

中华人民共和国国家标准

GB/T 44165.1—2024

消费品中重点化学物质检测方法 第1部分：短链氯化石蜡

Determination of key chemicals in consumer products—
Part 1: Short chain chlorinated paraffins



2024-06-29 发布

2024-06-29 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

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是 GB/T 44165《消费品中重点化学物质检测方法》的第1部分。GB/T 44165 已经发布了以下部分：

- 第1部分：短链氯化石蜡；
- 第2部分：苯乙烯迁移量；
- 第3部分：氯代乙烷；
- 第4部分：1,4-二氯苯；
- 第5部分：苯酚；
- 第6部分：丙烯酰胺。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国消费品安全标准化技术委员会(SAC/TC 508)提出并归口。

本文件起草单位：中国标准化研究院、深圳市计量质量检测研究院、佛山市顺德区美的洗涤电器制造有限公司、九牧厨卫股份有限公司、厦门坤锦电子科技有限公司、浙江卓尔雅美妆有限公司、绿城农科检测技术有限公司、广州检验检测认证集团有限公司、广州海关技术中心、中国检验检疫科学研究院、浙江方圆检测集团股份有限公司、国家文教用品质量监督检验中心。

本文件主要起草人：刘霞、邓伟雅、周敏、王坤然、冯岸红、许丽丹、陈倩雯、黄石、陈良权、房祥静、黄树福、何志春、左芳芳、彭妍妍、汤骏懿、张庆、吕庆、陈洪波、马萍、赵燕、包国军、赵巍巍、叶如意、孟翠竹、宋荷靓、苏雪妍。



引 言

GB/T 44165《消费品中重点化学物质检测方法》为 GB/T 39498《消费品中重点化学物质使用控制指南》中相关化学物质提供检测方法。

GB/T 44165 为消费品中化学物质检测的统一或补充方法标准,旨在为尚未有相关检测方法标准的消费品中相关化学物质的监管提供技术支撑,拟由 9 个部分构成:

- 第 1 部分:短链氯化石蜡;
- 第 2 部分:苯乙烯迁移量;
- 第 3 部分:氯代乙烷;
- 第 4 部分:1,4-二氯苯;
- 第 5 部分:苯酚;
- 第 6 部分:丙烯酰胺;
- 第 7 部分:多氯萘;
- 第 8 部分:全氟辛烷磺酸(PPOS)和全氟辛酸(PFOA);
- 第 9 部分:六溴环十二烷。



消费品中重点化学物质检测方法

第 1 部分：短链氯化石蜡

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件描述了采用气相色谱-负化学电离源质谱法测定消费品中短链氯化石蜡的方法。

本文件适用于含以下材料的消费品(除电子电气产品、玩具、纺织品外)中氯原子数大于或等于 5 的短链氯化石蜡的测定：

- 塑料(包括聚氯乙烯和聚氨酯)；
 - 涂层材料；
 - 液体及类似黏稠材料(包括油墨、涂料、黏合剂)。
- 消费品中其他材料经过验证后参照本文件进行测定。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

