

项目编号：2022-0387T-HG

# 中华人民共和国化工行业标准

## 纺织染整助剂产品中苯扎氯铵的测定

编制说明

（征求意见稿）

南京海关工业产品检测中心

2023 年 6 月

# 《纺织染整助剂产品中苯扎氯铵的测定》

## 化工行业标准编制说明

### 1 任务来源

根据中华人民共和国工业和信息化部办公厅 2022 年 5 月下达的工信厅科函〔2022〕94 号文《关于印发 2022 年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》，《纺织染整助剂产品中苯扎氯铵的测定》列入 2022 年第一批化工行业标准制定计划，项目编号为 2022-0387T-HG，该项目为基础通用项目，由南京海关工业产品检测中心等负责起草，该标准由全国染料标准化委员会印染助剂分技术委员会（SAC/TC 134/SC 1）归口，要求 2024 年 5 月前完成报批。

### 2 制定本标准的目的、意义

苯扎氯铵又名洁尔灭（benzalkonium chloride，简称 BAC）是一种具有杀菌作用的季铵盐类阳离子表面活性剂，具有广谱、高效的杀菌能力，主要有 3 种正烷基基（ $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$  和  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ ）取代的二甲基苄基氯化铵的同系物组成，3 种同系物的杀菌特性不同，十二烷基二甲基苄基氯化铵（ $\text{C}_{12}\text{-BAC}$ ）是最有效的酵母菌和真菌抑制剂，十四烷基二甲基苄基氯化铵（ $\text{C}_{14}\text{-BAC}$ ）和十六烷基二甲基苄基氯化铵（ $\text{C}_{16}\text{-BAC}$ ）对革兰氏阳性菌和阴性菌、滴虫、原虫和真菌具有抑菌效果<sup>[1]</sup>。由于 BAC 具有高乳化性能、分散化、表面活性高和生物活性强等优点，在纺织印染行业 BAC 可作为杀菌防霉剂、匀染剂、柔软剂、抗静电剂、乳化剂和调理剂等。研究表明长期使用含 BAC 的产品会引起皮肤瘙痒等症状，过量使用 BAC 可能导致过敏性结膜炎等一些眼表疾病、胸闷与呕吐、视力衰退、皮肤瘙痒，甚至还会引起心动过速，心悸等症状，严重威胁人的身体健康<sup>[2]</sup>。

使用含 BAC 的产品需考虑它的风险，我国《化妆品安全技术规范》（2015 版）中规定，淋洗类发用产品中 BAC 的量不得高于 3%，其它产品不得高于 0.1%；BAC 被美国国家环境保护局（EPA）列为内分泌干扰物质；欧盟化妆品法规（EC）1223/2009 要求化妆品中 BAC 的量不得超过 0.1%；2013 年 9 月 1 日起正式实施的欧盟生物杀灭产品法规（EU）No 528/2012（BPR，Biocidal Products Regulation）将 BAC 列入《生物杀灭产品条例》（BPR）第 95（1）条要求；2018 年 12 月 7 日，BPR 中将 BAC 列入监管之列，含 BAC 的产品进入欧洲市场时需要进行授

权和认证；2019 版国际生态纺织品标准 OEKO-TEX STANDARD 100 要求生态纺织品原则上不得使用活性化学产品，对于某些纺织品不可避免使用了活性化学产品，必须经过独立毒理学家评估，确定为对人类健康无害，BAC 具有抗菌活性，属于活性化学品，所以经 BAC 处理的抗菌纺织品需要符合此规定才被 OEKO-TEX STANDARD 100 认可。

