



中华人民共和国国家标准

GB/T 20388—2016
代替 GB/T 20388—2006

纺织品 邻苯二甲酸酯的测定 四氢呋喃法

Textiles—Determination of the phthalate content—
Tetrahydrofuran method

(ISO 14389:2014, MOD)

2016-04-25 发布

2016-11-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
纺织品 邻苯二甲酸酯的测定
四氢呋喃法

GB/T 20388—2016

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 26 千字
2016年5月第一版 2016年5月第一次印刷

*

书号: 155066·1-53700 定价 18 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20000.2—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 20388—2006《纺织品 邻苯二甲酸酯的测定》，与 GB/T 20388—2006 相比主要变化如下：

- 修改了标准名称；
- 调整了被测邻苯二甲酸酯目标物的种类；
- 增加了第 2 章术语和定义；
- 前处理方法将三氯甲烷萃取法改为四氢呋喃溶解法；
- 定量方法由外标法改为内标法；
- 试样量由 1 g 改为 0.3 g；
- 细化了标准储备液和工作液的配制；
- 修改了计算结果的表示方法，并增加了邻苯二甲酸酯占塑化组分百分率的计算公式；
- 删除了原标准中的附录 A“13 种邻苯二甲酸酯的种类表”、附录 B“13 种邻苯二甲酸酯定量和定性选择离子与测定低限表”和附录 C“邻苯二甲酸酯标准物的气相色谱-质谱选择离子色谱图”；
- 增加了附录 A“试样中塑化组分质量的计算”、附录 B“GC-MS 检测参数示例”和附录 C“化学方法测定 PVC 涂层的质量”。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 14389:2014《纺织品 邻苯二甲酸酯的测定 四氢呋喃法》，与 ISO 14389:2014 的主要差异如下：

- 删除了国际标准的引言、前言和部分参考文献；
- 5.6 的移液管规格增加了 0.5 mL、1 mL；
- 增加了 5.10“离心装置”；
- 附录 B 中增加了邻苯二甲酸酯标准物的色谱图；
- 简化了资料性附录 C，删除了资料性附录 D；
- 将参考文献中的 ISO 1833.1 替换为相对应的 GB/T 2910.1。

本标准由中国纺织工业联合会提出。

本标准由全国纺织品标准化技术委员会(SAC/TC 209)归口。

本标准起草单位：中纺标(北京)检验认证中心有限公司、吉林出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：斯颖、牟峻、郑宇英、井婷婷、李爱军。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 20388—2006。

纺织品 邻苯二甲酸酯的测定 四氢呋喃法

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

本标准规定了以四氢呋喃为溶剂,采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定纺织品中邻苯二甲酸酯的方法。

本标准适用于可能含有某些邻苯二甲酸酯的纺织产品。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

增塑材料或软化材料 **plasticized or softened material**

经化学物质处理后更具柔韧性的塑化材料。

注:本标准中的化学物质是邻苯二甲酸酯。塑化材料示例:涂层剂、涂料印花粘合剂等。

2.2

整体处理纺织品 **overall treated textile**

连续整理、涂层或印染的纺织品。

2.3

局部处理纺织品 **locally treated textile**

非连续整理、涂层或印染的纺织品。

2.4

代表性试样 **representative specimen**

从样品的不同处理部位获得的试样。

3 原理

以四氢呋喃为溶剂采用超声波发生器,将试样中的塑化聚合物全部或部分溶解,使用合适的溶剂(乙腈、正己烷等)对溶解的聚合物进行沉淀,萃取邻苯二甲酸酯。萃取液经离心分离和稀释定容后,用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定邻苯二甲酸酯,采用内标法定量。

4 试剂

除非另有规定,所用试剂均为分析纯。

4.1 四氢呋喃,CAS号 109-99-9。

4.2 沉淀剂,例如:

- 4.2.1 乙腈, CAS号 75-05-8; 或
- 4.2.2 正己烷, CAS号 110-54-3。
- 4.3 邻苯二甲酸二环己酯(DCHP), CAS号 84-61-7, 内标物(IS)。
- 4.4 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP), CAS号 28553-12-0 或 68515-48-0。
- 4.5 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP), CAS号 117-81-7。
- 4.6 邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP), CAS号 117-84-0。
- 4.7 邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP), CAS号 26761-40-0 或 68515-49-1。
- 4.8 邻苯二甲酸丁苄酯(BBP), CAS号 85-68-7。
- 4.9 邻苯二甲酸二丁酯(DBP), CAS号 84-74-2。
- 4.10 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP), CAS号 84-69-5。
- 4.11 邻苯二甲酸二戊酯(DPP), CAS号 131-18-0。
- 4.12 邻苯二甲酸二C₈₋₈支链烷基酯, 富C₇(DIHP), CAS号 71888-89-6。
- 4.13 邻苯二甲酸二甲氧基乙酯(DMEP), CAS号 117-82-8。

