

项目编号：20242314-T-606

中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的测定

编制说明

（征求意见稿）

南京海关工业产品检测中心等

2025 年 6 月

《纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的测定的测定》 国家标准编制说明

1 任务来源

根据 2024 年 7 月 25 日下达的国标委发[2024] 32 号《国家标准化管理委员会关于下达 2024 年第五批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》，《纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的测定》列入 2024 年第五批推荐性国家标准制定计划，项目编号为 20242314-T-606，项目周期 18 个月，由南京海关工业产品检测中心和浙江传化功能新材料有限公司等负责起草，该标准由中国石油和化学工业联合会提出，全国染料标准化委员会印染助剂分技术委员会（SAC/TC134/SC1）归口，要求 2026 年 1 月前完成报批。

2 制定本标准的意义

氯化石蜡（Chlorinated paraffins, CPs），又称为氯代饱和烃（Polychlorinated alkanes, PCAs），是氯代烷烃的工业混合品，由饱和烷烃氯化得到。根据碳链长度的不同，CPs 可以分成短链（C10~C13, Short chain chlorinated paraffins, SCCPs）、中链（C14~C17, Medium chain chlorinated paraffins, MCCPs）、长链（C18~C30, Long chain chlorinated paraffins, LCCPs）氯化石蜡 3 大类。SCCPs 因其具有持久性、生物蓄积性、远距离迁移能力和生态毒性等被联合国环境规划署划为持久性有机污染物（POPs），且最新颁布实施的欧盟法案 EU 2015/2030 中明确规定，产品中 SCCPs 含量限值为 0.15%，比之前的要求（1%）降低了将近 7 倍^[1]。随着 SCCPs 的限制使用，MCCPs 的关注度逐渐增加。

MCCPs 是一组碳链长度为 C14-C17 的氯代饱和烃，氯化程度约为 20%~70%，其分子式为： $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$ ，其中 $x=14-17$ ， $y=1-17$ 。MCCPs 常温下为液体，实验室测得的辛醇-水分配系数（logKow）为 5.52~8.21。MCCPs 作为氯化石蜡产品中的重要组成部分，在工业上主要用作聚氯乙烯(PVC)的添加剂、金属加工润滑剂、密封剂和粘合剂、橡胶和其他聚合材料的阻燃剂等。早在 1994 年的研究表明，MCCPs 在欧洲的使用量已超越 SCCPs^[2]。对沉积柱中 SCCPs 和 MCCPs 的研究发现，近年来 MCCPs/SCCPs 的比值有所上升，说明随着 SCCPs 的限制使用，MCCPs 的使用量在上升^[3]。近年来，国内外研究者相继报道了空气^[4]、

水^[5]、沉积物^[3,6]、水生生物^[5,7]以及母乳^[8]中 MCCPs 的含量情况,表明 MCCPs 具备类似的 POPs 特征。且有研究显示, MCCPs 碳链较长更难以生物降解,表现出比 SCCPs 更明显的生物累积性^[5]。虽然目前尚未有数据证明 MCCPs 对人类具有致癌性,但现有的数据比较表明, MCCPs 与 SCCPs 物理化学性质和毒理学性质相似^[9]。目前,挪威 PoHS 指令增加了对 MCCPs 的限制,明确其在产品中的限值为 0.1%。而国内暂未出台相关的环保法规,且欠缺可靠的定性定量方法。

其中 MCCPs 主要用作纺织品、橡胶和塑料的阻燃剂,现有的研究显示, MCCPs 具有 PBT(表示持久、生物累积、有毒物质)和 vPvB(代表强持久强生物累积物质)特性,与 SCCPs 相比,更具有远距离环境破坏能力、持久性和生物蓄积性。早在 2008 年,挪威《消费性产品中禁用特定有害物质》法规就将其纳入管控范围,2019 年,被 OEKO-TEX 官方纳入限用物质清单, MCCPs 和 SCCPs 的总量限制为 50 mg/kg。2021 年,欧洲化学品管理局(ECHA)发布了第 25 批高度关注物质(SVHC),其中就包括了 MCCPs。

氯化石蜡对人类造成潜在的健康威胁和环境生态的污染。许多发达国家政府和世界权威组织已相继颁发法律和技术标准来加以控制,一些国家及国际组织对纺织品中阻燃剂的残留量规定了严格限量。

为了监控纺织品生产过程对中链氯化石蜡的使用,保证我国纺织品品质,使其符合国际法规禁限要求,促进我国纺织品出口,亟需对纺织产业源头的纺织染整助剂开展中链氯化石蜡的检测方法研究,建立相关的检测方法标准控制纺织染整助剂中链氯化石蜡的含量,降低下游纺织品污染风险,保护生态环境和消费者身体健康。

3 标准制定工作简况

为了切实做好《纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的测定的测定》标准的编制工作,我们成立了标准起草工作组,制订了标准起草工作方案,有计划有步骤地开展了各项工作。主要工作过程如下:主要工作过程如下:

(1) 2024 年 8 月—2024 年 10 月,起草小组讨论确定主要技术路线,并着手查阅文献,样品的收集和标准物质的采购,阳性样品的制备,着手仪器分析条件、定量模型设计等试验参数的摸索及优化;

- (2) 2024 年 11 月—2025 年 3 月，进行方法的实验室验证；
- (3) 2025 年 4 月—2025 年 5 月，对标准征求意见稿和编制说明进行修改完善；
- (4) 2025 年 6 月，组织实验室验证，提交标准和编制说明征求意见稿。