随着时代的发展，纺织纤维的种类也越来越趋向多元化，纺织品的功能整理也越来越复杂，世界各国都在要求生态环保，这不仅要求纺织品要生态环保，还要求纺织原料中的有毒有害物质控制在标准以下。纺织染整助剂作为纺织服装和皮革等消费品的生产原料，有必要建立纺织染整助剂中 BAC 测定的方法，直接从源头对纺织染整助剂和纺织产品质量进行监控。目前，针对 BAC 检测的研究，主要检测对象包括 C<sub>12</sub>-BAC、C<sub>14</sub>-BAC 和 C<sub>16</sub>-BAC 等 3 种 BAC 主要同系物，如 GB/T 30931-2014《化妆品中苯扎氯铵含量的测定 高效液相色谱法》建立了化妆品中 3 种 BAC 同系物的检测方法；张柯等<sup>[3]</sup>建立了复合消毒剂中 3 种 BAC 同系物的测定方法；陈小轲等<sup>[4]</sup>建立了纺织品中 3 种 BAC 同系物的检测方法。国内外尚未制定纺织染整助剂中上述 3 种 BAC 同系物的检测标准，为了更好的监控纺织染整助剂中活性化学物质的含量，积极应对各类贸易性技术壁垒，促进产品质量发展，有必要制定相关检测标准。

### 3 标准制定工作简况

为了切实做好《纺织染整助剂产品中苯扎氯铵的测定》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：

- 1) 2022 年 5 月-2022 年 6 月，成立了研制本标准的课题组，讨论并确定了制定标准的原则，并对研究任务进行了分工。
- 2) 2022 年 7 月-2022 年 10 月，开展样品的前处理技术研究和仪器分析检测研究，初步建立本项标准方法。
- 3) 2022 年 11 月-2023 年 1 月，完善标准方法，开展实际样品检测。
- 4) 2023 年 2 月-2023 年 6 月，对相关实验数据和验证结论进行整理并形成标准征求意见稿和编制说明征求意见稿，发各委员及有关生产单位征求意见。

### 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，本标准未采用国际标准和国外

先进标准。

## 5 标准制定的主要内容和依据

### 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。

本标准按照先进性、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 标准适用范围确定

本标准规定了采用高效液相色谱测定纺织染整助剂产品中 BAC 的方法。

本标准适用于各种纺织染整助剂产品中 BAC 的测定。

## 6 实验方法的分析和验证

### 6.1 方法原理

样品经乙醇提取后，由高效液相色谱仪测定（色谱图见图2），并根据 BAC 的保留时间以及紫外光谱图进行定性，以外标法定量。

### 6.2 技术路线确定

#### 6.2.1 试验样品

选用了由传化智联股份有限公司提供的试样及市场样共 24 个，包括：水性特亮胶、练染同浴去油剂、涂层剂 1#、涂层剂 2#、阻燃剂、粘合剂、起毛柔软剂、修补剂、匀染剂 1#、匀染剂 2#、片状柔软剂、去油剂 1#、去油剂 2#、去油剂 3#、去油剂 4#、蓬松柔软剂 1#、非离子抗静电剂、防滑移剂、荧光增白剂 1#、荧光增白剂 2#、柔软剂 2#、环保树脂、毛绒整理剂和防水防油加工剂。

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。

#### 6.2.2 仪器、试剂与材料

1260 型高效液相色谱仪，配备 DAD 检测器（美国 Agilent 公司）；KQ-250DB

型数控超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司）；LDZ5-2 离心机（美国 Sigma 公司）；Milli-Q 超纯水系统（美国 Millipore 公司）；PL602-L 和 ML54 型电子天平（感量 0.01 g 和 0.0001 g，梅特勒-托利多仪器上海有限公司）；聚四氟乙烯有机相针式滤器（13 mm×0.45 μm，南京泰谱瑞仪器设备有限公司）。

