

CPCIF

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF XXXX—XXXX

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

Determination of D4、D5 and D6 residues in linear silicone oils -Headspace Gas chromatography

(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。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

中国石油和化学工业联合会 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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

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

1 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。

本文件适用于硅油产品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。

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 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

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 试剂和材料

5.1 除非另有规定，仅使用确认为分析纯的试剂。

5.2 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。

5.3 十四酸异丙酯

5.4 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。

5.5 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。

5.6 载气：氮气，99.999%。

5.7 燃烧气：氢气，99.999%。

5.8 助燃气：合成空气（O₂: 20.5±0.5%，其余 N₂）。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：具有毛细柱分流/不分流进样口，可程序升温，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。

6.2 自动顶空进样器：温度控制范围在 35℃~210℃，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。

6.3 分析天平：感量为 0.0001 g。

6.4 移液管：1.00 mL、5.00 mL、10mL（分度值为 0.01）。

6.5 容量瓶：10 mL、100 mL。

6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 试验步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 自动顶空进样器条件

- a) 加热管温度：120℃；
- b) 定量环温度：160℃；
- c) 传输线温度：190℃；
- d) 气相循环时间：16 min；
- e) 平衡时间：40 min；
- f) 顶空瓶填充压力：20 psi。
- g) 压力平衡时间：6 s；
- h) 进样体积：1 mL。

7.1.2 气相色谱条件

- a) 色谱柱：5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱，规格：长30 m，内径0.25 mm，膜厚0.25 μm；也可使用其它等效毛细柱。
- b) 进样口温度：300℃；
- c) 检测器温度：300℃；
- d) 程序升温：初始100℃，以 10 °C/min的速率升至185℃，以50°C/min 的速率升至300℃。
- e) 载气：氮气，柱流量1 mL/min；
- f) 燃烧气：氢气，柱流量40 mL/min；
- g) 助燃气：合成空气，流量300 mL/min；
- h) 进样方式：分流进样；
- i) 分流比：5:1；
- j) 尾吹气：25 mL/min。

7.2 标准工作曲线的制备

取2 mL标准工作液至顶空瓶，在7.1分析条件下，以浓度由低到高次序进样测定，以标准物质峰面积为纵坐标，质量浓度为横坐标，绘制标准工作曲线，标准工作曲线的线性回归系数至少为0.99。

7.3 试样的测定

7.3.1 试样的制备

称取0.2 g~0.5 g样品，用十四酸异丙酯稀释并定容至10 mL，取2 mL至顶空瓶，密封待测。

7.3.2 定性分析

在7.1分析条件下，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)、十二甲基环六硅氧烷(D6)的保留时间与标准工作液的保留时间偏差小于±2.5%，则可判定样品中存在对应的待测物。标准色谱图参见附录B。

7.3.3 定量分析

按7.1的测试条件进行仪器设置，对试样进行测定，记录色谱峰面积，根据标准曲线，查样品中待测物的含量。试样溶液中待测物的响应值均应在标准工作曲线线性范围内，如果含量超过标准曲线的线性范围，调整称样量或用溶剂稀释到适当浓度后进行分析。

8 试验数据的处理

8.1 结果计算

测定结果以八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)的检测结果分别表示。试样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)的含量以 X_i 计，单位以毫克每千克(mg/kg)，按式(1)计算：

$$X_i = \frac{V \cdot c}{m} \quad (1)$$

式中：

V —试样稀释体积，单位为毫升(mL)；

c —试样溶液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)质量浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m —样品质量，单位为克(g)。

8.2 结果表示

计算结果以两次平行测定结果值的算术平均值表示，按GB/T 8170-2008中的4.3.3修约值比较法进行修约，表示到小数点后两位，低于规定的测定下限时，试验结果为“未检出”。

9 测定下限、正确度、精密度

9.1 测定下限

本文件顶空气相色谱法对硅油中残留的八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)的测定下限分别为1.84 mg/kg、3.02 mg/kg、10.90 mg/kg。

9.2 正确度

本文件顶空气相色谱法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)残留量的测定的回收率范围分别为97.06%~102.23%、96.31%~104.58%、96.28%~103.04%。

9.3 精密度

本文件顶空气相色谱法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)残留量的测定实验室内相对标准偏差范围分别为0.40%~1.64%、0.24%~1.93%、0.27%~2.61%；实验室间标准偏差分别为1.58%~3.04%、1.55%~4.28%、0.47%~2.20%。重复性限范围分别为1.42mg/kg~9.45mg/kg、3.65mg/kg~13.97mg/kg、2.90mg/kg~13.64mg/kg。再现性限范围分别为：13.51mg/kg~24.78mg/kg、18.60mg/kg~25.79mg/kg、3.63mg/kg~34.06mg/kg。

