ICS 67.250
CCS X 09

团　　体　　标　　准

T/CNFIA XXX-202X

造纸化学品中氯丙醇含量的测定

气相色谱-质谱法

Determination of chloropropanols in papermaking reagents

by Gaschromatography-mass spectrometry

（征求意见稿）

××××-××-××发布　　××××-××-××实施

中国食品工业协会　　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。

本文件由中国食品工业协会提出并归口。

本文件起草单位：济宁南天农科化工有限公司、四川洋淼环保科技有限公司、浙江传化华洋化工有限公司、杭州杭化哈利玛化工有限公司、广东良仕工业材料有限公司、珠海红塔仁恒包装股份有限公司、山东奥赛新材料有限公司、爱森（中国）絮凝剂有限公司、广州海关技术中心、保世高（广州）贸易有限公司、中国食品工业协会食品接触材料专业委员会。

本文件主要起草人：黄军、陈蓉秋、陈文杰、齐锋、黄房生、王玥、张西成、凌静、牟子瞳、朱红梅、马朴、曾莹、陈俊骐、李丹、田家明。

内部征求意见稿 请勿外传

造纸化学品中氯丙醇含量的测定
气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了造纸化学品中氯丙醇的气相色谱-质谱检测方法。

本文件适用于湿强剂、粘缸剂、改性松香、改性淀粉、涂布抗水剂、改性纤维素、防油剂、模塑防水剂、改性树脂、消泡剂、表面施胶剂等造纸化学品中氯丙醇的检测，其他化学品可参考使用。

2 规范性引用文件

本文件无规范性引用文件。

第一法 直接前处理-气相色谱/质谱法

3 原理

对于氯丙醇含量大于或等于 1 mg/kg 的样品，使用有机溶剂超声提取，气相色谱-质谱法检测，内标法定量。

4 试剂与材料

除非另有说明，所用试剂均为分析纯。

4.1 试剂

4.1.1 甲醇（CH_4O）。

4.2 标准物质

4.2.1 1,3-二氯-2-丙醇（$C_3H_6Cl_2O$，CAS 号：96- 23-1，英文简称：1,3-DCP）：纯度≥98%；或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

4.2.2 3-氯-1,2-丙二醇（$C_3H_7ClO_2$，CAS 号：96-24-2，英文简称：3-MCPD）：纯度≥98%；或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

4.2.3 内标物 A：2,3-二氯-1-丙醇（$C_3H_6Cl_2O$，CAS 号：616-23-9，英文简称：2,3-DCP）：纯度≥98%。或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

4.3 标准溶液配制

4.3.1 氯丙醇标准储备液 A（1000 mg/L）：准确称取 1,3-DCP（4.2.1）与 3-MCPD（4.2.2）标准品各 10 mg（精确至 0. 01mg）用甲醇溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，并用甲醇定容至刻度，于

0 ℃~4 ℃下密闭保存，保存期为 6 个月。

4.3.2　氯丙醇标准中间液 A（100 mg/L）：准确移取 1 mL 氯丙醇标准储备液 A（4.3.1）于 10 mL 容量瓶中，并用甲醇定容至刻度，于 0 ℃~4 ℃下密闭保存，保存期为 3 个月。

4.3.3　氯丙醇标准中间液 B（10 mg/L）：准确移取 1 mL 氯丙醇标准中间液 A（4.3.2）于 10 mL 容量瓶中，并用甲醇定容至刻度，于 0 ℃~4 ℃下密闭保存，保存期为 3 个月。

4.3.4　内标标准储备液 A（1000 mg/L）：准确称取 2,3-DCP（4.2.3）10 mg（精确至 0.01 mg）用甲醇溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，并用甲醇定容至刻度，于 0 ℃~4 ℃下密闭保存，保存期为 6 个月。

4.3.5　内标标准中间液 A（100 mg/L）：准确移取 1 mL 内标标准储备液 A（4.3.4）于 10 mL 容量瓶中，并用甲醇定容至刻度，于 0 ℃~4 ℃下密闭保存，保存期为 3 个月。