乙醇和乙腈（色谱纯，德国 Merck 公司）；乙酸铵（色谱纯，美国 Sigma-Aldrich 公司）。

### 6.2.3 标准物质

十二烷基二甲基苄基氯化铵（CAS No.139-07-1，纯度≥98%，C<sub>12</sub>-BAC）和十四烷基二甲基苄基氯化铵（CAS No.139-08-2，纯度≥98%，C<sub>14</sub>-BAC）购于德国 DR EHRENSTORFER 公司；十六烷基二甲基苄基氯化铵（CAS No.122-18-9，纯度≥95%，C<sub>16</sub>-BAC）购于上海安谱实验科技股份有限公司。

### 6.2.4 标准溶液配制

标准储备液：分别准确称取一定量的 3 种 BAC 同系物标准品，分别用乙醇溶解并定容至 10 mL，配制成质量浓度为 1000 mg/L 的单一标准储备液。

标准工作液：分别移取一定体积上述 3 种标准储备液，配制成质量浓度为 200 mg/L 混合标准工作液。

### 6.2.5 样品前处理

#### 6.2.5.1 固体和膏体

称取 1.0 g（精确至 0.01 g）样品于离心管中，加入 10 mL 乙醇，室温超声 30 min 后，用离心机离心 3 min，取部分上层清液经有机相针式过滤头过滤到进样瓶，供高效液相色谱仪测定。

#### 6.2.5.2 液体

称取 1.0 g（精确至 0.01 g）样品于容量瓶中，用乙醇定容至刻度，混匀，取部分上层清液经有机相针式过滤头过滤到进样瓶，供高效液相色谱仪测定。

### 6.2.6 分析条件

色谱柱：Acclaim Surfactant（5 μm，4.6 mm×150 mm，美国 Thermo Scientific 公司）；流动相 A：乙腈，流动相 B：40 mmol/L 乙酸铵（pH=5.0）；柱温：30 °C；进样量：10 μL；流速：1.2 mL/min；检测器：二极管阵列检测器（DAD）；检测

波长：260 nm；洗脱程序见表 1。

表 1 液相色谱梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	30	70
15	90	10
17	90	10
18	30	70
20	30	70

6.2.7 色谱柱的选择

BAC 的三种同系物结构较为相似，分离难度较大。已报道文献中主要采用 C18 柱<sup>[5]</sup>、CN 柱<sup>[4]</sup>和 SCX 柱<sup>[6]</sup>等作为 BAC 的分离色谱柱。BAC 是季铵盐类阳离子表面活性剂，Surfactant 柱是专门设计用于分离阴离子、阳离子、非离子和两性表面活性剂的色谱柱。因此，本试验分别比较了 C18、CN、SCX 和 Surfactant 四种色谱柱对 3 种 BAC 同系物的分离效果。使用 C18 柱时，流动相需添加庚烷磺酸钠作为离子对试剂，或者加入三乙胺作为扫尾剂，以改善峰形和选择性，流动相较为复杂；SCX 柱和 CN 柱的分离情况见图 1，使用 SCX 柱时，3 种化合物的色谱峰分离度较差，使用 CN 柱时，3 种化合物的色谱峰较宽，由于染整助剂中存在较多的杂质，可能会对 BAC 的检测产生干扰，3 种化合物的色谱峰不能靠太近也不能过宽，所以 SCX 柱和 CN 柱不能满足检测需求；Surfactant 柱对苯扎氯铵的分离效果最佳，如图 3 所示，因此，本项目采用 Surfactant 柱为分离色谱柱。