5 仪器

- 5.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。
- 5.2 反应瓶, 40 mL。
- 5.3 可控温超声波发生器, 频率为(40±5)kHz。
- 5.4 具塞锥形瓶, 100 mL。
- 5.5 容量瓶, 50 mL 和 100 mL。
- 5.6 移液管, 0.5 mL、1 mL、10 mL 和 20 mL。
- 5.7 天平, 分度值为 0.1 mg。
- 5.8 水浴装置。
- 5.9 旋转蒸发仪。
- 5.10 离心装置。

6 步骤

警告: 有机溶剂的蒸气具有较高的易燃性, 尤其在高温条件下。玻璃器皿在冷却后使用。

避免样品、玻璃器皿、仪器之间的直接接触, 以减少交叉污染。清洗后的玻璃器皿宜再依次使用 0.1 mol/L 的硝酸、水和丙酮冲洗, 并在完全干燥后使用。为避免污染, 在试验过程中不要使用任何塑料容器(例如盛水容器)。

6.1 标准溶液的配制

6.1.1 内标储备溶液

以沉淀剂(4.2)为溶剂, 将内标物配制成浓度为 1 000 mg/L 的储备溶液。

6.1.2 标准储备溶液

以沉淀剂为溶剂, 分别配制每种邻苯二甲酸酯的标准储备溶液, 见表 1。

例如, 称取一种邻苯二甲酸酯 50.0 mg, 置于 50 mL 的容量瓶中, 用沉淀剂定容, 充分混匀使瓶内物质完全溶解。

表 1 标准储备溶液

邻苯二甲酸酯	DCHP (IS)	DINP	DEHP	DNOP	DIDP	BBP	DBP	DIBP	DPP	DIHP	DMEP
浓度 mg/L	1 000										

可将多种标准物质配制成混合储备溶液,以节省配制校准工作溶液的时间和工作量。DINP、DIDP 和 DIHP 的色谱峰有重叠,由于它们具有多重峰,其校准工作溶液的浓度需高于其他标准物质的浓度(5 倍),建议单独配制此三种物质的储备溶液。这三种物质具有较高的测定低限(参见附录 B)。

6.1.3 校准工作溶液

采用体积比为 1 : 2(33 : 66)的四氢呋喃和沉淀剂的混合液作为溶剂,由标准储备溶液配制至少 5 个适当浓度的校准工作溶液(例如表 2 中的浓度:1 mg/L、3 mg/L、15 mg/L、30 mg/L 和 90 mg/L)。每个浓度的标准工作溶液中含有等量的目标邻苯二甲酸酯(4.4~4.13)以及一定量的内标物,内标物的最终浓度为 5 mg/L,并配制一份空白校准溶液。用 GC-MS 分析校准工作溶液和空白校准溶液,进行定量分析,确保正确的保留时间,扣除污染带来的误差,绘制工作曲线。

表 2 校准工作溶液配制示例

浓度	配制说明
空白溶液	将 0.25 mL 内标(DCHP)储备溶液置于 50 mL 容量瓶中,用体积比为 1 : 2(33 : 66)的四氢呋喃和沉淀剂混合液定容
1 mg/L	将 0.1 mL 每种标准物质储备溶液和 0.5 mL 内标(DCHP)储备溶液置于 100 mL 容量瓶中,用体积比为 33 : 66 四氢呋喃和沉淀剂混合液定容
3 mg/L	将 0.3 mL 每种标准物质储备溶液和 0.5 mL 内标(DCHP)储备溶液置于 100 mL 容量瓶中,用体积比为 33 : 66 四氢呋喃和沉淀剂混合液定容
15 mg/L	将 0.75 mL 每种标准物质储备溶液和 0.25 mL 内标(DCHP)储备溶液置于 50 mL 容量瓶中,用体积比为 33 : 66 四氢呋喃和沉淀剂混合液定容
30 mg/L	将 1.5 mL 每种标准物质储备溶液和 0.25 mL 内标(DCHP)储备溶液置于 50 mL 容量瓶中,用体积比为 33 : 66 四氢呋喃和沉淀剂混合液定容
90 mg/L	将 4.5 mL 每种标准物质储备溶液和 0.25 mL 内标(DCHP)储备溶液置于 50 mL 容量瓶中,用体积比为 33 : 66 四氢呋喃和沉淀剂混合液定容

