ICS 85.060，85.080

中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

纸、纸板和纸制品 氯丙醇含量的测定

Paper, board and paper products — Determination of chloropropanol content

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

CCS Y 31

XXXX－XX－XX 发布　　XXXX－XX－XX 实施

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。

本文件由全国造纸工业标准化技术委员会（SAC/TC 141）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

纸、纸板和纸制品 氯丙醇含量的测定

1 范围

本文件规定了对纸、纸板和纸制品中1,3-二氯-2-丙醇（1,3-DCP）和3-氯-1,2-丙二醇（3-MCPD）含量的测定方法——气相色谱质谱法。

本文件适用于各种纸、纸板和纸制品，造纸用湿强剂也可参照使用。

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

样品经剪碎混合或稀释后，在试样中加入氘标记的内标物溶液，通过氯化钠水溶液（20%）萃取，浓缩后经七氟丁酰基咪唑衍生化，采用气相色谱-质谱法进行检测，内标法定量。

5 试剂和材料

除非另有规定，仅适用分析纯试剂。

5.1 水，GB/T 6682，一级。

5.2 正己烷（C_6H_{14}）：色谱纯。

5.3 乙酸乙酯（$C_4H_8O_2$）：色谱纯。

5.4 无水硫酸钠（$NaSO_4$）。

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

5.6 氯化钠溶液（20%）：称取20g氯化钠，加入80mL水使氯化钠完全溶解。

5.7 硅藻土。

5.8 层析柱：柱长15cm，柱内径3cm。

5.9 1,3-二氯-2-丙醇标准品（$C_3H_6Cl_2O$，CAS：96-23-1，英文简称：1,3-DCP）。

5.10 3-氯-1,2-丙二醇标准品（$C_3H_7ClO_2$，CAS：96-24-2，英文简称：3-MCPD）。

5.11 1,3-二氯-2-丙醇D5标准品（$C_3H_6Cl_2OD_5$，CAS：1173020-20-6，英文简称：1,3-DCP-D_5）。

5.12 3-氯-1,2-丙二醇D5标准品（$C_3H_2ClO_2D_5$，CAS：342611-01-2，英文简称：3-MCPD-D_5）。

6 仪器和设备

6.1 分析天平，感量为0.0001 g。
6.2 气相色谱-质谱联用仪。
6.3 超声波振荡器。
6.4 恒温水浴锅。
6.5 常用实验室玻璃器皿。

7 分析步骤

7.1 标准溶液配制

7.1.1 氯丙醇混合标准储备液（1000 mg/L）：分别称取1,3-DCP标准品（5.9）和3-MCPD标准品（5.10）各50 mg（精确至0.1 mg），用乙酸乙酯（5.3）溶解后转移至50 mL容量瓶中，并用乙酸乙酯（5.3）定容至刻度线，于0 ℃～4 ℃下密封保存，保存期为六个月。
7.1.2 氯丙醇混合标准中间液（10 mg/L）：准确吸取0.1 mL氯丙醇混合标准储备液（7.1.1）于10 mL容量瓶中，用乙酸乙酯（5.3）定容至刻度线，于0 ℃～4 ℃下密封保存，保存期为三个月。
7.1.3 氯丙醇混合标准中间液（1 mg/L）：准确吸取1 mL氯丙醇混合标准储备液（7.1.1）于10 mL容量瓶中用乙酸乙酯（5.3）定容至刻度线，于0 ℃～4 ℃下密封保存，保存期为三个月。
7.1.4 氯丙醇内标混合标准储备液（1000 mg/L）：分别称取1,3-DCP-D5标准品（5.11）和3-MCPD-D5标准品（5.12）各5 mg（精确至0.1 mg），用乙酸乙酯（5.3）溶解后转移至5 mL容量瓶中，并用乙酸乙酯（5.3）定容至刻度线，于0 ℃～4 ℃下密封保存，保存期为六个月。
7.1.5 氯丙醇内标混合标准中间液（10 mg/L）：准确吸取0.1 mL氯丙醇内标混合标准储备液（7.1.4）于10 mL容量瓶中，用乙酸乙酯（5.3）定容至刻度线，于0 ℃～4 ℃下密封保存，保存期为三个月。
7.1.6 氯丙醇标准工作溶液配制：分别移取氯丙醇混合标准溶液（1 mg/L）（7.1.3）0.01 mL，0.05 mL，0.1 mL，0.2 mL，0.4 mL，0.8 mL，1.6 mL及氯丙醇混合标准中间液（10 mg/L）（7.1.2）0.32 mL于密闭性良好的适当体积（5 mL或 10mL）的透明具塞（盖）玻璃管中，分别加入氯丙醇内标混合标准中间液（10 mg/L）（7.1.5）20 μL，加正己烷（4.2）至2 mL，混匀，配置成含1,3-DCP、3-MCPD分别为10 ng、50 ng、100 ng、200 ng、400 ng、800 ng、1600 ng、3200 ng的系列标准工作液，其中各氘代氯丙醇的质量均为200 ng。也可根据需要配置其他浓度标准溶液。此标准工作溶液现用现配。

