

中国石油和化学工业联合会团体标准
《硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷
(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量的测定
顶空-气相色谱法》

编制说明

(征求意见稿)

团体标准起草小组

2024 年 12 月

目 录

| | |
|----------------------------------|----|
| 1. 项目背景..... | 1 |
| 1.1 任务来源..... | 1 |
| 1.2 制定本标准的意义..... | 1 |
| 2 标准制定工作简况..... | 2 |
| 2.1 主要参加单位和工作组成员..... | 2 |
| 2.2 标准编制过程..... | 3 |
| 3 采用国际标准和国外先进标准情况的说明..... | 5 |
| 4 标准方法制定的基本原则和技术路线..... | 5 |
| 4.1 标准制定的编写格式和原则..... | 6 |
| 4.2 标准制订的技术路线..... | 6 |
| 5 方法研究报告..... | 7 |
| 5.1 方法研究报告的目标..... | 7 |
| 5.2 方法适用范围..... | 8 |
| 5.3 规范性引用文件..... | 8 |
| 5.4 术语和定义..... | 8 |
| 5.5 方法原理..... | 8 |
| 5.6 试剂和材料..... | 9 |
| 5.7 仪器和设备..... | 9 |
| 5.8 分析步骤..... | 10 |
| 6 定性分析..... | 21 |
| 7 方法验证..... | 22 |
| 7.1 方法验证方案..... | 22 |
| 7.2 方法验证过程..... | 23 |
| 7.3 方法验证数据取舍..... | 23 |
| 8 标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明..... | 23 |
| 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..... | 23 |

| | |
|--------------------------|----|
| 10 采用国际标准和国外先进标准情况 | 24 |
| 11 与现有法律法规的协调性 | 24 |
| 12 重大分歧意见的处理经过和依据 | 24 |
| 13 标准性质的建议说明 | 24 |
| 14 贯彻标准的要求和措施建议 | 24 |
| 15 废止现行相关标准的建议 | 24 |
| 16 标准水平分析 | 24 |
| 附录1 方法验证报告 | 25 |

征求意见稿

《硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量的测定 顶空-气相色谱法》团体标准编制说明

(征求意见稿)

1. 项目背景

1.1 任务来源

2023年12月29日，中国石油和化学工业联合会发布了《关于对2023年第二批中国石油和化学工业联合会团体标准拟立项计划项目的公示》，《硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量的测定 顶空-气相色谱法》被列入2023年第二批石化联合会团体标准制定计划。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出，中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口，由北京国化新材料技术研究院有限公司、广州市晶硅新材料有限公司、杭州崇耀科技发展有限公司、合盛硅业（嘉兴）有限公司、黄山市强力化工有限公司、湖北硅元新材料科技有限公司、浙江佳汇新材料有限公司、德中瑞达工艺设备（北京）有限公司组织起草。完成年限为2023年~2025年。

1.2 制定本标准的目的和意义

硅油是室温下保持液体状态的线型聚硅氧烷产品。具有温粘系数小、耐高低温、抗氧化、闪点高、挥发性小、绝缘性好、表面张力小、对金属无腐蚀、无毒等特殊性能。由于这些特性，硅油在许多方面的应用都具有卓越的效果，不仅作为航空、尖端技术、军事技术部门的特种材料使用，还用于国民经济各部门，应用范围已扩大到建筑、电子电气、纺织、汽车、机械、皮革造纸、化工轻工、金属和油漆、医药医疗等多个领域。硅油主要应用产品有脱膜剂、减震油、介电油、液压油、热传递油、扩散泵油、消泡剂、润滑剂、疏水剂、油漆添加剂、抛光剂、化妆品和日常生活用品添加剂、表面活性剂、颗粒和纤维处理剂、硅脂、絮凝剂

等。

硅油是由硅氧烷环体经催化聚合而成，反应不彻底会导致硅油产品中含有聚合过程残留的硅氧烷环体原料。有机硅环体在聚合物领域和自然界中的存在正逐步受到更加苛刻的限制。

- 2018年环体被列入SVHC高度关注物质清单（又称：候选授权物质清单）。
- 2020年欧盟根据REACH法规限制D4和D5在淋洗类化妆品中的使用，含有浓度等于或大于0.1%(w/w)D4或D5的淋洗类化妆品不得上市。
- 2023年REACH法规新增了对含有D6的淋洗类化妆品，以及含有这三种物质驻留类化妆品上市的限制。
- 欧盟委员会意图将D4列入《斯德哥尔摩公约》下的持久性有机污染物（POPs）。

我国作为世界上最大的有机硅和硅油生产国、消费国和出口国，科学监测并通过技术升级手段逐步降低硅油产品中硅氧烷环体的含量十分重要。但由于硅油在常见的有机溶剂中具有较大的溶解度，现阶段使用的溶剂萃取气相色谱法或气质联用法分析硅油中残留的D4、D5、D6时，不可避免地会造成大量硅油累积在气化室中，从而严重影响分析结果的重现性和准确度，同时为了降低在实验过程中D4、D5、D6的挥发性损失，分析过程中必须保证试验系统的密封性，需要减少样品处理的中间环节，因此，采用顶空气相色谱分析技术，对硅油中D4、D5、D6的残留量进行测定。

2 标准制定工作简况

2.1 主要参加单位和工作组成员

标准主要参加单位有：北京国化新材料技术研究院有限公司、广州市晶硅新材料有限公司、杭州崇耀科技发展有限公司、合盛硅业（嘉兴）有限公司、黄山市强力化工有限公司、湖北硅元新材料科技有限公司、浙江佳汇新材料有限公司、德中瑞达工艺设备（北京）有限公司。

标准主要工作D单位及分工见表1：

表1 标准起草单位及其承担的工作情况列表

| 序号 | 单位名称 | 主要工作 |
|----|------------------|---|
| 1 | 北京国化新材料技术研究院有限公司 | 负责完成工作组草案稿和编制说明，组织各起草单位开展验证试验及标准编写工作、负责试验数据分析 |
| 2 | 北京国化新材料技术研究院有限公 | 承担验证试验工作 |
| 3 | 北京国化新材料技术研究院有限公 | 负责研究思路的把关与组织协调与实施推进 |
| 4 | 北京国化新材料技术研究院有限公 | 负责研究思路的把关，协助统稿 |
| 5 | 广州市晶硅新材料有限公司 | 负责配合完成起草任务 |
| 6 | 杭州崇耀科技发展有限公司 | 承担验证试验工作 |
| 7 | 合盛硅业（嘉兴）有限公司 | 承担验证试验工作 |
| 8 | 黄山市强力化工有限公司 | 负责配合完成起草任务 |
| 9 | 湖北硅元新材料科技有限公司 | 负责配合完成起草任务 |
| 10 | 浙江佳汇新材料有限公司 | 负责配合完成起草任务 |
| 11 | 德中瑞达工艺设备（北京）有限公司 | 负责配合完成起草任务 |

2.2 标准编制过程

为了切实做好《硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量的测定 顶空-气相色谱法》标准的编制工作，起草单位专门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各项工作。主要工作过程如下：

2.2.1 成立标准制定工作组，确定试验方案

自该团体标准项目下达后，为保证标准质量和水平并在规定时间内完成标准指定任务，北京国化新材料技术研究院有限公司第一时间组建成立了标准制定工作小组，小组成员中包括有从事多年顶空-气相色谱法测定硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量分析工作的同志，也包括目前从事该项目分析的同事。

工作小组积极着手标准制定的前期准备工作，查阅收集国内外相关文献、标准等相关资料，进行调研，编写工作方案，开展针对硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量的测定顶空-气相色谱法的方法开发和优化研究工作。

2.2.2 研究建立标准方法

2024年2月-2024年4月，标准编制组按照计划任务书的要求，按照制定标准的要求，参考相关文献优化方法前处理条件、仪器条件的确定和方法精密度、准确度及检出限的测定等大量的实验研究，确定最佳实验条件。标准牵头单位北京国化新材料技术研究院有限公司首先完成硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量的测定，即顶空-气相色谱法的开发和稳定性试验，确定硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量测定的分析方法。

2.2.3 标准方法验证

2024年4月起草工作组在上海三甲港绿地铂派酒店召开标准第一次讨论会，该会议由北京国化新材料技术研究院有限公司对团体标准制定计划进行介绍，由参会的起草单位对标准草案稿、验证实验方案、标准验证试验任务安排等进行讨论。

2025年5月开始标准方法的验证实验。验证实验共组织了4家实验室，北京国化新材料技术研究院有限公司、杭州崇耀科技发展有限公司、合盛硅业（嘉兴）有限公司、德中瑞达工艺设备（北京）有限公司。

