

中华人民共和国纺织行业标准

FZ/T XXXXX—XXXX

纺织品 邻苯二甲酸酯的筛选  
裂解-气相色谱-质谱法

Textiles—Screening of phthalates—  
Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method

(报批稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部发布

## 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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国纺织工业联合会提出。

本文件由全国纺织品标准化技术委员会基础标准分技术委员会（SAC/TC 209/SC1）归口。

本文件起草单位：上海市质量监督检验技术研究院、浙江瑞易检测技术有限公司、安徽省冠盛纺织科技有限公司、中纺标检验认证股份有限公司、中纺标（深圳）检测有限公司、东华大学、东莞市汇科达鞋业有限公司、晋江中纺标检测有限公司、深圳海关工业品检测技术中心、福建省纤维检验中心。

本文件主要起草人：赵海浪、包海峰、斯颖、谢堂堂、徐红、谭玉静、朱峰、毛志平、洪飞南、俞昶彪、李国姿。

# 纺织品 邻苯二甲酸酯的筛选 裂解-气相色谱-质谱法

警示：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件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

本文件规定了采用裂解-气相色谱-质谱联用仪筛选纺织品中邻苯二甲酸酯（见附录 A）的试验方法。本文件适用于各类纺织产品。

## 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 20388 纺织品 邻苯二甲酸酯的测定 四氢呋喃法

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 原理

试样经制备后置于裂解器中热脱附，热脱附产物进入气相色谱-质谱仪分析。根据目标物的保留时间和质谱信息进行定性，对比试样和参考聚合物中目标物的定量离子峰面积进行半定量。

## 5 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂为分析纯。

5.1 四氢呋喃。

5.2 正己烷。

5.3 邻苯二甲酸酯标准物质：纯度不低于 97%，化学信息见附录 A。

5.4 邻苯二甲酸酯储备溶液：用正己烷（5.2）分别配制附录 A 中所列的每种邻苯二甲酸酯储备溶液，浓度均为 1000 mg/L。

5.5 邻苯二甲酸酯混合作溶液：分别吸取一定量标准储备溶液（5.4），用正己烷（5.2）稀释成浓度为 50 mg/L 的混合标准工作溶液。

注：标准储备溶液和混合标准工作溶液在 0℃~4℃ 冰箱保存，标准储备溶液有效期为 6 个月，混合标准工作溶液有效期为 3 个月。

5.6 邻苯二甲酸酯空白聚合物：聚氯乙烯（PVC）材质，不含有附录 A 中所列的邻苯二甲酸酯。

5.7 聚合物溶液：用四氢呋喃（5.1）溶解一定量邻苯二甲酸酯空白聚合物（5.6），配成浓度为 50000 mg/L 的聚合物溶液。

注：聚合物溶液在 0℃~4℃ 冰箱密封保存，有效期为 6 个月。

5.8 邻苯二甲酸酯参考聚合物：用微量移液针（6.7）吸取 10 μL 聚合物溶液（5.7）和 10 μL 邻苯二甲酸酯混合工作溶液（5.5），置于裂解样品杯（6.6）底部，常温下挥发至干，制得含量为 1000 mg/kg 的邻苯二甲酸酯参考聚合物，可根据需要制备其它合适含量的邻苯二甲酸酯参考聚合物。邻苯二甲酸酯参考聚合物应现制现用。制备后在裂解样品杯（6.6）中加入适量玻璃棉（6.1）。

注：有证邻苯二甲酸酯聚合物（PVC 材质）标准样品也能用于本试验。

## 6 仪器与材料

6.1 玻璃棉：经过硅烷化处理。

6.2 低温研磨机：具备液氮冷冻功能。

6.3 微量取样勺：头部宽度 4mm~6mm。

6.4 镊子。

6.5 天平：分度值 0.01 mg。

6.6 裂解样品杯：去活不锈钢材质，容积 80 μL。

6.7 微量移液针：最大量程 10 μL。

6.8 气相色谱-质谱仪（GC-MS）：配有微炉式裂解器。裂解器的热裂解/热脱附（Py/TD）附件在 40℃~500℃ 温度范围内，每分钟能够升温 1℃~100℃。裂解器与气相色谱进样口间的接口温度能够达到 400℃。推荐使用带自动进样器的裂解器。

