

中华人民共和国国家标准

GB/T 43721—2024

纺织品 苯扎氯铵的测定

Textiles—Determination of benzalkonium chloride

2024-03-15 发布



2024-10-01 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。

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。

本文件由中国纺织工业联合会提出。

本文件由全国纺织品标准化技术委员会(SAC/TC 209)归口。

本文件起草单位：上海市质量监督检验技术研究院、深圳市上示科技有限公司、安徽杰达纺织科技有限公司、广东炬盛新材料科技有限公司、科之华检验检测(福建)有限公司、浙江大爱窗饰有限公司、中纺标检验认证股份有限公司、东华大学、福建东龙针纺有限公司、中纺标(福建)检测有限公司、山东金号家纺集团有限公司、东莞市元亨服饰文化传播有限公司、必维申美商品检测(上海)有限公司、深圳市检验检疫科学研究院、泉州博庚生物科技有限公司、南京同曦大圣健康科技有限公司、福建省纤维检验中心、浙江蓝宇数码科技股份有限公司、南京海关工业产品检测中心。

本文件主要起草人：赵海浪、陈小轲、徐红、斯颖、裘惠敏、姚惠龙、谢堂堂、高铭、朱峰、丁友超、常英健、高权、刘化杰、邹洁、王雪芬、俞彬军、林朝旺、王强、张进福、肖顶、陈广川、陈磊。

纺织品 苯扎氯铵的测定

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

本文件描述了采用高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)或高效液相色谱-串联质谱仪(HPLC-MS/MS)测定纺织品中苯扎氯铵的试验方法。

本文件适用于各类纺织产品。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

用乙腈超声萃取试样中的苯扎氯铵,提取液经滤膜过滤后,采用 HPLC-DAD 或 HPLC-MS/MS 进行测定,外标法定量。

5 试剂和材料

除非另有规定,所有试剂至少为分析纯。

- 5.1 水:符合 GB/T 6682 中规定的二级水。
- 5.2 乙腈: CAS 号 75-05-8,色谱纯。
- 5.3 甲醇: CAS 号 67-56-1,色谱纯。
- 5.4 甲酸: CAS 号 64-18-6。
- 5.5 乙酸铵: CAS 号 631-61-8。
- 5.6 冰乙酸: CAS 号 64-19-7。
- 5.7 3 种苯扎氯铵标准物质:符合附录 A 的规定,纯度 $\geq 97.0\%$ 。
- 5.8 混合标准储备溶液:用分析天平(6.3)分别称取一定量的每种苯扎氯铵标准物质(5.7),用乙腈(5.2)溶解、定容,配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的混合标准储备溶液。

注:混合标准储备溶液在 0℃~8℃冰箱中保存,有效期为 6 个月。

- 5.9 混合标准工作溶液:准确吸取一定体积的混合标准储备溶液(5.8),用乙腈(5.2)稀释成至少 5 个不同浓度的系列混合标准工作溶液。使用 HPLC-DAD 分析时,配制系列浓度的混合标准工作溶液,例如配制质量浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100.0 mg/L;使用 HPLC-MS/MS 分析时,配制系列浓度的混合标准工作溶液,例如配制质量浓度为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L。此溶液现配现用。
- 5.10 乙酸铵溶液:称取 7.70 g 乙酸铵(5.5)置于烧杯中,加水(5.1)溶解并定容至 1 000 mL,用冰乙酸(5.6)调节 pH 至 5.0,用水相滤膜(5.13)过滤。
- 5.11 0.1%甲酸溶液:移取 1 mL 甲酸(5.4)至 1 000 mL 容量瓶中,用水(5.1)定容。
- 5.12 有机相滤膜:孔径 0.22 μm ,聚四氟乙烯(PTFE)材质。
- 5.13 水相滤膜:孔径 0.22 μm ,混合纤维素酯(MCE)材质。

6 仪器设备

- 6.1 高效液相色谱仪(HPLC):配二极管阵列检测器(DAD)。
- 6.2 高效液相色谱-串联质谱仪(HPLC-MS/MS):配电喷雾离子源(ESI)。
- 6.3 分析天平:分度值为 0.01 g 和 0.000 1 g。
- 6.4 超声波水浴发生器:工作频率 $(40\pm 5)\text{kHz}$,水浴温度可控制在 $(60\pm 3)^\circ\text{C}$ 。
- 6.5 pH 计:分度值为 0.01。
- 6.6 玻璃容器:40 mL~60 mL,由硬质玻璃制成,配旋口密封盖。
- 6.7 容量瓶:1 000 mL。

7 试验步骤

7.1 试样制备

取代表性试样,剪碎至 5 mm \times 5 mm 以下,充分混匀。

7.2 试样萃取

称取 $(1\pm 0.1)\text{g}$ 试样,精确至 0.01 g,置于玻璃容器(6.6)中,加入 20 mL 乙腈(5.2),旋紧密封盖,置于 $(60\pm 3)^\circ\text{C}$ 超声波水浴发生器(6.4)中超声萃取 $(30\pm 1)\text{min}$,取出玻璃容器(6.6)冷却至室温,取部分萃取液经有机相滤膜(5.12)过滤,滤液作为测试液,待上机分析。