4 采用国际标准和国外先进标准情况

标准起草小组没有查询到国外相关标准资料，本文件未采用国际标准和国外先进标准。

关于中链氯化石蜡的国内检测方法，目前已有国家标准 GB/T 40030-2021《电子电气产品中中链氯化石蜡的检测方法》。该标准以 10 mL 正己烷作为提取试剂，在 $(70\pm5)^{\circ}\text{C}$ 条件下超声提取 1.5 h，萃取液经氮吹浓缩后定容至 1mL，经气相色谱-电子捕获化学负电离源质谱仪进样分析。

本文件方法的技术路线为采用正己烷于 $(40\pm2)^{\circ}\text{C}$ 下超声提取 30 min，试样经浓硫酸净化后采用气相色谱-电子捕获化学负电离源质谱仪进样分析，与上述检测标准基本一致。上述标准主要用于电子电气产品检测。本方法为国标方法，主要用于国内纺织染整助剂产品的质量监控。

5 标准制订的主要内容和依据

5.1 编写格式和原则

本文件严格按照 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》及 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》进行编写。

本文件按照先进性、科学性和实用性相结合的原则进行编制，在对纺织染整助剂产品特性了解的基础上，广泛参考相关行业标准及文献资料，建立适用的分析测试方法，征求行业内的专家、学者以及技术人员的意见和建议，密切联系实际，注重科学性和可操作性的充分结合，以便于标准颁布后的推广和应用。

5.2 标准适用范围的确定

本文件描述了采用气相色谱-电子捕获负化学电离源质谱法（GC-ECNI-MS）测定纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的方法。

本文件适用于各类纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的测定。

6 试验方法的分析和验证

6.1 实验原理

以正己烷为萃取溶剂,采用超声波提取试验中的中链氯化石蜡,过滤后采用气相色谱-电子捕获负化学电离-质谱法(GC-ECNI-MS)测定,内标法定量。

6.2 实验试剂和材料

6.2.1 试剂

正己烷、二氯甲烷、丙酮均为色谱纯,浓硫酸(优级纯);

6.2.2 标准品

林丹(内标):CAS号58-89-9,纯度 $\geq 99\%$;含氯量为52%和57%的中链氯化石蜡(MCCPs)(CAS:85535-85-9)标准品,浓度为1000 mg/L,纯度99.5%,均购自德国 Dr.Ehrenstorfer公司。

6.3 标准工作溶液的配制

根据需要用正己烷将中链氯化石蜡(MCCPs)标样(1000 mg/L)逐级稀释成不同浓度的系列混合标准工作溶液。

6.4 实验仪器和设备

(a)气相色谱-质谱联用仪,配电子捕获负化学离子源(GC-ECNI-MS),8890-5977C,(美国安捷伦公司);(b)超声波发生器(KQ-500E,昆山市超声仪器有限公司);(c)提取器:具塞密闭,约50 mL,由硬质玻璃制成;(d)涡旋混匀器,(e)离心机。

6.5 实验方法讨论

6.5.1 样品前处理方法

准确称取1.0 g(精确至0.01g)试样于具塞密封容器中,加入9.9 mL正己烷和100 μ L内标工作溶液,于 $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 条件下置于超声波提取器中超声提取30 min。移取5 mL正己烷萃取液于具塞密封容器中,加入2 mL浓硫酸,在涡旋混匀器中混合5 min,再用离心机在3 000 r/min下离心5 min,待两相分离后,收集上层正己烷相,待测。

注:如有需要进一步净化,重复以上操作,直至下层酸溶液澄清或呈白色。

6.5.2 GC-ECNI-MS 分析条件

a) 色谱柱:DB-5MS, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m 或相当色谱柱;

- b) 载气：氦气(99.999%)，流量：1.0mL/min；
- c) 进样口温度：280℃；
- d) 质谱接口温度：300℃；
- e) 离子源温度：180℃；
- f) 进样量：1.0 μL；
- g) 升温程序：100℃(1 min) $\xrightarrow{30^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300℃ (5min)；
- h) 溶剂延迟：4min；
- i) 电离方式：电子捕获负化学源电离；
- j) 反应气：甲烷（纯度>99.9995%）；
- k) 反应气流速：2.0 mL/min。

内标及中链氯化石蜡定性定量离子

测定物质	定性和定量的 m/z 质荷比
林丹	325/327
	255/253
	255/257
中链氯化石蜡 (C ₁₄ -C ₁₇)	403/405
	417/419
	431/433
	445/447

6.5.3 实验结果与分析

6.5.3.1 样品选择

选用样品包括：1#涂层剂、2#阻燃剂、3#粘合剂、4#匀染剂、5#去油剂、6#蓬松柔软剂、7#防水防油加工剂。这些样品都为复配的染整助剂，其中含有的化学杂质和干扰物的种类及浓度都不同。此外，这些染整助剂都具有不同的性能，用于印染整理的不同工艺中，具有广泛的代表性。

自制阳性样品的制备：以不含MCCPs的1#涂层剂、2#阻燃剂、3#粘合剂、4#匀染剂、5#去油剂、6#蓬松柔软剂、7#防水防油加工剂为基质，采用将标准物质添加混匀后制备含有MCCPs的阳性样品，供测试用。

6.5.3.2 前处理选择

6.5.3.2.1 提取溶剂的选择

根据MCCPs的极性，课题组对正己烷，正己烷-丙酮（1+1，v/v）、正己烷-二氯甲烷（1+1，v/v）三种提取溶剂体系进行了研究。

称取阳性样品1.0g三份，分别置于提取器中，各自加入50mL正己烷、正己烷-丙酮（1+1，v/v）和正己烷-二氯甲烷（1+1，v/v）提取剂中，在频率为40KHz的超声波浴中，对样品进行超声提取试验，3种阳性样品结果近似，提取效果见表1。