4.3.6　氯丙醇标准工作液：分别吸取氯丙醇标准中间液 B（4.3.3）0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL 和氯丙醇标准中间液 A（4.3.2）0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL 于 8 个 10 mL 容量瓶中，分别加入内标标准中间液 A（4.3.5）0.1 mL，加甲醇定容至刻度，混匀。标准工作溶液中内标物浓度均为 1 mg/L，两种目标物的浓度分别为 0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.6 mg/L、0.8 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、4 mg/L 和 6 mg/L。标准工作溶液需现配现用。

5　仪器与设备

5.1　气相色谱质谱联用仪，配 EI 源；

5.2　超声波发生器；

5.3　分析天平：感量分别为 0.1 mg 和 0.01mg；

5.4　移液器：20 μL，100 μL，1 mL 和 5 mL；

5.5　尼龙微孔滤膜：0.22 μm。

6　分析步骤

6.1　试样前处理

取 1.0 g（精确到 0.1 mg）样品于 10 mL 容量瓶中，加入 100 μL 氯丙醇内标标准中间液（4.3.5），加入甲醇，定容至刻度线，摇匀，再超声 30 min，冷却至室温后用 0.22 μm 滤膜过滤至进样小瓶中，供气相色谱-质谱测定。可根据实际情况减少样品称样量，使其测定值在标准曲线的线性范围内。

注：若样品在甲醇中的分散性不好，此时可换用其他分散性更好的溶剂，如乙醇、丙酮等，相应的配制标准工作溶液（4.3.6）时也需改用相应的溶剂定容。

6.2　空白试样的制备

不加样品，按 6.1 进行前处理。

6.3　测定

6.3.1　气相色谱-质谱参考条件

a）色谱柱：聚乙二醇毛细管柱，柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm 或同等性能其它色谱柱。

b）采集模式：选择离子扫描模式；

c）进样方式：分流，分流比 1:1；

d）进样体积：1.0 μL；

e）进样口温度：250 ℃；

f）载气：氦气（纯度>99.999%），1.0 mL/min，恒流模式；

g）升温程序：初始温度 100 ℃，保持 1min；以 20 ℃/min 升温至 260 ℃，保持 6 min。

h）溶剂延迟：4 min；

i）色谱-质谱接口温度：260 ℃；

j）离子源温度：230 ℃；

k）电离方式：电子轰击电离源（EI），70 eV；

l）定量离子及定性离子，见表 1

表 1　目标物定量离子及定性离子

化合物	定量离子（m/z）	定性离子（m/z）
3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)	61	79，81
1,3-二氯-2-丙醇(1,3-DCP)	79	81
2,3-二氯-1-丙醇（2,3-DCP）	62	64

6.3.2　标准曲线的制作

将标准系列工作液分别注入气相色谱-质谱仪中，测定两种目标氯丙醇和内标氯丙醇的定量离子的峰面积，以工作标准工作液中目标氯丙醇的浓度为横坐标，以目标氯丙醇与内标氯丙醇峰面积的比值为纵坐标，绘制标准曲线。

6.3.3　定性测试

按照 6.3.1 所列测定条件测定空白试样溶液（6.2）和试样溶液（6.1）。在相同的试验条件下进行测定时，若试样溶液中待测物的色谱峰的保留时间与相应标准品的色谱峰的保留时间的偏差在

±0.5%以内，并且在扣除背景后的试样溶液质谱中，所选择的离子均出现且信噪比不小于 3，试样溶液质谱图中定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液谱图对应的定性离子的相对丰度进行比较，偏差不超过表 2 规定的范围，则可判定为试样溶液中存在该种待测物。标准溶液色谱图与质谱图见附录图 1~图 4。

表 2　定性测试时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度%	k ≥ 50	20 < k < 50	10 < k ≤ 20	k ≤ 10
允许的最大偏差%	±10	±15	±20	±50

