

# SN

## 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4666—2016

### 进出口纺织品 六价铬的测定 高效 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

Import and export textiles—Determination of hexavalent chromium—  
HPLC-ICP-MS method

2016-12-12 发布

2017-07-01 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：中华人民共和国湖北出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：郭少飞、王鹏、叶诚、陈孝宇、凌约涛、王惠、潘瑞花、王帆。

## 进出口纺织品 六价铬的测定 高效 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

**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萃取液中可萃取六价铬的高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)测定方法。

本标准适用于各类纺织材料及其制品中六价铬的测定。

### 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 原理

试样用酸性汗液萃取后,过滤后的萃取液用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪进行测定,外标法定量。

### 4 试剂

除特殊注明外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 L-组氨酸盐酸盐一水合物( $C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ )。

4.2 氯化钠。

4.3 磷酸二氢钠二水合物( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ )。

4.4 氢氧化钠。

4.5 四丁基硫酸氢铵。

4.6 氨水:优级纯。

4.7 甲醇:色谱级。

4.8 硝酸:优级纯。

4.9 氢氧化钠溶液(0.1 mol/L):称取 0.4 g 氢氧化钠(4.4)用水溶解定容至 100 mL。

4.10 氨水溶液(1+9):量取 10 mL 氨水(4.6),缓缓倒入 90 mL 水中,混匀。

4.11 酸性汗液:称取 0.5 g L-组氨酸盐酸盐一水合物(4.1),5.0 g 氯化钠(4.2)和 2.2 g 磷酸二氢钠二水合物(4.3),用水溶解,加水至近 1 000 mL,用氢氧化钠溶液(4.9)调节 pH 至  $5.5 \pm 0.2$ ,用水定容至 1 000 mL。该溶液现配现用。

4.12 流动相(2 mmol/L 四丁基硫酸氢铵溶液,含 5%甲醇,pH=4.0±0.2):称取 0.68 g 四丁基硫酸氢铵(4.5),用水溶解,加入 50 mL 甲醇(4.7),加水至近 1 000 mL,用氨水溶液(4.10)调节 pH 至 4.0±0.2,用水定容至 1 000 mL。使用前过 0.45 μm 滤膜,并超声处理 10 min。

4.13 六价铬标准溶液:GBW(E)080257,标准值为 100 μg/mL,或相当者。

4.14 六价铬标准中间溶液:准确移取一定体积六价铬标准溶液(4.13),用酸性汗液(4.11)配制成浓度为 250 μg/L 的标准中间溶液,该溶液现配现用。

## 5 仪器和设备

实验所用玻璃器皿均用 10%~20%硝酸浸泡 24 h 以上,用自来水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

5.1 高效液相色谱仪。

5.2 电感耦合等离子体质谱仪。

5.3 恒温水浴振荡器:(37±2)℃,振荡频率为 60 次/min。

5.4 分析天平:感量 0.01 g。

5.5 具塞三角烧瓶:150 mL。

5.6 水系过滤膜:0.20 μm。

## 6 实验步骤

### 6.1 样品前处理

取有代表性样品,剪碎至 5 mm×5 mm 以下,混匀。称取 4 g(精确至 0.01 g)试样,置于具塞三角烧瓶(5.5)中,加入 80 mL 酸性汗液(4.11),将纤维充分浸润,放入恒温水浴振荡器(5.3)中振荡 60 min 后取出,静置冷却至室温,萃取液经水系过滤膜(5.6)过滤,供高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪测定。

### 6.2 测定

#### 6.2.1 液相色谱条件

液相色谱条件为:

- a) 色谱柱:Hypersil GOLD C<sub>18</sub>柱(150 mm×4.6 mm,5 μm),或性能相当者;
- b) 柱温:30 ℃;
- c) 进样量:100 μL;
- d) 流速:1.5 mL/min。

#### 6.2.2 质谱条件

质谱条件为:

- a) 测量质量数:52,53;
- b) 采用碰撞反应池(CCT)模式,载气:氦气,纯度≥99.999%,碰撞反应气为 He/H<sub>2</sub> 混合气;
- c) RF 功率、等离子体气、雾化气、辅助气和碰撞反应气流量应优化至最佳灵敏度,参见附录 A。

#### 6.2.3 标准曲线溶液的配制

分别移取 0 mL、0.1 mL、0.4 mL、1 mL、4 mL、20 mL 标准中间溶液(4.14)于 50 mL 容量瓶中,用



酸性汗液(4.11)稀释至刻度,混匀,水系过滤膜(5.6)过滤,即得到标准曲线溶液系列。该标准系列的六价铬浓度值分别为 0  $\mu\text{g/L}$ 、0.5  $\mu\text{g/L}$ 、2  $\mu\text{g/L}$ 、5  $\mu\text{g/L}$ 、20  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 。该标准系列现配现用。

#### 6.2.4 定量测定

开机后按照 6.2.1 和 6.2.2 中规定的条件进行设置,按标准曲线、空白、样品依次测量。用质量数为 52 的结果进行峰面积外标法定量。在上述仪器条件下,六价铬的保留时间约为 7.6 min。标准溶液和阴性样品标准添加的谱图参见附录 B。

#### 6.2.5 定性测定

依据峰的保留时间与标准比较定性,并且利用质量数 53 结果协助定性。铬的自然丰度比为  $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}=8.8$ ,样品中  $^{52}\text{Cr}$  和  $^{53}\text{Cr}$  峰面积的比值在 7.2~9.7 之间,即可判断样品中含有六价铬。

