

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3995—2014

进出口纺织品 邻苯二甲酸酯的 定量分析方法

Textiles for import and export—Quantitative analysis method of phthalates

2014-11-19 发布

2015-05-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国浙江出入境检验检疫局、中华人民共和国江苏出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：应晓虹、丁友超、孙军、顾旭华、钱凯。

进出口纺织品 邻苯二甲酸酯的 定量分析方法

1 范围

本标准规定了纺织品中 17 种邻苯二甲酸酯(见附录 A)含量的气相色谱/质谱测定方法和高效液相色谱测定方法。

本标准适用于各种纺织品中邻苯二甲酸酯的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数据修约规则与极限数值的表示和判定

3 原理

样品采用二氯甲烷为提取溶剂,经索氏抽提器或其他合适的方法提取,提取液定容并经有机膜过滤后,用气相色谱/质谱仪(GC/MS)进行定性分析。气相色谱/质谱采用选择离子监测进行确证,外标法定量。必要时,选用配有二极管阵列检测器的高效液相色谱仪(HPLC/DAD)对含有异构体的邻苯二甲酸酯进行辅助定性,外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的三级水。

4.2 二氯甲烷:色谱纯。

4.3 乙腈:色谱纯。

4.4 甲醇:色谱纯。

4.5 邻苯二甲酸酯标准品:纯度 $\geq 97\%$,见附录 A。

4.6 邻苯二甲酸酯标准储备溶液:分别准确称取适量的邻苯二甲酸酯标准品(4.5),用二氯甲烷(GC/MS)或乙腈(HPLC/DAD)配制成 DEHP、DBP、BBP、DEP、DMP、DHP、DMEP、DAP、DIPP、PIPP、DIBP、DPRP、DNOP、DNP 浓度为 500 mg/L, DINP、DIDP、DIHP 浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液。标准储备溶液在 0℃~4℃冰箱中保存,有效期为 6 个月。

4.7 邻苯二甲酸酯混合标准工作溶液:分别准确吸取适量邻苯二甲酸酯标准储备溶液(4.6),用二氯甲烷(GC/MS)或乙腈(HPLC/DAD)稀释成适合浓度的混合标准工作溶液。混合标准工作溶液在 0℃~4℃冰箱中保存,有效期为 3 个月。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱/质谱联用仪(GC/MS):配有电子轰击离子源(EI)。

5.2 高效液相色谱仪(HPLC):配有二极管阵列检测器(DAD)。

5.3 分析天平:感量 0.1 mg。

5.4 索氏抽提装置:配 150 mL 圆底烧瓶。

5.5 旋转蒸发仪。

5.6 微孔滤膜:0.45 μm ,有机系。

6 分析步骤

6.1 样品前处理

取有代表性试样,剪成约 5 mm \times 5 mm 的碎片,混匀。从混匀样中称取 1.0 g,精确至 0.01 g,置于索氏抽提装置(5.4)中,在圆底烧瓶中加入 120 mL 二氯甲烷,在 60 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴温度下,索氏提取 4 h,1 h 内回流次数不少于 4 次。冷却后,用旋转蒸发仪(5.5)浓缩到近干。用 10 mL 二氯甲烷(GC/MS)或乙腈(HPLC/DAD)分三次洗涤圆底烧瓶中的残留物,用二氯甲烷(GC/MS)定容至 50 mL 或用乙腈(HPLC/DAD)定容至 25 mL。把试样溶液通过有机滤膜(5.6)过滤至小样品瓶中,用于 GC/MS 或 HPLC/DAD 分析。

注:在确保回收率前提下,可以选择其他合适的提取方法。

6.2 气相色谱-质谱分析方法

6.2.1 GC/MS 分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出 GC/MS 分析的普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的:

- 毛细管色谱柱:DB-5MS 30 m \times 0.25 mm \times 0.1 μm 或相当者;
- 色谱柱温度:100 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min);
- 载气:氦气(纯度 $>99.999\%$),流量为 1.0 mL/min;
- 进样方式:不分流进样,1.5 min 后开阀;
- 进样量:1 μL ;
- 进样口温度:300 $^{\circ}\text{C}$;
- 色谱质谱接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;
- 电离方式:EI,电离能量为 70 eV;
- 检测模式:选择离子监测(SIM);
- 质量扫描范围:50 μ ~500 μ ;
- 溶剂延迟:5 min。