7.3 HPLC-DAD 分析

在相同的试验条件下,分别取 7.2 所得测试液和混合标准工作溶液(5.9)等体积穿插进样测定,HPLC-DAD 分析条件见附录 B,通过比较在特定检测波长下色谱峰的保留时间以及紫外吸收光谱图进行定性。如果测试液中目标分析物的保留时间与标准物质对应的保留时间相对偏差在 $\pm 2.5\%$ 范围内,且紫外吸收光谱图与标准物质一致,最大吸收波长偏差在 $\pm 2\text{ nm}$ 范围内,则可判断试样中存在相应的目标分析物。

在附录 B 给出的 HPLC-DAD 分析条件下,得出的苯扎氯铵色谱图和光谱图见附录 C。

根据测试液中目标分析物的含量,选取响应值相近的混合标准工作溶液(5.9)进行分析。以目标分析物的响应峰面积为纵坐标,以目标分析物的浓度为横坐标,绘制标准工作曲线,按照外标法进行定量分析。混合标准工作溶液(5.9)和 7.2 所得测试液中目标分析物的响应值均应在仪器线性响应范围内,如果含量超过标准曲线范围,用乙腈稀释至合适浓度后测定。

7.4 HPLC-MS/MS 分析

在相同的试验条件下,分别取 7.2 所得测试液和混合标准工作溶液(5.9)等体积穿插进样测定,HPLC-MS/MS 分析条件见附录 D,比较测试液和混合标准工作溶液(5.9)质量色谱峰的保留时间。如果测试液中目标分析物的保留时间与标准物质对应的保留时间相对偏差在±2.5%范围内,且定性离子对的相对离子丰度与浓度相当的标准工作溶液的相对离子丰度偏差不超过表 1 规定的范围,则可判断试样中存在相应的目标分析物。

在附录 D 给出的 HPLC-MS/MS 分析条件下,每种苯扎氯铵的多反应监测选择离子流色谱图见附录 E。

表 1 定性确证时相对离子丰度的偏差允许范围

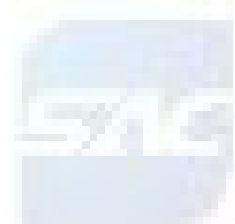
| | | | | |
|-------------|-----|--------|--------|-----|
| 相对离子丰度 % | >50 | >20~50 | >10~20 | ≤10 |
| 偏差允许范围 % | ±20 | ±25 | ±30 | ±50 |

根据测试液中目标分析物的含量,选取响应值相近的混合标准工作溶液(5.9)进行分析。以目标分析物的响应峰面积为纵坐标,以目标分析物的浓度为横坐标,绘制标准工作曲线,按照外标法进行定量计算。混合标准工作溶液(5.9)和 7.2 所得测试液中目标分析物的响应值均应在仪器线性响应范围内,如果含量超过标准曲线范围,用乙腈稀释至合适浓度后测定。

7.5 空白试验

除不加试样外,使用的玻璃器皿、仪器等测试条件均与试样保持一致,按照 7.2~7.4 步骤操作,随同试样进行。

8 结果计算和表示



8.1 试样中每种苯扎氯铵含量计算

按照公式(1)计算试样中每种苯扎氯铵含量:

$$X_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times f}{m}$$

.....(1)

式中:

- X_i ——试样中每种苯扎氯铵的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 - ρ_i ——标准工作曲线上读取的测试液中每种苯扎氯铵的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 - ρ_0 ——标准工作曲线上读取的空白溶液中每种苯扎氯铵的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 - V ——测试液的萃取体积,单位为毫升(mL);
 - m ——试样的质量,单位为克(g);
 - f ——稀释因子。
- 计算结果保留到小数点后一位。

8.2 试样中苯扎氯铵总含量计算

按照公式(2)计算试样中苯扎氯铵总含量:

$$X = X_{C12} + X_{C14} + X_{C16}$$

.....(2)

式中：

- X —— 试样中苯扎氯铵的总含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
 - X_{C12} —— 试样中十二烷基二甲基苄基氯化铵的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
 - X_{C14} —— 试样中十四烷基二甲基苄基氯化铵的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
 - X_{C16} —— 试样中十六烷基二甲基苄基氯化铵的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。
- 计算结果保留到小数点后一位。

9 检出限、定量限和精密度

9.1 检出限和定量限

当采用 HPLC-DAD 法测定时,每种苯扎氯铵的方法检出限为 50.0 mg/kg,定量限为 100.0 mg/kg。
当采用 HPLC-MS/MS 法测定时,每种苯扎氯铵的方法检出限为 0.5 mg/kg,定量限为 1.0 mg/kg。
如果试样中苯扎氯铵的含量较低时,可适当增加试样取样量来提高方法的灵敏度。

9.2 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%,以大于这两个测定值的算术平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

10 试验报告

试验报告至少应包括如下内容：

- a) 本文件编号；
- b) 样品描述；
- c) HPLC-DAD 或 HPLC-MS/MS 的仪器方法描述；
- d) 试验结果(包括每种苯扎氯铵含量和苯扎氯铵总含量)；
- e) 任何偏离本文件的细节；
- f) 试验中观察到的异常现象。