注：裂解器与气相色谱-质谱仪在联用的情况下，通常称作“裂解-气相色谱-质谱联用仪”。

## 7 试验步骤

### 7.1 试样制备

取代表性试样，用剪刀或低温研磨机（6.2）将试样制成粒径 1 mm 以下的碎片或粉末，混合均匀。用微量取样勺（6.3）或镊子（6.4）取两份混合试样，用天平（6.5）称量 0.50 mg，精确至 0.01 mg，置于裂解样品杯（6.6）底部。取适量玻璃棉（6.1）放入裂解样品杯（6.6）中，确保试样碎片或粉末测试过程不会溢出，将裂解样品杯（6.6）放入仪器（6.8）裂解器中待测。

### 7.2 裂解-气相色谱-质谱联用仪分析

#### 7.2.1 定性分析

参照附录B中仪器条件，依次对参考聚合物（5.8）和待测试样（7.1）进行分析，比较待测试样（7.1）和参考聚合物（5.8）中邻苯二甲酸酯色谱峰的保留时间和定性离子对的相对离子丰度。如果试样中目标物的色谱峰保留时间与参考聚合物（5.8）中邻苯二甲酸酯色谱峰的保留时间一致，偏差在±0.5%范围内，并且定性离子对的相对离子丰度与参考聚合物（5.8）中的相对离子丰度比较，偏差不超过表1规定的范围，则确认试样中存在相应的邻苯二甲酸酯。

表 1 定性确证时相对离子丰度的偏差允许范围

相对离子丰度 %	>50	>20~50	>10~20	≤10
偏差允许范围 %	±10	±15	±20	±50

对于某些特定的邻苯二甲酸酯混合物的定性检出条件参照附录C。

### 7.2.2 半定量分析

确认试样中检出邻苯二甲酸酯后，根据邻苯二甲酸酯参考聚合物（5.8）和待测试样（7.1）中邻苯二甲酸酯的定量离子响应峰面积，计算试样中邻苯二甲酸酯的含量。

### 7.3 空白试验

采用不装试样的裂解样品杯（6.6）进行试验，按照7.1~7.2步骤进行。随同试样平行试验。

## 8 结果计算与判定

### 8.1 结果计算

试样中每种邻苯二甲酸酯的含量按式（1）计算：

$$w = \frac{(A_y - A_b) \times C_j}{(A_j - A_b) \times m} \dots\dots\dots (1)$$

$w$ ——试样中每种邻苯二甲酸酯的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$C_j$ ——参考聚合物中每种邻苯二甲酸酯的绝对含量，单位为纳克（ng）；

$A_y$ ——试样中每种邻苯二甲酸酯的响应峰面积；

$A_b$ ——空白试验中每种邻苯二甲酸酯的响应峰面积；

$A_j$ ——参考聚合物中每种邻苯二甲酸酯的响应峰面积；

$m$ ——试样质量，单位为毫克（mg）。

计算结果以两次结果的算术平均值表示，结果保留至小数点后一位。

注：当基质效应影响检测结果时，采用标准加入法作为校准方法。

### 8.2 结果判定

当邻苯二甲酸酯的检测结果低于检出限，可直接判定为未检出；当检测结果大于或等于检出限，用GB/T 20388 重新检测。

## 9 检出限

邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙)酯(DMEP)的检出限为20 mg/kg, 邻苯二甲酸二C<sub>6-8</sub>支链烷基酯, 富C<sub>7</sub>(DIHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)的检出限为30 mg/kg, 其余邻苯二甲酸酯的检出限为10 mg/kg。