#### 6.3 空白实验

除不加试样外,均按 6.1 和 6.2 所述操作步骤进行。

#### 6.4 平行实验

按 6.1 和 6.2 所述操作步骤,对同一试样进行平行试验测定。

### 7 结果计算

按照式(1)计算样品中的六价铬含量。

$$X = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$X$  ——试样中可萃取六价铬的含量,单位为毫克每千克( $\text{mg/kg}$ );

$c$  ——测定用试样溶液中的六价铬浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );

$c_0$  ——空白溶液中六价铬的浓度,单位为微克每升( $\mu\text{g/L}$ );

$V$  ——样品处理液最终体积,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$m$  ——试样质量,单位为克( $\text{g}$ )。

计算结果保留到小数点后两位。

### 8 测定低限和精密度

#### 8.1 测定低限

本方法的测定低限(LOQ)为 0.01  $\text{mg/kg}$ 。

#### 8.2 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 10%。

### 9 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

SN/T 4666—2016

- a) 本标准的编号；
- b) 样品的描述；
- c) 试验日期；
- d) 试验结果；
- e) 试验中出现的异常情况；
- f) 与本标准的任何偏差。

## 附录 A

(资料性附录)

### 电感耦合等离子体质谱仪参考条件<sup>1)</sup>

电感耦合等离子体质谱仪参考条件:

- a) 功率:1 420 W;
- b) 等离子体气流量:13 L/min;
- c) 雾化气流量:0.89 L/min;
- d) 辅助气流量:0.8 L/min;
- e) 碰撞反应气(He/H<sub>2</sub> 混合气)流量为 4 mL/min。

---

1) 非商业性声明:附录 A 所列参数是在美国 Thermo Fisher Scientific 公司 X-Series II 电感耦合等离子体质谱仪上完成的,列出试验用仪器型号仅是为了提供参考,并不涉及商业目的,鼓励标准使用者尝试不同厂家或型号的仪器。

SN/T 4666—2016

附录 B  
(资料性附录)  
标准品和阴性样品添加的谱图

六价铬标准溶液(5 μg/L)的谱图见图 B.1。

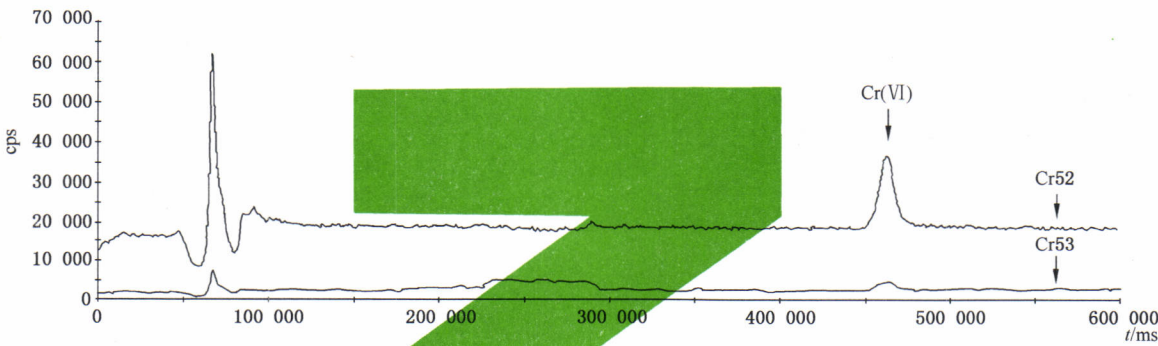


图 B.1 六价铬标准溶液(5 μg/L)的谱图

阴性样品中添加 0.1 mg/kg 六价铬的谱图见图 B.2。

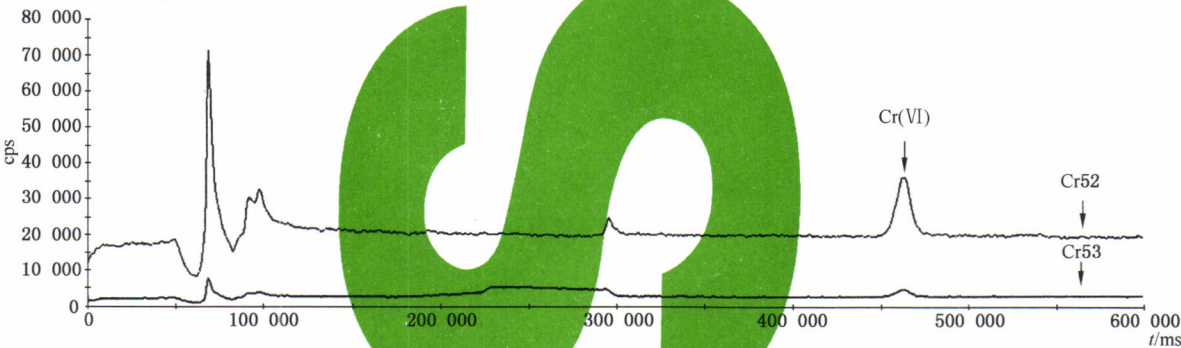


图 B.2 阴性样品中添加 0.1 mg/kg 六价铬的谱图



中华人民共和国出入境检验检疫  
行 业 标 准  
进出口纺织品 六价铬的测定 高效  
液相色谱-电感耦合等离子体质谱法  
SN/T 4666—2016

\*

中国标准出版社出版  
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)  
总编室:(010)68533533

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

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 14 千字  
2017年12月第一版 2017年12月第一次印刷  
印数 1—500

\*

书号: 155066·2-32468 定价 16.00 元



SN/T 4666-2016