2024年9月-10月，对第一次验证数据进行分析，由于测试对象挥发性较强，测试样品配好到邮寄至各单位过程中，使得测试组分在这个过程中被挥发，导致结果不同程度的偏低，通过腾讯会议召开标准草案编制组第二次工作讨论会，安排验证试验，改为现配现用的方式，并统一操作过程。开始第二次标准方法的验证实验，验证试验共组织了3家公司，北京国化新材料技术研究院有限公司、杭州崇耀科技发展有限公司、合盛硅业（嘉兴）有限公司。

2.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2024年11月起草小组各单位在标准草案稿的基础上分别完成了各自部分的修改工作。由牵头起草单位中北京国化新材料研究院有限公司所负责汇总整合各

起草单位提交的征求意见稿的内容，并按照GB/T 1.1-2020和GB/T 20001.4-2015的要求进行格式修改，形成标准征求意见稿和征求意见稿编制说明。

2.2.5 征求意见阶段

2024年12月，标准起草小组将征求意见稿及编制说明提交至石油和化学工业联合会官网，并进行社会公示，向行业从业人员、相关专家、有关部门和社会广泛征求意见。

2.2.6 预审查阶段

2.2.7 审查阶段

2.2.8 报批阶段

3 采用国际标准和国外先进标准情况的说明

标准起草小组未查询到国内或国外有关硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量测定的相关标准资料，但参考了《GB/T20435-2006 八甲基环四硅氧烷》、《GB/T 40323-2021 纺织染整助剂产品中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)和十二甲基环六硅氧烷(D6)的测定》、《GB/T 40955-2021化妆品中八甲基环四硅氧烷(D4)和十甲基环五硅氧烷(D5)的测定 气相色谱法》中相关检测条件，主要是采用气相色谱对样品中的D4、D5、D6进行检测，对于硅油及其乳液中D4、D5、D6的检测，有文献采用N,N-二甲基甲酰胺(DMF)对样品进行溶解后采用顶空-气相色谱法对D3、D4、D5、D6进行分析；Herbert M等提出用正己烷+甲醇(2+1)溶解样品后用气相色谱对D4、D5、D6进行分析。本标准在综合研究各类溶剂体系后，采用十四酸异丙酯溶剂对样品进行溶解，采用顶空进样器进行进样，并采用气相色谱仪对硅油中残留的D4、D5、D6进行检测。该方法可同时测定样品中D4、D5、D6的含量，准确度和精密度均能满足要求，且操作简单、快速、准确，能为检测机构、硅油生产企业及应用企业测定硅油中D4、D5、D6残留量提供技术支撑。

4 标准方法制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的编写格式和原则

本标准按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草，技术内容根据我国的实际情况并参考 GB/T 27417-2017《合格评定化学分析方法确认和验证指南》、GB/T 6379.1-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第1部分：总则与定义》和 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》等标准的内容。

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

反复多次试验，确定分析方法的检出限，满足硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量测定的分析要求。

4.1.2 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

本标准方法，对空白加标、样品加标试样进行分析测定，以验证方法对实际样品的适用性；再组织3家实验室开展方法验证，对本标准方法进行可行性验证，以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

4.1.3 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

顶空-气相色谱法方法成熟，仪器价格适中，维护费用少，应用普遍，普及率高。

4.2 标准制订的技术路线

本标准在对硅油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，结合我国仪器设备现状和标准要求，同时考虑国内现有的检测机构的能力和实际情况，建立适用的顶空-气相色谱法分析测试方法，选择合适的色谱条件对D4、D5、D6进行分离测定，建立硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量的测定标准方法。

本标准拟参照GB/T 40323-2021、GB/T 40955-2021等标准的基础上制定符合硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量的测定的分析标准方法。

本标准制订的技术路线图1。

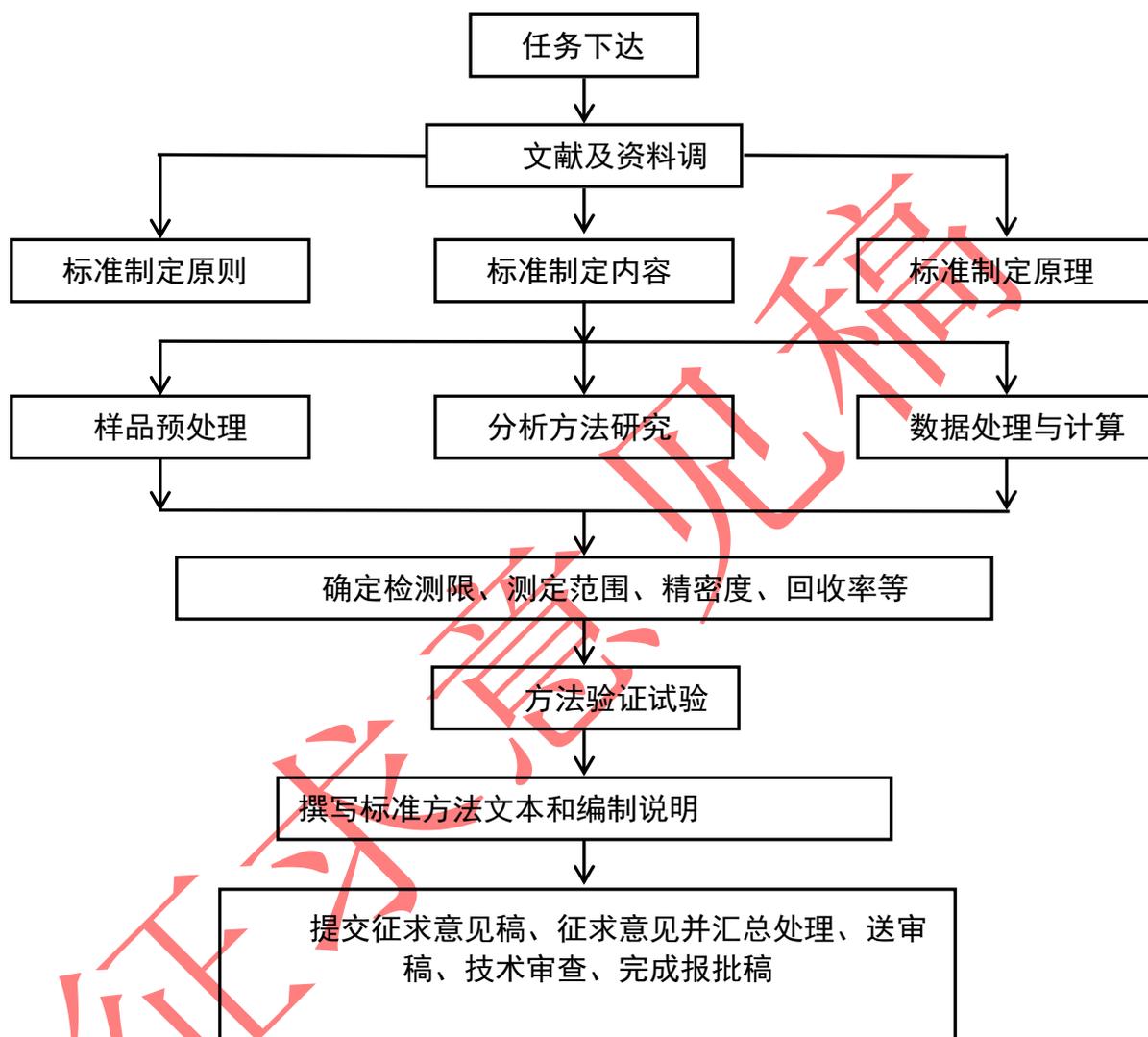


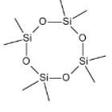
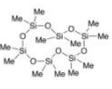
图1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究报告的目标

八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)的信息和结构式见表2。

表2 D4、D5、D6的信息和结构式

| 序号 | 中文名称 | 英文名称 | 分子式 | 相对分子质量 | 化学结构式 |
|----|-------------------|-------------------------------|-----------------------|--------|---|
| 1 | 八甲基环四硅氧烷 (D4) | Octamethylcyclotetrasiloxane | $C_8H_{24}O_4Si_4$ | 296.62 |  |
| 2 | 十甲基环五硅氧烷 (D5) | Decamethylcyclopentasiloxane | $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ | 370.77 |  |
| 3 | 十二甲基环六硅氧烷 (D6) | Dodecamethylcyclohexasiloxane | $C_{12}H_{36}O_6Si_6$ | 444.92 |  |

