



中华人民共和国国家标准

GB/T 24166—2021

代替 GB/T 24166—2009

染料产品中含氯苯酚的测定

Determination of the content of chlorinated phenols in dye products

2021-12-31 发布

2022-07-01 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。

本文件代替 GB/T 24166—2009《染料产品中含氯苯酚的测定》。与 GB/T 24166—2009 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了标准适用范围(见第 1 章,2009 年版的第 1 章)；
- 删除了气相色谱法-电子捕获检测器(GC-ECD)测定方法(见 2009 年版的第 4 章)；
- 更改了方法原理(见第 4 章,2009 年版的第 3 章)；
- 更改了定量方法(见第 4 章,2009 年版的第 3 章)；
- 更改了标准溶液配制方法(见第 7 章,2009 年版的 4.3)；
- 更改了样品溶液制备方法(见第 8 章,2009 年版的 4.5.1)；
- 更改了色谱分析条件(见 10.1,2009 年版的 4.5.4.1)；
- 更改了方法的检出限(见 12.1,2009 年版的 5.1)；
- 更改了方法准确度判定要求(见 12.3,2009 年版的 5.2)；
- 增加了含氯苯酚目标物种类(见附录 A,2009 年版的附录 A)。

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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国染料标准化技术委员会(SAC/TC 134)归口。

本文件起草单位：浙江龙盛集团股份有限公司、浙江博澳新材料股份有限公司、江苏德美科化工有限公司、沈阳化工研究院有限公司、沈阳沈化院测试技术有限公司、传化智联股份有限公司、国家染料质量监督检验中心。

本文件主要起草人：赵广明、吕双、彭德新、王小军、薛岩、胡彦冰、欧其、温卫东、李永革、赵婷、李婧伊、赵立祥、王斯亮、何旭斌。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 本文件于 2009 年首次发布，本次为第 1 次修订。

染料产品中含氯苯酚的测定

警告: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

本文件规定了采用气相色谱-质谱法(GC/MS)测定染料产品中 19 种含氯苯酚残留量的方法。

本文件适用于各种类别染料产品中含氯苯酚的测定。

注:含氯苯酚种类和测定参考参数见附录 A。

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—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

在超声波浴中,用碳酸钾溶液提取试样中的含氯苯酚,经乙酸酐乙酰化生成含氯苯酚乙酸酯,通过液液萃取将含氯苯酚乙酸酯萃取至正己烷中,而后采用气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)进行分析、定性,峰面积内标法定量。

5 试剂或材料

5.1 除非另有规定,仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。

5.2 标准品中含氯苯酚种类和测定参数应符合附录 A 的规定。

5.3 正己烷,色谱纯。

5.4 甲醇,色谱纯。

5.5 无水碳酸钾。

5.6 乙酸酐。

5.7 三乙胺。

5.8 无水硫酸钠:650 °C 烘干 4 h,取出后置于干燥器中备用。

5.9 碳酸钾溶液:0.1 mol/L 水溶液,称取 13.8 g 无水碳酸钾溶于水,定容至 1 000 mL。

6 仪器设备

- 6.1 气相色谱-质谱联用仪(GC/MS):具有 EI 源。
- 6.2 色谱柱:50%苯基甲基聚硅氧烷固定相,如 DB-17MS,30 m×0.25 mm×0.25 μm 或相当者。
- 6.3 分析天平:精度 0.01 mg。
- 6.4 超声波发生器。
- 6.5 提取器:具塞管,10 mL。
- 6.6 离心机:4 000 r/min。
- 6.7 分液漏斗:150 mL。
- 6.8 分液漏斗振荡器:振荡频率 200 次/min 以上。

7 标准溶液的配制

7.1 含氯苯酚单一标准储备液

分别称取附录 A 所列的标准物质 10 mg,准确至 0.01 mg,用甲醇溶解并定容至 100 mL 容量瓶中,配制成含氯苯酚为 100 mg/L 的单一标准储备液。单一标准储备液在 4 ℃ 以下避光密封冷藏保存,有效期为一个月。也可直接购买有证标准溶液,单一组分含氯苯酚标准溶液或含氯苯酚混合标准溶液均可。

7.2 含氯苯酚混合标准使用液

吸取含氯苯酚单一标准储备液(见 7.1)各 1.0 mL 至 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,配成含氯苯酚为 10 mg/L 的混合标准使用液。

7.3 四氯邻甲氧基苯酚(TCG)内标储备液

称取内标物四氯邻甲氧基苯酚(TCG)10 mg,准确至 0.01 mg,用甲醇溶解并定容至 100 mL 容量瓶中,配制成四氯邻甲氧基苯酚(TCG)为 100 mg/L 内标储备液。标准储备液在 4 ℃ 以下避光密封冷藏保存,有效期为一个月。也可直接购买有证标准溶液。

7.4 四氯邻甲氧基苯酚(TCG)内标使用液

吸取四氯邻甲氧基苯酚(TCG)内标储备液(见 7.3)1.0 mL 至 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,配成四氯邻甲氧基苯酚(TCG)为 10 mg/L 的内标使用液。