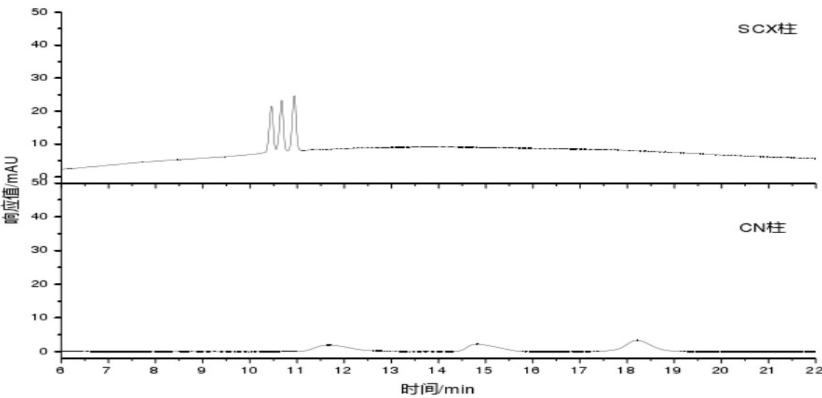


图 1 SCX 柱和 CN 柱对 BAC 的分离情况

6.2.8 检测波长的选择

本试验选择采用二极管阵列检测器（DAD）对 BAC 的 3 种同系物进行液相

分析，需确定最佳的紫外吸收波长。在 190 nm~400 nm 范围内对 BAC 的混合标准溶液采用全波长扫描方式进行扫描，结果如图 2 所示。从紫外光谱图可以看出，在 260 nm 处，3 种 BAC 同系物紫外吸收值达到最大值。

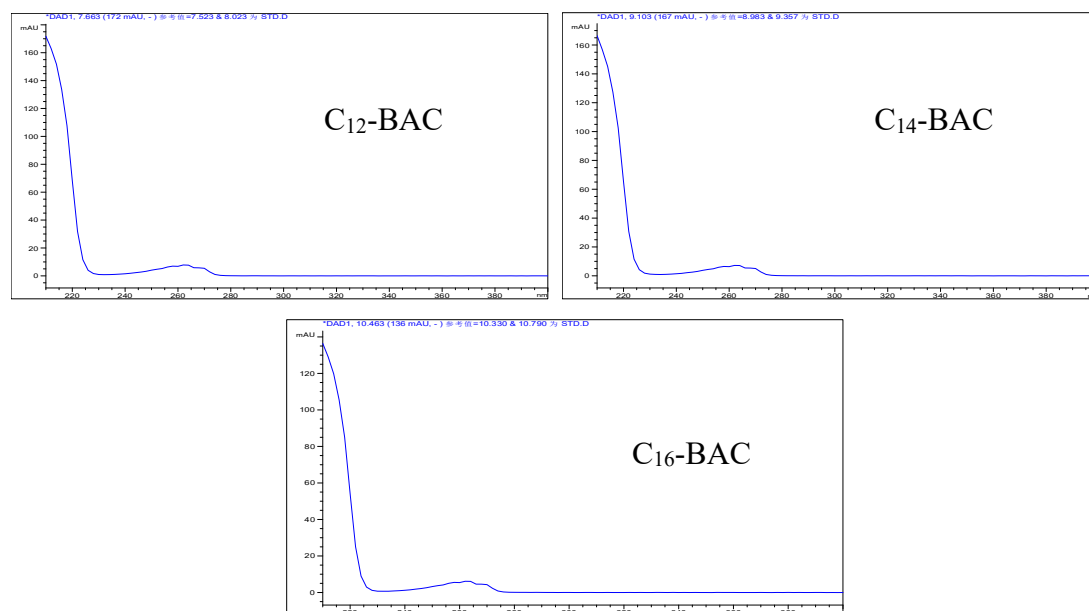


图 2 在 190 nm~400 nm 范围内 3 种 BAC 同系物的全波长扫描图

## 6.2.9 流动相的优化

甲醇和乙腈为液相色谱分析时最常使用的有机流动相，但试验表明，甲醇会导致 Surfactant 柱的背景压力过高，而使用任何比例的乙腈，色谱柱背景压力均适中，因此本研究选择乙腈作为有机流动相。