表 1 提取溶剂剂对提取效果的影响

样品基质	提取溶剂剂对提取效果的影响（mg/kg）		
	正己烷	正己烷-丙酮 （1+1，v/v）	二氯甲烷-正己烷 （1+1，v/v）
1#	73.6	71.2	72.6
2#	74.5	73.8	74.2
3#	70.2	69.2	69.4
4#	71.6	70.6	71.3
5#	72.3	71.3	69.7
6#	70.9	72.9	70.9
7#	69.5	69.7	73.1

正己烷的极性参数为0.06，二氯甲烷的极性参数是3.4，但毒性最大，丙酮的极性参数为5.4，为易制毒试剂且提取的杂质明显多于前者，因此选择正己烷作为提取溶剂更合理、经济、环保。

6.5.3.2.2 提取方式的选择

分析测定纺织品中禁限用物质所采用的提取方法一般有：索氏萃取、水浴振摇提取、超声萃取、加速溶剂萃取等方法。其中索氏提取因费时费力，目前已渐渐不被采用；加速溶剂萃取设备昂贵，普及型不高。因此，为力求方法标准的普及型和可操作性，本方法对水浴振摇提取、超声水浴萃取二种提取方式进行比较。

各取阳性样品1.0 g分别加入10 mL正己烷（含林丹1 mg/L），分别采用水浴40℃振荡提取和超声提取，试验结果见表2。

表 2 振荡提取与超声提取结果的比较 (mg/kg)

样品	机械振摇	超声水浴提取
1#	53.2	74.5
2#	48.2	75.1
3#	48.3	74.6
4#	60.2	75.7
5#	54.2	72.5
6#	51.7	73.3
7#	55.4	71.4

从表2实验结果表明, 采用超声提取比振荡提取的效果要好。结合文献报道, 选定超声提取方法作为本标准的提取方法, 该方法对染整助剂中中链氯化石蜡的提取简便、有效, 且通用、易于操作。

6.5.3.2.3 提取时间的选择

取7种阳性样品各1.0 g, 放入提取器中, 在频率为40 KHz的超声波浴中进行超声萃取时间选择试验, 对样品分别进行超声提取5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 45 min。其萃取结果见表3, 超声时间对提取效果的影响比较见图1。

表 3 超声时间对提取效果的影响

样品基质	超声提取的结果 (mg/kg)				
	5min	10min	20min	30min	45min
1#	46.5	67.5	75.3	74.6	75.7
2#	39.2	68.1	74.2	75.1	73.5
3#	50.1	69.8	72.2	74.6	73.3
4#	51.4	66.5	71.7	73.5	74.7
5#	48.2	64.3	73.4	72.7	72.6
6#	43.8	65.4	74.6	74.3	74.5
7#	45.6	64.7	73.8	72.8	75.1

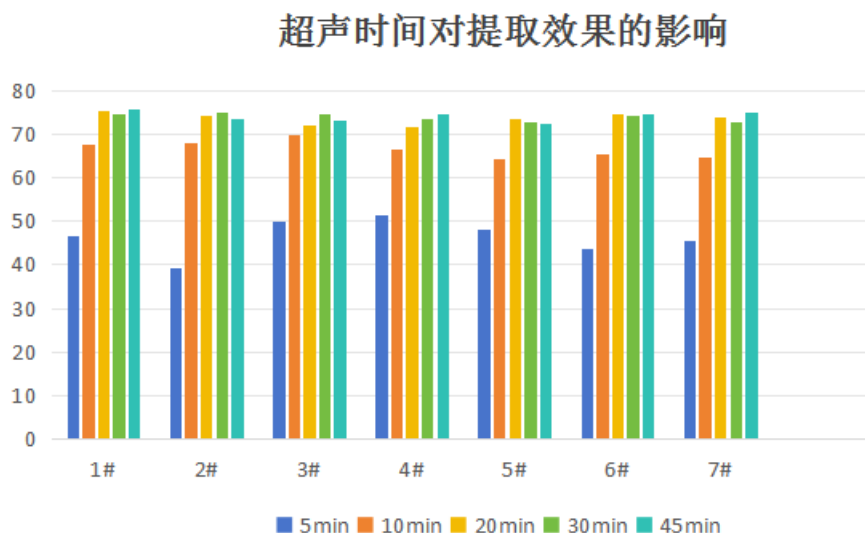


图 1 超声时间对提取效果的影响结果比较图

从表 3 和图 1 中可以看出，样品超声提取时间超过 20 min 后，检测结果无明显增大，说明提取已经完全，考虑到样品差异及含量高低，确定采用 30 min 为萃取时间。

6.5.3.2.4 提取温度选择

复杂样品的前处理，常常是现代分析方法的薄弱环节，在以往的数年中，人们做了多种尝试以期找到一种高效、快捷的方法以取代传统的萃取法，例如，自动索氏萃取、微波消解、超声萃取和超临界萃取等。值得注意的是，以上各法无论是自动索氏萃取,还是超临界流体萃取等，都有一个共同点，即与温度有关。在萃取过程中，通过适当提高温度，可以获得较好的结果。例如，在自动索氏萃取中,由于萃取时是将样品浸入沸腾的溶剂之中，因此，其萃取速度和效率较常规索氏萃取法快且溶剂用量少。超临界流体萃取可通过提高萃取时的温度使其回收率得到改善。而微波萃取则是利用一种可以施加压力的容器，将溶剂加热到其沸点之上，来提高其萃取的效率。

分别称取1.0 g 1#、2#、3#、4#、5#、6#、7#，各加入10 mL正己烷（含林丹 1 mg/L），设置20 °C、30 °C、40 °C、50 °C、60 °C、70 °C六种不同的温度，比较不同温度条件下对阳性样品的提取效率，结果见表4。