附 录 A
(规范性)
苯扎氯铵的化学信息

苯扎氯铵的化学信息如表 A.1 所示。

表 A.1 苯扎氯铵的基本信息

| 中文名称 | 化学文摘号(CAS 号) | 分子式 | 相对分子质量 |
|--------------|--------------|-------------------------------------|--------|
| 十二烷基二甲基苄基氯化铵 | 139-07-1 | C ₂₁ H ₃₈ ClN | 339.99 |
| 十四烷基二甲基苄基氯化铵 | 139-08-2 | C ₂₃ H ₄₂ ClN | 368.04 |
| 十六烷基二甲基苄基氯化铵 | 122-18-9 | C ₂₅ H ₄₆ ClN | 396.09 |

附 录 B
(资料性)
HPLC-DAD 分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出仪器分析的普遍参数。采用下列参数已被证明对测试是合适的:

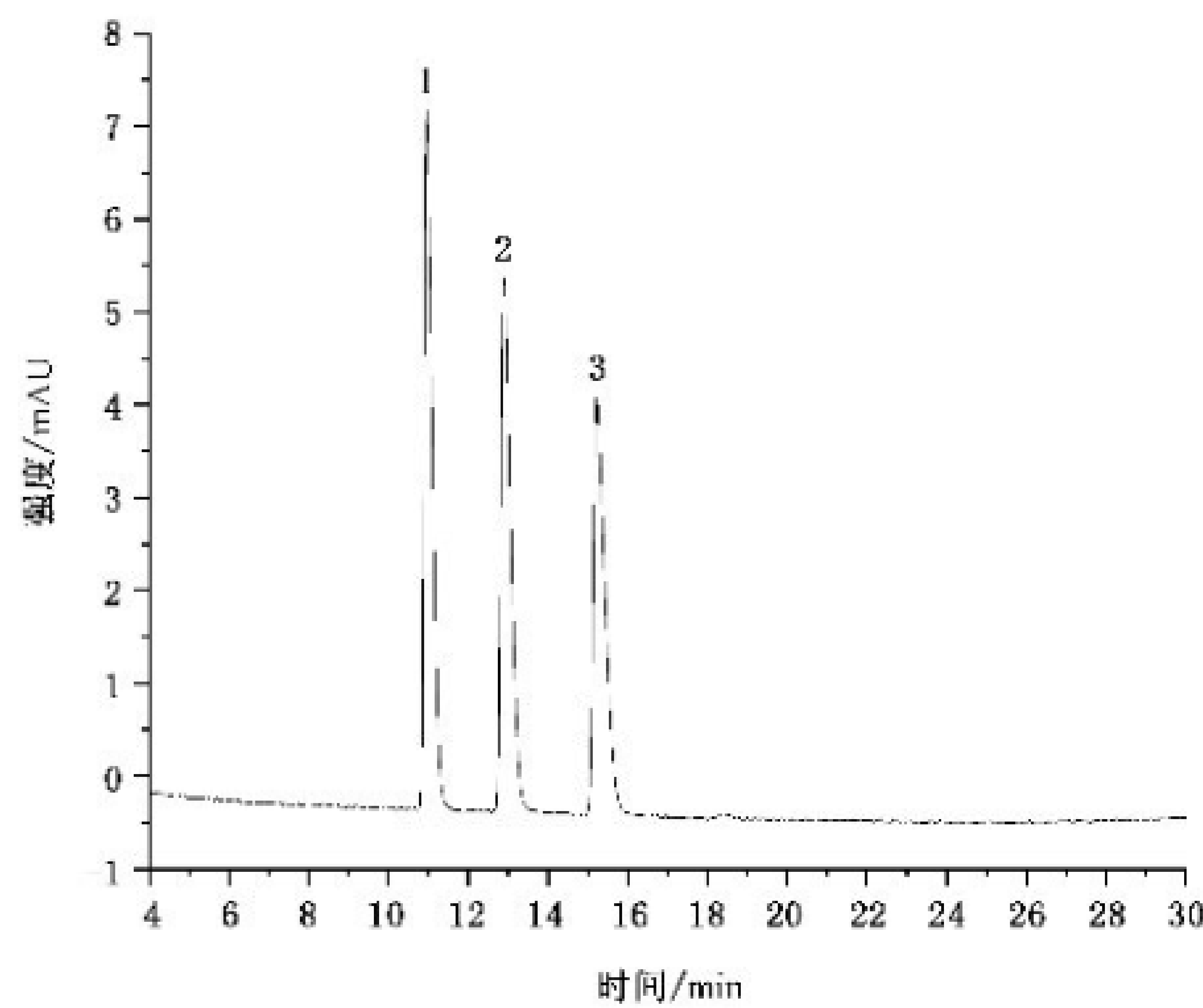
- a) 色谱柱:CN 柱,250 mm×4.6 mm,5 μm,或性能相当者;
- b) 柱温:30 ℃;
- c) 进样量:20 μL;
- d) 流速:1.0 mL/min;
- e) 流动相:乙腈(5.2)和乙酸铵溶液(5.10),体积比为 65 : 35;
- f) 定性全扫描波长:210 nm~400 nm;
- g) 定量检测波长:260 nm。



附录 C
(资料性)