7　结果计算与评估

试样中目标物的含量用以下公式计算：

$$X = \frac{(C - C_0) * V}{m}$$

式中：

X 表示试样中目标物含量，mg/kg；

C 表示由标准工作曲线求得的样品溶液中目标物的浓度，mg/L；

C_0 表示由标准工作曲线求得的方法空白溶液中目标物的浓度，mg/L；

V 表示定容体积，mL；

m 表示称样质量，g。

结果至少保留两位有效数字。

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 20%。

9　其他

当取样量为 1 g 时，本方法对造纸化学品中 1,3-二氯-2-丙醇和 3-氯-1,2-丙二醇含量的检出限均为 1 mg/kg，对造纸化学品中 1,3-二氯-2-丙醇和 3-氯-1,2-丙二醇含量的定量限均为 2.0 mg/kg。

内部征求意见稿 请勿外传

第二法　衍生化反应-气相色谱/质谱法

10　方法原理

对于氯丙醇含量小于 1 mg/kg 的样品，固体样品经乙酸乙酯超声提取，液体样品经固相萃取小柱净化，得到的提取液中的氯丙醇与七氟丁酰基咪唑进行衍生化反应，衍生化产物用气相色谱-质谱法测定，内标法定量。

11　试剂与材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

11.1　试剂

11.1.1　正己烷（C_6H_{14}）：色谱纯。

11.1.2　乙酸乙酯（$C_4H_8O_2$）。

11.1.3　氯化钠（NaCl）。

11.1.4　无水硫酸钠（Na_2SO_4）。

11.1.5　七氟丁酰基咪唑（$C_7H_3F_7N_2O$，CAS 号：32477-35-3）。

11.2　试剂配制

氯化钠溶液（20%，质量分数）：称取 20 g 氯化钠，加入 80 mL 水并使氯化钠完全溶解，混合均匀。

11.3　标准品

11.3.1　1,3-二氯-2-丙醇（$C_3H_6Cl_2O$，CAS 号：96- 23-1，英文简称：1,3-DCP）：纯度≥98%；或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

11.3.2　3-氯-1,2-丙二醇（$C_3H_7ClO_2$，CAS 号：96-24-2，英文简称：3-MCPD）：纯度≥98%；或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

11.3.3　内标物 B：1,3-二氯-2-丙醇-D_5（$C_3HCl_2OD_5$，CAS 号：1173020-20-6，英文简称：1,3-DCP-D_5）：纯度≥98%；或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

11.3.4　内标物 C：3-氯-1,2-丙二醇-D_5（$C_3H_2ClO_2D_5$，CAS 号：342611-01-2，英文简称：3-MCPD-D_5）：纯度≥98%；或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

11.4　标准溶液配制

11.4.1　氯丙醇标准储备液 B（1000 mg/L）：准确称取 1,3-二氯-2-丙醇（11.3.1）和 3-氯-1,2-丙二醇（11.4.2）各 10 mg（精确至 0.01 mg）用乙酸乙酯溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，并用乙酸乙酯定容至刻度，于 0 ℃~4 ℃下密闭保存，保存期为 6 个月。

11.4.2　氯丙醇标准中间液 C（10 mg/L）：准确移取氯丙醇标准储备液 B（11.4.1）0.1 mL 至 10 mL 容量瓶中，并用乙酸乙酯定容至刻度，于 0 ℃~4 ℃下密闭保存，保存期为 3 个月。

11.4.3　氯丙醇标准中间液 D（1 mg/L）：准确移取氯丙醇标准中间液 C（11.4.2）1 mL 至 10 mL 容量瓶中，并用乙酸乙酯定容至刻度，于 0 ℃~4 ℃下密闭保存，保存期为 3 个月。

11.4.4　内标标准储备液 B（1000 mg/L）：准确称取 1,3-二氯-2-丙醇-D_5（11.3.3）和 3-氯-1,2-丙二醇-D_5（11.3.4）各 10 mg（精确至 0.01 mg）用乙酸乙酯溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，并用乙酸乙酯定容至刻度，于 0 ℃~4 ℃下密闭保存，保存期为 6 个月。