下述术语和定义适用于本文件。

3.1

短链氯化石蜡 short chain chlorinated paraffins; SCCPs

碳原子数在 10~13 的氯代烷烃类混合物，化学通式为 $C_mH_{2m+2-n}Cl_n$ ($m=10\sim13$)，CAS 号：85535-84-8。

4 原理

样品经制备后采用正己烷在室温环境下超声提取，提取液经浓硫酸净化后，采用气相色谱-负化学电离源质谱仪(GC-NCI/MS)进行测定，内标法定量。

5 试剂或材料

除非另有说明，本文件所用试剂均为分析纯及以上。

5.1 正己烷：色谱纯。

5.2 标准物质：氯含量分别为 51.5%、55.5% 和 63% 的短链氯化石蜡标准物质，质量浓度均为 100 mg/L。

5.3 内标标准物质：ε-六六六(CAS 号：6108-10-7)、1,1,1,3,10,11-六氯十一烷(CAS 号：601523-28-8)，

或其他合适的内标物质。

5.4 内标标准物质储备溶液：准确称取或移取适量的内标标准物质(5.3)于容量瓶中，用正己烷稀释得到质量浓度为 100 mg/L 的内标标准物质储备溶液。

5.5 浓硫酸：质量分数为 98%。

5.6 甲烷气：纯度大于或等于 99.999%。

6 仪器设备

6.1 气相色谱-质谱联用仪，配电子捕获负化学电离源。

6.2 电子分析天平，精确至 0.1 mg。

6.3 超声波提取器：功率为 250 W，频率为 53 kHz，或相当者。

6.4 粉碎设备：粉碎机、剪刀或其他合适的粉碎设备。

6.5 离心机：转速不低于 10 000 r/min。

6.6 具塞玻璃瓶，规格为 25 mL。

6.7 具塞比色管，规格为 10 mL。

6.8 滤膜：有机相，孔径 0.22 μm 。

7 样品前处理

7.1 试样制备

对于固体样品，在室温环境下用粉碎设备(6.4)将试样粉碎至颗粒尺寸小于 2 mm×2 mm×2 mm。对于液态样品，则直接用玻璃棒将样品搅拌均匀即可。

7.2 试样前处理

7.2.1 固体试样

准确称取 0.5 g(精确至 0.1 mg)试样于 25 mL 具塞玻璃瓶中，加入 10.0 mL 正己烷(5.1)，置于超声波提取器(6.3)中，室温环境下超声(60±2)min，冷却至室温后，提取液按照 7.3 进行净化处理。

7.2.2 液体试样

准确称取 0.5 g(精确至 0.1 mg)试样于 10 mL 具塞比色管(6.7)中，加入正己烷(5.1)混匀并定容至刻度，置于超声波提取器(6.3)中，室温环境下超声(60±2)min，冷却至室温后，将提取液转移至离心管中，使用离心机(6.5)离心 10 min，取上清液，按照 7.3 进行净化处理。

7.3 净化

准确移取 5 mL 提取液于玻璃管中，加入 5 mL 浓硫酸(5.5)，涡旋混匀并用离心机(6.5)分离，收集上层有机溶液。重复以上操作直至下层酸溶液澄清或至白色，此过程不超过 5 次。净化后的提取液经滤膜(6.8)过滤后按照 7.4 进行处理。

7.4 内标标准物质的加入

准确移取 1 mL 经净化后的提取液(7.3)于进样瓶中，并加入 5 μL 内标标准物质储备溶液(5.4)。混匀后按照第 8 章进行测定。可根据内标标准物质的响应调整加入量，确保与标准工作溶液中内标标准物质含量一致即可。

8 测定

8.1 参考仪器条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出气相色谱-质谱仪的通用参数。设定的参数应保证被测组分与其他组分能得到有效的分离,以下给出的参数已被证明是可行的:

- a) 色谱柱:30 m×0.25 mm(内径)×0.25 m(膜厚),固定相为 5% 苯基,95% 二甲基聚硅氧烷的石英毛细管柱或相当者;
 - b) 进样口温度:280 ℃;
 - c) 色谱柱温度程序:100 ℃ 保持 1 min,然后以 50 ℃/min 程序升温至 300 ℃,保持 9 min;
 - d) 传输线温度:300 ℃;
 - e) 载气:氦气,纯度大于或等于 99.999 %;
 - f) 载气流速:1.0 mL/min;
 - g) 进样量:1.0 L;
 - h) 进样方式:不分流进样。
 - i) 离子源温度:160 ℃;
- 注:设置离子源温度时需先了解其温度对碎片离子形成的影响,以确定其最佳离子源温度。
- j) 反应气:甲烷;
 - k) 反应气流速:1.5 mL/min;
 - l) 电离方式:负化学电离源(NCI);
 - m) 扫描模式:选择离子扫描模式,定性和定量离子见表 1;
 - n) 溶剂延迟:3.0 min。

表 1 SCCPs 24 种组分的定性定量离子

分子式	定量离子	定性离子	分子式	定量离子	定性离子
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	277	279	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	307	305
C ₁₀ H ₁₈ Cl ₆	313	315	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	341	343
C ₁₀ H ₁₉ Cl ₇	347	349	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	375	377
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	381	383	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	409	411
C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	415	417	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	443	445
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	449	451	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	475	477
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	293	291	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	321	319
C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	327	329	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	355	357
C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	361	363	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	389	391
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	395	397	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	423	425
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	429	431	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	459	457
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	463	465	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	493	491