如果 DEHP、DNOP、DINP、DIDP 和 DIHP 定量时不选择 149 作为目标离子,则可以对所有邻苯二甲酸酯一起进行校准和定量。

邻苯二甲酸酯的特征离子参见附录 B。

如果 DIDP 和 DINP 的色谱峰重叠,可选择附录 B 中所示的目标离子进行分析。

当萃取液中某种邻苯二甲酸酯浓度超出工作曲线范围时,用含有 5 mg/L 内标物的体积比为 33 : 66 的四氢呋喃和沉淀剂混合液加以稀释,以便正确地对样品进行定量分析。

注:标准储备溶液于 0℃~4℃保存,有效期 12 个月;标准工作溶液于 0℃~4℃保存,有效期 6 个月;如果质量控制中出现問題则缩短保存时间。

6.2 邻苯二甲酸酯的超声波萃取和测定

6.2.1 通则

从样品上取两个试样,用四氢呋喃对试样进行超声波萃取,再用合适的溶剂对(部分或全部)溶解的塑化组分进行沉淀,离心分离后,测定邻苯二甲酸酯。平行做空白试验,避免实验室环境污染的误差。

注:聚氯乙烯(PVC)完全溶解于四氢呋喃。

6.2.2 试样制备

取代表性试样,将其剪碎(尺寸不大于5 mm×5 mm),混匀后称取两份,各(0.30±0.01)g,分别置于两个40 mL的反应瓶(5.2)中,萃取时用PTFE膜密封,以确保反应瓶在超声水浴(5.3)的整个萃取过程中保持密封状态。

用移液管(5.6)分别将10 mL含有5 mg/L内标(4.3)的四氢呋喃(4.1)加入到每个反应瓶中。

6.2.3 萃取步骤

将反应瓶放入超声波发生器(5.3)中,于(60±5)℃下萃取1 h±5 min(塑化聚合物完全或部分溶解)。取出反应瓶,静置萃取液,冷却至室温。

用移液管分别向每个反应瓶中逐滴加入20 mL含有5 mg/L内标的沉淀剂(4.2)。

剧烈振摇反应瓶(可放在漩涡振荡器上)至少30 s,静置(30±2)min使聚合物沉淀。

以不小于700 g(例如:离心半径10 cm,转速2 500 r/min)的相对离心力分离至少10 min,使悬浮在有机相中的聚合物沉淀至瓶底,以获得澄清的有机溶液。吸取两份有机溶液到色谱进样瓶中,用于GC-MS分析。

注意:直接将悬浮液或混浊溶液注入GC-MS中可能会污染仪器。

如果必要,用含有5 mg/L内标物(4.3)的体积比为1:2(33:66)的四氢呋喃和沉淀剂混合液进一步稀释萃取液后,进行分析。

6.2.4 邻苯二甲酸酯的测定

用GC-MS(5.1)测定6.2.3中萃取出来的邻苯二甲酸酯。附录B给出了GC-MS检测参数示例。

当邻苯二甲酸酯含量非常低时,可增加试样质量或采用旋转蒸发仪(5.9)浓缩萃取液。

7 结果计算

7.1 基于试样中塑化组分质量的计算(默认方法)

测定每种邻苯二甲酸酯和内标物的峰面积,利用校准工作曲线分别得出萃取液中单个邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L),对任何稀释应进行修正,并扣除空白试验的浓度。用式(1)计算结果:

$$w_c = \frac{V \times (b \times F - a)}{m_c \times 10\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_c ——单个邻苯二甲酸酯占试样中塑化组分的质量百分率,%;

V ——30 mL,稀释前邻苯二甲酸酯溶液的总体积(10 mL用于萃取的四氢呋喃+20 mL沉淀剂),单位为毫升(mL);

b ——萃取液中单个邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

F —— 稀释因子;

a —— 空白试验中对应邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m_c —— 试样中塑化组分质量,单位为克(g)。