6.2.2 定性和定量分析

将以二氯甲烷为溶剂的标准工作溶液(4.7)和试样溶液(6.1)等体积参插进样,按 6.2.1 分析进行测试。试样溶液的响应值应在仪器检测的线性范围内。如超过仪器检测的线性范围,可根据需要用二氯甲烷将过滤后的试样溶液进一步稀释至仪器分析的线性范围内。通过比较试样溶液与标准工作溶液色谱峰的保留时间和质谱监测离子种类及其丰度比进行定性分析,通过比较试样溶液与标准工作溶液在定量离子通道下的色谱峰面积进行定量分析。

在上述 GC/MS 分析条件下,17 种邻苯二甲酸酯标准物质的参考保留时间和选择离子流色谱图参见附录 B。

6.3 高效液相色谱分析方法

6.3.1 HPLC/DAD 分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出 HPLC/DAD 分析的普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱:苯基柱 4.6 mm×250 mm, 5 μm 或相当者;
- b) 柱温:35 ℃;
- c) 流速:1.0 mL/min;
- d) 进样量:10.0 μL;
- e) 流动相:A-水,B-乙腈+甲醇(50+50,体积分数);
- f) 检测器:二极管阵列检测器(DAD);
- g) 检测波长:190 nm~500 nm;
- h) 定量波长:230 nm, 275 nm;
- i) 梯度洗脱程序:见表 1。

表 1 液相色谱分析邻苯二甲酸酯梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	60	40
2	50	50
12	35	65
20	35	65
30	0	100
33	0	100

6.3.2 定性和定量分析

将以乙腈为溶剂的标准工作溶液(4.7)和试样溶液(6.1)等体积参插进样,按 6.3.1 分析条件进行测试。通过比较试样溶液与标准工作溶液的色谱峰的保留时间以及光谱进行定性分析,通过比较试样溶液与标准工作溶液液相色谱峰面积进行定量分析。

在上述 HPLC/DAD 条件下,17 种邻苯二甲酸酯标准物质的参考保留时间和液相色谱图参见附录 C。

7 结果计算和表示

7.1 结果计算

在 GC/MS 或 HPLC/DAD 分析中,试样中邻苯二甲酸酯 i 含量(w_i)按式(1)计算:

$$w_i = \frac{A_i \rho_{si} V}{A_{si} m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_i ——试样中邻苯二甲酸酯 i 残留含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_i ——试样溶液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和;

SN/T 3995—2014

A_{si} ——标准工作溶液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和；

ρ_{si} ——标准工作溶液中邻苯二甲酸酯 i 的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

m ——试样的质量，单位为克(g)；

V ——试样溶液最终体积，单位为毫升(mL)。

注：邻苯二甲酸二(C_{6~8})支链烷基酯(DIHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)应计其色谱峰面积总和。

7.2 结果判断与表示

按 GB/T 8170 对 7.1 的计算结果进行数值修约。试验结果以每种邻苯二甲酸酯的含量(mg/kg)分别表示，计算结果表示到小数点后一位。低于测定低限(8.1)时，试验结果为“未检出”。

8 测定低限、回收率和精密度

8.1 测定低限

GC/MS 法对纺织品中 17 种邻苯二甲酸酯的测定低限参见附录 B。

HPLC/DAD 法对纺织品中 17 种邻苯二甲酸酯的测定低限参见附录 C。

8.2 回收率

本方法 17 种邻苯二甲酸酯的回收率为 80%~110%。

8.3 精密度

在重复条件下，获得两次独立测试结果的绝对差值，不超过算术平均值的 10%。

9 测试报告

测试报告中应至少包括以下内容：

- 样品的来源及描述；
- 本标准的编号(包括年号)；
- 检测方法；
- 测试结果：报告平行样的算术平均值；
- 与本标准的任何偏离；
- 在测试中观察到的异常现象；
- 测试日期。

附 录 A

(规范性附录)