5.2 方法适用范围

本文件描述了硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量的顶空气相色谱检验方法。

本文件适用于硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)残留量的测定。

5.3 规范性引用文件

GB/T 8170-2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9722 化学试剂气相色谱法通则

5.4 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

5.5 方法原理

样品溶解在十四酸异丙酯中，在一定温度下，顶空瓶中试样的D4、D5、D6向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液达到平衡后，经过顶空进样进入色谱仪，经毛细色谱柱分离，用氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱测定，外标法定量。

5.6 试剂和材料

- (1) 除非另有规定，仅使用确认为分析纯的试剂。
- (2) 八甲基环四硅氧烷纯度 $\geq 99.9\%$ （质量分数）、十甲基环五硅氧烷纯度 $\geq 99.9\%$ （质量分数）、十二甲基环六硅氧烷纯度 $\geq 97.4\%$ （质量分数），参见附录A。
- (3) 十四酸异丙酯
- (4) 标准储备液：准确称取八甲基环四硅氧烷（D4）、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)标准品各0.1 g(准确至 0.0001 g)，用十四酸异丙酯稀释、定容至100 mL，制成 1000 mg/L标准储备溶液。标准储备溶液置于0℃~4℃下贮存，有效期为6个月。
- (5) 标准工作溶液：分别移取标准储备液 1 mL、2 mL、4 mL、6 mL、8 mL、10 mL分别用十四酸异丙酯稀释、定容至10 mL，制成标准工作溶液。标准工作溶液置于0℃~4℃下贮存，有效期为1个月。
- (6) 载气：氮气，99.999%。
- (7) 燃烧气：氢气，99.999%。
- (8) 助燃气：合成空气（O₂：20.5 \pm 0.5%，其余N₂）。

5.7 仪器和设备

- (1) 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器(FID)，其灵敏度稳定性应符合GB/T 9722的规定。
- (2) 自动顶空进样器：温度控制范围在35℃~210℃。
- (3) 顶空瓶：20 mL玻璃顶空瓶，密封垫(聚四氟乙烯/硅橡胶或聚四氟乙烯/丁基橡胶材料)、密封盖(螺旋盖或一次使用的压盖)，也可使用与自动顶空进样器配套的玻璃顶空瓶。
- (4) 分析天平：感量为0.0001 g。
- (5) 移液管：1.00 mL、5.00 mL、10mL（分度值为0.01）。
- (6) 容量瓶：10 mL、100 mL。

5.8 分析步骤

5.8.1 溶剂体系的选择

本标准考察了常见溶剂正己烷、异丙醇、乙酸乙酯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺四氢呋喃、肉豆蔻酸异丙酯等,对常见硅油的溶解能力,并对溶剂进行了筛选,结果见表3。

表3 溶剂体系的选择

| 序号 | 溶剂类别 | 沸点/°C | 甲基苯基硅油 | 二甲基硅油 | 乙烯基硅油 | 羟基硅油 |
|----|--------|-------|--------|-------|-----------|-------|
| 1 | 正己烷 | 69 | √ | √ | √ | √ |
| 2 | 异丙醇 | 82.5 | √ | √ | 互溶,但不澄清透明 | √ |
| 3 | 乙酸乙酯 | 77 | 溶解度略小 | × | 溶解度略小 | 溶解度略小 |
| 4 | 甲苯 | 110.6 | √ | √ | 溶解度略小 | 溶解度略小 |
| 5 | DMF | 153 | 分层 | × | × | × |
| 6 | 四氢呋喃 | 66 | √ | √ | √ | √ |
| 7 | 十四酸异丙酯 | 319.9 | √ | √ | √ | √ |

顶空气相色谱法需要将样品均匀分散在顶空瓶中,使待测物达到气液平衡即可,结合表2及溶剂选择的相关研究,正己烷、四氢呋喃、十四酸异丙酯均可溶解常见硅油,但硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)的沸点分别为175°C~176°C、210.0°C、245°C,气化温度较高,正己烷及四氢呋喃沸点较低,在实验过程中易出现溶剂全挥发导致压力过大,从而使得顶空瓶盖在测试过程中顶爆的情况,故本方法最终采用十四酸异丙酯作为溶剂,将溶剂稀释后的样品移取到顶空瓶中后用顶空-气相色谱法检测。

5.8.2 顶空参数的选择

(1) 顶空平衡温度的选择

顶空瓶加热的目的在于加热顶空瓶至恒温,直到达到汽液平衡,这时就可以获得分配系数 K , K 受温度的影响较大。一般来说,温度升高,本方法中三种目标化合物的蒸汽压也随之增高,顶空-气相色谱法的灵敏度就越好。但是温度

的升高，也增加了危险性。本方法在加热平衡温度分别为100℃、110℃、120℃、130℃条件下，测定同一浓度的目标化合物标准溶液，测定结果见表4所示。根据试验结果，三种物质的响应都随着温度的升高而增加。确定加热平衡温度为120℃。

表4 顶空瓶加热温度对目标化合物峰面积的影响

| 平衡温度/°C | D4 | D5 | D6 |
|---------|-------|-------|-------|
| 100 | 282.2 | 285.4 | 281.6 |
| 110 | 293.9 | 294.8 | 291.4 |
| 120 | 305.7 | 304.9 | 297.9 |
| 130 | 307.0 | 307.5 | 300.7 |

(2) 顶空平衡温度的选择

平衡时间本质上取决于被测组分分子从样品溶液到气相的扩散速度。由于样品的性质千差万别，所以平衡时间很难预测，一般要通过实验来测定，本方法在加热平衡时间分别20min、30min、40min、50min、60min条件下，测定同一种浓度的标准溶液，测定结果见表5所示。平衡40min与50min响应值增加不显著，因此确定平衡时间为40min。

表5 顶空瓶加热温度对目标化合物峰面积的影响

| 平衡时间/min | D4 | D5 | D6 |
|----------|--------|-------|-------|
| 20 | 145.86 | 51.68 | 14.5 |
| 30 | 160.92 | 55.26 | 15.01 |
| 40 | 161.2 | 55.48 | 15.54 |
| 50 | 162.85 | 55.74 | 15.15 |
| 60 | 160.26 | 54.65 | 14.99 |

(3) 传输线温度

传输线温度高于采样针温度，以防止样品吸附和冷凝，传输线温度为190℃。

(4) 压力及平衡时间

压力达到20 psi平衡时间为6s。

5.8.3 气相色谱分析条件

本标准方法具体分析条件为：

(1) 色谱柱种类：5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱规格为长30 m，内径0.25 mm，膜厚0.25 μm 。可以有效分离八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)。标准谱图见图 4。

(2) 载气：高纯氮气，载气流速 1.0 ml/min；

(3) 进样口：一般来讲，进样口温度应略高于样品中最重组分的沸点，以保证样品快速汽化，减小初始谱带宽度。但温度太高有使样品组分分解的可能性。在此方法中，八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)的沸点分别为175 $^{\circ}\text{C}$ ~176 $^{\circ}\text{C}$ 、210.0 $^{\circ}\text{C}$ 、245 $^{\circ}\text{C}$ ，为保证待测组分及其它未知高沸点组分完全气化，方法设置进样口温度为300 $^{\circ}\text{C}$ ，分流进样，分流比5:1；

(4) 检测器：氢火焰离子化检测器 300 $^{\circ}\text{C}$ ，氢气流量为40 ml/min，空气流量为 300 ml/min，

(5) 尾吹流量： 25 ml/min；

(6) 程序升温：初始100 $^{\circ}\text{C}$ ，以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至185 $^{\circ}\text{C}$ ，以50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至300 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.8.4 工作曲线的建立

在本方法实验所确定的仪器条件下，对浓度40.0mg/kg、60.0mg/kg、100.0mg/kg、200.0mg/kg、400.0mg/kg、600mg/kg、700mg/kg、800mg/kg、900mg/kg标准工作溶液按照仪器参考条件进行测定。以标准系列的浓度(mg/kg)为横坐标，以对应的色谱峰峰面积为纵坐标，建立工作曲线，浓度与峰面积具有良好的线性关系，D4、D5、D6的标准工作曲线如图1、2、3。

