液在 3 000 r/min 下离心 5 min。弃去浓硫酸层,再加入 5 mL 水,室温下涡旋混合 5 min,取正己烷层,待测。

注:如有必要进一步净化,取 1 mL 磺化后的上层溶液转移至已预活化的固相萃取小柱(4.21),先用 2 mL 正己烷(4.3)淋洗,弃去淋洗液,再用 5 mL 的洗脱溶液(4.9)洗脱,收集洗脱液,氮吹浓缩至干,用 1 mL 正己烷(4.3)定容,复溶,待测。

6.3 气相色谱分析方法

6.3.1 气相色谱分析条件

可根据仪器设备不同,选择最佳分析条件。气相色谱分析参考条件如下:

- a) 色谱柱: HP-5, (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 或相当者;
- b) 色谱柱温度: 50 °C (3 min) $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$ 240 °C (4 min);
- c) 进样口温度: 280 °C, 采用反应衬管(4.18);
- d) 检测器温度: 280 °C;
- e) 载气: 氢气, 纯度≥99.999% (体积分数), 流速 1 mL/min;
- f) 燃烧气: 氢气, 纯度≥99.999% (体积分数), 流速 30 mL/min;
- g) 助燃气, 空气, 流速 300 mL/min;
- h) 进样量: 1 μL;
- i) 进样方式: 不分流进样, 0.75 min 开阀分流, 吹扫流量 50 mL。

6.3.2 定性分析

在 6.3.1 分析条件下,如果试样溶液中 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 正构烷烃的保留时间与标准工作液的保留时间偏差小于±2%,则可判定样品中存在对应的待测物。 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 正构烷烃标准品的参考色谱图参见附录 A。如试样检出短链氯化石蜡,可用配有电子捕获检测器的气相色谱仪或负化学源的气质联用仪进行确证,确证方法见附录 B。

6.3.3 定量分析

根据试样溶液中被测物的含量情况,选择浓度相近的混合标准工作溶液。以 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 正构烷烃标准溶液的浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,分别绘制 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 四条标准工作曲线,外标法定量。试样溶液中待测物的响应值均应在仪器测定的线性范围内,如果超过标准曲线范围,应用正己烷稀释到适当浓度后分析。

7 空白试验

除不加样品外,按 6.1~6.3 步骤进行。



8 试验数据处理

8.1 催化效率的计算

反应衬管(4.18)的催化效率以 r 计,数值以百分比(%)表示,按式(1)计算:

$$r = \frac{\sum_{i=10}^{13} c_{si}}{0.461 \times c_s} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c_{si} ——短链氯化石蜡标准溶液转化的正构烷烃浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_s ——短链氯化石蜡标准溶液浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)。

8.2 短链氯化石蜡含量的计算

样品中短链氯化石蜡的含量用平均含氯量 55.5%(质量分数)的短链氯化石蜡表示,以 X 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(2)计算:

$$X = \frac{\sum_{i=10}^{13} (c_{xi} - c_{oi}) \times V}{0.461 \times m} \times f \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c_{xi} ——试样溶液转化的正构烷烃浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_{oi} ——空白试样溶液转化的正构烷烃浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——最终定容体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——样品质量的数值,单位为克(g);

f ——稀释因子;

0.461——含氯量 $z = 55.5\%$ (质量分数)短链氯化石蜡的转化因子。

计算结果以两次平行测定结果值的算术平均值表示,按 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 修约值比较法进行修约,表示到小数点后一位。低于测定低限(9.1)时,试验结果为“未检出”。

9 测定低限、回收率、精密度

9.1 测定低限

本方法的测定低限为 20 mg/kg 。

9.2 回收率

本方法对短链氯化石蜡的回收率大于 80%[以平均含氯量 55.5%(质量分数)的短链氯化石蜡计]。

9.3 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 20%。以大于这两个测定值的算术平均值的 20%的情况不超过 5%为前提。

10 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

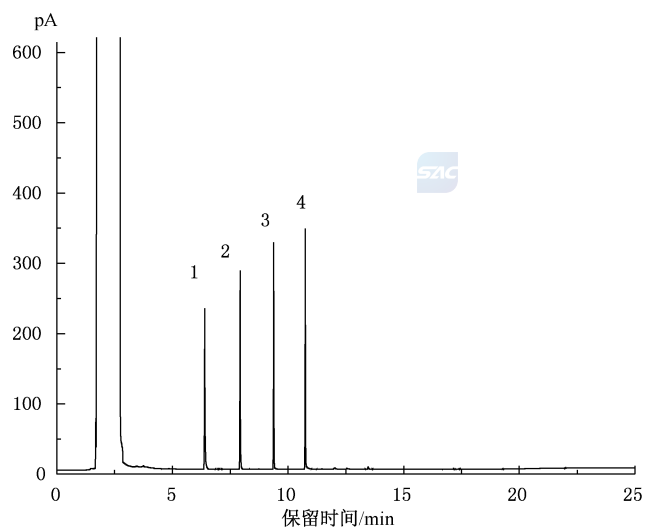
- a) 样品来源及描述；
- b) 本标准的编号；
- c) 使用的方法；
- d) 与本标准的差异；
- e) 试验结果；
- f) 试验日期。