流动相中挥发性盐的离子浓度是影响 Surfactant 柱分离效果的重要因素之一，实验分别比较了不同浓度的乙酸铵水溶液对 3 种 BAC 同系物色谱分离的影响，研究浓度范围为 (0~100) mmol/L。待测分析物的保留时间随着离子浓度的增加而增加，当乙酸铵的浓度为 40 mmol/L 时，各分析物均获得较理想的保留时间和分离效果。

pH 值是影响 Surfactant 柱分离效果的另一个重要因素，Surfactant 柱最佳使用 pH 值范围是 3.0~6.5，实验分别比较了 pH 值为 3.0、4.0、5.0 和 6.0 的 50 mmol/L 乙酸铵水溶液对 3 种 BAC 同系物色谱分离效果。随着 pH 值的增大，各分析物的保留时间均有所增加，当乙酸铵溶液的 pH 值为 5.0 时，3 种待测化合物获得最佳的分离效果。优化的色谱条件下 3 种 BAC 同系物的标准品液相色谱图见图 3。

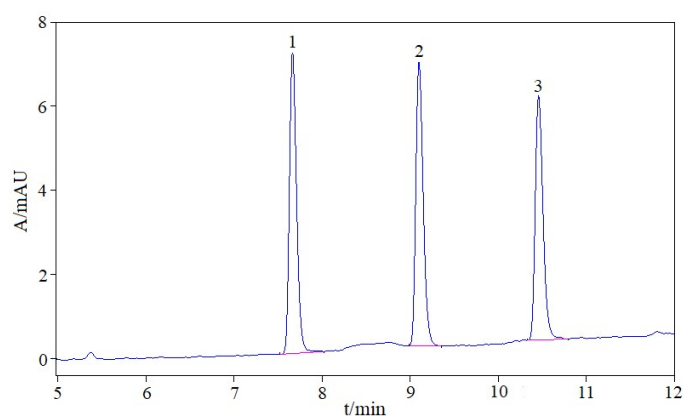


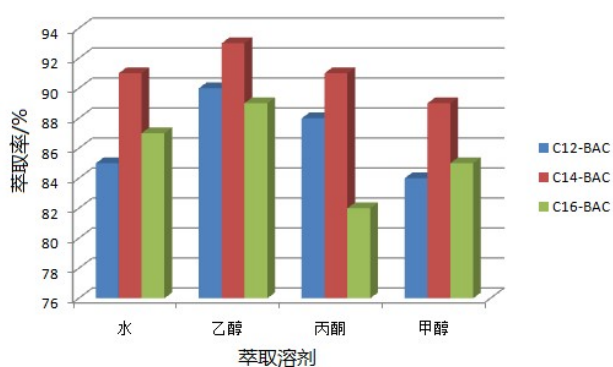
图 3 BAC 标准品液相色谱图

1- C<sub>12</sub>-BAC; 2- C<sub>14</sub>-BAC; 3- C<sub>16</sub>-BAC

## 6.2.10 前处理条件的优化

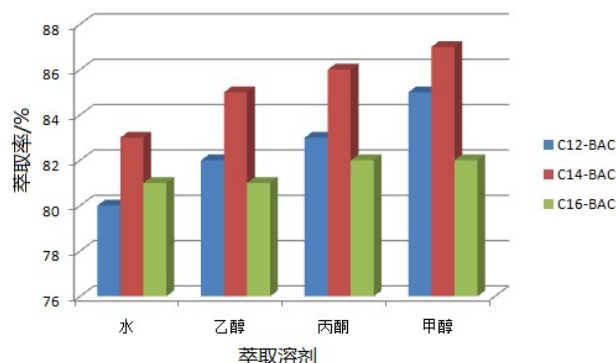
### 6.2.10.1 提取溶剂的选择

BAC 易溶于水、乙醇或丙酮，也有报道中使用甲醇<sup>[7]</sup>作为提取溶剂，因此本研究以阴性柔软剂 2#（固体）和水性特亮胶（膏体）为研究基质，以添加回收的形式研究了 4 种提取试剂对待测分析物提取情况的影响，试验结果如图 4 所示。4 种提取溶剂的回收率均大于 80%，能够满足检测要求，但采用水、甲醇和丙酮作为萃取溶剂时，样品易出现乳浊状，离心后虽有所改善，但过膜仍然很难，因此，本研究选择乙醇作为提取溶剂。