7.2 样品处理

对于纸、纸板和纸制品样品，将试样剪碎为5 mm×5 mm的小块试料，混匀后准确称取0.5 g~1.0 g试料于锥形瓶中。

对于造纸湿强剂样品，由于其中氯丙醇含量通常较高，为保证取样的代表性，用水（5.1）对样品进行适当稀释，使溶液中氯丙醇浓度处于标准工作溶液范围内，再准确称取1.0 g稀释后的试样于锥形瓶中。

7.3 试验步骤

7.3.1 提取：在盛有样品的锥形瓶中加入10 mL氯化钠溶液（20%）（5.6）[若样品中含高吸收性树脂，可适当增加氯化钠溶液（20%）体积]和20 μL氯丙醇内标混合标准中间液（7.1.5），充分混匀后用超声振荡器（6.3）在40 ℃下提取30分钟后，待净化。
7.3.2 净化：取0.5倍提取液（7.3.1）质量的硅藻土（5.7）装入层析柱（4.8）中。将提取液（7.3.1）倒入硅藻土层析柱中，平衡10min。用10mL正己烷（5.2）洗脱，弃去洗脱液。再用15mL乙酸乙酯（5.3）

洗脱，收集洗脱液于试管中，试管中加入4g无水硫酸钠（5.4），静置10min后，用漏斗过滤至具塞试管中，在45℃恒温水浴锅（6.6）中氮吹至近干，加入2 mL正己烷（5.2）复溶，待衍生化。

注：浓缩后的净化液约0.5 mL。

7.3.3 衍生化：快速向净化液（7.3.2）中加入0.04 mL七氟丁酰基咪唑（5.5），立即盖上试管塞，涡旋混合30 s，于70℃恒温水浴锅（6.6）中保温20 min，取出冷却至室温，加入2 mL氯化钠溶液（20%）（5.6），涡旋混合1 min，使水相和正己烷相分层，静置一段时间待水相澄清后，转移正己烷相并加入约0.3 g无水硫酸钠（5.4）进行干燥，将干燥后的正己烷相试液转移至进样瓶中，供气相色谱-质谱分析。同时对氯丙醇标准工作溶液（7.1.6）进行衍生化处理。

7.3.4 空白试验：除不加样品外，空白试验按照7.3.1~7.3.3进行。

7.4 仪器参考条件

7.4.1 气相色谱参考条件

7.4.1.1 色谱柱：含5 %苯基-甲基聚硅氧烷弱极性毛细管气相色谱-质谱柱（柱长30 m，内径0.25 μm，膜厚0.25 μm），或性能相当者。

7.4.1.2 载气：氦气，流速1 mL/min。

7.4.1.3 进样口温度：250 ℃。

7.4.1.4 进样量：1 μL，不分流进样，不分流时间为0.5 min，溶剂延迟时间为5 min。

7.4.1.5 程序升温：50 ℃保持1 min，以2 ℃/min升至90 ℃，再以40 ℃/min升至270 ℃，并保持5 min。

7.4.2 质谱参考条件

7.4.2.1 离子源：EI。

7.4.2.2 电离能量：70 eV。

7.4.2.3 离子源温度：250 ℃。

7.4.2.4 传输线温度：250 ℃。

7.4.2.5 选择离子检测模式（SIM）。

7.4.2.6 监测离子见表1：

表1 氯丙醇的监测离子

化合物名称	内标	定量离子（m/z）	定性离子（m/z）
1,3-DCP	1,3-DCP-D_5	75	77、275、277
3-MCPD	3-MCPD-D_5	253	275、289、291
1,3-DCP-D_5	—	79	81、278、280
3-MCPD-D_5	—	257	278、294、296

7.5 质谱分析

分别将衍生后的试样溶液和氯丙醇标准工作溶液（7.3.3）注入气相色谱-质谱联用仪（6.2）中，记录选择性监测离子流图、质谱图及氯丙醇和内标的峰面积，以保留时间及定性离子的丰度定性，要求所检测的氯丙醇色谱峰信噪比（S/N）大于 3，被测试样中定性离子和定量离子的保留时间与标准工作溶液中定性离子和定量离子的保留时间一致，同时试样中定性离子和定量离子的相应监测离子丰度比与标准溶液中目标化合物的色谱峰丰度比一致，允许的偏差见表 2。