10 质量保证和控制

10.1 校准曲线

根据目标物的浓度和响应值绘制校准曲线，其相关系数应大于0.99，若不能满足要求，需更换色谱柱或采取其他措施，然后重新绘制校准曲线。

10.2 校准确认

每批样品分析前或24h之内，利用标准曲线中间浓度点进行校准确认，目标化合物的测定值与标准值间的相对偏差应≤20%，否则，应重新绘制校准曲线。

10.3 样品

实验室空白试验分析结果中所有待测目标化合物浓度均应低于方法检出限。否则，应查明原因，及时消除，至实验室空白测定结果合格后，才能继续进行样品分析。

每一批样品(最多20个)应平行测定空白加标、样品加标和样品加标平行试样，实验室八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)空白加标回收率在85%~115%之间，样品加标样品回收率在80%~120%。平行产品加标样品回收率相对偏差不得超过20%。

11 废物处理

实验产生的含挥发性有机物的危险废物应集中保管，委托有资质的单位进行处理。

12 试验报告

试验报告至少包括下列内容

- a) 样品来源及描述;
- b) 本文件编号;
- c) 所用仪器型号;
- d) 试验结果;
- e) 试验日期。

附 录 A
(资料性)
标准物信息

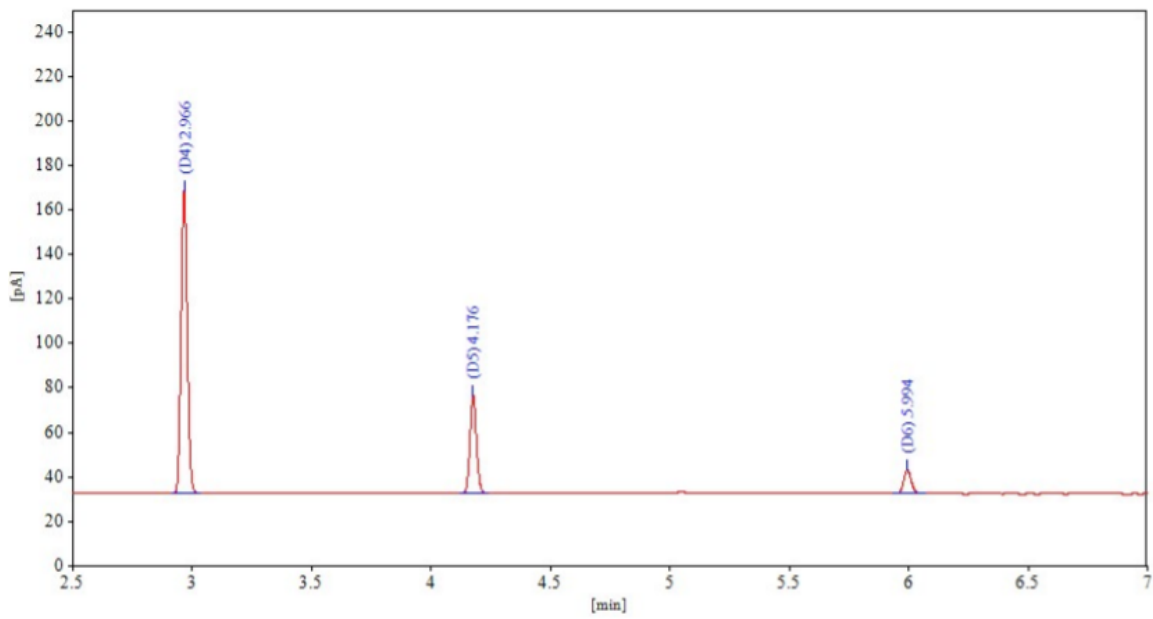
A.1 标准物信息表
标准物质性质见表1

表A.1 标准物质信息表

化合物名称	缩略名	CAS编号	相对分子质量
八甲基环四硅氧烷	D4	556-67-2	296.62
十甲基环五硅氧烷	D5	541-02-6	370.77
十二甲基环六硅氧烷	D6	540-97-6	444.92

附录 B
(资料性)
标准气相色谱图

B.1 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) 气相色谱法色谱见图 B.1。



图B.1 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) 标准色谱图