



中华人民共和国国家标准

GB/T 28193—2011

表面活性剂中氯乙酸(盐)残留量的测定

Determination of chloroacetic acid (chloroacetate) contents in surfactants

2011-12-30 发布

2012-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会(SAC/TC 272)归口。

本标准起草单位：中国日用化学工业研究院、广州星业科技发展有限公司、浙江赞宇科技股份有限公司、表面活性剂和洗涤剂行业生产力促进中心。

本标准主要起草人：冯瑜、叶建中、黄亚茹、姚晨之、成晓静、许林寿、夏雄燕、关景才、雷小英。

表面活性剂中氯乙酸(盐)残留量的测定

1 范围

本标准规定了使用液相色谱测定表面活性剂中一氯乙酸(盐)和二氯乙酸(盐)残留量的方法。

本标准适用于以一氯乙酸或一氯乙酸钠为原料生产的表面活性剂,如:醇酚醚羧酸盐、十一烷基咪唑啉羧酸盐、脂肪烷基二甲基甜菜碱、脂肪酰胺丙基二甲基甜菜碱等产品中残留一氯乙酸(盐)和二氯乙酸(盐)含量的测定。当样品中一氯乙酸(盐)和二氯乙酸(盐)含量超过标准工作曲线范围时,需要增加标准溶液的浓度或将样品稀释或减量测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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

GB/T 13659 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂

3 液相色谱法

3.1 原理

使用反相 C_8 柱子,以 10% 的乙腈水溶液(每 1 000 mL 中加入 2.0 mL 正磷酸)为流动相,紫外检测器或二极管阵列检测器,在波长 214 nm 处检测产品中残留的一氯乙酸(盐)和二氯乙酸(盐)。

3.2 试剂

3.2.1 水,符合 GB/T 6682 中一级水的要求。

3.2.2 一氯乙酸,分析纯,含量不低于 99%。

3.2.3 二氯乙酸,分析纯,含量不低于 99%。

3.2.4 乙腈,液相色谱专用。

3.2.5 正磷酸,分析纯。

3.2.6 盐酸溶液,1+1(体积分数),取分析纯的盐酸 10 mL 与水(3.2.1)10 mL 混合摇匀。

3.3 仪器

常用实验室仪器和以下各项。

3.3.1 液相色谱仪:带有数据处理系统,配备紫外检测器或者二极管阵列检测器,检测器的基线噪音在 254 nm 处不大于 2×10^{-5} AU/s(空池);基线漂移在 254 nm 处不大于 1×10^{-3} AU/h(空池、稳定 60 min)。

3.3.2 液相色谱柱: C_8 硅胶键合液相色谱柱,250 mm $\times$ 4.6 mm(内径),固定相粒径 5 μ m,或相当者,适用 pH 值范围为 1~8。

3.3.3 微量注射器,25 μ L。

3.3.4 分析天平,感量 0.1 mg。

3.3.5 用于流动相脱气的超声波装置。

3.3.6 带真空泵的抽滤装置,滤膜 0.2 μm 或 0.45 μm ,样品过滤头 0.2 μm 。

3.3.7 容量瓶,100 mL。

3.3.8 烧杯,50 mL。

3.4 程序

3.4.1 色谱条件

- a) 流动相:移取水(3.2.1)900 mL加入正磷酸(3.2.5)2.0 mL,混匀,经抽滤装置(3.3.6)过滤;再加入过滤过的乙腈(3.2.4)100 mL,混匀,此液的 pH 值约为 1.7~2.0。经超声波装置(3.3.5)脱气后使用;
- b) 流速:1.0 mL/min;
- c) 检测波长:214 nm;
- d) 进样量:20 μL 。

3.4.2 标准工作曲线

3.4.2.1 标准储备液

分别称取标准物一氯乙酸(3.2.2)和二氯乙酸(3.2.3)各 0.1 g(准确到 0.000 1 g)于 25 mL 烧杯中,加入适量流动相溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,用流动相洗涤烧杯,洗涤液一并转入容量瓶中,用流动相定容,摇匀。该溶液即为标准储备液,浓度约 1 mg/mL(一氯乙酸和二氯乙酸)。