邻苯二甲酸酯的中文名称、英文名称、化学文摘编号和分子式

表 A.1 邻苯二甲酸酯的中文名称、英文名称、化学文摘编号和分子式

序号	中文名称	英文名称(缩写)	化学文摘号 (CAS 号)	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	Dipropylphthalate(DPrP)	131-16-8	$C_{14}H_{18}O_4$
4	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutylphthalate(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	邻苯二甲酸二甲氧乙酯	bis(2-methoxyethyl)phthalate(DMEP)	117-82-8	$C_{14}H_{18}O_6$
7	邻苯二甲酸二正戊酯	dinamylphthalate(DAP)	131-18-0	$C_{18}H_{26}O_4$
8	邻苯二甲酸二异戊酯	Diisopentylphthalate(DIPP)	605-50-5	$C_{18}H_{26}O_4$
9	邻苯二甲酸正戊基异戊基酯	<i>n</i> -Pentyl-isopentylphthalate(PIPP)	776297-69-9	$C_{18}H_{26}O_4$
10	邻苯二甲酸二己酯	dihexylphthalate(DHP)	84-75-3	$C_{20}H_{30}O_4$
11	邻苯二甲酸丁基苄基酯	benzylbutylphthalate(BBP)	85-68-7	$C_{19}H_{20}O_4$
12	邻苯二甲酸二(C ₆₋₈)支链烷基酯	diisoheptylphthalate(DIHP)	71888-89-6	$C_{22}H_{34}O_4$
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	bis(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)	117-81-7	$C_{24}H_{38}O_4$
14	邻苯二甲酸二异壬酯	Diisononylphthalate(DINP)	28553-12-0	$C_{26}H_{42}O_4$
15	邻苯二甲酸二正辛酯	dinoctylphthalate(DNOP)	117-84-0	$C_{24}H_{38}O_4$
16	邻苯二甲酸二异癸酯	Diisodecylphthalate(DIDP)	26761-40-0	$C_{28}H_{46}O_4$
17	邻苯二甲酸二正壬酯	dinonylphthalate(DNP)	84-76-4	$C_{26}H_{42}O_4$

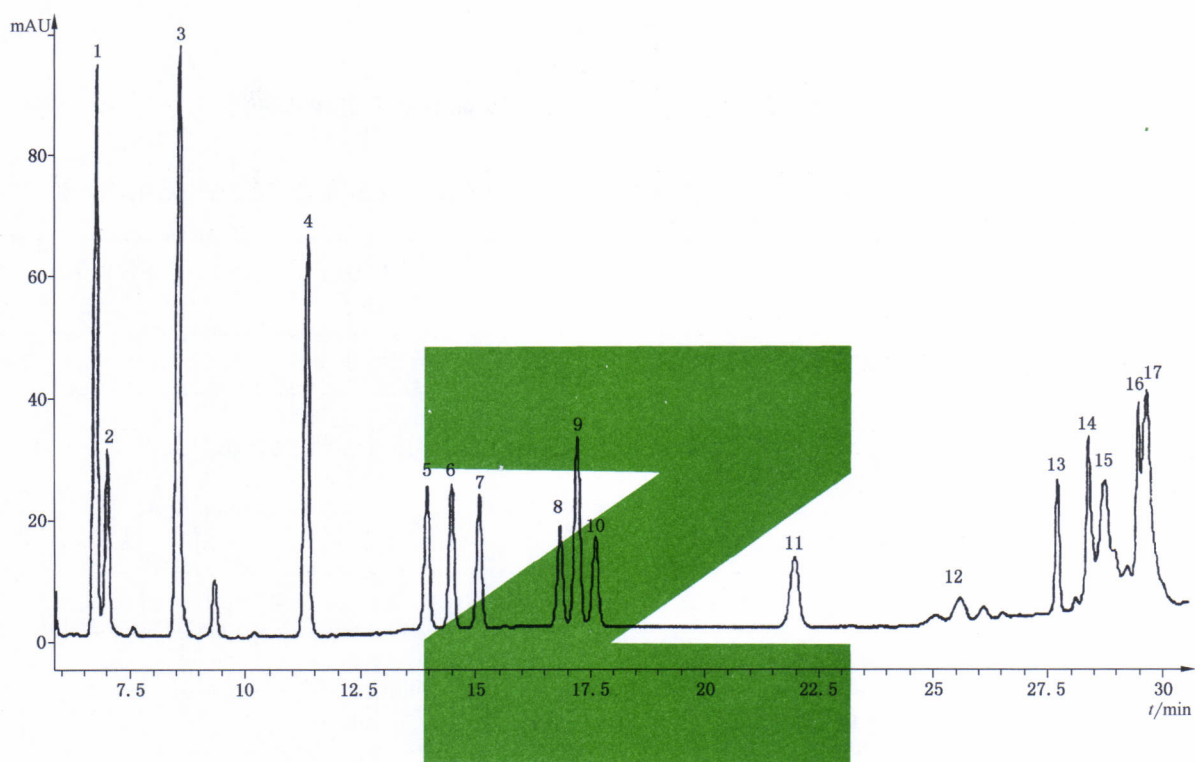
附录 B

(资料性附录)

