



中华人民共和国国家标准

GB XXXXX—202X

洗涤剂中氯仿等多种卤代烃的测定 气相色谱质谱法

Determination of Multiple Halogenated Hydrocarbons such as Chloroform in
Detergents Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method

(征求意见稿)

202x-xx-xx 发布

202x-xx-xx 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

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。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国表面活性剂和洗涤剂标准化技术委员会（SAC/TC 272）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

洗涤剂中氯仿等多种卤代烃的测定 气相色谱质谱法

1 范围

本文件描述了家用洗涤用品中氯仿等多种卤代烃含量的顶空-气相色谱质谱测定方法。

本文件适用于日常家庭使用的洗涤用品（化妆品、消毒产品、食品用洗涤剂除外）中1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、氯仿、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、2-氯戊烷、1-氯戊烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷含量的测定。

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

在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中的挥发性卤代烃向液上空间挥发，产生一定的蒸气压，并达到气液平衡，取气相样品进入气相色谱分离后，用质谱仪进行检测。根据保留时间、碎片离子质荷比及不同离子丰度比定性，内标法定量。

5 试剂和材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。

5.1 水，GB/T 6682，一级。

5.2 甲醇，色谱纯。

5.3 氯化钠，马弗炉 550 °C 烘烤过夜。

5.4 卤代烃标准物质（1000 mg/L），采用 1,1-二氯乙烯、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、氯仿、1,1,1-三氯乙烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、2-氯戊烷、1-氯戊烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷的标准物质/标准样品，信息详见附录 A。

5.5 内标标准物质（1000 mg/L），采用氟苯、2-溴-1-氯丙烷、4-溴氟苯的标准物质/标准样品，信息详见附录 A。

5.6 卤代烃标准中间溶液（50 mg/L）。

各取适量卤代烃标准物质（5.4）用甲醇（5.2）稀释至 50 mg/L。在密实瓶中-18 °C 以下避光保存，有效期一个月。

5.7 内标中间溶液（50 mg/L）。

各取适量内标标准物质（5.5）用甲醇（5.2）稀释至 50 mg/L。在密实瓶中-18 °C 以下避光保存，有效期一个月。

5.8 标准及内标混合系列工作液：取 5 个顶空瓶，先各加入 8 mL 水、1 g 氯化钠（5.3），然后分别准确加入标准中间液（5.6）10 μL、20 μL、40 μL、100 μL、200 μL，再各加入内标中间溶液（5.7）40 μL，涡旋混匀。标准系列工作溶液的绝对质量浓度分别为 0.5 μg、1 μg、2 μg、5 μg、10 μg，其中内标的绝对质量浓度为 2 μg。临用现配。

6 仪器设备

- 6.1 顶空-气相色谱质谱仪；
- 6.2 电子天平（精度 0.001 g）；
- 6.3 涡旋振荡器；
- 6.4 马弗炉；
- 6.5 顶空自动进样器。

7 分析步骤

7.1 试样溶液的制备

称取样品 2 g（精确到 0.001 g）于 20 mL 顶空进样瓶中，依次加入 8 mL 水、1 g 氯化钠（5.3）和 40 μ L 内标中间溶液（5.7），加铝盖密封，涡旋均匀，待测。

7.2 仪器条件

7.2.1 顶空参考条件

- 平衡温度：60 $^{\circ}$ C。
- 进样温度：180 $^{\circ}$ C。
- 传输线温度：180 $^{\circ}$ C。
- 平衡时间：30 min。
- 定量环：1 mL。

7.2.2 色谱参考分析条件

- a) 色谱柱：DB-624 毛细管色谱柱（60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μ m），或其他性能相当者。
- b) 流量：1.0 mL/min。
- c) 进样口温度：160 $^{\circ}$ C。
- d) 进样方式：分流进样，分流比 10: 1。
- e) 程序升温：初始温度：40 $^{\circ}$ C，保持 0 min，以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 180 $^{\circ}$ C，20 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C，保持 5 min。

7.2.3 质谱参考分析条件

- a) 离子源温度 230 $^{\circ}$ C。
- b) 传输线温度 220 $^{\circ}$ C。
- c) 电离方式：电子轰击源（EI 源）。
- d) 电离能量：70 eV。
- e) 溶剂延迟 5 min。
- f) 四级杆温度 150 $^{\circ}$ C。
- g) 监测模式：全扫描模式，各卤代烃的定量离子和定性离子见附录 A。

7.2.4 校准曲线的制作

将标准及内标混合系列工作溶液按照浓度由低到高用顶空-气相色谱质谱仪进行分析，以目标物与对应内标物质的质量浓度比为横坐标，以目标物与对应内标物质的峰面积比为纵坐标，绘制标准曲线。标准溶液的色谱图参见附录 B。

7.3 测定

7.3.1 定性测定

按 7.2 的仪器条件进行样品测定，如果试样待测液和标准品的离子色谱峰在相同保留时间处出现，并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致，其丰度比与标准品相比应符合表 1 的规定，则判定样品中存在对应的待测物。

表 1 定性离子相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	允许的相对偏差
>50 %	\pm 10 %
>20 % 且 \leq 50 %	\pm 15 %
>10 % 且 \leq 20 %	\pm 20 %
\leq 10 %	\pm 50 %

7.3.2 定量测定

按7.2的仪器条件进行样品测定，分别将标准工作曲线溶液（5.9）由低浓度到高浓度进行测定。以测得的峰面积为纵坐标，对应的标准溶液浓度为横坐标，绘制标准工作曲线。根据峰面积，从标准曲线上查得相应组分的质量浓度，计算样品中各卤代烃的含量。应确保样品中卤代烃浓度在标准曲线范围内，如检测结果超出标准曲线的线性范围，应减少称样量后重新测定。

