

DB35

福建省地方标准

DB35/T 1821—2019

塑料制品中短链氯化石蜡含量的测定 气相色谱法

Determination of short-chain chlorinated paraffins in plastic products—
Gas chromatography method

地方标准信息服务平台

2019-04-18 发布

2019-07-18 实施

福建省市场监督管理局

发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 原理	1
3 试剂和材料	1
4 仪器与设备	1
5 试样	2
6 分析步骤	2
7 结果计算	3
8 精密度	4
附录 A（资料性附录） 内标及 C ₁₀ ~C ₁₃ 直链烷烃的色谱图	5

地方标准信息服务平台

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由福建省产品质量检验研究院提出。

本标准由福建省塑料及其制品标准化技术委员会(SAFJ/TC 7)归口。

本标准起草单位：福建省产品质量检验研究院、厦门市产品质量监督检验院、福建祥龙塑胶有限公司、福建省标准化研究院。

本标准主要起草人：林伟、魏琳琳、陈仕人、林远洪、李国民、陈黎星、刘薇、郑海梅。

地方标准信息服务平台

塑料制品中短链氯化石蜡含量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了塑料制品中短链氯化石蜡含量的气相色谱测定方法。

本标准适用于塑料制品中 $C_{10}\sim C_{13}$ 短链氯化石蜡含量的测定，定量限为10 mg/kg。

2 原理

试样破碎后，经快速溶剂萃取仪萃取、弗洛里硅土柱净化，用氯化钼作催化剂，在高温及富氢环境下，将提取的短链氯化石蜡转化成对应的直链烷烃，用气相色谱测定，内标标准曲线法定量。

3 试剂和材料

3.1 除另有说明外，所用试剂均为分析纯，水为去离子水或相当纯度的水。

3.2 氨水。

3.3 乙酸。

3.4 碳酸钙。

3.5 氯化钼。

3.6 液氮（工业级）。

3.7 硅藻土（CAS号68855-54-9，使用前在500℃烘烤4h，置于干燥器内备用）。

3.8 正己烷：色谱纯。

3.9 乙醚：色谱纯。

3.10 均三甲苯：色谱纯。

3.11 $C_{10}\sim C_{13}$ 直链烷烃标准品：纯度 $\geq 99.5\%$ 。

3.12 $C_{10}\sim C_{13}$ 氯化石蜡混合标准溶液：100 $\mu\text{g/mL}$ ，55.5%平均氯化程度。

3.13 内标溶液：准确称取适量均三甲苯，用正己烷配成1.0 mg/mL的储备液，再稀释成100 $\mu\text{g/mL}$ 和10 $\mu\text{g/mL}$ 的工作溶液。

3.14 标准工作溶液：用正己烷将 $C_{10}\sim C_{13}$ 直链烷烃配成质量浓度为0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ 、5 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、15 $\mu\text{g/mL}$ 、20 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 的工作溶液，内标含量为10 $\mu\text{g/mL}$ 。

3.15 玻璃珠：60目。

3.16 弗罗里硅土固相萃取小柱：1 g，6 mL。

4 仪器与设备

4.1 气相色谱仪：配有氢火焰检测器。

4.2 电子分析天平，精确到0.1 mg。

4.3 快速溶剂萃取仪。

4.4 高速粉碎仪。

- 4.5 水浴锅。
4.6 氮吹仪。
4.7 脱活分流衬管。

5 试样

取有代表性的适量塑料制品样品，剪成大小约5 mm×5 mm。置于液氮（3.6）罐中冷却10 min后快速取出，置于高速粉碎仪（4.4）中粉碎至粒径1 mm以下，在粉碎过程中保持液氮的注入，取粉碎后的试样进行试验。

6 分析步骤

6.1 氯化钡催化剂的制备

称取氯化钡（3.5）0.5 g，加入10 mL 5%乙酸（体积比）溶液后置于水浴锅（4.5）中加热，使氯化钡溶解，然后转移到装有20 g玻璃珠（3.15）的表面皿中。用氨水（3.2）调节pH至9，再将表面附着氯化钡的玻璃珠晾干备用。

6.2 反应衬管的制备

在脱活分流衬管（4.7）中依次加入1.0 mm刻度高的去活化玻璃棉、1.0 mm刻度高的粘有碳酸钙（3.4）的去活化玻璃棉、3.0 mm刻度高的附着氯化钡玻璃珠（6.1）的去活化玻璃棉。然后将其置于气相色谱仪（4.1）进样口中以300 °C烘烤60 min。

6.3 萃取

称取1.0 g（精确至0.000 1 g）样品于不锈钢萃取池中，加入2.0 g左右硅藻土（3.7），混匀后用快速溶剂萃取仪（4.3）进行萃取。快速溶剂萃取条件见表1。

表1 快速溶剂萃取条件

萃取溶剂	萃取温度 °C	萃取压力 psi	静态萃取时间 min	静态萃取次数	冲洗体积 %	氮气吹扫时间 s
正己烷	60	1 500	5	3	50	60

6.4 净化

弗罗里硅土固相萃取小柱（3.16）使用前先用5 mL正己烷（3.8）活化；待溶剂快低于萃取柱上层时加入样液（6.3），用10 mL正己烷和乙醚（3.9）混合溶剂（体积比9:1）分两次进行洗脱，流速每秒2滴，收集洗脱液，在45 °C水浴中用氮吹仪（4.6）缓缓吹至近干，加入0.5 mL浓度为100 μg/mL的内标溶液（3.13），用正己烷定容至5 mL，待测定。