## 10 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20%, 以大于这两个测定值的算术平均值的20%的情况不超过5%为前提。

## 11 试验报告

试验报告至少应给出下述内容:

- a) 本文件的编号;
- b) 样品来源及描述;
- d) 检测结果;
- e) 任何偏离本文件的细节;
- f) 试验日期。

## 附录 A (规范性)

### 邻苯二甲酸酯标准物质的化学信息

邻苯二甲酸酯标准物质的化学信息见表 A.1。

表 A.1 邻苯二甲酸酯标准物质的化学信息

序号	物质名称	缩写	化学文摘号 (CAS No.)	分子式
1	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
2	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
3	邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙)酯	DMEP	117-82-8	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
4	邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	605-50-5	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>
5	邻苯二甲酸正戊基异戊基酯	PIPP	776297-69-9	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>
6	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>
7	邻苯二甲酸二异己酯	DIHxP	71850-09-4	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>
8	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	85-68-7	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
9	邻苯二甲酸二己酯	DNHP	84-75-3	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>
10	邻苯二甲酸二C <sub>6-8</sub> 支链烷基酯, 富C <sub>7</sub>	DIHP	71888-89-6	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>
11	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>
12	邻苯二甲酸二庚酯	DHEPP	3648-21-3	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>
13	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	117-81-7	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
14	邻苯二甲酸二辛酯	DNOP	117-84-0	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
15	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	28553-12-0 68515-48-0	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>
16	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	84-76-4	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>
17	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	26761-40-0 68515-49-1 89-16-7	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>
18	邻苯二甲酸二癸酯	DDP	84-77-5	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>
19	邻苯二甲酸双十一烷基酯	DUP	3648-20-2	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>

## 附录 B

(资料性)

## 裂解-气相色谱-质谱联用仪分析参数

## B.1 裂解-气相色谱-质谱联用仪分析参数

由于测试参数取决于所使用仪器，因此不可能给出仪器分析的普遍参数。采用下列参数已被证明是合适的：

- a) 裂解器炉温：初始炉温 200℃，以 50 °C/min 升至 350℃，保持 2 min；
- b) 裂解器界面温度：300℃；
- c) 毛细管色谱柱：Rxi-1HT，15.0 m×0.25 mm×0.10 μm，或相当者；
- d) 进样口温度：300 °C；
- e) 柱温：初始柱温 80 °C，以 20 °C/min 升至 300 °C，保持 2min；
- f) 进样方式：分流进样，分流比 100: 1；
- g) 流速：1.3 mL/min；
- h) 载气：氦气，纯度≥99.999%；
- i) 接口温度：280 °C；
- j) 离子源温度：300 °C；
- k) 电离方式：EI；
- l) 电离能量：70 eV；
- m) 质谱扫描模式：选择离子监测（SIM）模式和全扫描（SCAN）模式；
- n) 质谱全扫描范围： $m/z=50\sim 500$ ；
- o) 质谱监测离子如表 B.1 所示。

表 B.1 质谱监测离子

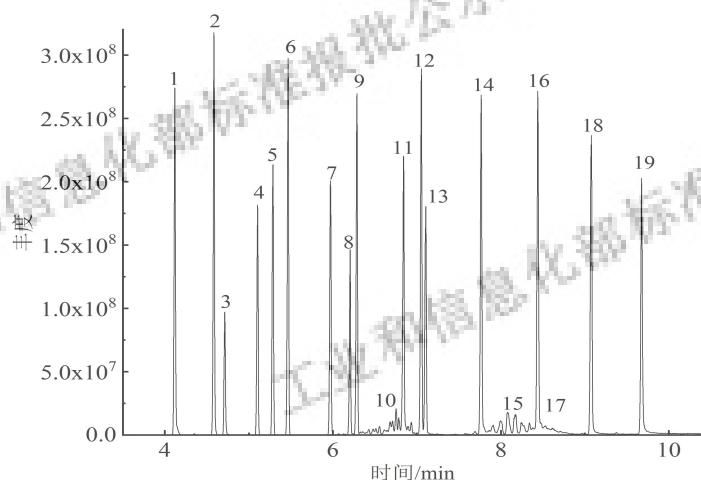
序号	物质名称（缩写）	监测离子 $m/z$	
		定量	定性
1	邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）	149	223、205
2	邻苯二甲酸二丁酯（DBP）	149	223、205
3	邻苯二甲酸二（2-甲氧基乙）酯（DMEP）	149	104、59
4	邻苯二甲酸二异戊酯（DIPP）	149	237、219



