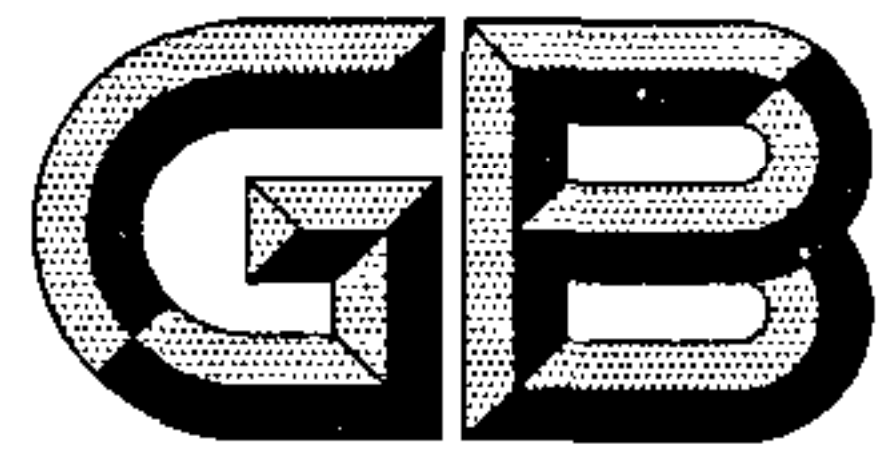


ICS 59.080.01
W 04



中华人民共和国国家标准

GB/T 20388—2006

纺织品 邻苯二甲酸酯的测定

Textiles—Determination of the content of phthalates

2006-05-25 发布

2006-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由中国纺织工业协会提出。

本标准由全国纺织品标准化技术委员会基础分会(SAC/TC 209/SC 1)归口。

本标准起草单位:中华人民共和国吉林出入境检验检疫局、纺织工业标准化研究所。

本标准主要起草人:王明泰、靳颖、牟峻、吴剑、吕洪生。

纺织品 邻苯二甲酸酯的测定

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了采用气相色谱-质量选择检测器(GC-MSD)测定纺织品中 13 种邻苯二甲酸酯类增塑剂(见附录 A)含量的方法。

本标准适用于含聚氯乙烯(PVC)材料的纺织产品。

2 原理

试样经三氯甲烷超声波提取,提取液定容后,用气相色谱-质量选择检测器(GC-MSD)测定,采用选择离子检测进行确证,外标法定量。

3 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂应均为分析纯。

3.1 三氯甲烷。

3.2 邻苯二甲酸酯类增塑剂标准品:纯度 $\geq 98\%$,见附录 A。

3.3 标准储备溶液:分别准确称取适量的每种邻苯二甲酸酯标准品,用三氯甲烷分别配制成浓度为 10 mg/mL 的标准储备液。

3.4 混合标准工作溶液:根据需要再用三氯甲烷稀释成适用浓度的混合标准工作溶液。

注:标准储备溶液在 0℃~4℃冰箱中保存有效期 12 个月,工作溶液在 0℃~4℃冰箱中保存有效期 6 个月。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-质谱仪:配有质量选择检测器(MSD)。

4.2 超声波发生器:工作频率 40 kHz。

4.3 锥形瓶:具磨口塞,100 mL。

5 分析步骤

5.1 提取

取代表性样品,将其剪碎至 5 mm×5 mm 以下,混匀。称取 1.0 g(精确至 0.01 g)试样,置于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入 30 mL 三氯甲烷,于超声波发生器中提取 20 min。将提取液过滤于 50 mL 容量瓶中。残渣再用 20 mL 三氯甲烷超声提取 5 min,合并滤液,用三氯甲烷定容至 50 mL,供气相色谱-质谱测定和确证。

5.2 测定

5.2.1 气相色谱-质谱条件

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出色谱分析的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离,下面给出的参数证明是可行的。

a) 色谱柱:DB-5 MS 30 m×0.25 mm×0.1 μm,或相当者;

b) 色谱柱温度:100℃(1 min) $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180℃(1 min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 300℃(10 min);

- c) 进样口温度:300℃;
- d) 色谱-质谱接口温度:280℃;
- e) 载气:氦气,纯度≥99.999%,1.2 mL/min;
- f) 电离方式:EI;
- g) 电离能量:70 eV;
- h) 测定方式:选择离子监测方式,参见附录 B;
- i) 进样方式:无分流进样,1.5 min 后开阀;
- j) 进样量:1 μL。

5.2.2 气相色谱-质谱分析及阳性结果确证

根据样液中被测物含量情况,选定浓度相近的标准工作溶液,对标准工作溶液与样液等体积参插进样测定,标准工作溶液和待测样液中每种邻苯二甲酸酯类增塑剂的响应值均应在仪器检测的线性范围内。