表2 定性离子相对丰度比的最大允许偏差

化合物名称	定性离子	最大允许偏差（%）
1,3-DCP	77	20
	275	
	277	
3-MCPD	275	10
	289	
	291	

8 结果计算

试样的中氯丙醇含量按公式（1）进行计算：

$$X = \frac{A \times f}{m \times 1000} \qquad (1)$$

式中：

X——试样的氯丙醇含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

A ——测试样中氯丙醇的质量，单位为纳克（ng）；

f ——称取试样后进行分析测定前的稀释倍数；

m ——试样的质量，单位为克（g）；

计算结果保留三位有效数字。

9 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算数平均数的20%。

10 检出限和定量限

取样量为1.0 g时，纸、纸板、纸制品和湿强剂中1,3-DCP的检出限为0.02 mg/kg、定量限为0.08 mg/kg；3-MCPD的检出限为0.01 mg/kg、定量限为0.04 mg/kg。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容：

a） 本文件编号；

b） 试验日期、地点；

c） 完整识别试样所需的所有信息；

d） 测试结果

e） 与本文件的任何偏离；

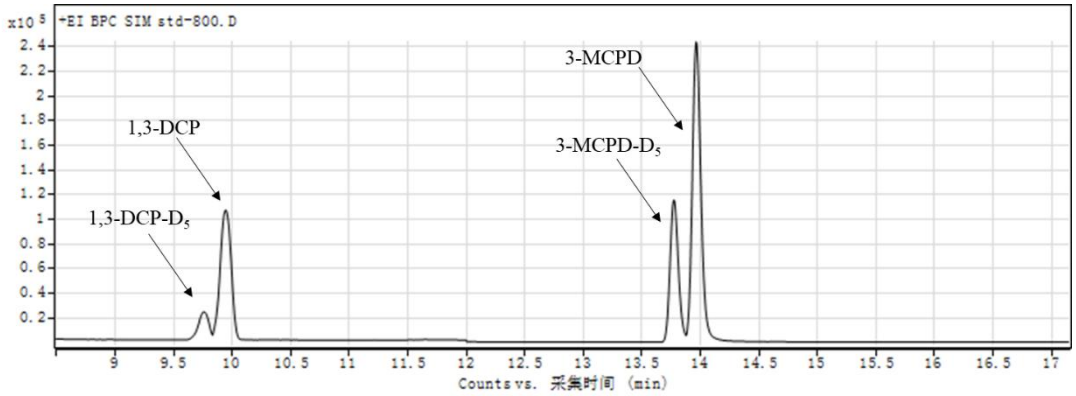
f） 影响测定结果的任何操作方法。

附 录 A

（资料性）

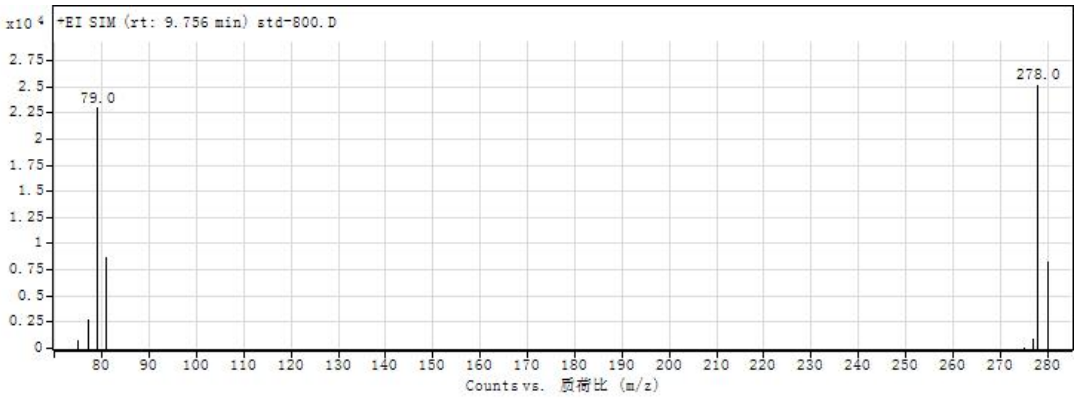
GC-MS测定 1,3-DCP和 3-MCPD的离子流图和质谱图

1,3-DCP、3-MCPD及同位素1,3-DCP-D_5、3-MCPD-D_5的离子流图见图A.1。

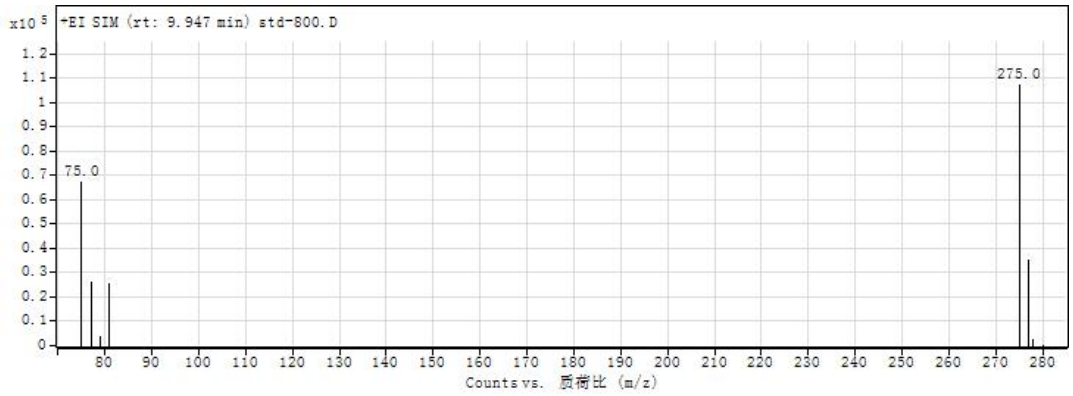


图A.1 1,3-DCP、3-MCPD及其同位素的离子流图

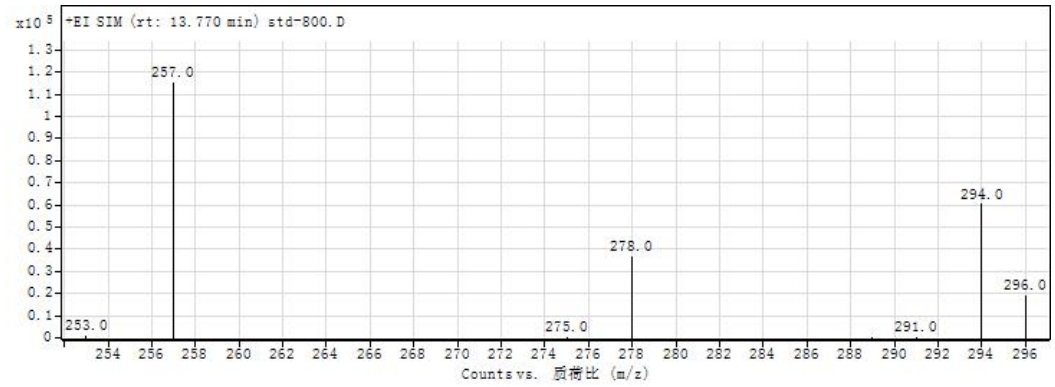
1,3-DCP、3-MCPD及同位素1,3-DCP-D_5、3-MCPD-D_5的质谱图见图A.2。



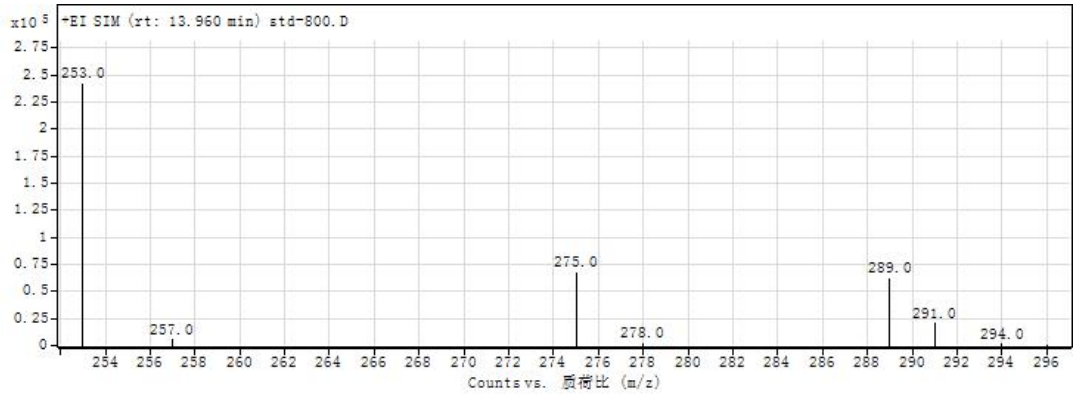
a）1,3-DCP-D_5的质谱图



b）1,3-DCP的质谱图



c）3-MCPD-D_5的质谱图



d）3-MCPD的质谱图

图A.2 1,3-DCP、3-MCPD及其同位素的质谱图