8 样品溶液的制备

8.1 提取

称取 1.0 g 试样,精确至 0.000 1 g,置于 150 mL 具塞锥形瓶中,加入 20 mL 碳酸钾溶液,充分振荡混合,用超声波发生器超声萃取 10 min,得到提取液。

8.2 乙酰化

将提取液转移至 150 mL 分液漏斗中,用少量的碳酸钾溶液清洗锥形瓶,洗液全部转移至分液漏斗中,在分液漏斗中加入 1.5 mL 乙酸酐、0.5 mL 三乙胺、250 μL 四氯邻甲氧基苯酚(TCG)内标使用液

(7.4) 以及 5 mL 正己烷,振摇并排出气体。将分液漏斗安装于分液漏斗振荡器上,以 200 次/min 的频率振荡萃取 20 min。静置分层,弃去下层,将上层有机相转移至 150 mL 具塞锥形瓶中,加入适量的无水硫酸钠不断振摇脱水,静置 10 min,取上清液进行分析。正己烷作空白试样。

9 标准工作液的制备

取适量含氯苯酚混合标准使用液(7.2)和 250 μL 四氯邻甲氧基苯酚(TCG)内标使用液(7.4)于 150 mL 分液漏斗中,其他步骤按 8.2 进行。

10 试验步骤

10.1 色谱分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此无法给出色谱分析的普遍参数。采用表 1 参数已被证明对测试是合适的。可根据不同仪器设备,选择最佳分析条件。

表 1 气相色谱-质谱仪器分析条件

控制参数	分析条件
柱温	初始温度 60 ℃,以 15 ℃/min 的速度升至 100 ℃,以 8 ℃/min 的速度升至 120 ℃,保持 3 min,以 2 ℃/min 升温至 140 ℃,以 8 ℃/min 的速度升至 220 ℃,以 20 ℃/min 的速度升至 300 ℃,保持 2 min
进样口温度	250 ℃
载气	氦气(99.999%)
载气流量	1.2 mL/min
进样体积	1.0 μL
进样方式	分流进样,分流比为 1 : 1
离子源温度	230 ℃
四极杆温度	150 ℃
传输线温度	280 ℃
扫描方式	全扫描(SCAN)或选择离子扫描(SIM)
溶剂延迟	4 min

10.2 测定

按照色谱分析条件(见 10.1)对样品溶液(第 8 章)和标准工作液(第 9 章)进行测定,通过保留时间和特征离子(见附录 A)进行目标化合物的定性,使用峰面积内标法进行定量。按照该步骤对空白试样进行分析测定。色谱示意图参见附录 B。

11 结果计算

试样中各种含氯苯酚的含量以 w_i 计,按公式(1)计算:

$$w_i = \frac{r_i \times m_s}{r_s \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

w_i ——试样中目标物的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

r_i ——样品溶液中含氯苯酚与内标物的峰面积响应值之比；

m_s ——混合标准溶液中标样的质量数值，单位为微克(μg)；

r_s ——混合标准溶液中含氯苯酚与内标物的峰面积响应值之比；

m ——试样的质量数值，单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后两位。

计算结果按 GB/T 8170—2008 的规定进行数值修约。

12 检出限、精密度和准确度

12.1 检出限

19 种含氯苯酚方法检出限为 0.05 mg/kg。

12.2 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测定方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测定获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于这两个测定的算术平均值的 20%。

12.3 准确度

采用标准加入法，在 1 g 染料试样中加入适量含氯苯酚标准溶液，加标浓度为 3 mg/kg，按第 8 章的规定操作，测得的各种含氯苯酚回收率应在 70%~120%。