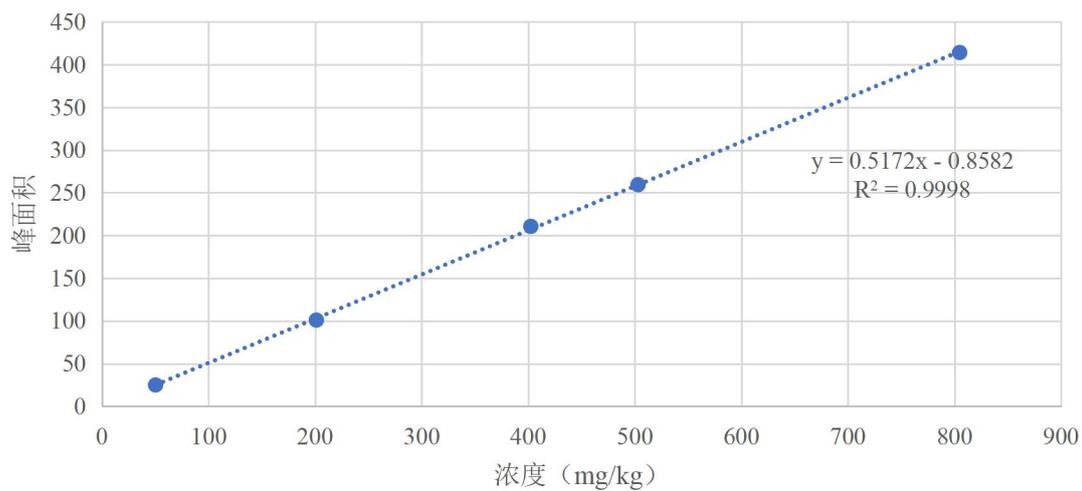


图1八甲基环四硅氧烷(D4)标准工作曲线

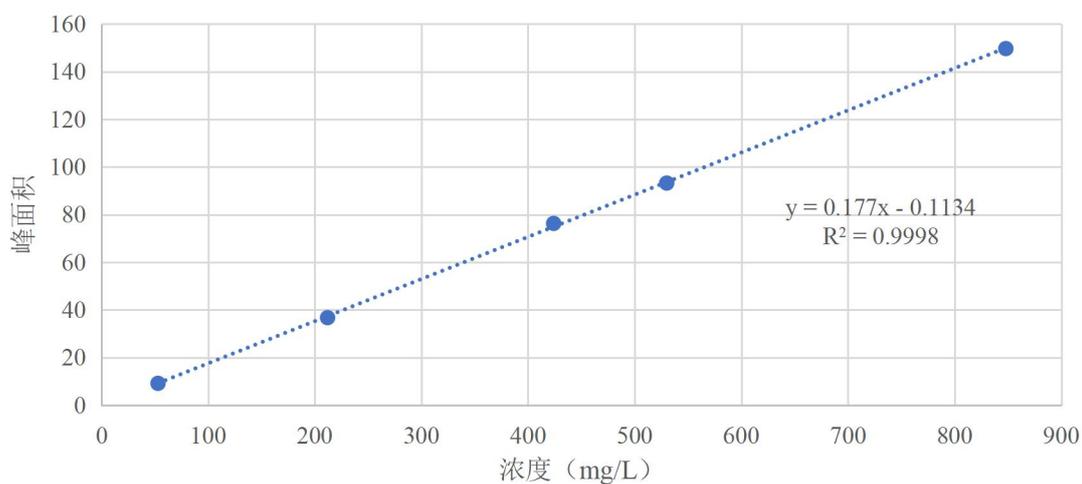


图2 十甲基环五硅氧烷(D5)标准工作曲线

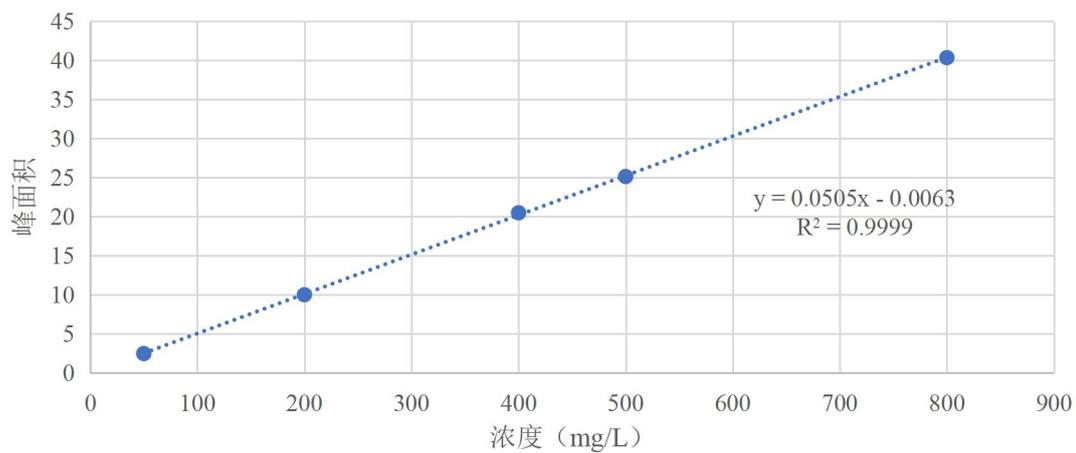


图3 十二甲基环六硅氧烷(D6)标准工作曲线

5.8.5 检出限的确定

根据 HJ168-2010 中规定，空白试验中未检出目标物质的检出限测定方法，测定D4、D5、D6含量为1.08mg/kg、2.6mg/kg、6.2mg/kg的空白加标样品，剔除离群值后计算10次平行测定的标准偏差和方法检出限。按公式（1）计算方法检出限。如果连续分析10样品，在99%的置信区间，10个值均是一样的，此时 $t(10,0.99) = 2.82$ 。

$$MDL = t(n-1,0.99) \times S \dots\dots\dots (1)$$

式中：

MDL-方法检出限；

N-样品的平行测定次数；

T-自由度为n -1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）；

S- n次平行测定的标准偏差。

以5倍检出限做为目标化合物的测定下限。需分别计算目标化合物的方法检出限和测定下限。本实验方法检出限和测定下限见表6。

表6 D4、D5、D6检出限和定量限

| 平行样品编号 | D4 | D5 | D6 |
|----------|------|------|------|
| 1 | 2.70 | 3.49 | 6.25 |
| 2 | 2.69 | 3.24 | 5.32 |
| 3 | 2.74 | 3.38 | 6.24 |
| 4 | 2.86 | 3.35 | 5.93 |
| 5 | 2.79 | 3.20 | 6.56 |
| 6 | 2.69 | 3.21 | 6.96 |
| 7 | 2.77 | 3.44 | 4.98 |
| 8 | 2.75 | 3.06 | 7.27 |
| 9 | 2.77 | 3.55 | 5.77 |
| 10 | 2.92 | 3.78 | 5.07 |
| 平均值mg/kg | 2.77 | 3.37 | 6.03 |
| 标准偏差S | 0.08 | 0.21 | 0.77 |
| t值 | 2.82 | 2.82 | 2.82 |
| 检出限mg/kg | 0.21 | 0.58 | 2.18 |

| | | | |
|-----------|------|------|-------|
| 平行样品编号 | D4 | D5 | D6 |
| 测定下限mg/kg | 1.06 | 2.92 | 10.90 |

综合考虑REACH、Bluesign、GOTS等各项法规、认证的要求和不同仪器对D4、D5、D6的检测灵敏度，根据三个实验室测结果，规定本方法检出限最大值为0.37mg/kg、0.60mg/kg、2.18mg/kg。

5.8.6 方法精密度和准确度

本方法采用在空白溶液中分别加入八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)和十二甲基环六硅氧烷(D6)标准溶液，低浓度添加水平分别为167.28mg/kg、167.28mg/kg、167.96mg/kg，中浓度添加水平分别为295.20mg/kg、295.20mg/kg、296.40mg/kg，高浓度添加水平分别为492.00mg/kg、492.00mg/kg、494.00mg/kg。对上述样品平行测定6次的结果计算平均值、回收率、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等，测定结果见表7、8。

选取一种常见硅油，对浓度为298.054mg/kg~563.414mg/kg的加标样品进行准确度和精密度测定。对上述样品各平行测定6次的结果计算平均值、回收率、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等，测定结果见表9、10。