11.4.5　内标标准中间液 B（10 mg/L）：准确移取内标标准储备液 B（11.4.4）0.1 mL 至 10 mL 容量瓶中，并用乙酸乙酯定容至刻度，于 0 ℃~4 ℃下密闭保存，保存期为 3 个月。

11.4.6　标准溶液配制

a）用于测试固体样品的标准溶液：取 5 支 10 mL 具塞比色管，各准确加入 0.05 mL 内标标准中间液 B（11.4.5）及 0.05 mL 氯丙醇标准中间液 D（11.4.3）0.01 mL、0.025 mL、0.05 mL、0.1 mL 氯丙醇标准中间液 C（11.4.2）于比色管中，加入 2 mL 正己烷，全部取出按 13.1.3 进行前处理，得到氯丙醇浓度分别为 25.0 μg /L、50.0 μg /L、125 μg /L、250 μg /L、500 μg /L 的标准工作曲线。标准工作溶液需现配现用。

b）用于测试液体样品的标准溶液：取 5 支 30 mL 试管，各加入 5 mL 水，再分别准确加入 0.05 mL 氯丙醇标准中间液 D（11.4.3）0.01 mL、0.025 mL、0.05 mL、0.1 mL 氯丙醇标准中间液 C（11.4.2）于试管中，全部取出按 13.1.2～13.1.3 进行前处理，得到氯丙醇浓度分别为 25.0 μg /L、50.0 μg /L、125 μg /L、250 μg /L、500 μg /L 的标准工作曲线。标准工作溶液需现配现用。

12　仪器与设备

12.1　气相色谱质谱联用仪，配 EI 源。

12.2　分析天平：感量分别为 0.1 mg 和 0.01mg。

12.3　移液器：20 μL，100 μL，1 mL 和 5 mL。

12.4　涡旋混合器。

12.5　氮气浓缩装置。

12.6　尼龙微孔滤膜：0.22 μm。

12.7　硅藻土固相萃取小柱：填料质量 5 g，柱容量 5 mL。

12.8　恒温箱或其他恒温加热器。

13　分析步骤

13.1　试样前处理

13.1.1　固体样品

准确称取 1.0 g（精确到 0.1 mg）样品于 50 mL 具塞锥形瓶中，加入 0.05 mL 内标标准中间液 B（11.4.5）和 20 mL 乙酸乙酯（11.1.2），若样品含有水分还需额外加入 4 g 无水硫酸钠（11.1.4），超声 1 h，过滤至试管中，滤液在 45 ℃下氮吹近干（约 0.5 mL，切忌吹干），加入 2 mL 正己烷，转移至 10 mL 具塞比色管中，待衍生化。

13.1.2　液体样品

准确称量 1.0 g（精确到 0.1 mg）样品于盛有 1 g 氯化钠的试管中，加入 0.05 mL 内标标准中间液 B（11.4.5）和 4 mL 水，涡旋至氯化钠完全溶解，上硅藻土小柱，平衡 10 min 后以 18 mL 乙酸乙酯洗脱，控制流速小于 2 滴/s，收集洗脱液于试管中。向试管中加入 4 g 无水硫酸钠（11.1.4）。将洗脱液转移至新的试管中，在 45 ℃下氮吹近干（约 0.5 mL，切忌吹干），加入 2 mL 正己烷，转移至 10 mL 具塞比色管中，待衍生化。

13.1.3　衍生化反应

用移液器向 10 mL 具塞比色管中的溶液（13.1.1 或 13.1.2）迅速加入 40 μL 七氟丁酰基咪唑（11.1.5），立即盖上玻璃塞，涡旋混合 30 s，于 70 ℃的恒温箱中保温 30 min。取出后冷却至室温，加入 2 mL 20%氯化钠溶液（11.2），涡旋混合 1 min，溶液分层后取有机相，经 0.22 μm 滤膜过滤至进样小瓶中，供气相色谱-质谱测定。