8.2 定性及定量分析

8.2.1 定性分析

按上述分析条件(8.1)对标准溶液及试样溶液进行分析,比较标准溶液和试样溶液特征离子的色谱峰及其保留时间(参考附录 A)进行定性分析。

8.2.2 定量分析

8.2.2.1 标准工作溶液的配制

以正己烷(5.1)为溶剂,将标准物质(5.2)混合稀释配制质量浓度均为 50 mg/L,氯含量分别为 53.5%、55.5%、56.25%、57.75%、59.25%的 SCCPs 标准工作溶液,配制方法见表 2。准确移取 1 mL 标准工作溶液于进样瓶中,并加入 5 μL 内标标准物质储备溶液(5.4)。可根据内标标准物质的响应调整加入量。

表 2 不同氯含量 SCCPs 混合标准溶液配制体积比

序号	1	2	3	4	5
51.5%SCCPs	5	—	—	—	—
55.5% SCCPs	5	10	9	7	5
63% SCCPs	—	—	1	3	5
SCCPs 混标氯含量	53.5%	55.5%	56.25%	57.75%	59.25%

以上为标准工作溶液的配制示例。实际操作过程中应根据样品质量浓度配制相近质量浓度的标准工作溶液,且应至少包含 5 个不同的氯含量。

由于标准曲线的浓度对定量结果影响较大,应对样品中的目标分析物浓度进行预判,需要的时候将样品溶液稀释至与标准曲线浓度相近的浓度范围进行定量。

由于待测试样中可能含有中链氯化石蜡而引起待测试样目标峰拖尾现象发生,此时待测试样目标峰积分截止时间点以对应标准样品目标峰结束时间点为准。

8.2.2.2 标准曲线的建立

由不同氯含量的系列 SCCPs 标准溶液计算出总体响应因子(F_s),并运用总体响应因子(F_s)与实测氯含量(D')的线性关系来定量计算样品中 SCCPs 的总量。SCCPs 混合标准溶液的响应因子与实测氯含量关系按公式(1)~公式(4)进行计算。具体步骤如下:

a) 分别计算不同氯含量 SCCPs 标样的总体相对峰面积 A'_s :

$$A'_s = \sum_{m,n} A'(C_m H_{2m+2-n} Cl_n) = \sum_{m,n} \frac{A(C_m H_{2m+2-n} Cl_n)}{A_{ISTD}} \dots\dots\dots (1)$$

b) 分别计算不同氯含量 SCCPs 标样的总响应因子 F_s :

$$F_s = \frac{A'_s}{\rho_s \times V_s} \dots\dots\dots (2)$$

c) 分别计算不同氯含量 SCCPs 标样的实测氯含量 D' ,理论氯含量 D 数据见附录 B:

$$D' = \sum_{m,n} \frac{A'(\text{C}_m\text{H}_{2m+2-n}\text{Cl}_n) \times D(\text{C}_m\text{H}_{2m+2-n}\text{Cl}_n)}{A'_n} \dots\dots\dots (3)$$

d) 建立 SCCPs 总响应因子 F_n 与实测氯含量 D' 的线性关系:

$$F_n = a \times D' + b \dots\dots\dots (4)$$

式中:

A'_n ——不同氯含量 SCCPs 标样的总体相对峰面积;

m ——SCCPs 的碳原子数, $m=10\sim 13$;

n ——SCCPs 的氯原子数, $n=5\sim 10$;

A' —— $\text{C}_m\text{H}_{2m+2-n}\text{Cl}_n$ 的相对峰面积;

A —— $\text{C}_m\text{H}_{2m+2-n}\text{Cl}_n$ 的峰面积;

A_{ISTD} ——内标标准物质的峰面积;

F_n ——不同氯含量 SCCPs 标样的总体响应因子;

ρ_s ——SCCPs 标样的质量浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

V_s ——SCCPs 标样的进样体积, 单位为升(L);

D' ——不同氯含量 SCCPs 标样的实测氯含量;

D ——SCCPs 的理论氯含量;

a, b ——总体响应因子 F_n 与实测氯含量 D' 的线性方程参数。

9 结果计算

按公式(5)计算样品中 SCCPs 的含量:

$$M = \frac{A'_{n\text{-sample}} \times V'}{F_{n\text{-sample}} \times V \times m_{\text{sample}}} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

M ——样品中 SCCPs 的含量, 单位为毫克每千克(mg/kg);

$A'_{n\text{-sample}}$ ——试样中 SCCPs 的总体相对峰面积;

V' ——试样的定容体积, 单位为升(L);

$F_{n\text{-sample}}$ ——试样中 SCCPs 的总体响应因子;