样品：柔软剂 2#





样品：水性特亮胶

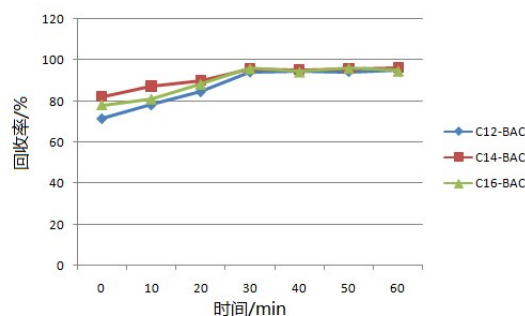
图 4 不同提取溶剂对 BAC 的提取情况

提取方式：超声提取；超声时间：20 min，超声温度：室温

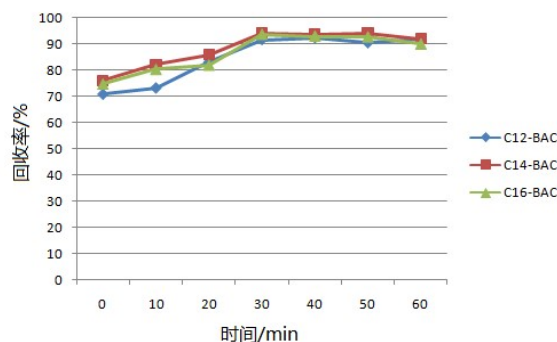
#### 6.2.10.2 提取条件的优化

本研究采用超声提取作为样品提取的方式，影响超声提取效率的关键因素主要有超声时间、超声温度和超声功率。经试验可知，随着超声温度或超声功率的提高，虽有利于提高待测化合物的提取率，但杂质的提取量也随之变高。经过优化，本研究选择室温下超声提取，超声功率为 40%。

实验以阴性柔软剂 2#（固体）和水性特亮胶（膏体）为研究基质，以添加回收的方式分别讨论了不同超声时间 0 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min 和 60 min 对分析结果的影响，实验结果见图 5。随着超声时间的延长，3 种待测分析物的提取率也随着提高，当超声时间为 30 min 时，各分析物的回收率均不小于 91.6%，继续延长超声时间，某些化合物的回收率虽然还能小幅提高，但溶解在提取溶液中的杂质也会增加，不仅影响后续操作，也会影响色谱分析，因此，本研究将超声时间设为 30 min。



样品：柔软剂 2#



样品：水性特亮胶

图 5 不同超声时间对 BAC 的提取情况

## 6.2.11 方法学评价

### 6.2.11.1 线性范围、检出限及定量限

将混合标准工作液逐级稀释成系列标准工作液，按照 6.2.6 中分析条件进行测定，将各组分的峰面积（Y）和对应的质量浓度（X，mg/L）进行线性回归，得到线性方程。各线性方程的线性相关系数（ $r^2$ ）均不小于 0.9992，表明 3 种 BAC 同系物在对应的质量浓度范围内线性关系良好。

在阴性样品中分别添加不同水平的待测组分，根据 3 倍和 10 倍信噪比分别确定 3 种待测化合物的检出限（LODs， $S/N=3$ ）和定量限（LOQs， $S/N=10$ ），结果见表 2。3 种 BAC 同系物的线性范围在 5 mg/L~200 mg/L 之间，检出限在 1.39 mg/L~1.53 mg/L 之间，定量限在 4.45 mg/L~4.66 mg/L 之间，均能满足目前相关法规的检测要求。