表7 空白加标准准确度测定结果

| 样品 | 浓度 | 平行样品编号 | 加标浓度 mg/kg | 测试结果 mg/kg | 平均测试结果 mg/kg | 回收率 % |
|----|-----|--------|------------|------------|--------------|-------|
| D4 | 低浓度 | 1 | 167.28 | 163.31 | 163.23 | 97.58 |
| | | 2 | | 162.16 | | |
| | | 3 | | 160.86 | | |
| | | 4 | | 163.46 | | |
| | | 5 | | 165.92 | | |
| | | 6 | | 163.65 | | |
| | 中浓度 | 1 | 295.20 | 294.40 | 293.92 | 99.57 |
| | | 2 | | 294.19 | | |
| | | 3 | | 290.96 | | |
| | | 4 | | 299.03 | | |
| | | 5 | | 290.27 | | |
| | | 6 | | 294.67 | | |

| 样品 | 浓度 | 平行样品编号 | 加标浓度 mg/kg | 测试结果 mg/kg | 平均测试结果 mg/kg | 回收率 % |
|----|-----|--------|---------------|---------------|-----------------|----------|
| | 高浓度 | 1 | 492.00 | 505.22 | 498.46 | 101.31 |
| | | 2 | | 501.77 | | |
| | | 3 | | 502.13 | | |
| | | 4 | | 494.57 | | |
| | | 5 | | 495.34 | | |
| | | 6 | | 491.73 | | |
| D5 | 低浓度 | 1 | 167.28 | 167.46 | 163.77 | 97.90 |
| | | 2 | | 162.76 | | |
| | | 3 | | 163.50 | | |
| | | 4 | | 162.29 | | |
| | | 5 | | 163.13 | | |
| | | 6 | | 163.47 | | |
| | 中浓度 | 1 | 295.20 | 299.53 | 296.23 | 100.35 |
| | | 2 | | 297.41 | | |
| | | 3 | | 290.20 | | |
| | | 4 | | 298.71 | | |
| | | 5 | | 291.32 | | |
| | | 6 | | 300.22 | | |
| | 高浓度 | 1 | 492.00 | 495.37 | 498.98 | 101.42 |
| | | 2 | | 503.64 | | |
| | | 3 | | 501.27 | | |
| | | 4 | | 500.06 | | |
| | | 5 | | 502.88 | | |
| | | 6 | | 490.62 | | |
| D6 | 低浓度 | 1 | 167.96 | 165.37 | 161.76 | 96.31 |
| | | 2 | | 160.83 | | |
| | | 3 | | 160.76 | | |
| | | 4 | | 163.57 | | |
| | | 5 | | 159.96 | | |
| | | 6 | | 160.06 | | |
| | 中浓度 | 1 | 296.40 | 307.51 | 296.81 | 100.14 |
| | | 2 | | 293.73 | | |

| 样品 | 浓度 | 平行样品编号 | 加标浓度 mg/kg | 测试结果 mg/kg | 平均测试结果 mg/kg | 回收率 % |
|----|-----|--------|---------------|---------------|-----------------|----------|
| | | 3 | | 297.78 | | |
| | | 4 | | 294.69 | | |
| | | 5 | | 291.45 | | |
| | | 6 | | 295.71 | | |
| | 高浓度 | 494.00 | 1 | 503.82 | 500.71 | 101.77 |
| | | | 2 | 499.80 | | |
| | | | 3 | 507.69 | | |
| | | | 4 | 503.34 | | |
| | | | 5 | 493.50 | | |
| | | | 6 | 496.11 | | |

表8 空白加标精密度测定结果

| 样品 | 浓度 | 平行样品编号 | 加标浓度 mg/kg | 测试结果 mg/kg | S | RSD/% |
|----|-----|--------|---------------|---------------|------|-------|
| D4 | 低浓度 | 1 | 167.28 | 163.31 | 1.69 | 1.03 |
| | | 2 | | 162.16 | | |
| | | 3 | | 160.86 | | |
| | | 4 | | 163.46 | | |
| | | 5 | | 165.92 | | |
| | | 6 | | 163.65 | | |
| | 中浓度 | 295.20 | 1 | 294.40 | 3.13 | 1.07 |
| | | | 2 | 294.19 | | |
| | | | 3 | 290.96 | | |
| | | | 4 | 299.03 | | |
| | | | 5 | 290.27 | | |
| | | | 6 | 294.67 | | |
| | 高浓度 | 492.00 | 1 | 505.22 | 5.30 | 1.06 |
| | | | 2 | 501.77 | | |
| | | | 3 | 502.13 | | |
| | | | 4 | 494.57 | | |
| | | | 5 | 495.34 | | |
| | | | 6 | 491.73 | | |

| 样品 | 浓度 | 平行样品编号 | 加标浓度 mg/kg | 测试结果 mg/kg | S | RSD/% |
|----|-----|--------|---------------|---------------|------|-------|
| D5 | 低浓度 | 1 | 167.28 | 167.46 | 1.86 | 1.14 |
| | | 2 | | 162.76 | | |
| | | 3 | | 163.50 | | |
| | | 4 | | 162.29 | | |
| | | 5 | | 163.13 | | |
| | | 6 | | 163.47 | | |
| | 中浓度 | 1 | 295.20 | 299.53 | 4.35 | 1.47 |
| | | 2 | | 297.41 | | |
| | | 3 | | 290.20 | | |
| | | 4 | | 298.71 | | |
| | | 5 | | 291.32 | | |
| | | 6 | | 300.22 | | |
| | 高浓度 | 1 | 492.00 | 495.37 | 5.03 | 1.01 |
| | | 2 | | 503.64 | | |
| | | 3 | | 501.27 | | |
| | | 4 | | 500.06 | | |
| | | 5 | | 502.88 | | |
| | | 6 | | 490.62 | | |
| D6 | 低浓度 | 1 | 167.96 | 165.37 | 2.21 | 1.36 |
| | | 2 | | 160.83 | | |
| | | 3 | | 160.76 | | |
| | | 4 | | 163.57 | | |
| | | 5 | | 159.96 | | |
| | | 6 | | 160.06 | | |
| | 中浓度 | 1 | 296.40 | 307.51 | 5.64 | 1.90 |
| | | 2 | | 293.73 | | |
| | | 3 | | 297.78 | | |
| | | 4 | | 294.69 | | |
| | | 5 | | 291.45 | | |
| | | 6 | | 295.71 | | |
| | 高浓度 | 1 | 494.00 | 503.82 | 5.28 | 1.05 |
| | | 2 | | 499.80 | | |

| 样品 | 浓度 | 平行样品编号 | 加标浓度 mg/kg | 测试结果 mg/kg | S | RSD/% |
|----|----|--------|---------------|---------------|---|-------|
| | | 3 | | 507.69 | | |
| | | 4 | | 503.34 | | |
| | | 5 | | 493.50 | | |
| | | 6 | | 496.11 | | |

表9 样品加标准准确度测定结果

| 样品 | 平行样品编号 | 样品测定值 mg/kg | 加标后浓度 mg/kg | 测试结果 mg/kg | 平均测试结果 mg/kg | 回收率 % |
|----|--------|----------------|----------------|---------------|-----------------|----------|
| D4 | 1 | 341.18 | 375.12 | 379.15 | 374.39 | 1.03 |
| | 2 | | | 376.65 | | |
| | 3 | | | 368.68 | | |
| | 4 | | | 372.66 | | |
| | 5 | | | 374.82 | | |
| | 6 | | | 382.00 | | |
| D4 | 1 | 341.18 | 409.06 | 415.39 | 408.40 | 1.06 |
| | 2 | | | 413.27 | | |
| | 3 | | | 400.70 | | |
| | 4 | | | 402.83 | | |
| | 5 | | | 409.79 | | |
| | 6 | | | 412.55 | | |
| D5 | 1 | 500.45 | 531.93 | 542.72 | 530.66 | 1.14 |
| | 2 | | | 526.13 | | |
| | 3 | | | 526.43 | | |
| | 4 | | | 526.28 | | |
| | 5 | | | 531.76 | | |
| | 6 | | | 537.63 | | |
| D5 | 1 | 500.45 | 563.41 | 562.61 | 570.63 | 1.47 |
| | 2 | | | 572.74 | | |
| | 3 | | | 577.50 | | |
| | 4 | | | 572.67 | | |
| | 5 | | | 567.62 | | |

| 样品 | 平行样品编号 | 样品测定值 mg/kg | 加标后浓度 mg/kg | 测试结果 mg/kg | 平均测试结果 mg/kg | 回收率 % |
|----|--------|----------------|----------------|---------------|-----------------|----------|
| | 6 | | | 569.50 | | |
| D6 | 1 | 255.83 | 298.04 | 306.55 | 300.29 | 1.36 |
| | 2 | | | 295.96 | | |
| | 3 | | | 300.07 | | |
| | 4 | | | 298.01 | | |
| | 5 | | | 300.86 | | |
| | 6 | | | 305.13 | | |
| | 1 | 255.83 | 340.25 | 354.95 | 352.04 | 1.90 |
| | 2 | | | 379.15 | | |
| | 3 | | | 376.65 | | |
| | 4 | | | 368.68 | | |
| | 5 | | | 372.66 | | |
| | 6 | | | 374.82 | | |