V ——试样的进样体积, 单位为升(L);

m_{sample} ——试样质量, 单位为千克(kg)。

结果保留 3 位有效数字。

10 方法定量限

本方法短链氯化石蜡的定量限为 100 mg/kg。

11 精密度

实验室间试验结果得到的精密度数据见附录 C。

12 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

- a) 样品描述；
- b) 本文件编号；
- c) 试验结果；
- d) 与规定的分析步骤的差异；
- e) 在试验中观察到的异常现象；
- f) 试验日期。



附录 A

(资料性)

SCCPs 的总离子流色谱图

SCCPs 总离子流色谱图见图 A.1, 24 种组分的选择离子色谱图见图 A.2。

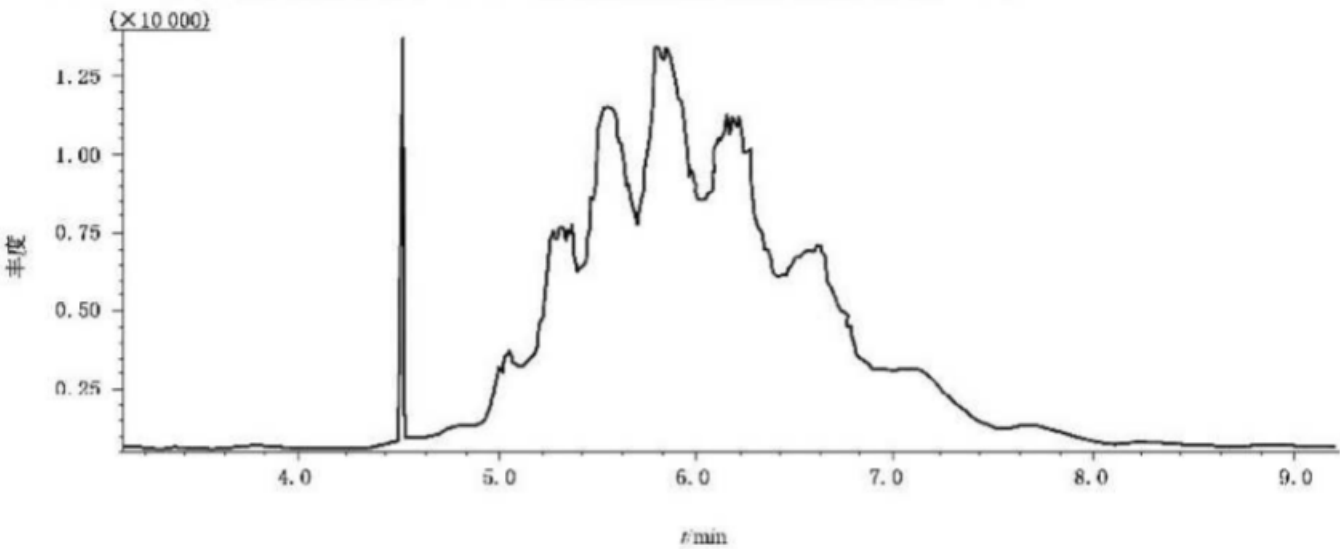


图 A.1 SCCPs 总离子流色谱图

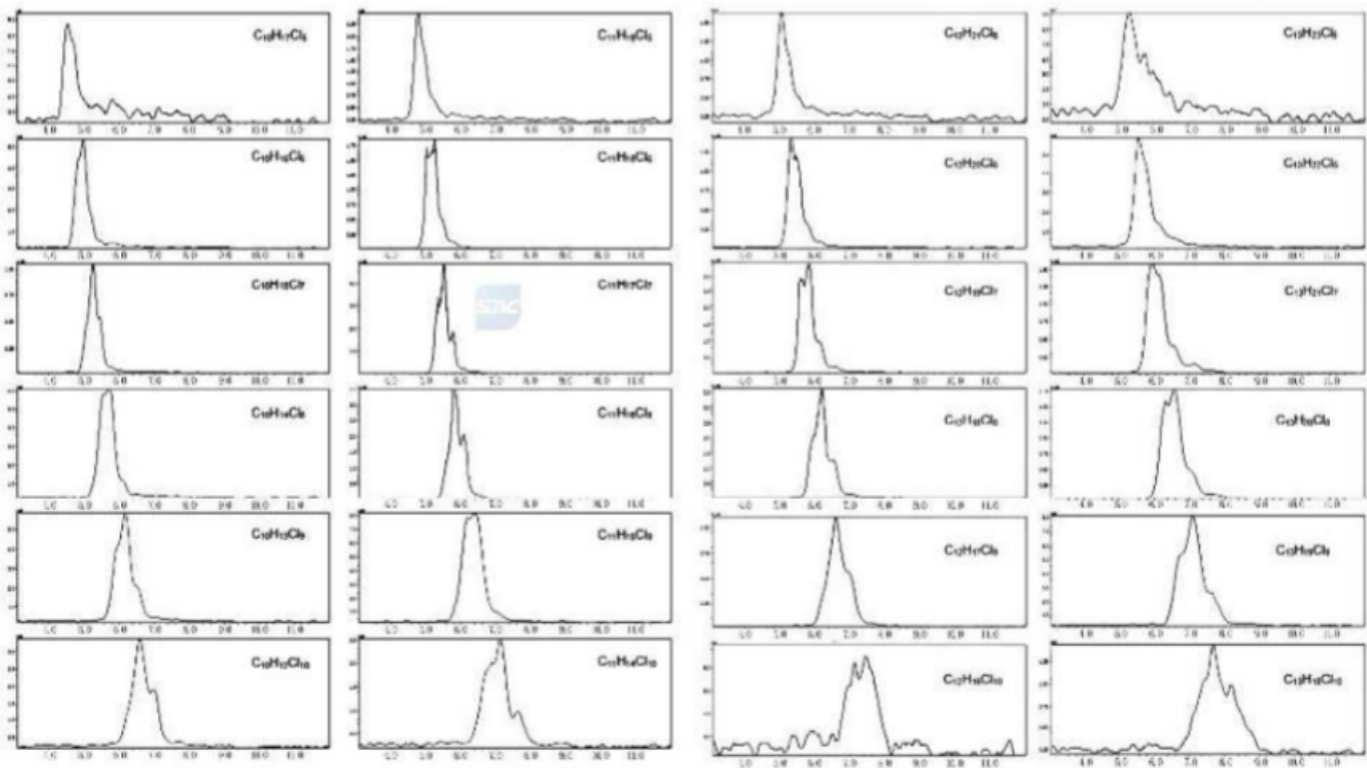


图 A.2 24 种组分的选择离子色谱图

附 录 B
(资料性)
理论氯含量

SCCPs 24 种组分的相对分子质量和理论氯含量见表 B.1。

表 B.1 SCCPs 24 种组分的相对分子质量和理论氯含量

分子式	相对分子质量	理论氯含量 <i>D</i>	分子式	相对分子质量	理论氯含量 <i>D</i>
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	314.5	0.56	C ₁₂ H ₂₁ Cl ₅	342.5	0.52
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	349.0	0.61	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	377.0	0.56
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	383.5	0.65	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇	411.5	0.60
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	418.0	0.68	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈	446.0	0.64
C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉	452.5	0.71	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉	480.5	0.66
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	487.0	0.73	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	515.0	0.69
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	328.5	0.54	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅	356.5	0.50