标准储备液应放冰箱内于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存,有效期不超过 7 d。

3.4.2.2 标准溶液

分别移取 0.1 mL、0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL 标准储备液于 5 个 100 mL 容量瓶中,用流动相稀释至刻度,摇匀,即为标准溶液。该标准溶液随用随配,不能贮存。

用 0.2 μm 样品过滤头过滤标准溶液后,注射 20 μL ,进行色谱分析。使用适当的测量工具或计算软件,应用附录 B 的公式计算回归曲线的线性相关系数,要求所得相关系数大于 0.999。该曲线即为标准工作曲线。

3.4.3 样品分析

3.4.3.1 烷基聚乙氧基醚羧酸盐(AEC)和烷基咪唑啉羧酸盐样品

称取样品约 5 g~10 g(准确到 0.000 1 g)于 100 mL 烧杯中,用 30 mL 流动相溶解,逐滴加入盐酸溶液(3.2.6),在 pH 计上调节样品溶液的 pH 值与流动相的 pH 值一致。转移入 100 mL 容量瓶中,用流动相洗涤烧杯,洗涤液一并转入容量瓶中,用流动相定容,摇匀。用 0.2 μm 样品过滤头过滤该样品溶液后,注射 20 μL ,进行色谱分析。

3.4.3.2 甜菜碱类样品

样品按附录 A 方法用离子交换柱处理,所得样品溶液用 0.2 μm 样品过滤头过滤,注射 20 μL ,进行色谱分析。

注:附录 A 对样品的处理是为了消除试样中某些未知成分对氯乙酸色谱峰的干扰,当不存在此类干扰时,可直接配成溶液测定。

3.4.4 一氯乙酸和二氯乙酸典型色谱图

一氯乙酸和二氯乙酸典型色谱图见图 1。

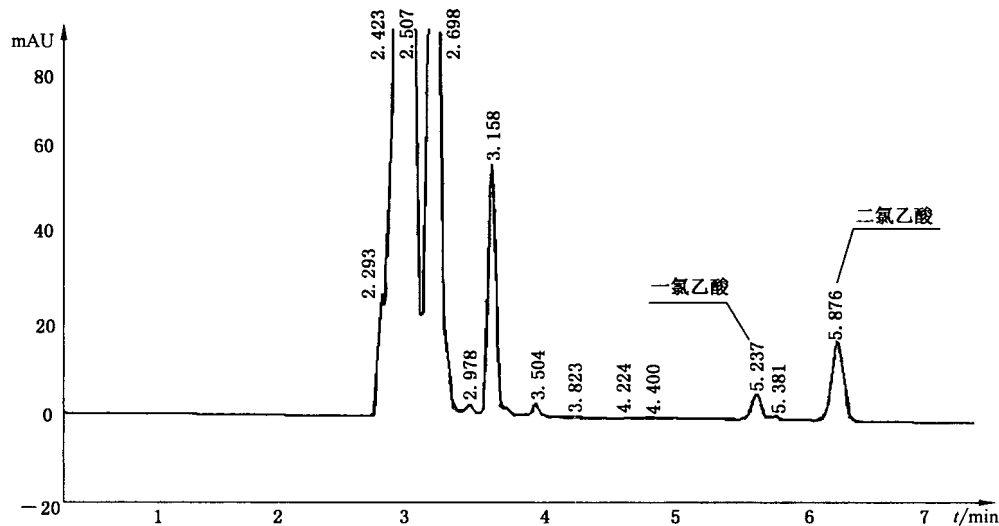


图 1 脂肪烷基甜菜碱样品中一氯乙酸和二氯乙酸典型色谱图

3.5 结果计算

3.5.1 一氯乙酸残留含量

一氯乙酸的残留量以 mg/kg 表示,按式(1)进行计算。

$$X_1 = \frac{A \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X_1 ——一氯乙酸的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- A ——从工作曲线得到的一氯乙酸浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V ——样品的定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——样品质量,单位为克(g)。