表10 样品加标精密度测定结果

| 样品 | 平行样品编号 | 样品测定值 mg/kg | 加标后浓度 mg/kg | 测试结果 mg/kg | 平均测试结果 mg/kg | 回收率 % |
|----|--------|----------------|----------------|---------------|-----------------|----------|
| D4 | 1 | 341.18 | 375.12 | 379.15 | 4.73 | 1.26 |
| | 2 | | | 376.65 | | |
| | 3 | | | 368.68 | | |
| | 4 | | | 372.66 | | |
| | 5 | | | 374.82 | | |
| | 6 | | | 382.00 | | |
| | 1 | 341.18 | 409.06 | 415.39 | 4.73 | 1.26 |
| | 2 | | | 413.27 | | |
| | 3 | | | 400.70 | | |
| | 4 | | | 402.83 | | |
| | 5 | | | 409.79 | | |
| | 6 | | | 412.55 | | |
| D5 | 1 | 500.45 | 531.93 | 542.72 | 5.99 | 1.47 |

| 样品 | 平行样品编号 | 样品测定值 mg/kg | 加标后浓度 mg/kg | 测试结果 mg/kg | 平均测试结果 mg/kg | 回收率 % |
|----|--------|----------------|----------------|---------------|-----------------|----------|
| | 2 | | | 526.13 | | |
| | 3 | | | 526.43 | | |
| | 4 | | | 526.28 | | |
| | 5 | | | 531.76 | | |
| | 6 | | | 537.63 | | |
| | 1 | | | 500.45 | | |
| | 2 | 572.74 | | | | |
| | 3 | 577.50 | | | | |
| | 4 | 572.67 | | | | |
| | 5 | 567.62 | | | | |
| | 6 | 569.50 | | | | |
| | D6 | 1 | 255.83 | 298.04 | 306.55 | 5.10 |
| 2 | | 295.96 | | | | |
| 3 | | 300.07 | | | | |
| 4 | | 298.01 | | | | |
| 5 | | 300.86 | | | | |
| 6 | | 305.13 | | | | |
| 1 | | 255.83 | 340.25 | 354.95 | 4.08 | 1.36 |
| 2 | | | | 379.15 | | |
| 3 | | | | 376.65 | | |
| 4 | | | | 368.68 | | |
| 5 | | | | 372.66 | | |
| 6 | | | | 374.82 | | |

6 定性分析

如果试样溶液中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)和十二甲基环六硅氧烷(D6)的保留时间与标准工作溶液的保留时间偏差小于 $\pm 2.5\%$ ，则可判定样品中存在对应的待测物，标准色谱图参见图4。

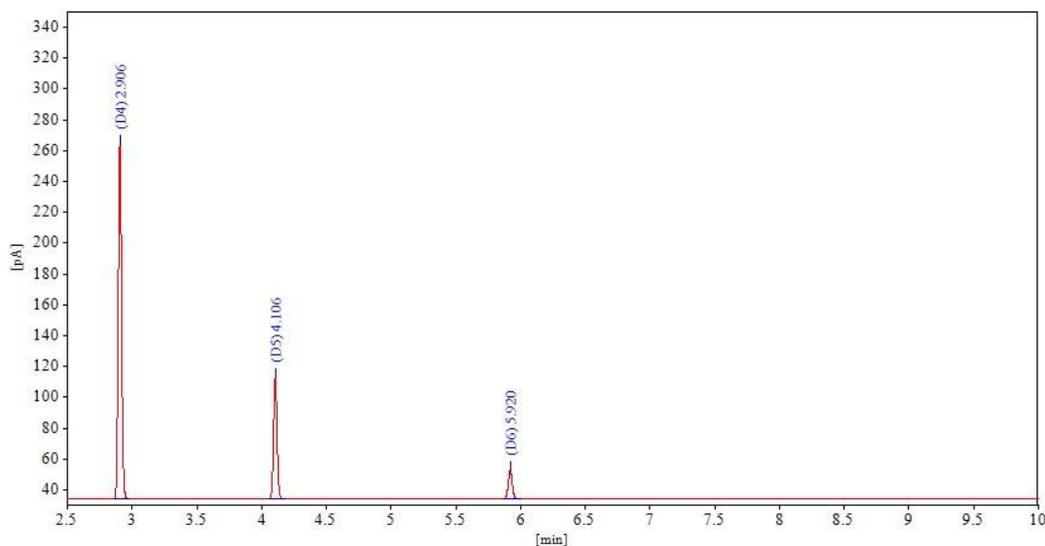


图4 顶空气相色谱法标准色谱图

顶空气相色谱法标准色谱图中，D4保留时间为2.906min，D5保留时间为4.106min，D6保留时间为5.920min。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

(1) 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

本标准中检测方法经北京国化新材料技术研究院有限公司、合盛硅业(嘉兴)有限公司、杭州崇耀科技发展有限公司三个实验室的技术人员进行了方法验证实验。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、精密度以及加标回收率等。

(2) 方法检出限：分别测定浓度为0.37mg/kg、0.60mg/kg、2.18mg/kg的实验室空白加标样品，剔除离群值后将各自的10次测定结果计算其标准偏差S，此时检出限 $MDL = S \times 2.821$ 。

(3) 方法精密度：选取常见硅油，对浓度为160mg/kg~502.8mg/kg的加标样品进行精密度测定。对上述测定平行测定6次的结果计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、重复性和再现性。

(4) 方法准确度：选取常见硅油，对浓度为160mg/kg~502.8mg/kg的加标样品进行准确度测定，对上述测定平行测定6次的结果计算平均值、加标回收率等。

7.2 方法验证过程

(1) 首先,通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2) 《方法验证报告》见附一。

7.3 方法验证数据取舍

(1) 检出限:本标准验证方案实验室空白加标样品计算方法检出限。按照 HJ 168-2010 的要求,对于针对多组分的分析方法,一般要求至少有50%的被分析物样品浓度在3~5倍计算出的方法检出限的范围内,同时至少90%的被分析物样品浓度在1~10倍计算出的方法检出限的范围内,其余不多于10%的被分析物样品浓度不应超过20倍计算出的方法检出限。本方法在测定检出限的过程当中,均满足上述条件,再在3家实验室测定的结果中找其中的最大值,定为该化合物的检出限。

(2) 本文件在进行数据统计时,所有数据全部采用,未进行取舍。

(3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

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

当前产业链对硅油中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)和十二甲基环六硅氧烷(D6)的含量关注度非常高,各大企业均在采取积极的措施控制产品中八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)和十二甲基环六硅氧烷(D6)含量。标准的建立有利于行业内的技术交流和沟通,对于加强产品的质量控制、行业技术交流和产业化推广具有非常重要的意义,并以此带动硅油行业大类产品

的转型升级和品质提升，应对国外贸易性技术壁垒，可切实促进行业技术水平的整体提高，促进硅油产业链绿色可持续发展。

10 采用国际标准和国外先进标准情况

本标准不涉及国际国外标准。

11 与现有法律法规的协调性

本文件符合现行相关法律、法规、规章及相关标准要求。

12 重大分歧意见的处理经过和依据

标准制定过程中无重大分歧意见。

13 标准性质的建议说明

本标准的性质为推荐性团体标准。

14 贯彻标准的要求和措施建议

本标准目前正在制定阶段，报批稿提交后希望有关部门尽快批准发布，新标准发布后，使用单位须对标准进行宣贯，并按新标准的实施日期执行。

15 废止现行相关标准的建议

无。

16 标准水平分析

附录1 方法验证报告

一、方法检出限、测定下限汇总

表1 实验室A方法检出限和测定下限测试数据

| 平行样品编号 | D4 | D5 | D6 |
|--------------|------|------|-------|
| 1 | 2.70 | 3.49 | 6.25 |
| 2 | 2.69 | 3.24 | 5.32 |
| 3 | 2.74 | 3.38 | 6.24 |
| 4 | 2.86 | 3.35 | 5.93 |
| 5 | 2.79 | 3.20 | 6.56 |
| 6 | 2.69 | 3.21 | 6.96 |
| 7 | 2.77 | 3.44 | 4.98 |
| 8 | 2.75 | 3.06 | 7.27 |
| 9 | 2.77 | 3.55 | 5.77 |
| 10 | 2.92 | 3.78 | 5.07 |
| 平均值 (mg/kg) | 2.77 | 3.37 | 6.03 |
| 标准偏差S | 0.08 | 0.21 | 0.77 |
| t | 2.82 | 2.82 | 2.82 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.21 | 0.58 | 2.18 |
| 测定下限 (mg/kg) | 1.06 | 2.92 | 10.90 |