表 4 不同温度对染整助剂中中链氯化石蜡提取效率的影响

温度	提取率 (mg/L)						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
20 °C	46.7	46.7	46.7	46.7	46.7	46.7	46.7
30 °C	59.4	59.4	59.4	59.4	59.4	59.4	59.4
40 °C	75.6	75.6	75.6	75.6	75.6	75.6	75.6
50 °C	74.8	74.8	74.8	74.8	74.8	74.8	74.8
60 °C	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6
70 °C	72.2	72.2	72.2	72.2	72.2	72.2	72.2

从表3可以看出, 从20 °C-40 °C, 随着温度的升高提取效率明显提高, 从40 °C-70 °C, 随着温度的升高提取效率接近, 甚至略有下降。由此得出, 选用40 °C作为提取温度最为合适。

6.5.3.2.5 净化方式的选择

考察了浓硫酸和固相萃取柱对不同基质样品中MCCPs的净化回收效果。选用硅胶为固定相的固相萃取柱, 正己烷, 正己烷-丙酮 (1+1, v/v)、正己烷-二氯甲烷 (1+1, v/v) 为洗脱溶剂。具体净化流程为: 将样品超声萃取后, 加入至已用正己烷活化的硅胶固相萃取小柱, 用10 mL正己烷, 正己烷-丙酮 (1+1, v/v)、正己烷-二氯甲烷 (1+1, v/v) 洗脱, 收集洗脱液, 浓缩定容后待测。表5为不同净化方式的回收率结果。结果表明, 使用浓硫酸净化, 过程相对简单, 回收率较好。故本方法选择浓硫酸进行净化。

表 5 不同净化方式的回收率结果的影响

净化方式	浓硫酸	固相萃取柱		
		正己烷	正己烷-丙酮 (1+1, v/v)	正己烷-二氯甲烷 (1+1, v/v)
平均回收率	89.58%	78%	79.64%	82.18%
RSD	3.85%	9.17	7.43%	6.56%

6.5.3.3 仪器参数的验证

6.5.3.3.1 色谱柱的选择

实验分别比较了Agilent DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)、Agilent DB-35

(30 m×0.25 mm×0.25 μm)、DB-624 (30 m×0.25 mm×1.4 μm)、DB-WAX (30 m×0.25 mm×0.25 μm)等不同极性的毛细管柱对MCCPs色谱分离效果的影响。由于MCCPs在工业生产过程中氯化点位选择性低,因此MCCPs的组成复杂,大量的共流出物使色谱峰形成一个驼峰形状(峰丘)。如果MCCPs在色谱上的保留时间窗口过宽,将无法准确判断MCCPs色谱峰的保留起止时间,或放大基线飘移对MCCPs色谱共流出峰积分面积的影响。因此,在分析时宜采用较短的气相色谱柱对MCCPs进行分析,以使MCCPs在尽可能短的时间内大量流出。所采用的色谱分析柱通常为非极性固定相色谱柱,课题组选择了常用的DB-5MS毛细管色谱柱,实际检测也可以选择使用性能相当的色谱柱。

6.5.3.3.2 柱温的选择

由于柱温(绝对温度)对柱效的影响呈双曲线关系,而保留时间的对数与柱温(绝对温度)的倒数又呈线性关系,因此选择合适的柱温可提高检测灵敏度和分离度。MCCPs是一个由数千种化合物混合的物质,因此,选择合适的柱温可使流出峰能以一定的峰型流出。图2 a)、b)、c)、d)分别是三种恒温 and 程序升温条件下中链氯化石蜡化合物的总离子流色谱图。结果发现在DB-5MS色谱柱上,采用程序升温相比恒温能获得较好的色谱峰形和信号响应。

