

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4083—2014

进出口纺织品短链氯化石蜡的测定

Determination of short-chain chlorinated paraffins in textiles for
import and export

2014-11-19 发布

2015-05-01 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：浙江省检验检疫科学技术研究院、嘉兴出入境检验检疫局、浙江理工大学、浙江立德产品技术有限公司。

本标准主要起草人：赵珊红、谈金辉、阮毅、陈海相、袁丛慧。

进出口纺织品短链氯化石蜡的测定

警告——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

本标准规定了纺织品中短链($C_{10} \sim C_{13}$)氯化石蜡的测定方法。

本标准适用于纺织品及其制品中短链氯化石蜡的测定。

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

3 术语与定义

下列术语与定义适用于本文件。

3.1

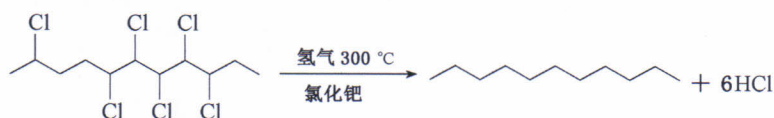
短链氯化石蜡 short chain chlorinated paraffins;SCCPs

短链氯化石蜡的通用分子式: $C_n H_{(2n+2)-m} Cl_m$ (其中 $n=10 \sim 13$)。这类物质通常是石蜡烃的氯化衍生物。

4 原理

试样经正己烷超声提取后定容,采用气相色谱-质谱(负化学源)法进行定性筛选分析;需要时进一步采用装有氯化钯催化氢化反应衬管的气相色谱-氢火焰离子化检测器测定,并结合 $C_{10} \sim C_{13}$ 直链烷烃测定结果辅助定性,外标法定量。

催化反应原理(示意图):



5 试剂和材料

除非另有说明,在分析中所用试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的三级水。

5.1 正己烷,色谱纯。

5.2 乙酸溶液(5%):取 5 mL 冰乙酸至 100 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀后备用。

5.3 氨水:25%~28%。

5.4 环戊烷。

5.5 氯化钡。

5.6 碳酸钙(粉状)。

5.7 玻璃珠:(60 目~80 目)。

5.8 脱活玻璃棉。

5.9 氯化钡催化剂:称取 0.08 g 氯化钡(5.5)至烧杯中,加入 10 mL 5%的乙酸溶液(5.2)于沸水浴中加热并缓缓搅拌,使氯化钡充分溶解。将氯化钡溶液转移至装有 19 g 玻璃珠(5.7)的表面皿或其他器皿中,在沸水浴中加热搅拌,使水分蒸发至干,然后加水(以浸没玻璃珠为宜),用氨水(5.3)调节 pH 值约为 9,并再次在沸水浴中将水分蒸干。最后将载有氯化钡催化剂的玻璃珠转移至 100 mL 砂芯漏斗中,用 50 mL 环戊烷(5.4)分次淋洗,晾干后备用。

5.10 催化反应衬管:在脱活不分流衬管中依次加入高度约为 0.5 cm 的脱活玻璃棉(5.8)、0.2 cm 的碳酸钙(5.6)、2 cm 的氯化钡催化剂(5.9)、0.2 cm 的碳酸钙和 0.5 cm 的脱活玻璃棉。进样前将衬管在 300 °C 进样口上老化 1 h。

注:根据衬管长度可适当调整填充物的高度以确保进样针进样时不会穿过上层玻璃棉,以免影响催化效率。

5.11 短链氯化石蜡标准品(100 µg/mL 或其他合适的浓度):C₁₀~C₁₃,CAS 编号:85535-84-8,平均含氯量分别为 51.5%、55.5%和 63%。

5.12 短链氯化石蜡标准工作溶液(10 µg/mL):将短链氯化石蜡标准品(5.11)分别用正己烷(5.1)稀释至浓度为 10 µg/mL。

注:在 0 °C~4 °C 避光保存条件下,上述标准工作溶液的有效期为 6 个月。

5.13 四种直链烷烃标准品(纯度大于 99%):