6.5 空白实验

按照样品检测程序进行空白试验。

6.6 测定条件

6.6.1 气相色谱条件

使用的仪器不同，最佳分析条件也可能不同，因此不可能给出分析通用参数。设定的参数应保证被测组分得到有效分离和测定。下面给出的参数证明是可行的：

- a) 毛细管色谱柱：DB-5 柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）或性能相当的色谱柱；
- b) 柱温：初温 50 ℃，保持 3 min，以 10 ℃/min 升温至 160 ℃，保持 1 min，再以 30 ℃/min 升温至 280 ℃，保持 1 min；
- c) 进样口温度：300 ℃；
- d) 检测器温度：300 ℃；
- e) 载气（H₂）：流速为 1.5 mL/min，纯度≥99.999%；
- f) 进样方式：分流进样，分流比为 10:1；
- g) 燃烧气：氢气，流量 40 mL/min；
- h) 助燃气：空气，流量 400 mL/min；
- i) 进样量：1 μL。

6.6.2 标准曲线的制作

按 6.6.1 规定设定的仪器操作条件，待仪器稳定后，对标准工作溶液（3.14）进行测定。以标准工作溶液（3.14）中 C₁₀~C₁₃ 直链烷烃浓度为横坐标（单位为 μg/mL），以对应 C₁₀~C₁₃ 直链烷烃峰面积与内标物均三甲苯峰面积之比为纵坐标，分别绘制标准曲线。过程中要穿插进行短链氯化石蜡标样的测定，以确保催化反应的效率≥80%。如果催化效率<80%，则需重新填充反应衬管，并重新进样，催化效率计算见式（2）。色谱图参见附录 A。

6.6.3 试样溶液的测定

按 6.6.1 规定设定的仪器操作条件，待仪器稳定后，对处理好的样品溶液（6.4）进行测定，扣除空白值，得到 C₁₀~C₁₃ 直链烷烃峰面积与内标物均三甲苯峰面积的比值。

7 结果计算

7.1 按式（1）计算短链氯化石蜡转化为直链烷烃的转化因子：

$$R = \frac{100 - Z + Z / 35.5}{100} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

R ——短链氯化石蜡转化为直链烷烃的转化因子；

Z ——短链氯化石蜡的平均氯化程度；

35.5 ——氯的原子量。

7.2 按式（2）计算样品中短链氯化石蜡的催化效率：

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{R \times X} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中：

r ——催化效率，%；

X_i ——各直链烷烃的含量，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

R ——短链氯化石蜡转化为直链烷烃的转化因子；

X ——用于测试催化效率的短链氯化石蜡浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

7.3 按式（3）计算样品中短链氯化石蜡的含量：

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \times V \times 10^{-3}}{m \times R \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

X ——样品中短链氯化石蜡的含量，单位为毫克每千克（ mg/kg ）；

X_i ——各直链烷烃的含量，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——定容体积，单位为毫升（ mL ）；

m ——样品质量，单位为克（ g ）；

R ——短链氯化石蜡转化为直链烷烃的转化因子。

计算保留到小数点后一位，并以短链氯化石蜡（ $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{13}$ ，55.5%）表述。

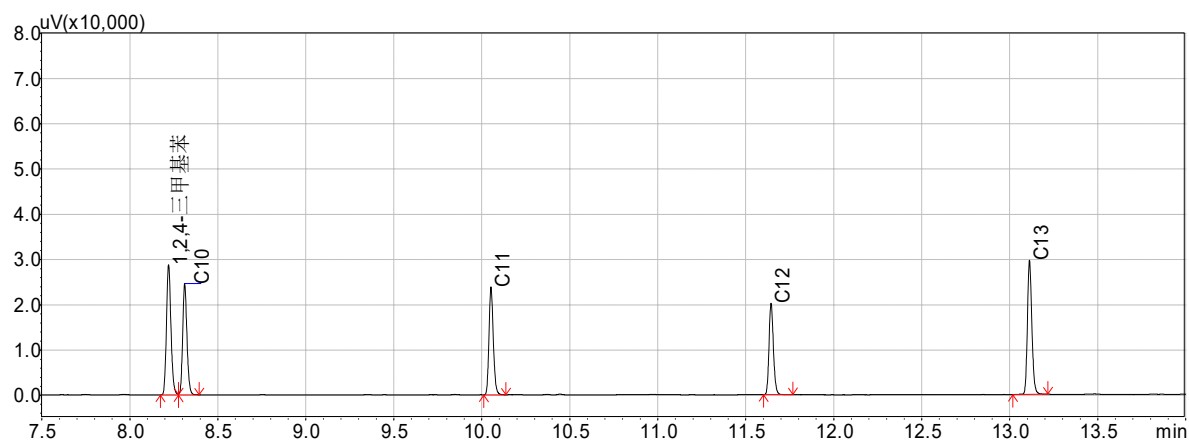
8 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过其算术平均值的10%。

地方标准信息服务平台

附录 A
(资料性附录)
内标及 C₁₀~C₁₃ 直链烷烃的色谱图

内标及 C₁₀~C₁₃ 直链烷烃的色谱见图 A. 1。



图A. 1 内标及 C₁₀~C₁₃ 直链烷烃的色谱图

地方标准信息服务平台

福建省地方标准
塑料制品中短链氯化石蜡含量的测定
气相色谱法
DB35/T 1821—2019

*

2019年4月第一版 2019年4月第一次印刷