C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	363.0	0.59	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	391.0	0.54
C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	397.5	0.63	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	425.5	0.58
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	432.0	0.66	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	460.0	0.62
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	466.5	0.68	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	494.5	0.65
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	501.0	0.71	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	529.0	0.67
注：理论氯含量 $D(C_mH_{2m+2-n}Cl_n) = \frac{n \times M_{Cl}}{M(C_mH_{2m+2-n}Cl_n)}$ °					



附 录 C
(资料性)
精密度试验结果

选取有代表性的 4 个实际样品,组织 7 间实验室按照本文件分别进行 SCCPs 的测试,并对实验室间试验结果按照 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 进行统计,数据见表 C.1。

表 C.1 实验室间试验数据的统计

样品	L	O %	M mg/kg	s_r mg/kg	CV_r %	r mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	R mg/kg
PVC 塑胶	7	0	18 618	591	3.17	1 654	2 056	11.0	5 757
涂层	7	0	1 179	86.7	7.36	243	180	15.2	503
油墨	7	0	1 215	71.6	5.89	200	158	13.0	443
涂料	7	0	1 299	145	11.2	407	291	22.4	814
<p>注: L ——剔除离群值后的试验样本数; O ——离群实验室的比例; M ——含量平均值; s_r ——重复性标准差; CV_r ——重复性变异系数; r ——重复性限,$r=2.8\times s_r$; s_R ——再现性标准差; CV_R ——再现性变异系数; R ——再现性限,$R=2.8\times s_R$。</p>									



参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义
 - [2] GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
-