邻苯二甲酸酯的 GC/MS 分析参数及选择离子流色谱图

表 B.1 邻苯二甲酸酯的 GC/MS 分析的保留时间、特征离子及测定低限

序号	名称	保留时间/ min	特征碎片离子/ μ			测定低限 mg/kg
			定量	定性	丰度比	
1	邻苯二甲酸二甲酯	5.89	163	164, 194, 135	100 : 10 : 7 : 5	5.0
2	邻苯二甲酸二乙酯	6.73	149	176, 177, 222	100 : 11 : 28 : 3	5.0
3	邻苯二甲酸二正丙酯	7.84	149	150, 191, 209	100 : 9 : 6 : 7	5.0
4	邻苯二甲酸二异丁酯	8.52	149	167, 205, 223	100 : 3 : 2 : 7	5.0
5	邻苯二甲酸二丁酯	9.31	149	150, 205, 223	100 : 9 : 5 : 6	5.0
6	邻苯二甲酸二甲氧乙酯	9.62	59	149, 167, 176	100 : 26 : 4 : 5	5.0
7	邻苯二甲酸二正戊酯	11.17	149	150, 219, 237	100 : 9 : 5 : 8	5.0
8	邻苯二甲酸二异戊酯	11.33	149	71, 150, 237	100 : 26 : 9 : 14	5.0
9	邻苯二甲酸正戊异戊酯	11.74	149	71, 219, 237	100 : 11 : 4 : 12	5.0
10	邻苯二甲酸二己酯	13.42	149	150, 233, 251	100 : 9 : 3 : 10	5.0
11	邻苯二甲酸丁基苄基酯	13.55	149	150, 206, 238	100 : 12 : 29 : 5	5.0
12	邻苯二甲酸二(C _{6~8})支链烷基酯	13.71~15.82	149	150, 167, 265	100 : 10 : 4 : 25	50.0
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	15.89	149	150, 167, 279	100 : 11 : 34 : 16	5.0
14	邻苯二甲酸二异壬酯	17.55~21.05	293	150, 167	100 : 48 : 45	50.0
15	邻苯二甲酸二正辛酯	18.51	279	167, 261	100 : 25 : 18	5.0
16	邻苯二甲酸二异癸酯	18.42~24.30	307	71, 167	100 : 85 : 41	50.0
17	邻苯二甲酸二正壬酯	21.20	293	176, 209	100 : 3 : 2	5.0



说明：

- 1 —— 邻苯二甲酸二甲酯；
- 2 —— 邻苯二甲酸二乙酯；
- 3 —— 邻苯二甲酸二正丙酯；
- 4 —— 邻苯二甲酸二异丁酯；
- 5 —— 邻苯二甲酸二丁酯；
- 6 —— 邻苯二甲酸二甲氧乙酯；
- 7 —— 邻苯二甲酸二正戊酯；
- 8 —— 邻苯二甲酸二异戊酯；
- 9 —— 邻苯二甲酸正戊异戊酯；
- 10 —— 邻苯二甲酸二己酯；
- 11 —— 邻苯二甲酸丁基苄基酯；
- 12 —— 邻苯二甲酸二(C₆₋₈)支链烷基酯；
- 13 —— 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯；
- 14 —— 邻苯二甲酸二异壬酯；
- 15 —— 邻苯二甲酸二正辛酯；
- 16 —— 邻苯二甲酸二异癸酯；
- 17 —— 邻苯二甲酸二正壬酯。