正十烷 C₁₀H₂₂ CAS 编号:124-18-5

正十一烷 C₁₁H₂₄ CAS 编号:1120-21-4

正十二烷 C₁₂H₂₆ CAS 编号:112-40-3

正十三烷 C₁₃H₂₈ CAS 编号:629-50-5

5.14 直链烷烃标准储备溶液(1 000 µg/mL):精确称取适量直链烷烃标准品(5.13),分别用正己烷(5.1)配制成浓度为 1 000 µg/mL 的标准储备液。

注:在 0 °C~4 °C 避光保存条件下,上述标准储备溶液的有效期为 6 个月。

5.15 直链烷烃标准混合储备溶液(100 µg/mL):分别移取以上四种适量的直链烷烃标准储备液(5.14),用正己烷(5.1)稀释成浓度为 100 µg/mL 的混合标准储备溶液。

注:在 0 °C~4 °C 下避光保存条件下,上述标准混合储备溶液的有效期为 6 个月。

5.16 直链烷烃混合标准工作溶液:用正己烷(5.1)将直链烷烃标准混合储备溶液(5.15)分别稀释成浓度为 2 µg/mL、5 µg/mL、10 µg/mL、20 µg/mL 和 50 µg/mL 或其他合适浓度的混合标准工作溶液。

注:在 0 °C~4 °C 下避光保存条件下,上述混合标准工作溶液的有效期为 2 个月。

6 设备和仪器

6.1 气相色谱-质谱联用仪:配有负化学电离源。

6.2 气相色谱仪:配有氢火焰离子化检测器和催化反应衬管(5.10)。

6.3 超声波发生器:工作频率 45 kHz。

6.4 旋转蒸发器。

6.5 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.01 g。

7 分析步骤

7.1 样品前处理

取有代表性试样,将其剪碎至 5 mm×5 mm 以下,混匀。称取试样 1.0 g(精确至 0.01 g)置于 150 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 正己烷(5.1),室温下超声提取 30 min,将提取液过砂芯漏斗至 100 mL 鸡心瓶中,用 30 mL 正己烷分 3 次清洗试样,合并洗液至鸡心瓶,40 ℃水浴下减压浓缩至近干,用 2 mL 的正己烷定容,供仪器分析。

7.2 仪器分析

7.2.1 气相色谱-质谱条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱分析的普遍参数,用下列参数已被证明对测试是合适的:

- 石英毛细管色谱柱:DB-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者;
- 柱温:70 ℃(1 min) $\xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 240 ℃ $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 ℃(8 min);
- 进样口温度:300 ℃;
- 离子源温度:150 ℃;
- 四极杆温度:150 ℃;
- 反应气:高纯甲烷(≥99.999%),流量为 2 mL/min;
- 载气:高纯氮气(≥99.999%),流量为 1.0 mL/min;
- 进样量:1 μL,不分流,0.75 min 后开阀;
- 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。

7.2.2 气相色谱条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不能给出色谱分析的普遍参数,用下列参数已被证明对测试是合适的:

- 石英毛细管色谱柱:DB-5 30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者;
- 柱温:50 ℃(2 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220 ℃(1 min);
- 进样口温度:300 ℃;
- 检测器温度:300 ℃;
- 载气:氢气(≥99.99%),流量为 1.0 mL/min;
- 燃烧气:氢气(≥99.99%),流量为 45 mL/min;
- 助燃气:空气,流量为 450 mL/min;
- 尾吹气:高纯氮气(≥99.999%),流量为 60 mL/min;
- 进样量:1 μL,不分流,0.75 min 后开阀。

7.3 定性分析

按 7.2.1 分析条件,对浓度为 10 μg/mL 的短链氯化石蜡标准工作溶液(5.12)和待测样液(7.1)进行分析。若在标准工作溶液保留时间段,样液色谱峰呈现火焰峰型,则定性筛选结果为阳性,需按 7.4 步骤进一步进行辅助定性和定量分析。短链氯化石蜡气相色谱-质谱总离子流谱图参见附录 A,参考保留