13 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

- a) 试样描述；
- b) 本文件编号；
- c) 试验条件；
- d) 试验结果；
- e) 偏离标准的差异；
- f) 试验日期。

附 录 A
(规范性)
含氯苯酚种类和测定参数

表 A.1 规定了含氯苯酚种类和测定参数。

表 A.1 含氯苯酚种类和测定参数

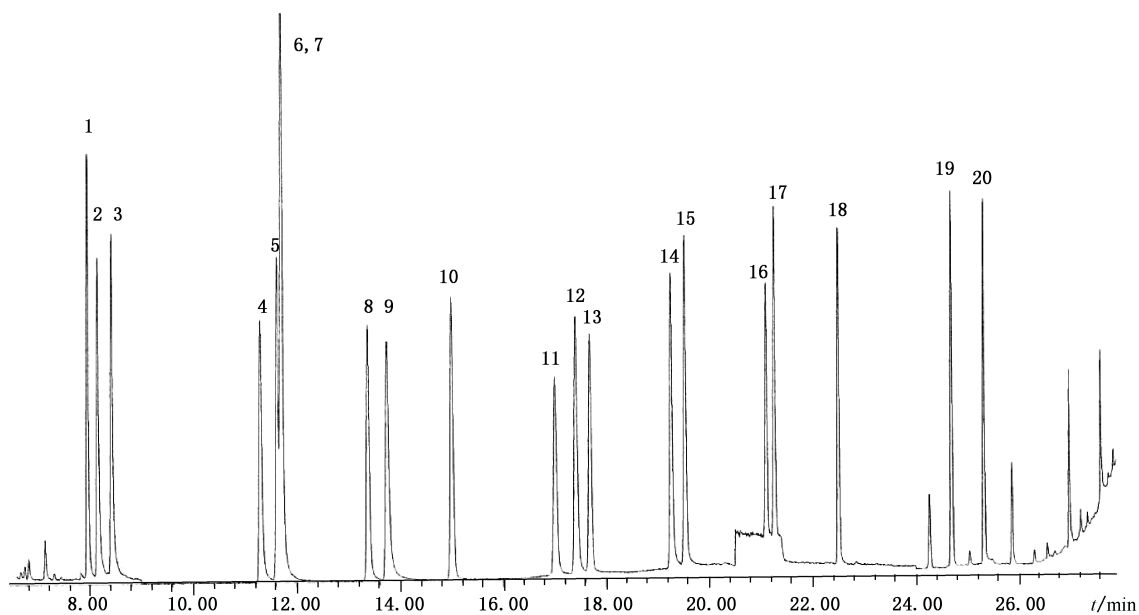
序号	含氯苯酚名称	CAS 编号	分子式	特征离子(m/z)	
				定量离子	辅助离子
1	2-氯苯酚	95-57-8	C_6H_5ClO	128	130,170
2	3-氯苯酚	108-43-0	C_6H_5ClO	128	130,170
3	4-氯苯酚	106-48-9	C_6H_5ClO	128	130,170
4	2,6-二氯苯酚	87-65-0	$C_6H_4Cl_2O$	162	164,204
5	3,5-二氯苯酚	591-35-5	$C_6H_4Cl_2O$	162	164,204
6	2,4-二氯苯酚	120-83-2	$C_6H_4Cl_2O$	162	164,204
7	2,5-二氯苯酚	583-78-8	$C_6H_4Cl_2O$	162	164,204
8	2,3-二氯苯酚	576-24-9	$C_6H_4Cl_2O$	162	164,204
9	3,4-二氯苯酚	95-77-2	$C_6H_4Cl_2O$	162	164,204
10	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	$C_6H_3Cl_3O$	196	198,238
11	2,4,5-三氯苯酚	95-95-4	$C_6H_3Cl_3O$	196	198,238
12	2,3,6-三氯苯酚	933-75-5	$C_6H_3Cl_3O$	196	198,238
13	2,3,5-三氯苯酚	933-78-8	$C_6H_3Cl_3O$	196	198,238
14	2,3,4-三氯苯酚	15950-66-0	$C_6H_3Cl_3O$	196	198,238
15	3,4,5-三氯苯酚	609-19-8	$C_6H_3Cl_3O$	196	198,238
16	2,3,5,6-四氯苯酚	935-95-5	$C_6H_2Cl_4O$	232	230,272
17	2,3,4,6-四氯苯酚	58-90-2	$C_6H_2Cl_4O$	232	230,272
18	2,3,4,5-四氯苯酚	4901-51-3	$C_6H_2Cl_4O$	232	230,272
19	五氯苯酚	87-86-5	C_6HCl_5O	266	264,272
20	四氯邻甲氧基苯酚(内标)	2539-17-5	$C_7H_4Cl_4O_2$	260	262,264

附 录 B

(资料性)

含氯苯酚标准品总离子流色谱示意图

图 B.1 给出了 19 种含氯苯酚标准品的总离子流色谱示意图。



标引序号说明：

- | | |
|-------------------------------|----------------------|
| 1 ——2-氯苯酚乙酸酯； | 12——2,3,6-三氯苯酚乙酸酯； |
| 2 ——3-氯苯酚乙酸酯； | 13——2,3,5-三氯苯酚乙酸酯； |
| 3 ——4-氯苯酚乙酸酯； | 14——2,3,4-三氯苯酚乙酸酯； |
| 4 ——2,6-二氯苯酚乙酸酯； | 15——3,4,5-三氯苯酚乙酸酯； |
| 5 ——3,5-二氯苯酚乙酸酯； | 16——2,3,5,6-四氯苯酚乙酸酯； |
| 6,7——2,4-二氯苯酚乙酸酯,2,5-二氯苯酚乙酸酯； | 17——2,3,4,6-四氯苯酚乙酸酯； |
| 8 ——2,3-二氯苯酚乙酸酯； | 18——2,3,4,5-四氯苯酚乙酸酯； |
| 9 ——3,4-二氯苯酚乙酸酯； | 19——五氯苯酚乙酸酯； |
| 10 ——2,4,6-三氯苯酚乙酸酯； | 20——四氯邻甲氧基苯酚乙酸酯(内标)。 |
| 11 ——2,4,5-三氯苯酚乙酸酯； | |

图 B.1 19 种含氯苯酚标准品的总离子流色谱示意图