表 2 BAC 的线性范围、回归方程、相关系数、检出限和定量限

化合物	线性范围/ (mg/L)	回归方程	$r^2$	LOD/ (mg/L)	LOQ/ (mg/L)
C <sub>12</sub> -BAC	5-200	$y=4.995x-1.422$	0.9992	1.50	4.56
C <sub>14</sub> -BAC		$y=4.996x+1.862$	0.9995	1.39	4.45
C <sub>16</sub> -BAC		$y=6.809x-3.733$	0.9997	1.53	4.66

### 6.2.11.2 回收率和精密度

分别以阴性的毛绒整理剂（液体）、水性特亮胶（膏体）和片状柔软剂（固体）为样本，采用加标法进行回收率和精密度试验，作三个添加水平，每个添加水平作 6 次平行，结果见表 3。在 50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 三个添加水平下，3 种 BAC 同系物的平均回收率为 92.3 %~102.3 %，RSD 值均不大于 4.9 %。

考虑不同实验室的仪器状态不同，也为了本标准应用更为广泛，将本标准文本中 3 种 BAC 同系物的定量限变更为 50.0 mg/kg，回收率为 80%-120%。

表 3 阴性样品中 3 种 BAC 同系物的加标回收率和相对标准偏差（n=6）

化合物	添加水平/ mg/kg	毛绒整理剂		水性特亮胶		片状柔软剂	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
C <sub>12</sub> -BAC	50	92.3	4.9	94.4	4.2	93.7	4.8
	100	93.0	4.4	93.2	4.5	94.0	4.8
	200	100.4	4.3	97.5	3.8	96.8	4.2
C <sub>14</sub> -BAC	50	94.1	4.3	102.3	3.6	97.3	3.9
	100	93.9	3.9	99.4	3.2	97.5	4.1
	200	98.2	4.5	100.5	3.8	95.2	3.3
C <sub>16</sub> -BAC	50	92.7	4.0	98.2	4.0	94.5	4.8
	100	95.1	4.2	97.3	3.5	93.9	4.0
	200	94.4	3.8	100.1	4.2	98.1	4.2

### 6.3 实际样品分析

按本标准制定的检测方法，对上述24种染整助剂进行分析检测，共计2个样品检测出BAC同系物，检出物为C<sub>12</sub>-BAC和C<sub>14</sub>-BAC，C<sub>12</sub>-BAC的测定值在139.6～211.6 mg/kg之间，C<sub>14</sub>-BAC的测定值在56.4～119.2 mg/kg之间。

### 7 协同验证试验

本章节内容正在开展中。

### 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

国家对各行业产品的质量、安全、环保越来越重视，纺织染整助剂涉及生产、使用、运输、贮存等各个环节的安全性也同样越来越受到关注。在纺织染整助剂种苯扎氯铵常被用作杀菌防霉剂、匀染剂、柔软剂、抗静电剂、乳化剂和调理剂，因此，制定标准对纺织染整助剂中苯扎氯铵的测定方法进行统一和规范，可以更有效更安全地组织生产、贸易及其使用，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，可切实促进行业技术水平的整体提高，保护人类健康和环境安全，推动我国纺织染整助剂行业的健康发展。

#### 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] 陈学建, 郭正洋, 黄建飞, 等. 广东化工[J], 2019, 16 (46): 240
- [2] 沈婵. 纺织品及染整助剂中苯扎氯铵抗菌剂检测方法的研究[D]. 上海: 东华大学, 2022
- [3] 张柯, 贾松树, 胡巛. 河南预防医学杂志[J], 2022, 33 (9): 662
- [4] 陈小轲, 沈婵, 曹石淼, 等. 印染[J], 2021, 12: 53
- [5] 郑国建, 林毅侃, 杨晋青. 分析仪器[J], 2021, 4: 49
- [6] 陈建波, 黄兰淇, 马琳, 等. 理化检验-化学分册[J], 2022, 58 (3): 299
- [7] 郑国灿, 徐亚龙, 董浩然, 等. 理化检验-化学分册[J], 2020, 56 (10): 1102