SN/T 4083—2014

时间参见附录 B。

7.4 辅助定性和定量分析

按 7.2.2 分析条件,对直链烷烃混合标准工作溶液(5.16)和样液(7.1)穿插进样测定。如未出现 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{13} 直链烷烃色谱峰,则进一步定性结果为阴性;如出现各直链烷烃色谱峰,则根据样液中 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{13} 直链烷烃的含量情况,选定峰面积相近的直链烷烃标准工作溶液,采用单点外标法定量,按 8.1 和 8.3 分别计算直链烷烃和短链氯化石蜡的含量。 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{13} 直链烷烃的气相色谱图参见附录 C。

7.5 催化效率

定量分析过程中还要穿插合适浓度的短链氯化石蜡标准溶液,以检查催化反应衬管的催化效率。本方法采用平均含氯量为 55.5% 的短链氯化石蜡计算催化效率,如果催化效率小于 70%,则需要重新填充催化反应衬管,重新进样测定。

7.6 空白试验

另取样液(7.1),除不加催化反应衬管(5.10)外,按 7.2.2 条件,测定样液中未经催化反应转化的 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{13} 直链烷烃的空白含量。

8 结果计算和表示

8.1 样品中直链烷烃的含量

按式(1)计算样品中经催化转化的直链烷烃的含量,计算结果表示到个位数。

$$\rho_{xi} = \frac{A_{xi}}{A_{si}} \times \rho_{si} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式小:

ρ_{xi} ——样液中直链烷烃 i 的含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

A_{xi} ——样液中直链烷烃 i 的峰面积;

ρ_{si} ——标准溶液中直链烷烃 i 的含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

A_{si} ——标准溶液中直链烷烃 i 的峰面积。

8.2 催化效率

按式(2)计算样品中短链氯化石蜡的催化效率,计算结果表示到个位数。

$$r = \frac{\sum \rho_{ssi}}{k \times \rho_{ss}} = \frac{\sum \rho_{ssi}}{0.461 \times \rho_{ss}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

r ——短链氯化石蜡催化效率,%;

ρ_{ssi} ——短链氯化石蜡标准溶液经催化后对应直链烷烃 i 的含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

k ——转化因子(以平均含氯量为 55.5% 的短链氯化石蜡计, $k=0.461$);

ρ_{ss} ——用于检查催化效率的短链氯化石蜡标准溶液的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)。

8.3 样品中短链氯化石蜡的含量

样品中短链氯化石蜡的含量以平均含氯量为 55.5% 的短链氯化石蜡含量来表示,按式(3)计算,计算结果表示到个位数。低于测定低限时,试验结果为未检出。

$$w = \frac{\sum (\rho_{xi} - \rho_{0i}) \times V \times 1\,000}{0.461 \times m \times 1\,000} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- w ——样品中短链氯化石蜡的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 ρ_{xi} ——样液中直链烷烃*i*的含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 ρ_{0i} ——样液中空白直链烷烃*i*的含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 V ——溶液的最终定容体积,单位为毫升(mL);
 m ——样品的质量,单位为克(g)。

9 测定低限、回收率和精密度

9.1 测定低限

本方法对纺织品中短链氯化石蜡的测定低限为 20 mg/kg(以平均含氯量为 55.5%的短链氯化石蜡计)。

9.2 回收率

本方法对纺织品中添加浓度为 20 mg/kg~100 mg/kg 的短链氯化石蜡的回收率为:70%~90%(以平均含氯量为 55.5%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

试验报告应包括下列内容:

- 使用的标准方法;
- 催化效率;
- 试验样品的详细描述;
- 试验结果;
- 试验日期;
- 试验中出现的异常情况;
- 与规定程序的偏离。

SN/T 4083—2014

附录 A

(资料性附录)