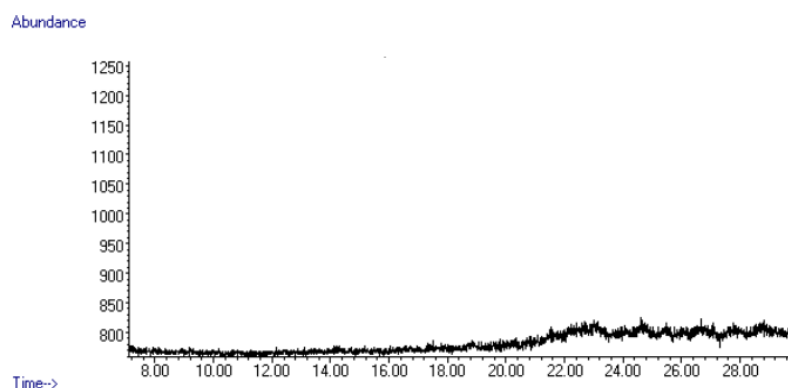


图2 a) 150 度恒温条件

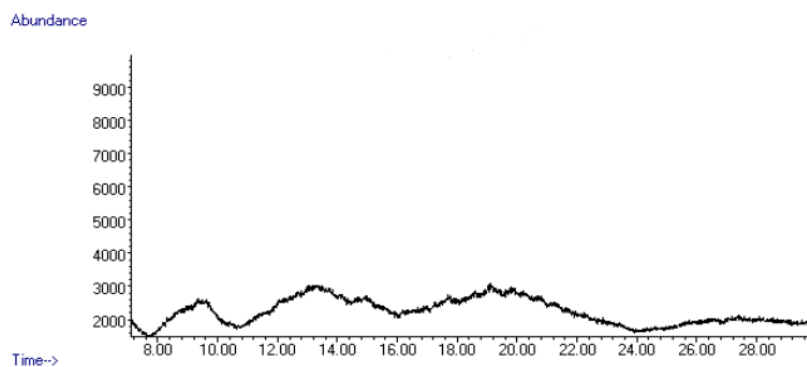


图 2 b) 200 度恒温条件

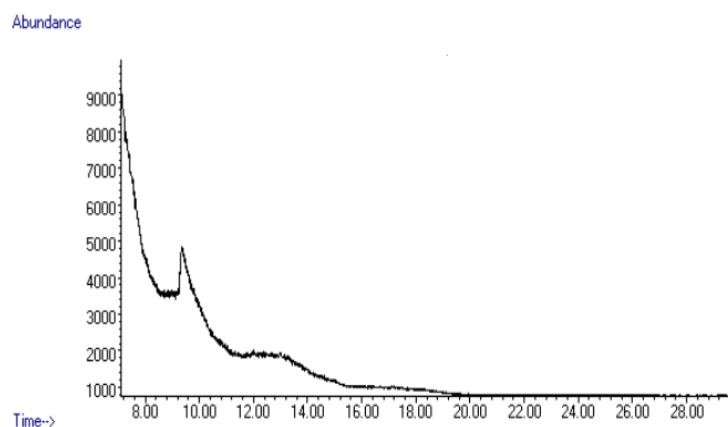


图 2 c) 250 度恒温条件

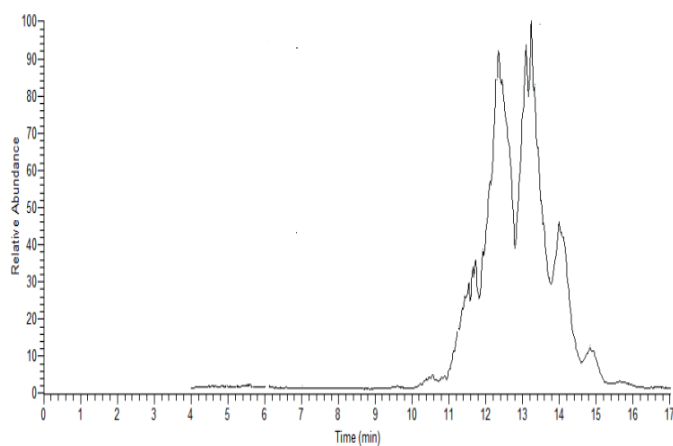


图 2 d) 程序升温条件

升温程序与分离效果和分析速度密切相关，提高柱温可以改善气相的传质速率，有利于提高柱效，缩短分析时间，但是柱温过高又会增加分子扩散导致柱效降低，使得分离度下降。实验在 $10\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 范围内，考察升温速率对中链氯化石蜡峰面积的影响（如图3所示）。结果表明，随着升温速率的增加，峰面积逐

渐增加，保留时间缩短，当升温速率为25 °C/min后，峰面积趋于稳定。综合考虑峰面积和保留时间，最终选择30 °C/min作为升温速率。

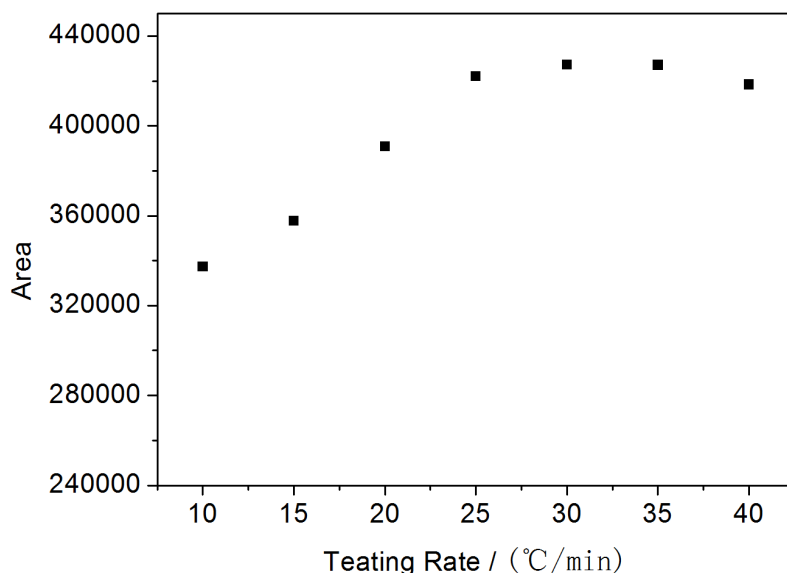


图 3 升温速率对中链氯化石蜡峰面积的影响

6.5.3.3.3 离子源的选择

EI源和NCI源是气质联用仪两种常用的离子源，其中EI离子源可提供丰富的碎片离子峰，对于单一化合物而言，定性信息丰富，NCI离子源产生的碎片离子少，但能提供分子离子峰，就含电负性强的元素的化合物其分析的灵敏度和ECD相当。鉴于MCCPs是一个由数千种化合物组成，大量的共流出物使色谱峰形成一个驼峰形状（峰丘），若采用EI源，则不仅灵敏度差，定性碎片也因目标物的多变而导致定性峰型失控。采用NCI源分析可减少无电负性元素化合物的干扰，减少自身分解碎片，简化峰型，使峰型得到适当的稳定，便于鉴别，可较好地满足定性筛选的需要。

6.5.3.3.4 特征离子的选择

在选定的实验条件下，首先通过GC-ECNI-MS的全扫描方式（ m/z 100-640）得到中链氯化石蜡的质谱图（见图4）。从图中可以看出，中链氯化石蜡是一个混合的物质，质谱图出现了很多的碎片离子峰，根据相对丰度较高和质荷比较大的原则，最终选择（ $m/z=403, 405, 417, 419, 431, 433, 445, 447$ ）作为定性定量离子。