附录 A 给出了试样中塑化组分质量 m_c 的测定方法和计算示例。图 A.1 为整体处理纺织品,图 A.2 为局部处理纺织品。

如果无法获得试样中塑化组分质量 m_c ,则在试验报告中说明,并按照 7.2 计算结果。

7.2 基于试样总质量的计算

对于无法按附录 A 获得试样中塑化组分质量 m_c 的,用式(2)进行计算:

$$w_T = \frac{V \times (b \times F - a)}{m_T \times 10\,000} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_T —— 单个邻苯二甲酸酯占整个试样的质量百分率, %;

V —— 30 mL, 稀释前邻苯二甲酸酯溶液的总体积(10 mL 用于萃取的四氢呋喃 + 20 mL 沉淀剂),单位为毫升(mL);

b —— 萃取液中单个邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

F —— 稀释因子;

a —— 空白试验中对应邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

m_T —— 试样总质量,单位为克(g)。

8 试验报告

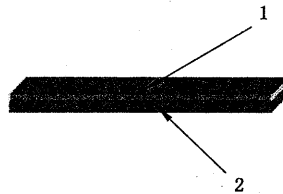
试验报告应包括下列内容:

- a) 本标准的编号。
- b) 样品描述。
- c) 试样制备的描述。
- d) 试样中塑化组分质量 m_c ,单位为克(见 7.1);或试样总质量 m_T ,单位为克(见 7.2)。
- e) 每种邻苯二甲酸酯含量的平均值 w_c 或 w_T ,以百分率(%)表示。
- f) 与规定程序的任何偏离。

附 录 A
(规范性附录)
试样中塑化组分质量的计算

A.1 整体处理纺织品

整体处理纺织品见图 A.1。



说明:

1——塑化组分(涂层);

2——基布。

图 A.1 整体处理纺织品

测定试样总质量 m_1 (g) 后, 采用机械、加热或化学方法 (或综合多种方法) 去除塑化组分 (涂层), 得到基布质量 m_2 , 由两者的差值得出塑化组分 (涂层) 质量 m [见式 (A.1)]:

$$m = m_1 - m_2 \quad \text{..... (A.1)}$$

式中:

m ——试样中的塑化组分 (涂层) 质量, 单位为克 (g);

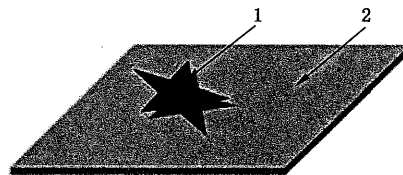
m_1 ——整体处理纺织品试样的总质量, 单位为克 (g);

m_2 ——试样中的基布质量, 单位为克 (g)。

注: 附录 C 给出了化学方法测定 PVC 涂层质量的示例。

A.2 局部处理纺织品

局部处理纺织品见图 A.2。



说明:

1——塑化组分(涂层);

2——基布。

图 A.2 局部处理纺织品

先测定基布的单位面积质量 m_2 , 再测定处理 (涂层) 区域的单位面积总质量 m_1 及其面积 S 。用式 (A.2) 计算塑化组分 (涂层) 质量 m :

$$m = (m_1 - m_2) \times S \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

m ——塑化组分(涂层)质量,单位为克(g);

m_1 ——试样中处理(涂层)区域的单位面积总质量,单位为克每平方米(g/m²);

m_2 ——基布的单位面积质量,单位为克每平方米(g/m²);

S ——试样中处理(涂层)区域的面积,单位为平方米(m²)。

附 录 B
(资料性附录)
GC-MS 检测参数示例

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出色谱分析的通用参数。采用下列操作条件已被证明是可行的:

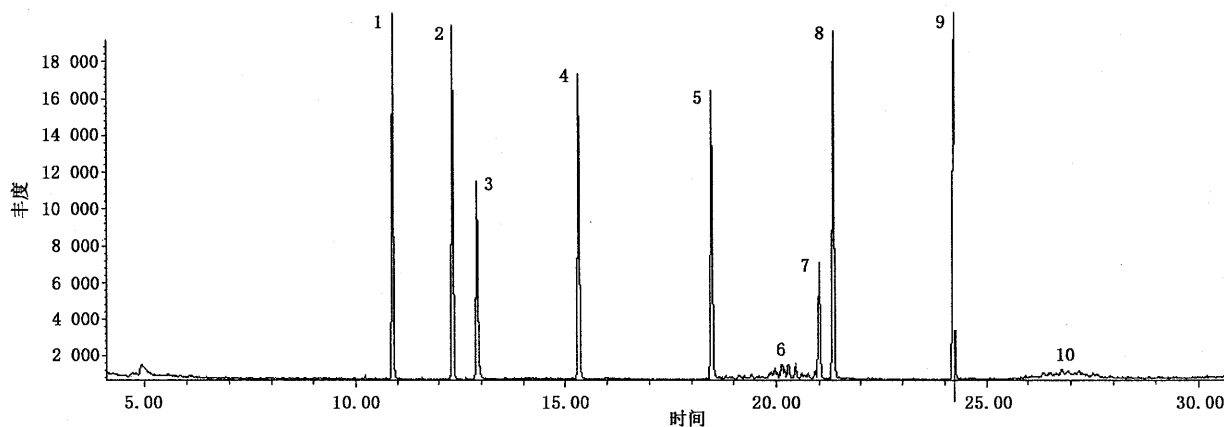
- a) 毛细管色谱柱:DB-5MS,30 m×0.25 mm×0.1 μm,或相当者。
- b) 升温程序:
 - 100 ℃(1 min),100 ℃~180 ℃(15 ℃/min);
 - 180 ℃(1 min),180 ℃~300 ℃(5 ℃/min);
 - 300 ℃(10 min)。
- c) 进样口温度:300 ℃。
- d) 质谱接口温度:280 ℃。
- e) 载气:氮气,纯度不小于 99.999%,流量为 1.2 mL/min。
- f) 离化方式:EI。
- g) 离化电压:70 eV。
- h) 检测方式:选择离子监测。
- i) 进样方式:分流,或不分流进样(1.5 min 后开阀)。
- j) 进样量:1 μL。

10 种邻苯二甲酸酯和内标物的特征离子和测定低限如表 B.1 所示。

表 B.1 10 种邻苯二甲酸酯和内标物的特征离子和测定低限

序号	物质名称	特征离子 amu			测定低限 μg/g
		目标离子	Q1	Q2	
1	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	149	150	205	40.0
2	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	149	206	150	40.0
3	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)	149	167	279	40.0
4	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	279	167	261	40.0
5	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	293	149	127	200.0
6	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	307	149	141	200.0
7	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	149	167	223	40.0
8	邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	149	219	237	40.0
9	邻苯二甲酸二 C ₈₋₉ 支链烷基酯,富 C ₇ (DIHP)	265	149	99	200.0
10	邻苯二甲酸二甲氧基乙酯(DMEP)	149	59	207	200.0
11	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP),内标物	149	167	249	200.0

邻苯二甲酸酯标准物的色谱图见图 B.1 和图 B.2。



说明:

- 1 —— 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP);
- 2 —— 邻苯二甲酸二丁酯(DBP);
- 3 —— 邻苯二甲酸二甲氧基乙酯(DMEP);
- 4 —— 邻苯二甲酸二戊酯(DPP);
- 5 —— 邻苯二甲酸丁苄酯(BBP);
- 6 —— 邻苯二甲酸二 C₆₋₈ 支链烷基酯, 富 C₇ (DIHP);
- 7 —— 邻苯二甲酸二环己酯(DCHP), 内标物;
- 8 —— 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP);
- 9 —— 邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP);
- 10 —— 邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)。