苯扎氯铵的高效液相色谱图和光谱图

苯扎氯铵的高效液相色谱图和光谱图见图 C.1~图 C.4。



标引序号说明：
1 ——十二烷基二甲基苄基氯化铵；
2 ——十四烷基二甲基苄基氯化铵；
3 ——十六烷基二甲基苄基氯化铵。

图 C.1 苯扎氯铵的高效液相色谱图

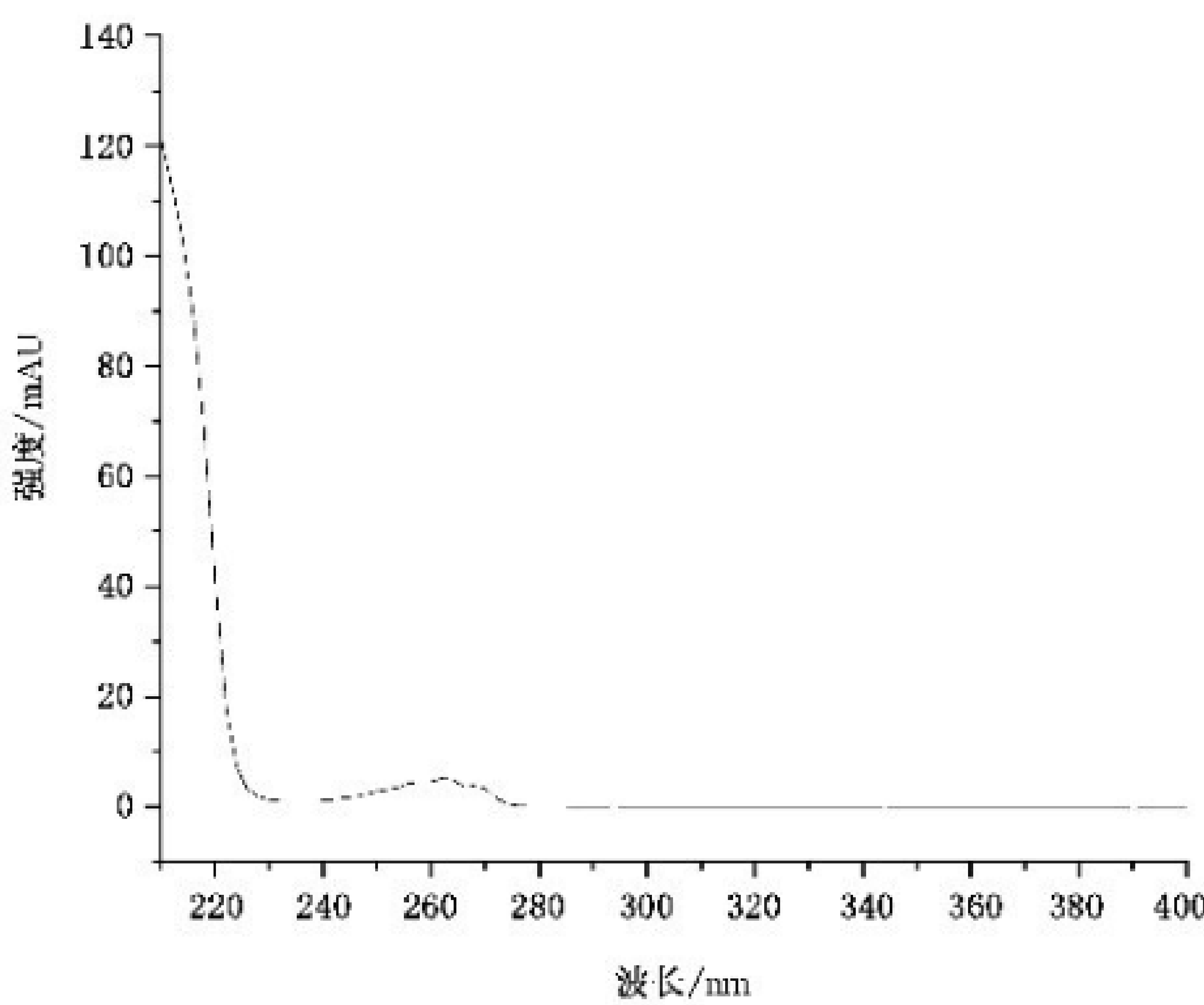


图 C.2 十二烷基二甲基苄基氯化铵光谱图

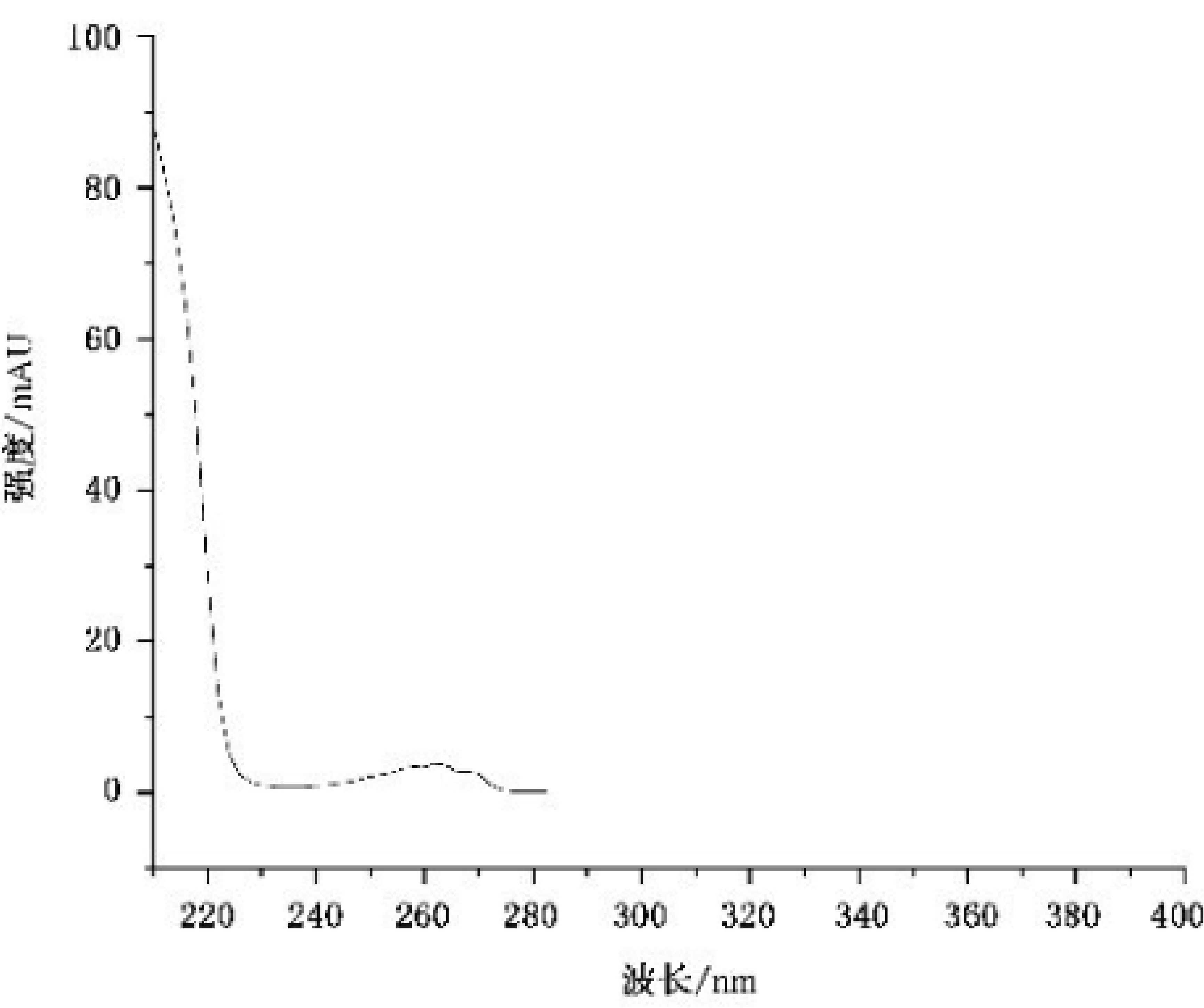


图 C.3 十四烷基二甲基苄基氯化铵光谱图

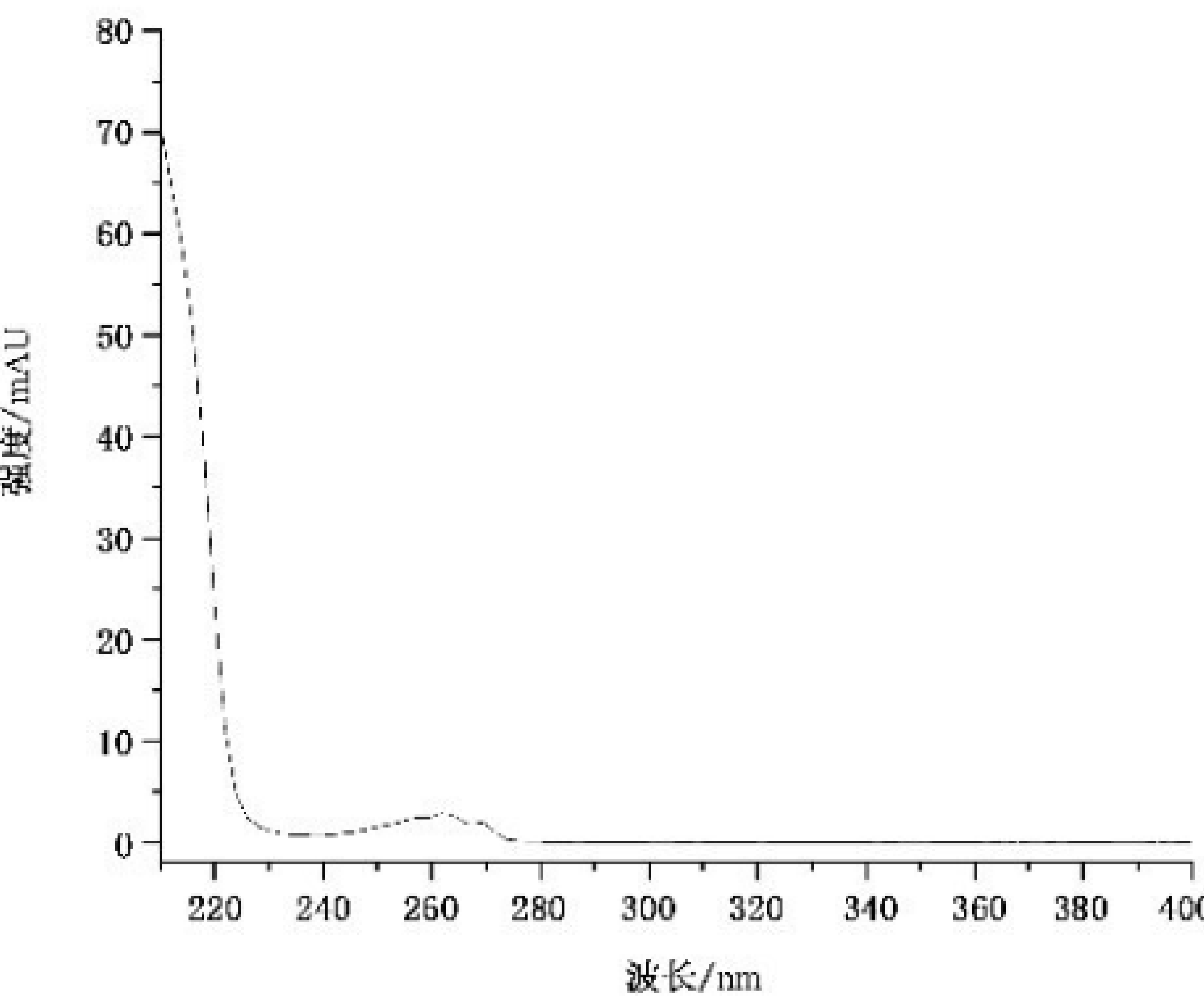


图 C.4 十六烷基二甲基苄基氯化铵光谱图

附录 D
(资料性)
HPLC-MS/MS 分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出仪器分析的普遍参数。采用下列参数已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱: C₁₈ 柱, 50 mm×2.1 mm, 1.8 μm, 或性能相当者;