注 1: 如果样液的检测响应值超出仪器检测的线性范围,可适当稀释后测定。

注 2: 在上述气相色谱-质谱条件下,13 种邻苯二甲酸酯类增塑剂标准物的参考保留时间和气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录 B 和附录 C 中图 C.1。

如果样液与标准工作溶液的选择离子色谱图中,在相同保留时间有色谱峰出现,则根据附录 B 中每种邻苯二甲酸酯类增塑剂选择离子的种类及其丰度比进行确证。

6 结果计算

试样中每种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量按式(1)计算,结果表示到小数点后一位:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X_i ——试样中邻苯二甲酸酯 i 的含量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);
- A_i ——样液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和;
- A_{is} ——标准工作液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和;
- c_i ——标准工作液中邻苯二甲酸酯 i 的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL);
- m ——最终样液代表的试样量,单位为克(g)。

注: 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)应计其色谱峰面积总和。

7 测定低限、回收率和精密度

7.1 测定低限

本方法对纺织品中 13 种邻苯二甲酸酯的测定低限参见附录 B。

7.2 回收率

本方法 13 种邻苯二甲酸酯的回收率均为 85%~110%。

7.3 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 10%。以大于这两个测定值的算术平均值的 10%的情况不超过 5%为前提。

8 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

- a) 试样描述；
- b) 使用的标准；
- c) 试验结果；
- d) 偏离标准的差异；
- e) 在试验中观察到的异常现象；
- f) 试验日期。

附录 A
(规范性附录)

13 种邻苯二甲酸酯的种类表

表 A.1

序号	邻苯二甲酸酯类名称	英文名称	化学文摘编号 (CAS No.)	化学分子式
1	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethylphthalate(DMP)	131-11-3	$C_{10}H_{10}O_4$
2	邻苯二甲酸二乙酯	Diethylphthalate(DEP)	84-66-2	$C_{12}H_{14}O_4$
3	邻苯二甲酸二正丙酯	Dinpropylphthalate(DPRP)	131-16-8	$C_{14}H_{18}O_4$
4	邻苯二甲酸二异丁酯	Dimethylphthalate(DIBP)	84-69-5	$C_{16}H_{22}O_4$
5	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutylphthalate(DBP)	84-74-2	$C_{16}H_{22}O_4$
6	邻苯二甲酸二正戊酯	Dinamylphthalate(DAP)	131-18-0	$C_{18}H_{26}O_4$
7	邻苯二甲酸二己酯	Dihexylphthalate(DHP)	84-75-3	$C_{20}H_{30}O_4$
8	邻苯二甲酸丁基苄基酯	Benzylbutylphthalate(BBP)	85-68-7	$C_{19}H_{20}O_4$
9	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Bis(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)	117-81-7	$C_{24}H_{38}O_4$
10	邻苯二甲酸二壬酯	Dinonylphthalate(DNP)	84-76-4	$C_{26}H_{42}O_4$
11	邻苯二甲酸二异壬酯	Diisononylphthalate(DINP)	28553-12-0	$C_{26}H_{42}O_4$
12	邻苯二甲酸二辛酯	Dinocetylphthalate(DNOP)	117-84-0	$C_{24}H_{38}O_4$
13	邻苯二甲酸二异癸酯	Diisodecylphthalate(DIDP)	26761-40-0	$C_{28}H_{46}O_4$

附 录 B
(资料性附录)