3.5.2 一氯乙酸钠残留含量

一氯乙酸钠的残留量以 mg/kg 表示,按式(2)进行计算。

$$X_2 = \frac{A \times V \times 116.5}{m \times 94.5} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X_2 ——一氯乙酸钠的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- 116.5——一氯乙酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 94.5——一氯乙酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

3.5.3 二氯乙酸残留含量

二氯乙酸的残留量以 mg/kg 表示,按式(3)进行计算。

$$X_3 = \frac{B \times V}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X_3 ——二氯乙酸的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

B ——从工作曲线得到的二氯乙酸浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)。

3.5.4 二氯乙酸钠残留含量

二氯乙酸钠的残留量以 mg/kg 表示,按式(4)进行计算。

$$X_4 = \frac{B \times V \times 150.9}{m \times 128.9} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

X_4 ——二氯乙酸钠的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

150.9——二氯乙酸钠的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

128.9——二氯乙酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

3.6 精密度

当样品中一氯乙酸(盐)或二氯乙酸(盐)浓度 $<50 \text{ mg/kg}$ 时,在重复性条件下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15%,以大于这两个测定值的算术平均值的15%的情况不超过5%为前提。

当样品中一氯乙酸(盐)或二氯乙酸(盐)浓度 $\geq 50 \text{ mg/kg}$ 时,在重复性条件下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。

4 离子色谱法

4.1 原理

样品适当稀释、经过阴离子交换柱,一氯乙酸和二氯乙酸被吸附,通过流动相将其洗脱,通过电导检测器,测定样品中残留的一氯乙酸(盐)和二氯乙酸(盐)。

4.2 试剂

4.2.1 超纯水,电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega$ 。

4.2.2 一氯乙酸,分析纯,含量不低于99%。

4.2.3 二氯乙酸,分析纯,含量不低于99%。

4.2.4 硫酸,分析纯。

4.2.5 碳酸钠,优级纯。

4.2.6 碳酸氢钠,优级纯。

4.2.7 氢氧化钠,优级纯。

4.3 仪器

4.3.1 离子色谱仪,配置分离柱、保护柱、电导检测器以及可连续再生的抑制器和数据处理软件。

4.3.2 分析天平,感量 0.1 mg 。

4.3.3 水相过滤膜, $0.45 \mu\text{m}$ 。

4.3.4 容量瓶:100 mL,1 000 mL。

4.3.5 烧杯:25 mL,100 mL。

4.4 程序

4.4.1 色谱条件

4.4.1.1 选择色谱条件

色谱条件选择与所用的仪器有关,可选用下列条件之一或进行适当变更,以便为样品提供合适的分离条件。

4.4.1.2 阴离子交换分析柱,4 mm×250 mm,配备相应的保护柱。

- a) 流动相(淋洗液):3.2 mmol/L 碳酸钠(4.2.5)和 1.0 mmol/L 碳酸氢钠(4.2.6)混合液;
- b) 流速:0.70 mL/min;
- c) 进样量:20 μ L;
- d) 积分方式:峰面积;
- e) 再生液:50 mmol/L 的硫酸(4.2.4)水溶液。