- b) 柱温: 30 °C;
- c) 进样量: 1 μL;
- d) 流速: 0.25 mL/min;
- e) 流动相: 甲醇(5.3)和 0.1%甲酸溶液(5.11), 梯度洗脱条件见表 D.1;

表 D.1 梯度洗脱条件

| 时间 min | 甲醇 % | 0.1%甲酸溶液 % |
|-----------|---------|---------------|
| 0 | 50 | 50 |
| 3 | 95 | 5 |
| 10 | 95 | 5 |
| 10.1 | 50 | 50 |

- f) 离子源: 电喷雾离子源;
- g) 扫描极性: 正离子模式;
- h) 扫描方式: 多反应监测(MRM);
- i) 干燥气: 氮气;
- j) 雾化器压力: 275.8 kPa;
- k) 干燥气温度: 340 °C;
- l) 干燥气流速: 8 L/min;
- m) 多反应监测条件见表 D.2。

表 D.2 多反应监测分析条件



| 化合物 | 母离子 m/z | 子离子 m/z | 传输电压 V | 碰撞能量 eV | 驻留时间 ms |
|--------------------|-----------|-------------------|-----------|------------|------------|
| 十二烷基二甲基苄基氯化铵 | 304.2 | 212.3 | 150 | 44 | 20 |
| | | 91.0 ^a | | 20 | 20 |
| | | 58.2 | | 28 | 20 |
| 十四烷基二甲基苄基氯化铵 | 332.2 | 240.3 | 130 | 45 | 20 |
| | | 90.9 ^a | | 24 | 20 |
| | | 58.1 | | 32 | 20 |
| 十六烷基二甲基苄基氯化铵 | 360.2 | 268.2 | 130 | 24 | 20 |
| | | 90.8 ^a | | 44 | 20 |
| | | 57.9 | | 36 | 20 |
| ^a 定量离子。 | | | | | |

附录 E
(资料性)