图 B.1 邻苯二甲酸酯标准物质 GC/MS 分析的选择离子流色谱图

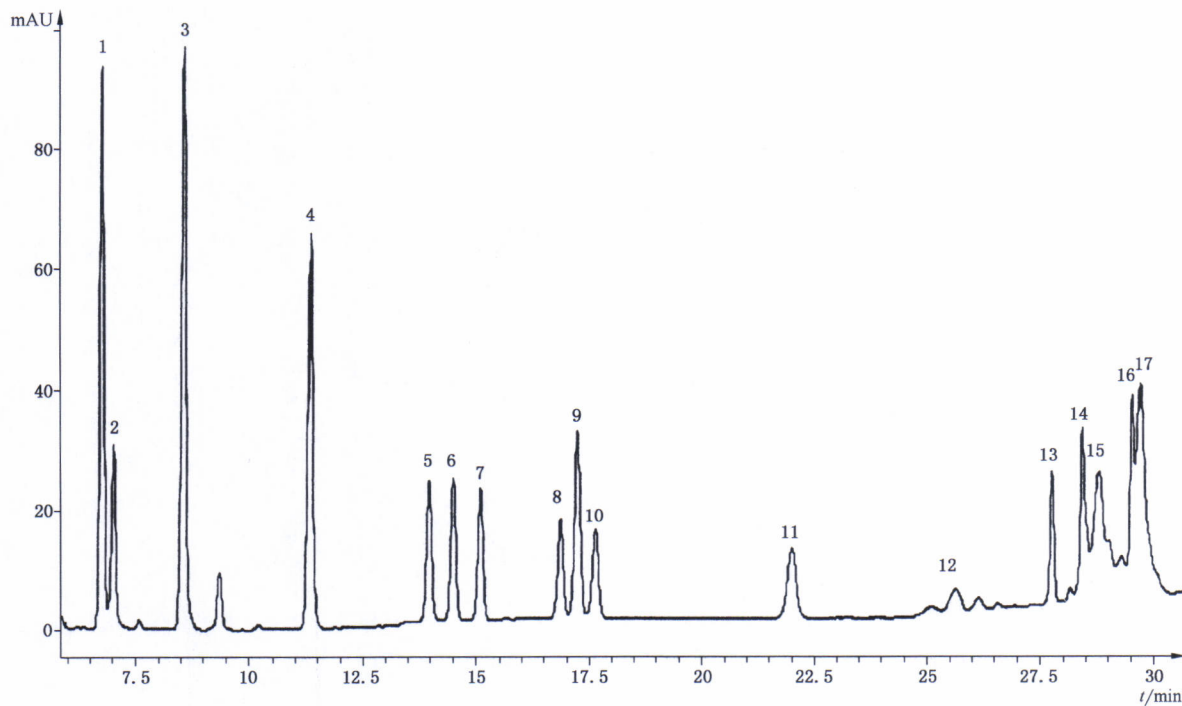
附 录 C

(资料性附录)

邻苯二甲酸酯标准物质的 HPLC/DAD 分析参数及液相色谱图

表 C.1 邻苯二甲酸酯标准物质的 HPLC/DAD 分析的色谱保留时间、定量波长及测定低限

序号	名称	保留时间 min	测定低限 mg/kg
1	邻苯二甲酸二甲氧乙酯	6.72	5.0
2	邻苯二甲酸二甲酯	6.98	5.0
3	邻苯二甲酸二乙酯	9.52	5.0
4	邻苯二甲酸二正丙酯	11.31	5.0
5	邻苯二甲酸二异丁酯	13.93	5.0
6	邻苯二甲酸二丁酯	14.46	5.0
7	邻苯二甲酸丁基苄基酯	15.06	5.0
8	邻苯二甲酸二正戊酯	16.84	5.0
9	邻苯二甲酸二异戊酯	17.21	5.0
10	邻苯二甲酸正戊基异戊基酯	17.61	5.0
11	邻苯二甲酸二己酯	21.96	10.0
12	邻苯二甲酸二(C _{6~8})支链烷基酯	24.70~26.65	50.0
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	27.71	5.0
14	邻苯二甲酸二正辛酯	28.38	5.0
15	邻苯二甲酸二异壬酯	28.60~29.38	10.0
16	邻苯二甲酸二正壬酯	29.49	5.0
17	邻苯二甲酸二异癸酯	29.68	5.0



说明：

- 1 ——邻苯二甲酸二甲氧乙酯；
- 2 ——邻苯二甲酸二甲酯；
- 3 ——邻苯二甲酸二乙酯；
- 4 ——邻苯二甲酸二正丙酯；
- 5 ——邻苯二甲酸二异丁酯；
- 6 ——邻苯二甲酸二丁酯；
- 7 ——邻苯二甲酸丁基苄基酯；
- 8 ——邻苯二甲酸二正戊酯；
- 9 ——邻苯二甲酸二异戊酯；
- 10 ——邻苯二甲酸正戊基异戊基酯；
- 11 ——邻苯二甲酸二己酯；
- 12 ——邻苯二甲酸二(C_{6~8})支链烷基酯；
- 13 ——邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯；
- 14 ——邻苯二甲酸二正辛酯；
- 15 ——邻苯二甲酸二异壬酯；
- 16 ——邻苯二甲酸二正壬酯；
- 17 ——邻苯二甲酸二异癸酯。

图 C.1 邻苯二甲酸酯标准物质的液相色谱图(230 nm)