7.4 平行试验

按照 7.1 至 7.3 步骤对同一试样进行平行试验测定。

7.5 空白试验

除不称取试样外，按照 7.1 至 7.3 的步骤进行空白操作。

8 结果计算

样品中卤代烃含量的计算按公式（1）计算：

$$X_i = \frac{C_i \times 1000}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i ——样品中各卤代烃的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C_i ——从标准曲线查得样品液中各卤代烃的绝对质量浓度，单位为 μg ；

m ——样品质量，单位为克（g）；

1000 ——换算系数。

9 检出限和定量限

本文件中各卤代烃的检出限为 0.15 mg/kg，定量限为 0.5 mg/kg。结果保留 3 位有效数字。

10 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

附录 A
(规范性)
标准物质的信息

各卤代烃、内标物质的保留时间、CAS 号、定量定性离子见表 A.1

表A.1 各卤代烃、内标物质的保留时间、CAS号、定量定性离子

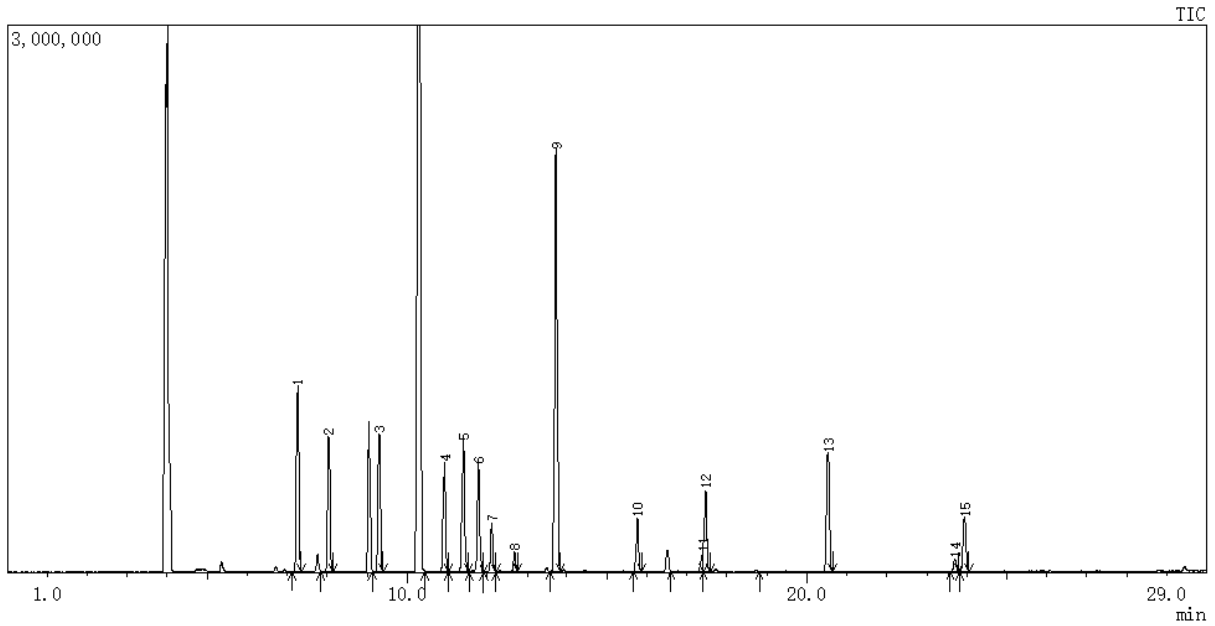
序号	目标物	CAS号	保留时间 (min)	定量、定性离子 (m/z)	内标物 质	CAS号	保留时间 (min)	定量、定性离 子 (m/z)
1	1,1-二氯乙烯	75-35-4	7.29	61*, 96, 63	氟苯	207-321-7	12.61	96*, 70, 50
2	二氯甲烷	75-09-2	8.01	86*, 84, 49				
3	1,1-二氯乙烷	75-34-3	9.24	63*, 65, 83				
4	氯仿	67-66-3	10.87	83*, 85, 47				
5	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	11.35	97*, 99, 61				
6	四氯化碳	56-23-5	11.73	117*, 119, 121				
7	1,2-二氯乙烷	107-06-2	12.05	62*, 49, 64				
8	2-氯戊烷	625-29-6	13.68	70*, 55, 43	2-溴-1- 氯丙烷	3017-95-6	17.30	77*, 79, 41
9	1-氯戊烷	543-59-9	15.70	70*, 55, 42				
10	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	17.39	83*, 97, 85	4-溴-氟 苯	460-00-4	23.68	174*, 176, 95
11	1,1,1,2-四氯乙烷	630-20-6	20.45	131*, 133, 119				
12	1,1,2,2-四氯乙烷	79-34-5	23.86	83*, 131, 85				

注：*为定量离子

附录 A附录 B
(资料性)

各卤代烃顶空-气相色谱质谱色谱图见图B.1。

表B.1 各卤代烃顶空-气相色谱质谱色谱图



标引序号说明:

- 1——1,1-二氯乙烯;
- 2——二氯甲烷;
- 3——1,1-二氯乙烷;
- 4——氯仿;
- 5——1,1,1-三氯乙烷;
- 6——四氯化碳;
- 7——1,2-二氯乙烷;
- 8——氟苯(内标);
- 9——2-氯戊烷;
- 10——1-氯戊烷;
- 11——2-溴-1-氯丙烷(内标);
- 12——1,1,2-三氯乙烷;
- 13——1,1,1,2-四氯乙烷;
- 14——4-溴-氟苯(内标);
- 15——1,1,2,2-四氯乙烷。