13.2　空白试样的制备

不加样品，按 13.1 进行前处理。

13.3　测定

13.3.1　气相色谱-质谱参考条件

a）色谱柱：5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱，柱长 30.0 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm，或性能类似的分析柱。

b）采集模式：选择离子扫描模式；

c）进样方式：不分流；

d）进样体积：2.0 μL；

e）进样口温度：250 ℃；

f）载气：氦气（纯度>99.999%），1.0 mL/min，恒流模式；

g）升温程序：初始温度 100 ℃，保持 1min,；以 2 ℃/min 升温至 90 ℃，保持 1min；再以 20 ℃/min

升温至 300 ℃，保持 5min；

h）溶剂延迟：3 min；

i）色谱-质谱接口温度：280 ℃；

j）离子源温度：230 ℃；

k）电离方式：电子轰击电离源（EI），70 eV；

l）定量离子及定性离子，见表 3。

表 3　目标物定量离子及定性离子

化合物	定量离子（m/z）	定性离子（m/z）
1,3-DCP 衍生物	75	275
3-MCPD 衍生物	253	289
1,3-DCP-D_5 衍生物	79	278
3-MCPD-D_5 衍生物	257	294

13.3.2　标准曲线的制作

将标准系列工作液分别注入气相色谱-质谱仪中，测定相应的氯丙醇衍生物与氯丙醇内标衍生物的定量离子的峰面积，以工作标准工作液中氯丙醇的浓度为横坐标，以氯丙醇衍生物与对应氯丙醇内标衍生物峰面积的比值为纵坐标，绘制标准曲线。

13.3.3　定性测试

按照 13.3.1 所列测定条件测定空白试样溶液（13.2）和试样溶液（13.1）。在相同的试验条件下进行测定时，若试样溶液中待测物的色谱峰的保留时间与相应标准品的色谱峰的保留时间的偏差在±0.5%以内，并且在扣除背景后的试样溶液质谱中，所选择的离子均出现且信噪比不小于 3，试样溶液质谱图中定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液谱图对应的定性离子的相对丰度进行比较，偏差不超过表 4 规定的范围，则可判定为试样溶液中存在该种待测物。标准溶液色谱图与质谱图见附录图 5～图 9。

表 4　定性测试时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度%	$k \geq 50$	$20 < k < 50$	$10 < k \leq 20$	$k \leq 10$
允许的最大偏差%	±10	±15	±20	±50

14 结果计算与评估

试样中目标物的含量用以下公式计算：

$$X = \frac{(C - C_0) * V}{m}$$

式中：

X 表示试样中目标物含量，mg/kg；

C 表示由标准工作曲线求得的样品溶液中目标物的浓度，μg/L；

C_0 表示由标准工作曲线求得的方法空白溶液中目标物的浓度，μg/L；

V 表示衍生前正己烷的加入量，mL；

m 表示称样质量，g。

结果至少保留两位有效数字。

15 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 20%。

16 其他

当取样量为 1 g 时，本方法对造纸化学品中 1,3-二氯-2-丙醇和 3-氯-1,2-丙二醇含量的检出限均为 0.01 mg/kg，对造纸化学品中 1,3-二氯-2-丙醇和 3-氯-1,2-丙二醇含量的定量限均为 0.030 mg/kg。