表2 实验室B方法检出限和测定下限测试数据

| 平行样品编号 | D4 | D5 | D6 |
|--------|------|------|------|
| 1 | 2.79 | 3.26 | 6.82 |
| 2 | 2.61 | 3.56 | 6.26 |
| 3 | 2.66 | 3.24 | 6.83 |
| 4 | 2.82 | 3.34 | 5.65 |
| 5 | 2.67 | 3.45 | 6.51 |
| 6 | 2.73 | 3.30 | 6.10 |
| 7 | 2.63 | 3.61 | 6.61 |
| 8 | 2.82 | 3.40 | 7.79 |
| 9 | 2.38 | 3.05 | 6.81 |

| | | | |
|--------------|------|------|------|
| 平行样品编号 | D4 | D5 | D6 |
| 10 | 2.72 | 3.29 | 6.01 |
| 平均值 (mg/kg) | 2.68 | 3.35 | 6.54 |
| 标准偏差S | 0.13 | 0.16 | 0.59 |
| t | 2.82 | 2.82 | 2.82 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.37 | 0.46 | 1.67 |
| 测定下限 (mg/kg) | 1.84 | 2.31 | 8.34 |

表3 实验室C方法检出限和测定下限测试数据

| | | | |
|--------------|------|------|------|
| 平行样品编号 | D4 | D5 | D6 |
| 1 | 2.69 | 3.46 | 6.22 |
| 2 | 2.61 | 3.26 | 5.86 |
| 3 | 2.76 | 3.34 | 6.23 |
| 4 | 2.82 | 3.34 | 5.95 |
| 5 | 2.77 | 3.25 | 6.51 |
| 6 | 2.63 | 3.20 | 6.90 |
| 7 | 2.73 | 3.41 | 5.91 |
| 8 | 2.72 | 3.00 | 6.29 |
| 9 | 2.78 | 3.55 | 5.71 |
| 10 | 2.92 | 3.79 | 5.01 |
| 平均值 (mg/kg) | 2.74 | 3.36 | 6.06 |
| 标准偏差S | 0.09 | 0.21 | 0.51 |
| t | 2.82 | 2.82 | 2.82 |
| 检出限 (mg/kg) | 0.26 | 0.60 | 1.43 |
| 测定下限 (mg/kg) | 1.28 | 3.02 | 7.15 |

二、方法正确度测试数据

表4 实验室A八甲基环四硅氧烷(D4)正确度测试数据汇总

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 浓度 (160.0mg/kg) | 浓度 (305.2mg/kg) | 浓 (500.40mg/kg) |
| 1 | 155.41 | 298.99 | 486.80 |
| 2 | 155.93 | 297.53 | 480.40 |
| 3 | 154.90 | 296.30 | 480.20 |
| 4 | 155.43 | 295.92 | 489.80 |
| 5 | 155.07 | 294.93 | 489.40 |
| 6 | 154.05 | 294.68 | 489.10 |
| 平均值 (mg/kg) | 155.13 | 296.39 | 485.95 |
| 加标浓度 (mg/kg) | 160.00 | 305.20 | 500.40 |
| 加标回收率Pi (%) | 96.96 | 97.11 | 97.11 |

表5 实验室A十甲基环五硅氧烷(D5)正确度测试数据汇总

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 浓度 (160.0mg/kg) | 浓度 (305.2mg/kg) | 浓 (500.40mg/kg) |
| 1 | 156.53 | 292.05 | 485.00 |
| 2 | 156.32 | 293.21 | 488.30 |
| 3 | 155.85 | 294.38 | 487.60 |
| 4 | 155.68 | 294.86 | 486.40 |
| 5 | 155.54 | 296.11 | 486.30 |
| 6 | 153.71 | 292.98 | 485.90 |
| 平均值 (mg/kg) | 155.60 | 293.93 | 486.58 |
| 加标浓度 (mg/kg) | 160.00 | 305.20 | 500.40 |
| 加标回收率Pi (%) | 97.25 | 96.31 | 97.24 |

表6 实验室A十二甲基环六硅氧烷(D6)正确度测试数据汇总

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|------|------------------|------------------|-----------------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | 浓度 (305.20mg/kg) | 浓 (500.40mg/kg) |
| 1 | 159.53 | 310.90 | 506.42 |
| 2 | 159.57 | 290.50 | 505.74 |
| 3 | 159.98 | 294.30 | 497.35 |

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|--------------|------------------|------------------|------------------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | 浓度 (305.20mg/kg) | 浓度 (500.40mg/kg) |
| 4 | 160.21 | 293.10 | 497.09 |
| 5 | 160.32 | 292.30 | 494.06 |
| 6 | 160.65 | 291.20 | 487.36 |
| 平均值 (mg/kg) | 160.04 | 295.38 | 498.00 |
| 加标浓度 (mg/kg) | 160.40 | 306.80 | 502.80 |
| 加标回收率Pi (%) | 99.78 | 96.28 | 99.05 |

表7 实验室B八甲基环四硅氧烷(D4)正确度测试数据汇总

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|--------------|------------------|------------------|------------------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | 浓度 (305.20mg/kg) | 浓度 (500.40mg/kg) |
| 1 | 155.71 | 307.25 | 499.30 |
| 2 | 155.54 | 300.77 | 498.40 |
| 3 | 154.56 | 300.38 | 498.30 |
| 4 | 156.39 | 299.24 | 497.40 |
| 5 | 155.15 | 298.77 | 497.20 |
| 6 | 155.03 | 297.98 | 493.60 |
| 平均值 (mg/kg) | 155.40 | 300.73 | 497.37 |
| 加标浓度 (mg/kg) | 160.00 | 305.20 | 500.40 |
| 加标回收率Pi (%) | 97.12 | 98.54 | 99.39 |

表8 实验室B十甲基环五硅氧烷(D5)正确度测试数据汇总

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|--------------|------------------|------------------|------------------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | 浓度 (305.20mg/kg) | 浓度 (500.40mg/kg) |
| 1 | 157.32 | 307.20 | 508.00 |
| 2 | 157.24 | 303.70 | 495.30 |
| 3 | 156.58 | 301.30 | 493.90 |
| 4 | 153.89 | 300.90 | 492.30 |
| 5 | 153.85 | 299.90 | 490.80 |
| 6 | 153.72 | 299.90 | 487.00 |
| 平均值 (mg/kg) | 155.43 | 302.15 | 494.55 |
| 加标浓度 (mg/kg) | 160.00 | 305.20 | 500.40 |

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|-------------|------------------|------------------|------------------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | 浓度 (305.20mg/kg) | 浓度 (500.40mg/kg) |
| 加标回收率Pi (%) | 97.15 | 99.00 | 98.83 |

表9 实验室B十二甲基环六硅氧烷(D6)正确度测试数据汇总

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|--------------|------------------|------------------|------------------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | 浓度 (305.20mg/kg) | 浓度 (500.40mg/kg) |
| 1 | 157.42 | 309.50 | 504.30 |
| 2 | 157.50 | 305.20 | 503.00 |
| 3 | 157.86 | 304.60 | 502.30 |
| 4 | 158.88 | 302.60 | 500.20 |
| 5 | 160.41 | 302.40 | 496.40 |
| 6 | 160.41 | 301.60 | 493.10 |
| 平均值 (mg/kg) | 158.75 | 304.32 | 499.88 |
| 加标浓度 (mg/kg) | 160.40 | 306.80 | 502.80 |
| 加标回收率Pi (%) | 98.97 | 99.19 | 99.42 |

表10 实验室C八甲基环四硅氧烷(D4)正确度测试数据汇总

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|--------------|------------------|------------------|------------------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | 浓度 (305.20mg/kg) | 浓度 (500.40mg/kg) |
| 1 | 166.05 | 307.76 | 507.50 |
| 2 | 165.86 | 307.10 | 505.60 |
| 3 | 165.45 | 306.34 | 502.40 |
| 4 | 163.15 | 306.04 | 500.70 |
| 5 | 161.33 | 304.99 | 497.50 |
| 6 | 159.58 | 303.28 | 496.70 |
| 平均值 (mg/kg) | 163.57 | 305.92 | 501.73 |
| 加标浓度 (mg/kg) | 160.00 | 305.20 | 500.40 |
| 加标回收率Pi (%) | 102.23 | 100.23 | 100.27 |

表11 实验室C十甲基环五硅氧烷(D5)正确度测试数据汇总

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|------|------------------|------------------|------------------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | 浓度 (305.20mg/kg) | 浓度 (500.40mg/kg) |
| 1 | 168.80 | 311.10 | 506.30 |
| 2 | 168.80 | 309.40 | 502.70 |
| 3 | 167.80 | 306.10 | 502.40 |

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|--------------|------------------|------------------|------------------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | 浓度 (305.20mg/kg) | 浓度 (500.40mg/kg) |
| 4 | 167.30 | 304.70 | 507.10 |
| 5 | 166.30 | 303.50 | 503.50 |
| 6 | 165.00 | 297.30 | 489.50 |
| 平均值 (mg/kg) | 167.33 | 305.35 | 501.92 |
| 加标浓度 (mg/kg) | 160.00 | 305.20 | 500.40 |
| 加标回收率Pi (%) | 104.58 | 100.05 | 100.30 |