在上述条件下仪器的检测限(以 3 倍信噪比计):一氯乙酸 0.012 μ g/mL,二氯乙酸 0.032 μ g/mL。

图 2 为此条件下典型样品示例图。

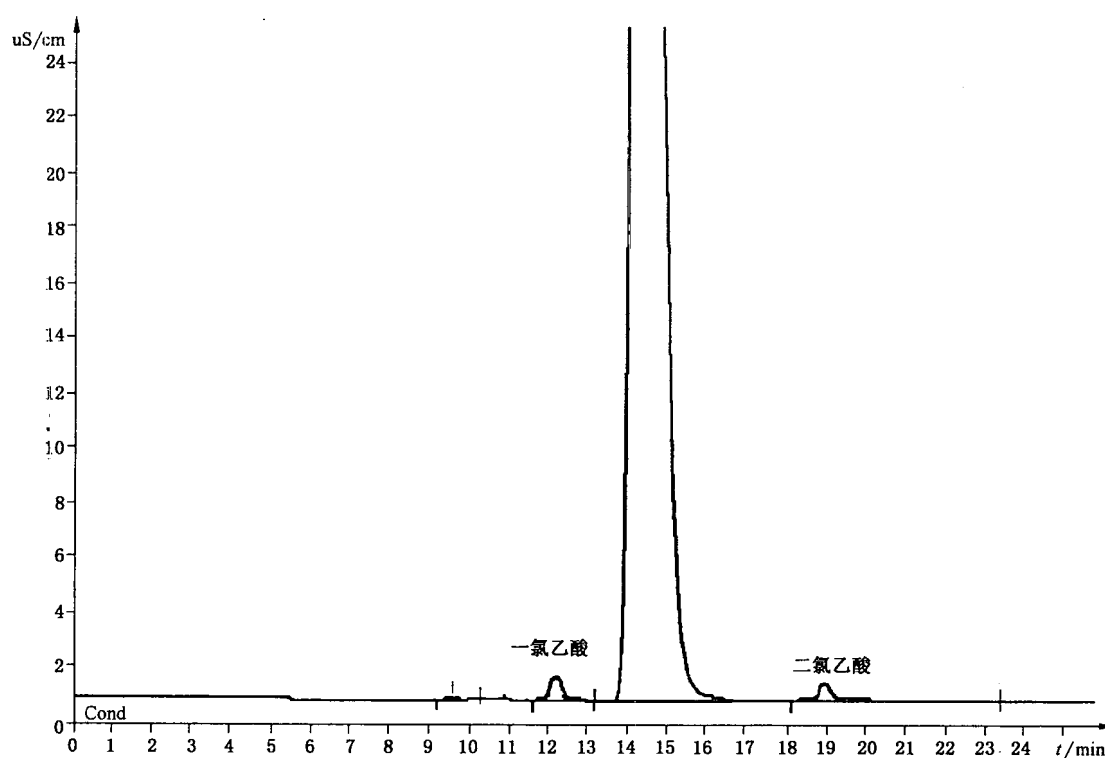


图 2 样品示例图一

4.4.1.3 阴离子交换分析柱,4 mm×250 mm,配备相应的保护柱。

- a) 流动相(淋洗液):15 mmol 氢氧化钠(4.2.7)水溶液;
- b) 流速:0.85 mL/min;
- c) 进样量:25 μ L;
- d) 积分方式:峰面积。