内部征求意见稿 请勿外传

附录

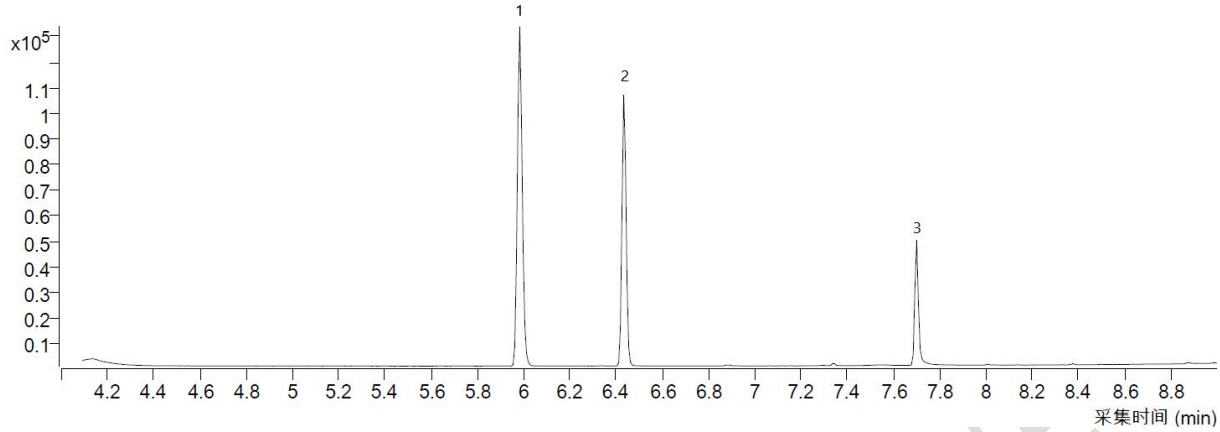

图 1　**直接前处理-气相色谱/质谱法**总离子流图

说明：

1——1,3-二氯-2-丙醇

2——2,3-二氯-1-丙醇

3——3-氯-1,2-丙二醇

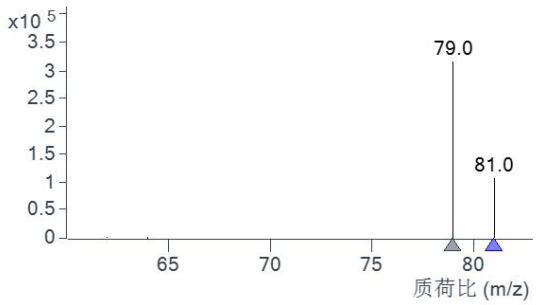

图 2　1,3-二氯-2-丙醇选择离子图

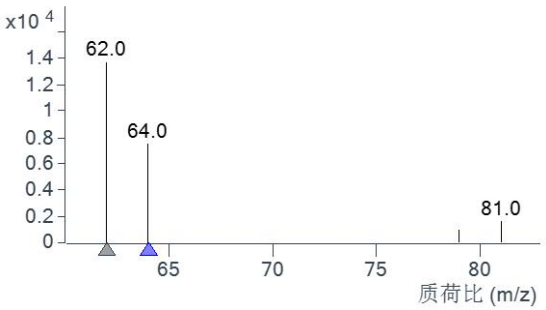

图 3　2,3-二氯-1-丙醇选择离子图

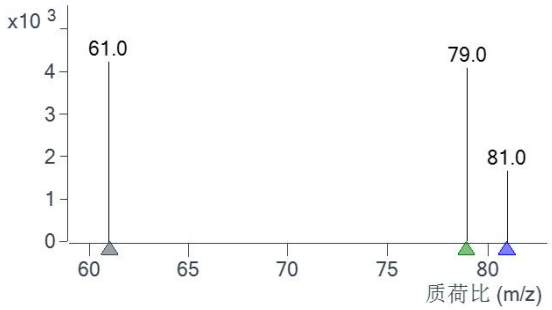

图 4　3-氯-1,2-丙二醇选择离子图

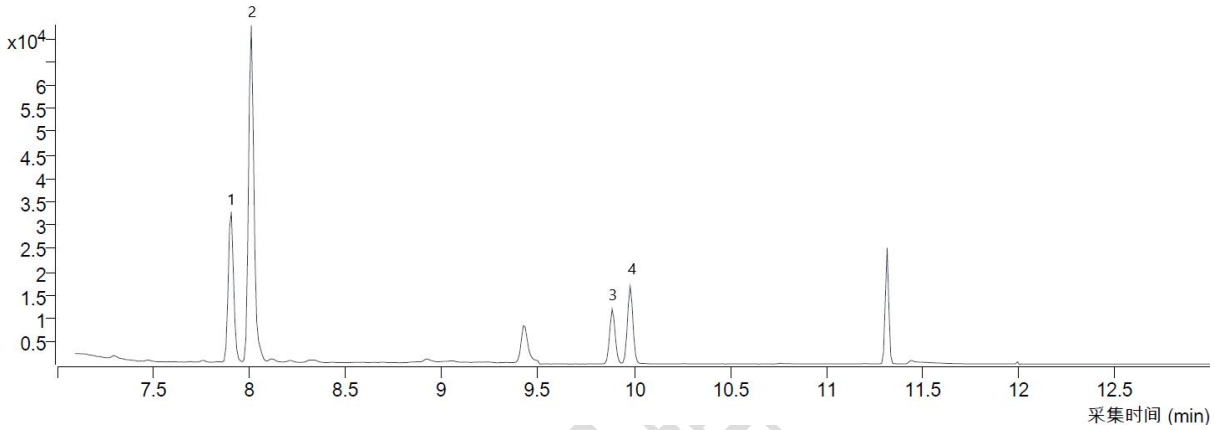