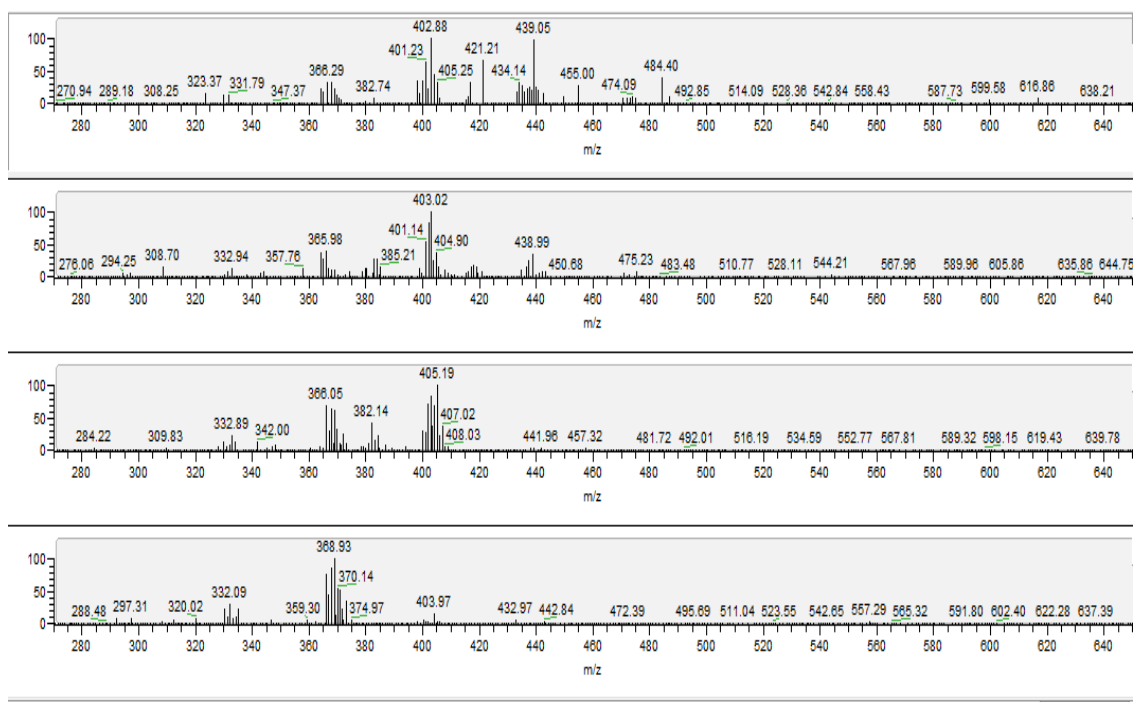


图 4 中链氯化石蜡的全扫描质谱图

6.5.3.4 方法的线性关系和定量限

6.5.3.4.1 线性关系和检出限

对浓度分别为5、10、20、50、100 mg/L的四组混合标准溶液（含林丹1 mg/L）进行测试，以目标化合物的峰面积与对应内标物的峰面积之比为纵坐标，以目标化合物的浓度与对应内标物的浓度之比为横坐标制作标准工作曲线，内标法进行定量。制作标准工作曲线，得到线性方程，线性相关系数（ R^2 ）均不小于0.9959。表明中链氯化石蜡在5 mg/L~100 mg/L内线性关系良好。以信噪比S/N=3确定方法的检出限，向空白样品中添加目标物质，按本实验方法处理后，测得的检出限为50 mg/kg，结果见表6。

表 6 方法的线性关系和检出限

化合物名称	浓度范围 (mg/L)	线性系数	线性方程	检出限 (mg/kg)
中链氯化石蜡	5-100	0.9959	$Y=0.445782X-0.101934$	50

6.5.3.4.2 回收率和精密度

以不含MCCPs的染整助剂为空白基质，采用添加回收的方法测定方法的回收率，在1#~4#分别添加1 mL浓度为100、200、500 mg/L的标准物质，结果见表7。平均回收率为84.44%~94.57%，RSD为3.67%~5.89%。

表 7 方法的回收率和精密度

加入值 ($\mu\text{g/mL}$)	1#			2#			3#			4#		
	500	200	100	500	200	100	500	200	100	500	200	100
测定值/ ($\mu\text{g/mL}$)	453.8	169.6	84.5	472.8	172.1	83.1	446.3	163.2	83.2	443.6	163.9	83.2
	437.4	178.2	85.4	436.1	168.9	80.7	487.2	184.5	86.9	482.9	185.2	89.4
	496.2	176.4	80.2	492.5	183.2	79.6	438.1	159.6	90.1	486.2	174.6	84.6
	448.4	166.3	82.2	425.6	164.5	88.4	442.6	173.8	81.6	495.7	180.3	86.7
	489.2	182.7	86.4	447.9	193.2	91.3	459.7	191.3	86.5	453.8	162.4	88.3
	464.9	173.6	90.2	488.3	176.4	81.5	463.5	168.7	87.8	467.2	172.9	85.9
	472.1	192.5	89.7	465.2	187.3	87.6	476.8	176.9	84.3	471.8	183.5	82.5
	462.5	180.9	87.8	456.7	162.7	82.6	469.4	182.4	82.7	491.1	178.1	80.1
	499.1	193.4	79.5	439.8	173.4	85.2	432.9	179.1	80.6	463.5	168.7	81.8
d	469.3	179.3	85.1	458.3	175.7	84.4	457.4	175.5	84.9	472.9	174.4	84.7
s	2.17	0.93	0.39	2.33	1.03	0.39	1.86	1.03	0.32	1.76	0.82	0.31
RSD	4.63	5.19	4.56	5.08	5.89	4.67	4.07	5.86	3.71	3.72	4.70	3.67
回收率/%	93.86	89.64	85.10	91.66	87.87	84.44	91.48	87.75	84.86	94.57	87.20	84.72

7 协同验证试验

通过上海市质量监督检验技术研究院、浙江省检验检疫科学技术研究院、深圳海关技术中心、江苏纺织产品质量监督检验研究院、江苏环谱检测技术服务有限公司五家单位进行加标回收试验以及实际阳性样品的检测,对本标准方法进行验证,5家实验室的验证结果表8。