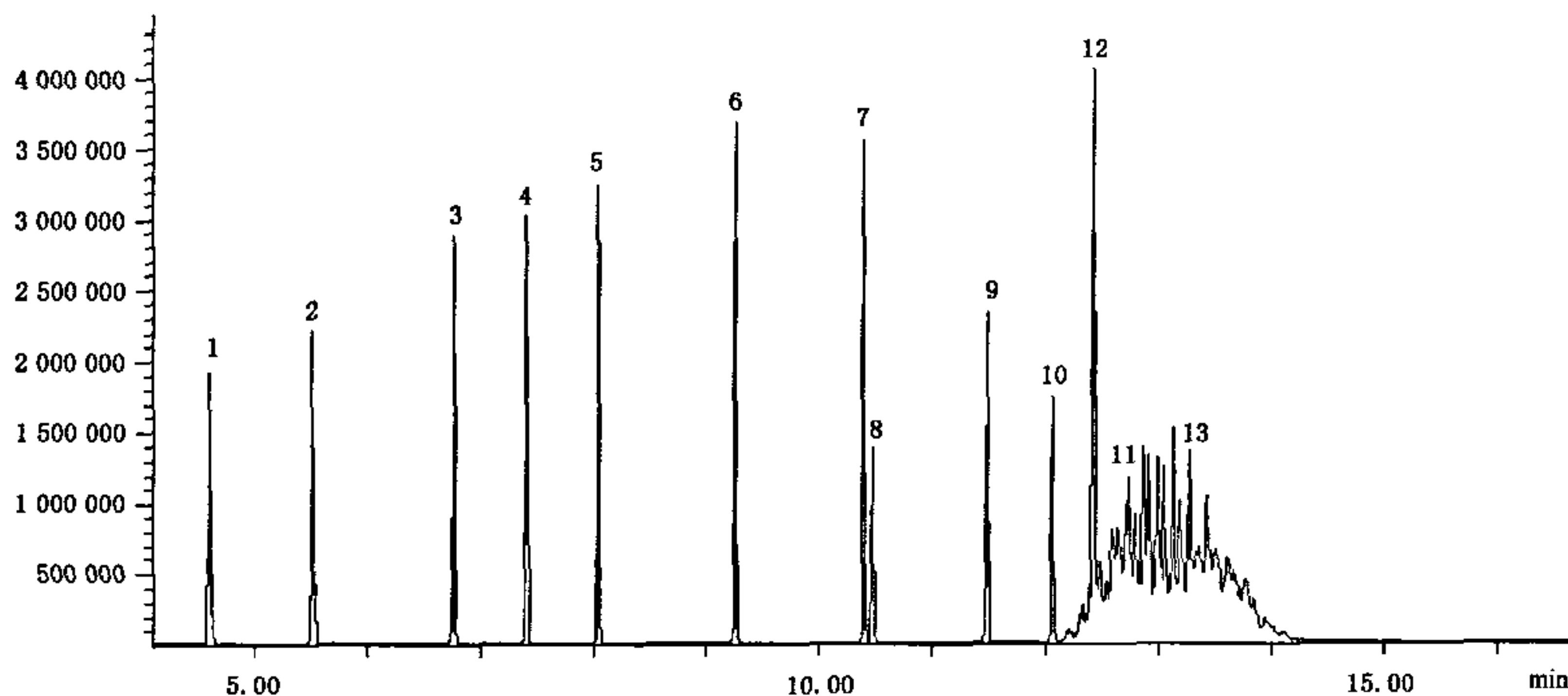
13种邻苯二甲酸酯定量和定性选择离子及测定低限表

表 B.1

序号	邻苯二甲酸酯类增塑剂名称	保留时间/ min	特征碎片离子/amu			测定低限/ ($\mu\text{g/g}$)
			定量	定性	丰度比	
1	邻苯二甲酸二甲酯	4.59	163	194,164,135	100 : 08 : 10 : 06	10.0
2	邻苯二甲酸二乙酯	5.51	149	176,177,222	100 : 11 : 26 : 03	10.0
3	邻苯二甲酸二正丙酯	6.77	149	150,191,209	100 : 09 : 07 : 08	10.0
4	邻苯二甲酸二异丁酯	7.41	149	167,205,223	100 : 05 : 04 : 11	10.0
5	邻苯二甲酸二丁酯	8.05	149	150,205,223	100 : 09 : 06 : 07	10.0
6	邻苯二甲酸二正戊酯	9.26	149	150,219,237	100 : 09 : 05 : 09	10.0
7	邻苯二甲酸二己酯	10.40	149	150,233,251	100 : 09 : 04 : 11	10.0
8	邻苯二甲酸丁基苄基酯	10.48	149	150,206,238	100 : 12 : 31 : 06	10.0
9	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	11.49	149	150,167,279	100 : 11 : 36 : 18	10.0
10	邻苯二甲酸二壬酯	12.07	149	150,167,293	100 : 10 : 08 : 40	10.0
11	邻苯二甲酸二异壬酯	12.22~13.37	293	418,347	100 : 02 : 06	50.0
12	邻苯二甲酸二辛酯	12.44	279	390,261	100 : 03 : 20	10.0
13	邻苯二甲酸二异癸酯	12.66~14.23	307	446,321	100 : 05 : 08	50.0

附录 C
(资料性附录)

邻苯二甲酸酯标准物的气相色谱-质谱选择离子色谱图



- | | |
|---------------------|--------------------------|
| 1——邻苯二甲酸二甲酯(DMP); | 8——邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP); |
| 2——邻苯二甲酸二乙酯(DEP); | 9——邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP); |
| 3——邻苯二甲酸二正丙酯(DPRP); | 10——邻苯二甲酸二壬酯(DNP); |
| 4——邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP); | 11——邻苯二甲酸二异壬酯(DINP); |
| 5——邻苯二甲酸二丁酯(DBP); | 12——邻苯二甲酸二辛酯(DNOP); |
| 6——邻苯二甲酸二正戊酯(DAP); | 13——邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)。 |
| 7——邻苯二甲酸二己酯(DHP); | |

图 C.1 邻苯二甲酸酯标准物的气相色谱-质谱选择离子色谱图