苯扎氯铵的多反应监测选择离子流色谱图

苯扎氯铵的多反应监测选择离子流色谱图见图 E.1～图 E.3。

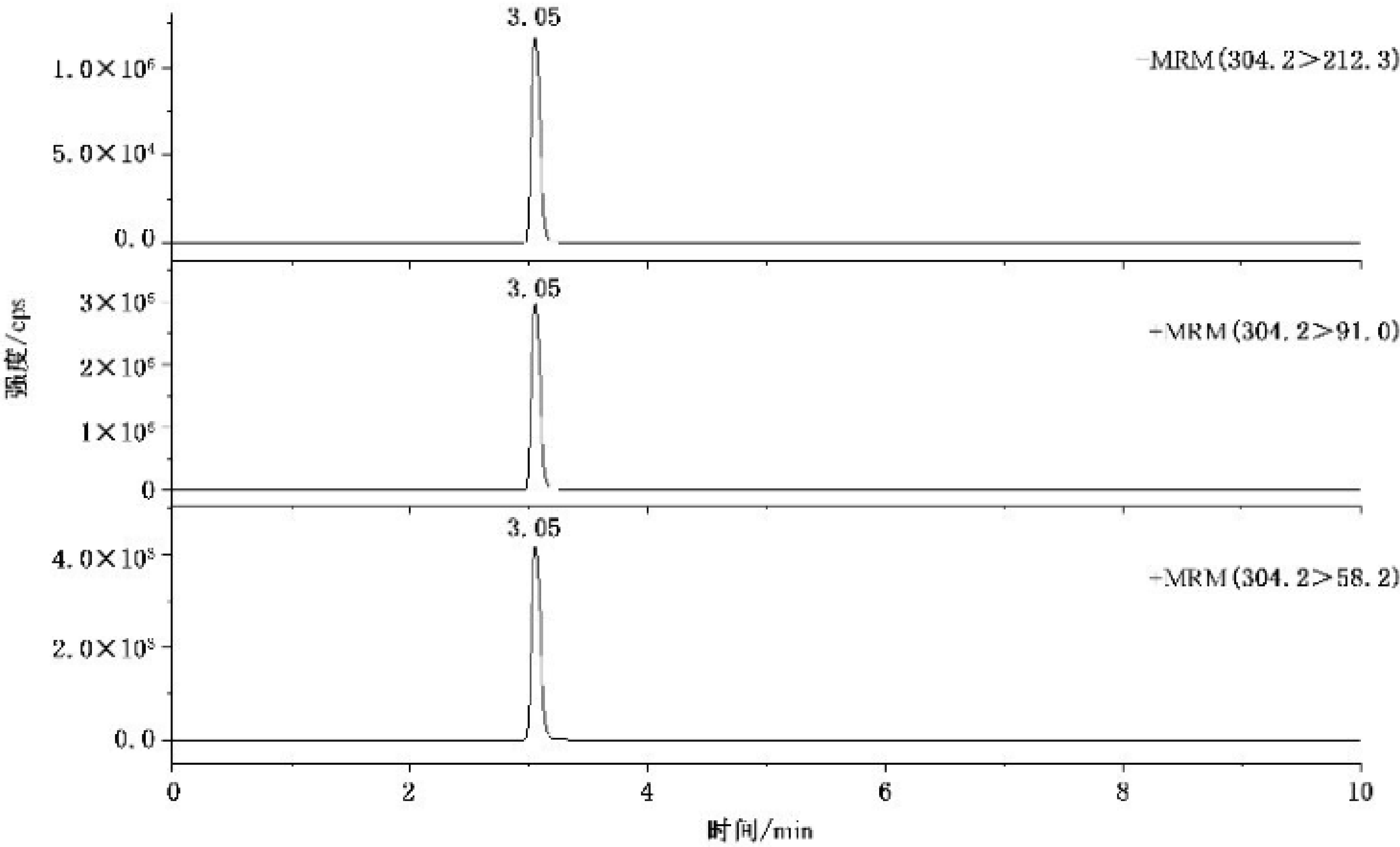


图 E.1 十二烷基二甲基苄基氯化铵的多反应监测选择离子流图