短链氯化石蜡气相色谱-质谱总离子流谱图

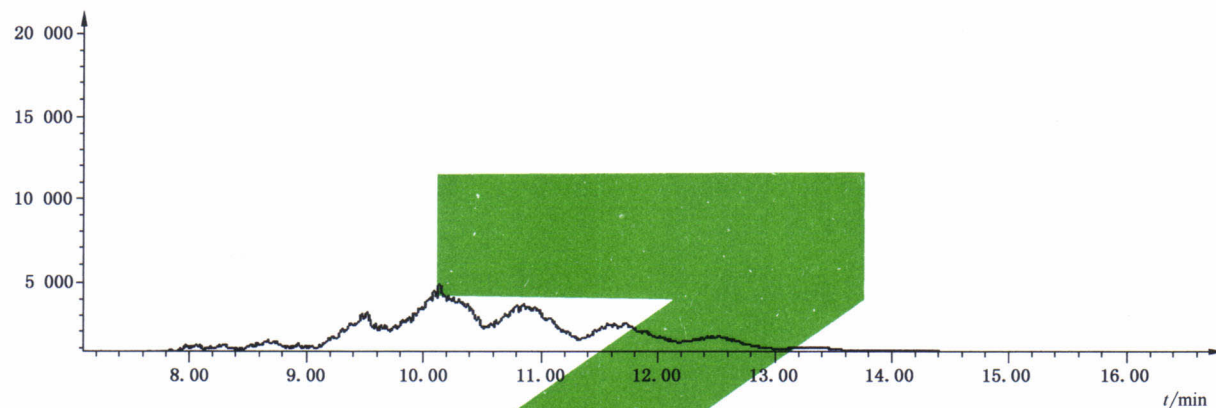


图 A.1 含氯量为 51.5% 的短链氯化石蜡的气相色谱-质谱总离子流谱图

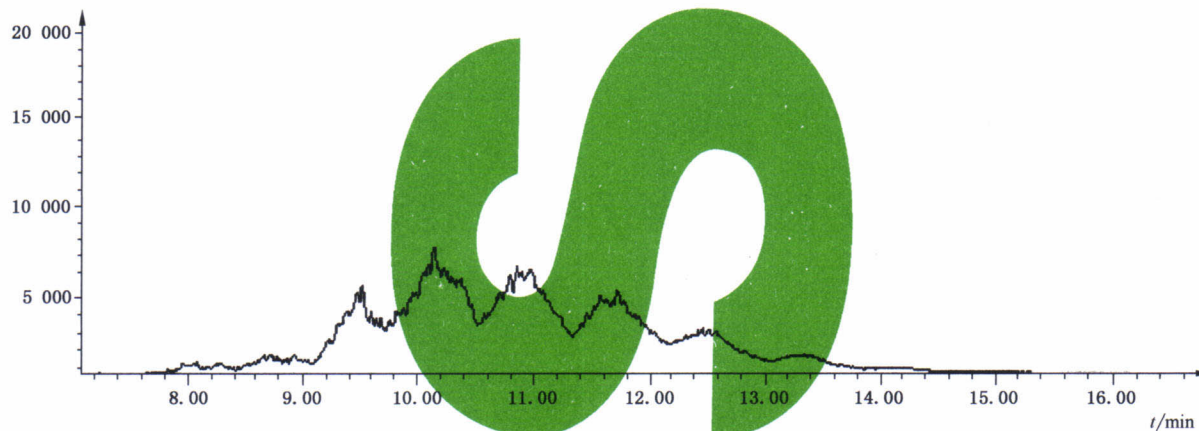


图 A.2 含氯量为 55.5% 的短链氯化石蜡的气相色谱-质谱总离子流谱图

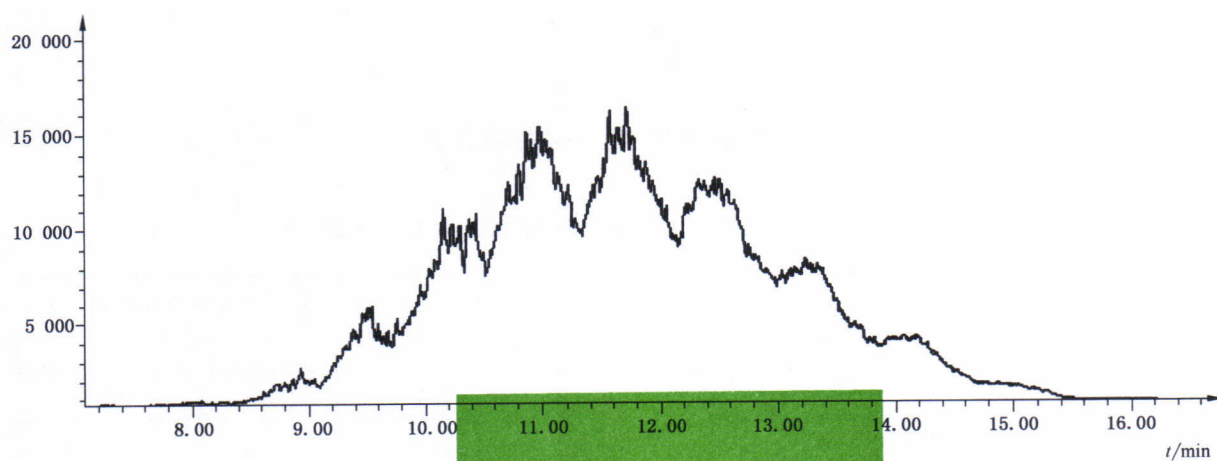


图 A.3 含氯量为 63% 的短链氯化石蜡的气相色谱-质谱总离子流谱图

附 录 B
(资料性附录)

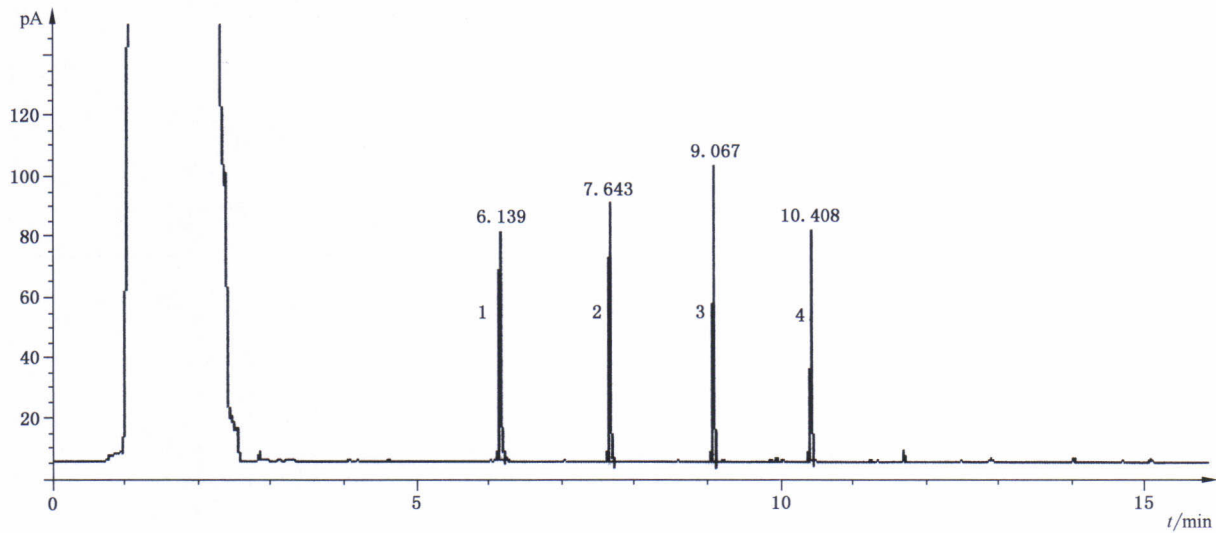
气相色谱-质谱定性分析保留时间

表 B.1 短链氯化石蜡气相色谱-质谱定性分析参考保留时间

标准品	短链氯化石蜡 (平均含氯量 51.5%)	短链氯化石蜡 (平均含氯量 55.5%)	短链氯化石蜡 (平均含氯量 63%)
参考保留时间/min	8.0~13.0	8.0~14.0	8.0~16.0
注：由于仪器条件和标准品的不同，保留时间的起始响应大小及峰型会有所差异。			

附 录 C
(资料性附录)

C₁₀、C₁₁、C₁₂ 和 C₁₃ 直链烷烃的气相色谱图



说明：
1——C₁₀ 直链烷烃；
2——C₁₁ 直链烷烃；
3——C₁₂ 直链烷烃；
4——C₁₃ 直链烷烃。

图 C.1 C₁₀、C₁₁、C₁₂ 和 C₁₃ 直链烷烃的气相色谱图