5	邻苯二甲酸正戊基异戊基酯 (PIPP)	149	150、237
6	邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)	149	237、219
7	邻苯二甲酸二异己酯 (DIHxP)	149	85、251
8	邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	206	91、149
9	邻苯二甲酸二己酯 (DNHP)	251	233、149
10	邻苯二甲酸二C <sub>6-8</sub> 支链烷基酯, 富C <sub>7</sub> (DIHP)	265	99、149
11	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	249	167、149
12	邻苯二甲酸二庚酯 (DHEPP)	265	247、149
13	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (DEHP)	279	167、149
14	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)	279	167、149
15	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	293	167、149
16	邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)	293	167、149
17	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	307	167、149
18	邻苯二甲酸二癸酯 (DDP)	307	167、149
19	邻苯二甲酸双十一烷基酯 (DUP)	149	167、321

## B.2 邻苯二甲酸酯参考聚合物的选择离子监测 (SIM) 色谱图

在 B.1 所述参数条件下, 邻苯二甲酸酯参考聚合物 (5.8) 的选择离子监测 (SIM) 色谱图见图 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(2-甲氧基乙)酯 (DMEP);
- 4——邻苯二甲酸二异戊酯 (DIPP);
- 5——邻苯二甲酸正戊基异戊基酯 (PIPP);
- 6——邻苯二甲酸二戊酯 (DPP);
- 7——邻苯二甲酸二异己酯 (DIHxP);
- 8——邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP);
- 9——邻苯二甲酸二己酯 (DNHP);
- 10——邻苯二甲酸二 C<sub>6-8</sub> 支链烷基酯, 富 C<sub>7</sub> (DIHP);
- 11——邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP);
- 12——邻苯二甲酸二庚酯 (DHEPP);
- 13——邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 (DEHP);
- 14——邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP);
- 15——邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP);
- 16——邻苯二甲酸二壬酯 (DNP);
- 17——邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP);
- 18——邻苯二甲酸二癸酯 (DDP);
- 19——邻苯二甲酸双十一烷基酯 (DUP)。

图B.2 邻苯二甲酸酯参考聚合物的选择离子监测 (SIM) 色谱图

## 附 录 C (资料性)

### 某些邻苯二甲酸酯混合物的定性检出条件

某些邻苯二甲酸酯混合物的定性检出条件如表 C.1。

表C.1某些邻苯二甲酸酯混合物的定性检出条件

序号	物质名称	缩写	化学文摘号 (CAS No.)	定性检出条件
1	邻苯二甲酸二己酯，支链和直链	DHP	68515-50-4	DNHP 和 DIHxP 均检出
2	邻苯二甲酸二戊酯，支链和直链	DPP	84777-06-0	DNPP、DIPP 和 PIPP 均检出
3	邻苯二甲酸二(C <sub>7-11</sub> 支链和直链)烷基酯	DHNUP	68515-42-4	DHEPP、DNP 和 DUP 均检出
4	邻苯二甲酸二(C <sub>6-10</sub> )烷基酯；(癸基，己基，辛基)酯与 1, 2-苯二甲酸的复合物且邻苯二甲酸二己酯含量≥0.3%	—	68515-51-5 68648-93-1	DNHP、DIHP、DNOP、DNP 和 DDP 均检出，并且 DNHP 含量≥0.3% (基于 DNHP、DIHP、DNOP、DNP 和 DDP 总量)