验证样品由本室将浓度为1000mg/L的中链氯化石蜡标准物质、1# 阻燃剂、2# 防水防油加工剂分装,密封后发送给上述5家实验室。这5家实验室在1#号验证样品中分别添加1mL浓度为100、200、500 mg/L的标准溶液,按本标准进行测试,每个添加水平回收率较为一致。对2#号阳性验证样品按本标准检测,中链氯化石蜡物质检测结果的RSD值均不大于6.12 %。

5家实验室的验证报告详见附件:

附件一:上海市质量监督检验技术研究院

附件二:浙江省检验检疫科学技术研究院

附件三:深圳海关技术中心

附件四:江苏纺织产品质量监督检验研究院

附件五:江苏环谱检测技术服务有限公司

表 8 实验室验证结果

样品		检出物	上海市质量监督检验技术研究院			浙江省检验检疫科学技术研究院			深圳海关技术中心			江苏纺织产品质量监督检验研究院			江苏环谱检测技术服务有限公司			平均值 (mg/kg)	RSD 值 (%)
1#	加标 100mg/L	中链氯化石蜡	84	82		86	82		84	82		78	90		84	88		84	4.18
	加标 200mg/L	中链氯化石蜡	156	182		174	148		166	172		184	152		178	159		167	7.68
	加标 500mg/L	中链氯化石蜡	412	466		432	468		429	486		434	408		452	417		440	6.0
2#		中链氯化石蜡	159	163.4	147	149.4	142.6	156.6	135	140.8	149.6	138.6	147.8	152.4	168.8	147.8	152.2	150	6.12

8 标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

标准起草人在接受标准起草任务时就曾对相关内容进行专利检索，未发现标准内容涉及专利和知识产权。

9 产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况

氯化石蜡对人类造成潜在的健康威胁和环境生态的污染。许多国家政府和世界权威组织已相继颁发法律和技术标准来加以控制，一些国家及国际组织对纺织品中阻燃剂的残留量规定了严格限量。为了监控纺织品生产过程对中链氯化石蜡的使用，保证我国纺织品品质，使其符合国际法规禁限要求，促进我国纺织品出口，亟需对纺织产业源头的纺织染整助剂开展中链氯化石蜡的检测方法研究，建立相关的检测方法标准，控制纺织染整助剂中链氯化石蜡含量，降低下游纺织品污染风险，保护生态环境和消费者身体健康。

10 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准与我国现行相关的法律、法规、规章等保持协调一致，没有冲突。

11 标准性质的建议说明

建议本标准为推荐性化工行业标准。

12 贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会负责解释、组织宣贯。

13 废止现行相关标准的建议

本标准为首次制定，无废止其他相关标准建议意见。

14 其它应予说明的事项

无。

15 主要参考文献

- [1] Wei G L, Liang X L, Li D Q, et al. Occurrence, fate and ecological risk of chlorinated paraffins in Asia: a review[J]. Environment International, 2016, 92/93:373-387.

- [2] 王亚韡, 王莹, 汪桂斌. 短链氯化石蜡的分析方法、污染现状与毒性效应[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 919-929.
- [3] 任晓倩, 张海军, 耿柠波, 等. 短、中、长链氯化石蜡暴露对细胞代谢影响的比较研究[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(6): 77-85.
- [4] Shojania S. The enumeration of isomeric structures for polychlorinated n-alkanes[J]. Chemosphere, 1999, 38(9): 2125-2141.
- [5] 张榆, 许鹏军, 赵虎, 高媛, 等. 氯化石蜡产品中短链和中链同系物的指纹分布[J]. 中国环境科学, 2019, 39(3): 1208-1216.
- [6] 张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 乔林, 等. 环境中短链和中链氯化石蜡的来源、污染特征及环境行为研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(2): 371-383.
- [7] 张贝贝, 徐晨烨, 周泉, 等. 短链及中链氯化石蜡在上海市松江区农田土壤中的污染渗透及生态风险[J]. 环境科学研究, 2021, 34(11): 2757-2768.
- [8] European Commission. Commission Regulation (EU) 2015/2030 of 13 November 2015 amending Regulation (EC) No. 850/2004 of the European Parliament and of the Council on persistent organic pollutants as regards Annex I[J]. Official Journal of the European Union, 2015, L298:1.
- [9] 黄宗雄, 潘晓玲, 连秋燕, 样燕, 林嘉欢. 纺织品中中链氯化石蜡和锻炼氯化石蜡的检测.

验证报告


- 1. 验证单位：上海市质量监督检验技术研究院
- 2. 委托单位：南京海关工业产品检测中心
- 3. 验证日期：2025 年 6 月 9 日 — 6 月 13 日
- 4. 验证标准：GB/T XXXXX《纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的测定的测定》（征求意见稿）（计划编号：20242314-T-606）。
- 5. 样品描述：浓度均为 1000mg/L 的中链氯化石蜡；
1#—阻燃剂；2#—防水防油加工剂
- 6. 验证要求：
向 1#样品中分别添加 1ml 浓度为 100、200、500mg/L 的标准物质，按本方法进行测试，检测结果及计算的回收率见表 1 中。
将 2#阳性样品按照本方法进行测试，将检测结果记录至表 2。
- 7. 验证结果：

表 1 协同实验室验证数据（加标回收试验）

样品	添加水平（mg/L）	添加组分	测试值（mg/kg）		平均回收率
			1	2	
1#	10	中链氯化石蜡	84	82	83.0%
	20	中链氯化石蜡	156	182	84.5%
	50	中链氯化石蜡	412	466	87.8%