表12 实验室C十二甲基环六硅氧烷(D6)正确度测试数据汇总

| 测定次数 | 样品测定值 | | |
|--------------|------------------|------------------|------------------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | 浓度 (305.20mg/kg) | 浓度 (500.40mg/kg) |
| 1 | 161.76 | 307.23 | 521.10 |
| 2 | 161.59 | 301.08 | 520.50 |
| 3 | 159.57 | 299.34 | 521.30 |
| 4 | 159.49 | 297.47 | 519.30 |
| 5 | 158.61 | 296.85 | 516.20 |
| 6 | 158.51 | 296.20 | 510.20 |
| 平均值 (mg/kg) | 159.92 | 299.70 | 518.10 |
| 加标浓度 (mg/kg) | 160.40 | 306.80 | 502.80 |
| 加标回收率Pi (%) | 99.70 | 97.68 | 103.04 |

表13 实验室正确度数据汇总

| | 加标浓度 | 1 | 2 | 3 | ̄P | S'P | ̄P±2S'P |
|--------------|-------------|-------|-------|--------|--------|------|-------------|
| D4 Pi(%) | 160.00mg/kg | 96.96 | 97.12 | 102.23 | 98.77 | 3.00 | 98.80±5.93 |
| | 305.20mg/kg | 97.11 | 98.54 | 100.23 | 98.63 | 1.56 | 98.64±3.12 |
| | 500.40mg/kg | 97.11 | 99.39 | 100.27 | 98.92 | 1.63 | 99.2±3.6 |
| D5 Pi (%) | 160.00mg/kg | 97.25 | 97.15 | 104.58 | 99.66 | 4.26 | 99.66±8.53 |
| | 305.20mg/kg | 96.31 | 99.00 | 100.05 | 98.45 | 1.93 | 98.45±3.86 |
| | 500.40mg/kg | 97.24 | 98.83 | 100.30 | 98.79 | 1.53 | 98.79±3.06 |
| D6 Pi(%) | 160.40mg/kg | 99.78 | 98.97 | 99.70 | 99.48 | 0.45 | 99.48±0.89 |
| | 306.8mg/kg | 96.28 | 99.19 | 97.68 | 97.72 | 1.46 | 97.72±2.91 |
| | 502.8mg/kg | 99.05 | 99.42 | 103.04 | 100.50 | 2.21 | 100.50±4.42 |

三、方法正确度测试数据

表14 八甲基环四硅氧烷(D4)测试方法精密度数据汇总

| 实验室 序号 | D4 | | | | | | | | |
|----------------|------------------|------|------|------------------|------|------|------------------|------|------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | | | 浓度 (305.20mg/kg) | | | 浓度 (500.40mg/kg) | | |
| | \bar{X}_i | Si | RSD | \bar{X}_i | Si | RSD | \bar{X}_i | Si | RSD |
| 1 | 155.13 | 0.64 | 0.41 | 296.39 | 1.63 | 0.01 | 485.95 | 4.50 | 0.93 |
| 2 | 155.40 | 0.63 | 0.41 | 300.73 | 3.36 | 0.01 | 497.37 | 1.99 | 0.40 |
| 3 | 163.57 | 0.41 | 0.25 | 305.92 | 1.60 | 0.01 | 501.73 | 4.31 | 0.86 |
| 'X' | 158.03 | | | 301.01 | | | 495.02 | | |
| S' | 4.80 | | | 4.77 | | | 8.15 | | |
| RSD'/% | 3.04 | | | 1.58 | | | 1.65 | | |
| Sr | 0.57 | | | 2.34 | | | 3.78 | | |
| S _L | 4.79 | | | 4.67 | | | 8.00 | | |
| S _R | 4.82 | | | 5.23 | | | 8.85 | | |
| r | 1.42 | | | 5.86 | | | 9.45 | | |
| R | 13.51 | | | 14.64 | | | 24.78 | | |

表15 十甲基环五硅氧烷(D5)测试方法精密度数据汇总

| 实验室 序号 | D5 | | | | | | | | |
|----------------|------------------|------|------|------------------|------|------|------------------|------|------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | | | 浓度 (305.20mg/kg) | | | 浓度 (500.40mg/kg) | | |
| | \bar{X}_i | Si | RSD | \bar{X}_i | Si | RSD | \bar{X}_i | Si | RSD |
| 1 | 155.60 | 1.00 | 0.65 | 293.93 | 1.47 | 0.50 | 486.58 | 1.19 | 0.24 |
| 2 | 155.43 | 1.79 | 1.15 | 302.15 | 2.84 | 0.94 | 494.55 | 7.18 | 1.45 |
| 3 | 167.33 | 1.49 | 0.89 | 305.35 | 4.87 | 1.60 | 501.92 | 6.38 | 1.27 |
| 'X' | 159.46 | | | 300.48 | | | 494.35 | | |
| S' | 6.82 | | | 5.89 | | | 7.67 | | |
| RSD'/% | 4.28 | | | 1.96 | | | 1.55 | | |
| Sr | 1.46 | | | 3.36 | | | 5.59 | | |
| S _L | 6.80 | | | 5.73 | | | 7.32 | | |
| S _R | 6.95 | | | 6.64 | | | 9.21 | | |
| r | 3.65 | | | 8.41 | | | 13.97 | | |
| R | 19.46 | | | 18.60 | | | 25.79 | | |

表16 十二甲基环六硅氧烷(D6)测试方法精密度数据汇总

| 实验室 序号 | D6 | | | | | | | | |
|-----------|------------------|------|------|------------------|------|------|------------------|------|------|
| | 浓度 (160.00mg/kg) | | | 浓度 (305.20mg/kg) | | | 浓度 (500.40mg/kg) | | |
| | 'Xi | Si | RSD | 'Xi | Si | RSD | 'Xi | Si | RSD |
| 1 | 160.04 | 0.44 | 0.27 | 295.38 | 7.72 | 0.03 | 498.00 | 7.22 | 1.45 |
| 2 | 158.75 | 1.39 | 0.87 | 304.32 | 2.89 | 0.01 | 499.88 | 4.32 | 0.86 |
| 3 | 158.75 | 1.39 | 0.87 | 299.70 | 4.10 | 0.01 | 518.10 | 4.30 | 0.83 |
| 'X' | 159.18 | | | 299.80 | | | 505.33 | | |
| S' | 0.75 | | | 4.47 | | | 11.10 | | |
| RSD'/% | 0.47 | | | 1.49 | | | 2.20 | | |
| Sr | 1.16 | | | 5.32 | | | 5.46 | | |
| SL | 0.58 | | | 3.91 | | | 10.87 | | |
| SR | 1.30 | | | 6.60 | | | 12.17 | | |
| r | 2.90 | | | 13.29 | | | 13.64 | | |
| R | 3.63 | | | 18.47 | | | 34.06 | | |

表17 实验室间精密度数据汇总

| 样品 | 加标浓度 mg/kg | 实验室内 相对标准偏差 | 实验室间 相对标准偏差 | 重复性限 r | 再现性限 R |
|----|---------------|----------------|----------------|-----------|-----------|
| D4 | 160.00 | 0.41~1.64 | 3.04 | 1.42 | 13.51 |
| | 305.20 | 0.52~1.12 | 1.58 | 5.86 | 14.64 |
| | 500.40 | 0.40~0.93 | 1.65 | 9.45 | 24.78 |
| D5 | 160.00 | 0.65~1.15 | 4.28 | 3.65 | 19.46 |
| | 305.20 | 0.50~1.60 | 1.96 | 8.41 | 18.60 |
| | 500.40 | 0.24~1.93 | 1.55 | 13.97 | 25.79 |
| D6 | 160.00 | 0.27~0.87 | 0.47 | 2.94 | 3.63 |
| | 305.20 | 0.95~2.61 | 1.49 | 13.29 | 18.47 |
| | 500.40 | 0.83~1.45 | 2.20 | 13.64 | 34.06 |

四、方法验证结论

(1) 本标准在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

(2) 三家验证单位测试水平的检出限、测定下限见附表1~3。实验室内相对标准偏差、实验室间相对标准偏差、重复性限 r 、再现性限 R 见附表17和、加标回收率见附表13最终测定结果见附表15。

(3) 从方法验证结果可以看出，本方法D4、D5、D6检出限最大值为0.37mg/kg、0.60mg/kg、2.18mg/kg。同时，方法精密度和准确度统计结果也能够满足方法特性指标要求。

征求意见稿