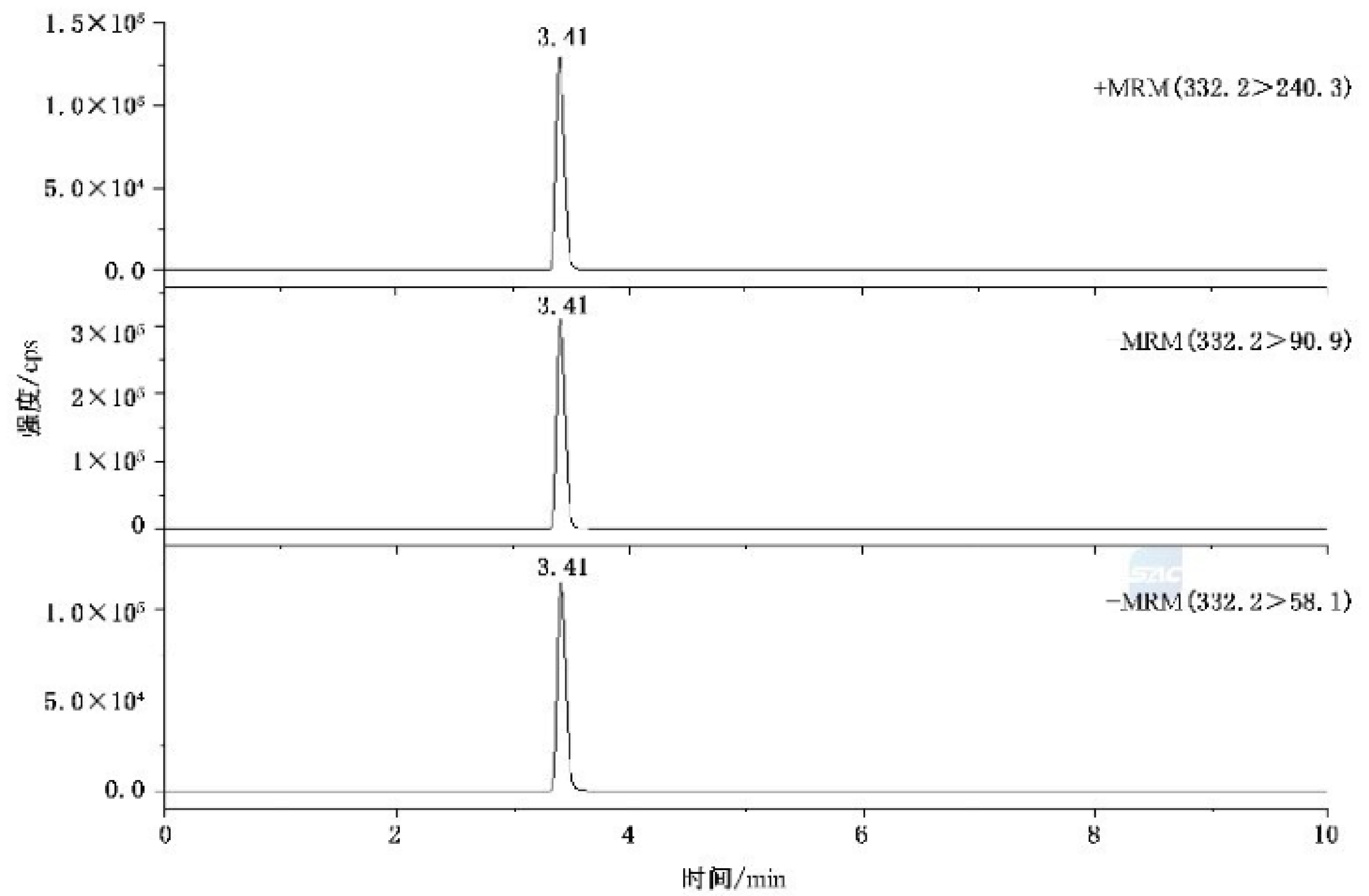


图 E.2 十四烷基二甲基苄基氯化铵的多反应监测选择离子流图

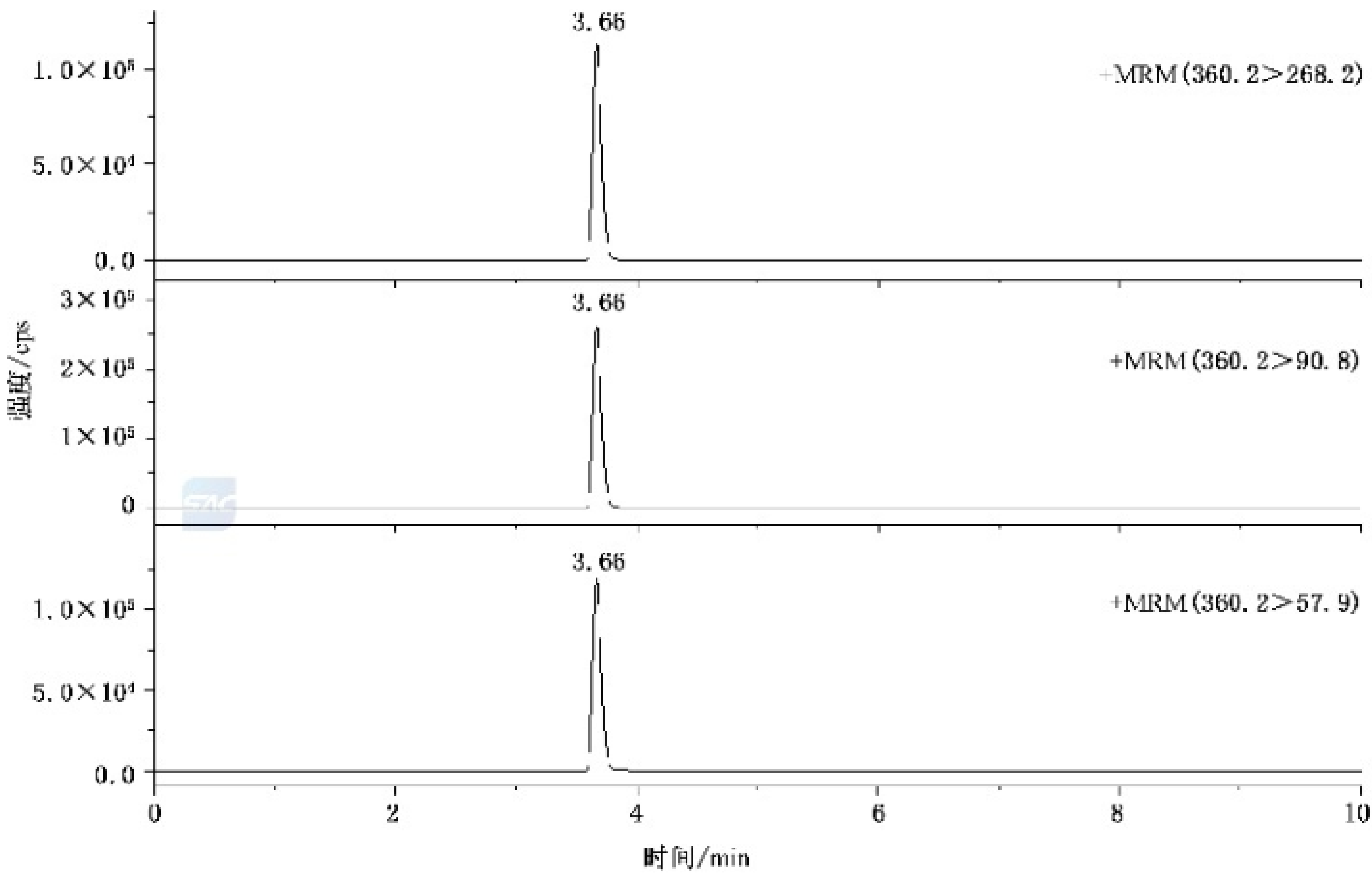


图 E.3 十六烷基二甲基苄基氯化铵的多反应监测选择离子流图