在上述条件下仪器的检测限(以 3 倍信噪比计):一氯乙酸 0.012 μ g/mL,二氯乙酸 0.051 μ g/mL。

图 3 为此条件下典型样品示例图。

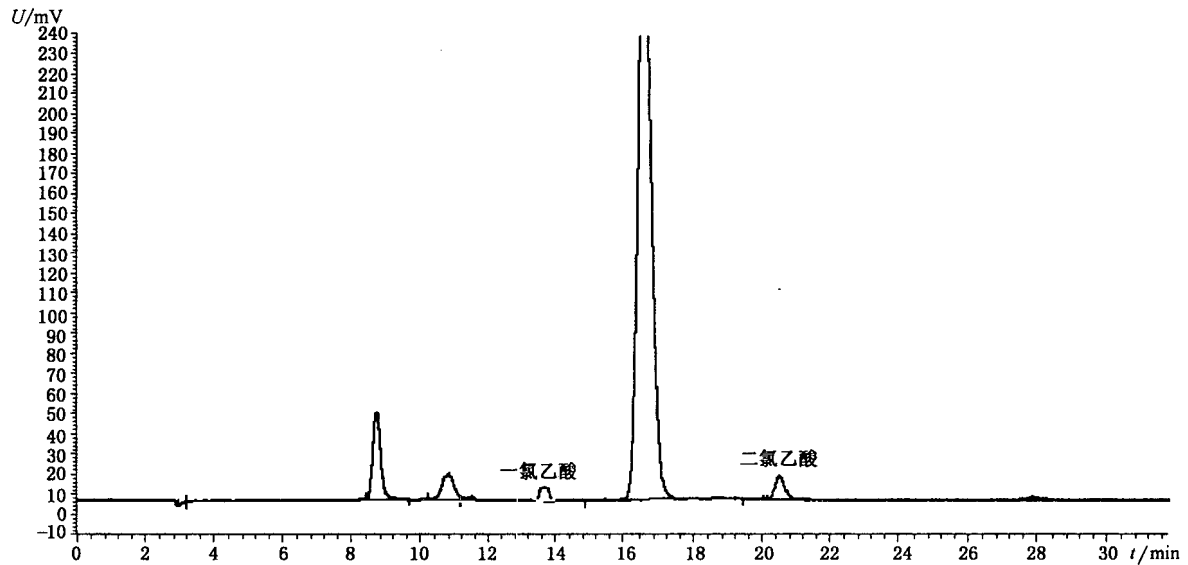


图 3 样品示例图二

4.4.2 标准工作曲线

4.4.2.1 标准储备液

准确称取一氯乙酸(4.2.2)和二氯乙酸(4.2.3)各 0.1 g(称准至 0.000 1 g)于 25 mL 烧杯中,用超纯水溶解于 1 个 1 000 mL 容量瓶中,用超纯水洗涤烧杯,洗涤液一并转入容量瓶中,定容,摇匀。制成浓度为 0.1 mg/mL 的一氯乙酸和二氯乙酸标准储备液。

标准储备液应放冰箱内 4 ℃ 保存,有效期不超过 7 d。

4.4.2.2 标准溶液的配制

分别移取 0.1 mL、0.5 mL、1.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 标准储备液于 5 个 100 mL 容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,摇匀,即为标准溶液。该标准溶液随用随配,不能贮存。

标准溶液用 0.45 μm 的滤膜过滤后,直接进样,进行色谱分析。使用适当的测量工具或计算软件,应用附录 B 的公式计算回归曲线的线性相关系数,要求所得相关系数大于 0.999。该曲线即为标准工作曲线。

4.4.3 样品分析

称取样品 1.0 g~5.0 g(准确至 0.000 1 g)于 25 mL 烧杯中,加入适量超纯水溶解后转移至 100 mL 容量瓶中,用超纯水洗涤烧杯,洗涤液一并转入容量瓶中,用超纯水定容,摇匀。样品溶液用 0.45 μm 的滤膜过滤后,直接进样,进行色谱分析。

4.5 结果计算

4.5.1 一氯乙酸残留含量

一氯乙酸的残留量以 mg/kg 表示,按式(5)进行计算。

$$X_s = \frac{C \times V}{m} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X_5 ——一氯乙酸的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

C ——从工作曲线得到的一氯乙酸浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)。

4.5.2 一氯乙酸钠残留含量

一氯乙酸钠的残留量以 mg/kg 表示,按式(6)进行计算。

$$X_6 = \frac{C \times V \times 116.5}{m \times 94.5} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

X_6 ——一氯乙酸钠的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

4.5.3 二氯乙酸残留含量

二氯乙酸的残留量以 mg/kg 表示,按式(7)进行计算。

$$X_7 = \frac{D \times V}{m} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

X_7 ——二氯乙酸的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

D ——从工作曲线得到的二氯乙酸浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)。

4.5.4 二氯乙酸钠残留含量

二氯乙酸钠的残留量以 mg/kg 表示,按式(8)进行计算。

$$X_8 = \frac{D \times V \times 150.9}{m \times 128.9} \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

X_8 ——二氯乙酸钠的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

4.6 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大于这两个测定值的算术平均值的 15%,以大于这两个测定值的算术平均值的 15%的情况不超过 5%为前提。

5 测试报告

测试报告应包含下列信息:

- a) 所有能反映样品的必要信息;
- b) 所用方法;
- c) 结果和所用检测程序;
- d) 没有按照此标准或标准中参考的其他操作细节,或其他任选的相关操作 and 所有可能影响结果的附件。

附 录 A
(规范性附录)
甜菜碱样品前处理方法

A.1 原理

应用强酸性阳离子交换树脂将样品中干扰测定的组分除去。

A.2 试剂

A.2.1 水,符合 GB/T 6682 中一级水的要求。

A.2.2 强酸性阳离子交换树脂(GB/T 13659),氢型,0.3 mm~1.00 mm,001×7 型。

A.2.3 盐酸,分析纯,4 mol/L 溶液。

A.2.4 广泛 pH 试纸。

A.2.5 乙腈溶液,10%(体积分数),移取液相色谱专用乙腈 20 mL 与 180 mL 水(A.2.1),混合均匀。

A.3 仪器

A.3.1 容量瓶,100 mL。

A.3.2 烧杯,200 mL。

A.3.3 玻璃分析柱,长约 20 cm,外径 2.5 cm,下端收缩带有旋塞或带弹簧夹的橡皮管。

A.4 操作步骤

A.4.1 将阳离子交换树脂(A.2.2)用 3 倍体积的盐酸溶液(A.2.3)浸泡过夜,用水以倾泻法洗涤 3 次。再用 3 倍体积的盐酸溶液(A.2.3)浸泡并搅拌 10 min,用水以倾泻法洗涤 3 次。然后倒入柱中,用水洗涤至中性[用广泛 pH 试纸(A.2.4)测定, $\text{pH} \approx 7$],放好备用。

A.4.2 在玻璃分析柱下端收缩部分装入少量玻璃棉,将处理好的强酸性阳离子交换树脂装入玻璃分析柱中,高度约 15 cm。设法除去柱中的气泡,先用水(A.2.1)洗涤至中性[用广泛 pH 试纸(A.2.4)测定, $\text{pH} \approx 7$],再用 100 mL 乙腈溶液(A.2.5)洗涤。

A.4.3 用 200 mL 的烧杯称量甜菜碱样品约 5 g(精确到 0.000 1 g),加入约 40 mL 乙腈溶液(A.2.5),搅拌溶解。

A.4.4 将样品溶液倒入离子交换柱中,控制流出速度为 1 滴/s,流出液直接接入 100 mL 容量瓶中。用适量乙腈溶液(A.2.5)洗涤烧杯,洗涤液加入离子交换柱中,再继续加入乙腈溶液(A.2.5),直至流出液达到容量瓶刻度停止,摇匀。用 0.2 μm 样品过滤头过滤该样品溶液后,注射 20 μL ,进行色谱分析。

附 录 B
(资料性附录)
一元线性回归方程的求法

一组测试结果见表 B. 1。

表 B. 1 一组测试结果

测试次数	1	2		i		n
测试变量 x	x_1	x_2		x_i		x_n
测试结果 y	y_1	y_2		y_i		y_n

根据表 B. 1 采用一元线性回归, 又称“最小二乘法”可以拟合得到式(B. 1)的线性方程。

$$y = ax + b \quad \text{..... (B. 1)}$$

式中:

a ——常数项, 直线方程的斜率, 按式(B. 2)计算获得;

b ——常数项, 直线方程的截距, 按式(B. 3)计算获得。

$$a = \frac{\sum x_i y_i - \frac{1}{n} (\sum x_i) (\sum y_i)}{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2} = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{..... (B. 2)}$$

式中:

x_i ——第 i 次试验的测试变量;

y_i ——对应于第 i 次试验的测试结果;

n ——试验的测定总次数;

$\bar{x}$ —— n 次试验的测试变量算术平均值, $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$;

$\bar{y}$ —— n 次试验的测试结果算术平均值, $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i$ 。

$$b = \bar{y} - a\bar{x} \quad \text{..... (B. 3)}$$

拟合线性方程的相关系数 γ 按式(B. 4)计算:

$$\gamma = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{..... (B. 4)}$$