图 5　**衍生化反应-气相色谱/质谱法**总离子流图

说明：

1——1,3-二氯-2 丙醇-D_5衍生物

2——1,3-二氯-2 丙醇衍生物

3——3-氯-1,2-丙二醇-D_5衍生物

4——3-氯-1,2-丙二醇衍生物

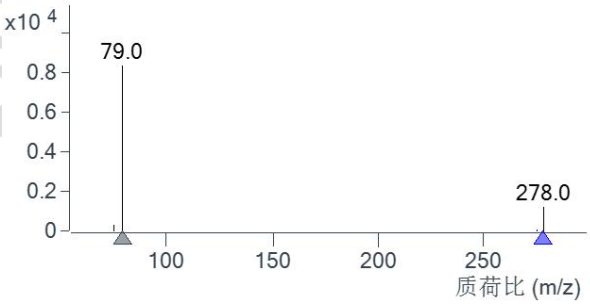

图 6　1,3-二氯-2 丙醇-D_5衍生物选择离子图

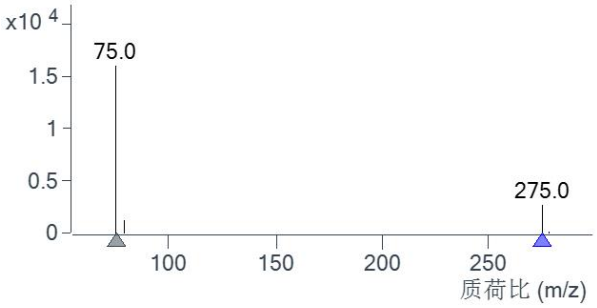

图 7　1,3-二氯-2 丙醇衍生物选择离子图

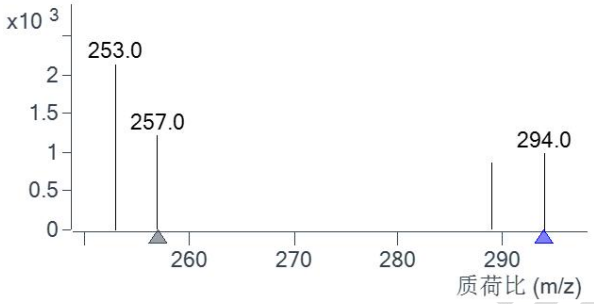

图 8　3-氯-1,2-丙二醇-D_5衍生物选择离子图

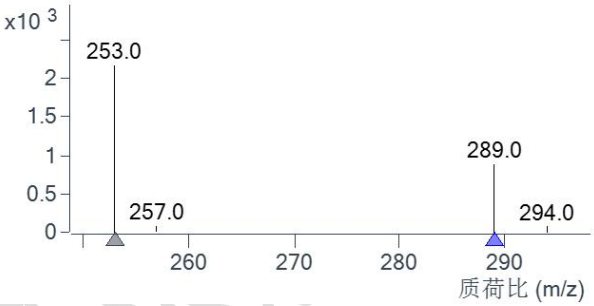

图 9　3-氯-1,2-丙二醇衍生物选择离子图