表 2 协同实验室验证数据（实际阳性样品检测）

样品	组分	检测结果（mg/kg）			平均结果（mg/kg）
		1	2	3	
2#	中链氯化石蜡	159.0	163.4	147.0	156.4

验证人： 李海波 验证单位： 上海市质量监督检验技术研究院 

验证报告

1. 验证单位：浙江省检验检疫科学技术研究院
2. 委托单位：南京海关工业产品检测中心
3. 3. 验证日期：2025 年 6 月 9 日 — 6 月 13 日
4. 验证标准：GB/T XXXXX《纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的测定的测定》（征求意见稿）（计划编号：20242314-T-606）。
5. 样品描述：浓度均为 1000mg/L 的中链氯化石蜡：
1#—阻燃剂；2#—防水防油加工剂
6. 验证要求：
向 1#样品中分别添加 1ml 浓度为 100、200、500mg/L 的阳性样品，按本方法进行测试，检测结果及计算的回收率见表 1 中。
将 2#阳性样品按照本方法进行测试，将检测结果记录至表 2。
7. 验证结果：

表 1 协同实验室验证数据（加标回收试验）

样品	添加水平（mg/L）	添加组分	测试值（mg/kg）		平均回收率
			1	2	
1#	10	中链氯化石蜡	86	82	84.0%
	20	中链氯化石蜡	174	148	80.5%
	50	中链氯化石蜡	432	468	90%

表 2 协同实验室验证数据（实际阳性样品检测）

样品	组分	检测结果（mg/kg）			平均结果（mg/kg）
		1	2	3	
2#	中链氯化石蜡	149.4	142.6	156.6	149.6

验证人：

验证单位：



验证报告

- 1. 验证单位：深圳海关工业品检测技术中心
- 2. 委托单位：南京海关工业产品检测中心
- 3. 验证日期：2025 年 6 月 9 日 — 6 月 13 日
- 4. 验证标准：GB/T XXXXX《纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的测定》
- 3. 验证日期：2025 年 6 月 9 日 — 6 月 13 日
- 4. 验证标准：GB/T XXXXX《纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的测定的测定》（征求意见稿）（计划编号：20242314-T-606）。
- 5. 样品描述：浓度均为 1000mg/L 的中链氯化石蜡；
1#—阻燃剂；2#—防水防油加工剂
- 6. 验证要求：

向 1#样品中分别添加 1ml 浓度为 100、200、500mg/L 的标准物质，按本方法进行测试，检测结果及计算的回收率见表 1 中。

将 2#阳性样品按照本方法进行测试，将检测结果记录至表 2。7. 验证结果：

表 1 协同实验室验证数据（加标回收试验）

样品	添加水平（mg/L）	测试值（mg/kg）			
		添加组分	1	2	平均回收率
1#	100	中链氯化石蜡	84	82	83.0%
	200	中链氯化石蜡	166	172	84.5%
	500	中链氯化石蜡	429	486	91.5%

表2 协同实验室验证数据（实际阳性样品检测）

样品	组分	检测结果（mg/kg）			平均结果（mg/kg）
		1	2	3	
2#	中链氯化石蜡	135	140.8	149.6	141.8

验证人：李威发 验证单位：（盖章）



验证报告

- 1. 验证单位：江苏纺织产品质量监督检验研究院
- 2. 委托单位：南京海关工业产品检测中心
- 3. 验证日期：2025 年 6 月 9 日 — 6 月 13 日
- 4. 验证标准：GB/T XXXXX《纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的测定的测定》（征求意见稿）（计划编号：20242314-T-606）。
- 5. 样品描述：浓度均为 1000mg/L 的中链氯化石蜡：
1#—阻燃剂；2#—防水防油加工剂
- 6. 向 1#样品中分别添加 1ml 浓度为 100、200、500mg/L 的标准物质，按本方法进行测试，检测结果及计算的回收率见表 1 中。
将 2#阳性样品按照本方法进行测试，将检测结果记录至表 2。
- 7. 验证结果：

表 1 协同实验室验证数据（加标回收试验）

样品	添加水平（mg/L）	添加组分	测试值（mg/kg）		平均回收率
			1	2	
1#	10	中链氯化石蜡	78	90	84.0%
	20	中链氯化石蜡	184	152	84%
	50	中链氯化石蜡	434	408	84.2%

表2 协同实验室验证数据（实际阳性样品检测）

样品	组分	检测结果（mg/kg）			平均结果（mg/kg）
		1	2	3	
2#	中链氯化石蜡	138.6	147.8	152.4	146.2

验证人：_____

验证单位：江苏省纺织产品质量监督检验研究院



验证报告

- 1. 验证单位：江苏环谱检测技术服务有限公司
- 2. 委托单位：南京海关工业产品检测中心
- 3. 验证日期：2025 年 6 月 9 日 — 6 月 13 日
- 4. 验证标准：GB/T XXXXX《纺织染整助剂产品中中链氯化石蜡的测定的测定》（征求意见稿）（计划编号：20242314-T-606）。
- 5. 样品描述：浓度均为 1000mg/L 的中链氯化石蜡；
1#—阻燃剂；2#—防水防油加工剂

6. 验证要求：
向 1#样品中分别添加 1ml 浓度为 100、200、500mg/L 的阳性样品，按本方法进行测试，检测结果及计算的回收率见表 1 中。
将 2#阳性样品按照本方法进行测试，将检测结果记录至表 2。7. 验证结果：

表 1 协同实验室验证数据（加标回收试验）					
样品	添加水平（mg/L）	添加组分	测试值（mg/kg）		平均回收率
			1	2	
1#	10	中链氯化石蜡	84	88	83.0%
	20	中链氯化石蜡	178	159	84.3%
	50	中链氯化石蜡	452	417	86.9%

表 2 协同实验室验证数据（实际阳性样品检测）					
样品	组分	检测结果（mg/kg）			平均结果（mg/kg）
		1	2	3	
2#	中链氯化石蜡	168.8	147.8	152.2	156.2

验证人：_____ 验证单位：_____（盖章）