图 B.1 9 种邻苯二甲酸酯与内标物的标准物色谱图

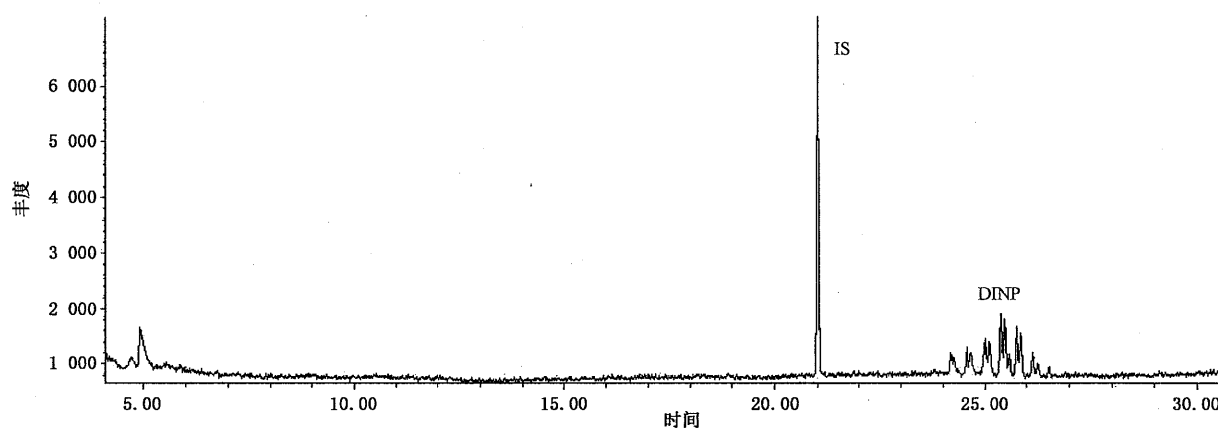


图 B.2 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)与内标物的标准物色谱图

附录 C

(资料性附录)

化学方法测定 PVC 涂层的质量

C.1 原理

用四氢呋喃将 PVC 涂层从已知干燥质量的试样上溶解下来,收集残留的纺织组分,再经水洗,干燥和称量。由差值得出 PVC 涂层的质量,以占试样的质量分数表示。

以 PVC 涂层的棉织物为样品,经国际联合试验验证本方法是可行的。试验结果中,未发现异常值,重复性变异系数为 0.6%,重现性变异系数为 1.4%。

C.2 设备

使用 GB/T 2910.1 及以下设备。

C.2.1 玻璃锥形瓶,配有 PTFE 螺旋盖,容量至少为 100 mL。

C.2.2 可控温超声波发生器,同 5.3。

C.3 试剂

使用 GB/T 2910.1 及以下试剂。

C.3.1 四氢呋喃(THF),CAS 号 109-99-9。

C.3.2 去离子水。

C.4 试验步骤

按照 GB/T 2910.1 规定的通用程序进行,然后按以下步骤操作。

将 1 g 试样转移到锥形瓶中,加入四氢呋喃,用量为每克试样 50 mL。将锥形瓶置于超声波发生器中,在 60 °C 下对 PVC 溶解 1 h,再用已知质量的玻璃砂芯坩埚过滤锥形瓶内的溶液,并将残留物转移到玻璃砂芯坩埚中,用 30 mL 预热至 60 °C 的四氢呋喃对玻璃砂芯坩埚中的残留物清洗两次,重力排液。然后用水充分清洗,重力排液,最后进行真空抽滤。

将玻璃砂芯坩埚及不溶纺织组分烘干,然后冷却、称重。

C.5 结果计算

C.5.1 试样中的涂层质量分数按式(C.1)计算:

$$P = (m_{1d} - m_{2d} \times d) / m_1 \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

P ——涂层质量分数;

m_{1d} ——试样的干燥总质量,单位为克(g);

m_{2d} ——试样的基布干燥质量,单位为克(g);

d ——不溶纺织组分的质量修正系数(棉的 d 值为 1.00,棉以外的其他纤维宜使用本方法测定单

组分纤维的 d 值);

m_1 ——试样总质量(该试样质量与 6.2.2 中所述试样质量的称量条件相同),单位为克(g)。

如果 PVC 涂层的纺织样品基布为多纤维混合物,使用本方法后各纤维均未溶解,则使用式(C.2)计算多纤维混合物的质量修正系数 d 值。

$$d = \sum_{i=1}^n m_i \times d_i \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

d ——多纤维混合物在溶剂中的质量修正系数;

i ——多纤维混合物中第 i 种不溶纤维组分;

m_i ——多纤维混合物中第 i 种不溶纤维组分的质量百分率;

d_i ——多纤维混合物中第 i 种不溶纤维组分在溶剂中的质量修正系数。

C.5.2 邻苯二甲酸酯测定方法中试样塑化组分质量按式(C.3)计算:

$$m_c = m_T \times P \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

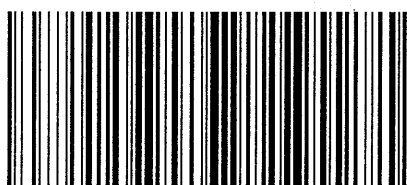
式中:

m_c ——式(1)中的塑化组分质量,单位为克(g);

m_T —— (0.30 ± 0.01) g, 6.2.2 中的试样总质量,单位为克(g)。

参 考 文 献

- [1] GB/T 2910.1 纺织品 定量化学分析 第1部分:试验通则(GB/T 2910.1—2009, ISO 1833-1:2006, IDT)
-



GB/T 20388-2016

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 • 1-53700