附录 A
(资料性附录)

C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 正构烷烃标准的参考色谱图

图 A.1 给出了 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 正构烷烃标准的参考色谱图。



(峰 1—— $C_{10}H_{22}$, 峰 2—— $C_{11}H_{24}$, 峰 3—— $C_{12}H_{26}$, 峰 4—— $C_{13}H_{28}$)

图 A.1 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 正构烷烃标准的参考色谱图

附 录 B
(规范性附录)
定性确证分析方法

B.1 总则

本附录用于对钨催化氢火焰气相色谱分析的检测结果作进一步的定性确证分析。

B.2 方法原理

由于短链氯化石蜡含有大量的卤族元素,在电子捕获检测器上的响应极高,且可排除其他一些不含卤族元素化合物的干扰,而负化学源气质联用仪可以选择短链氯化石蜡的特征离子扫描,具有高选择性。

采用配有电子捕获检测器的气相色谱仪或负化学源的气质联用仪根据保留时间和共流出峰的形状进行定性确证。

B.3 仪器和设备

配有电子捕获检测器的气相色谱仪或负化学源的气质联用仪。

B.4 色谱/质谱条件**B.4.1 气相色谱-电子捕获检测器分析条件**

可根据仪器设备不同,选择最佳分析条件。气相色谱-电子捕获检测器分析参考条件如下:

- a) 色谱柱:DB-5,(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),或相当者;
- b) 色谱柱温度:60 °C $\xrightarrow{20\text{ °C/min}}$ 300 °C (12 min);
- c) 进样口温度:280 °C (采用常规分流衬管);
- d) 检测器温度:300 °C;
- e) 载气:氮气,纯度≥99.999%(体积分数),流速:1 mL/min;
- f) 进样量:1 μL,不分流进样,0.75 min 开阀分流,吹扫流量 80 mL。

注:按上述条件所得的短链氯化石蜡气相色谱图参见图 B.1。

B.4.2 气相色谱-负化学离子源-质谱分析条件

可根据仪器设备不同,选择最佳分析条件。气相色谱-负化学离子源-质谱分析参考条件如下:

- a) 色谱柱:DB-5MS,(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),或相当者;
- b) 色谱柱温度:70 °C (1 min) $\xrightarrow{20\text{ °C/min}}$ 240 °C $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$ 300 °C (8 min);
- c) 进样口温度:300 °C (采用脱活分流衬管,常规);
- d) 离子源温度:150 °C;
- e) 甲烷,纯度≥99.999%(体积分数),流速:40 mL/min;
- f) 载气:氮气,纯度≥99.999%(体积分数),流速:1.0 mL/min;

- g) 进样量:1 μL ,不分流进样,0.75 min 开阀分流,吹扫流量 80 mL;
- h) 定性选择离子(m/z):278,313,327,341,347,361,375,381,389,395,409,417,423,431,445,459,479。

注:按上述条件所得的短链氯化石蜡气相色谱-质谱总离子流色谱图参见图 B.2。

B.5 操作程序

按 B.4.1 或 B.4.2 分析条件,对短链氯化石蜡标准工作溶液(4.11)和经 6.2 净化后的试样溶液分别进样分析。若试样溶液的色谱峰型与短链氯化石蜡标准工作溶液(4.11)的色谱峰型(参见图 B.1 和图 B.2)相似,可确证样品“检出”短链氯化石蜡。

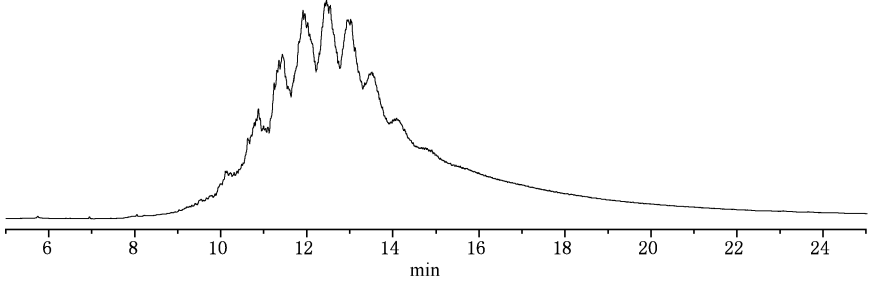


图 B.1 含氯量为 55.5%(质量分数)的短链氯化石蜡的气相色谱-电子捕获检测器法色谱图

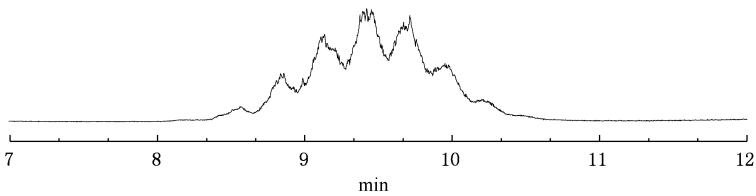


图 B.2 含氯量为 55.5%(质量分数)的短链氯化石蜡的气相色谱-负化学离子源-质谱法总离子流色谱图