

纺织品 邻苯基苯酚的测定

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

本标准规定了纺织品中邻苯基苯酚(OPP)含量的气相色谱-质量选择检测器(GC-MSD)测定方法。

本标准方法 1 适用于各种纺织材料及其产品中邻苯基苯酚含量的测定和确证；本标准方法 2 适用于各种纺织材料及其产品中邻苯基苯酚及其盐和酯类物质含量的测定和确证。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987)

3 原理

3.1 方法 1

试样经甲醇超声波提取，提取液浓缩定容后，用配有质量选择检测器的气相色谱仪(GC-MSD)测定，采用选择离子检测进行确证，外标法定量。

3.2 方法 2

试样用甲醇超声波提取，提取液浓缩后，在碳酸钾溶液介质下经乙酸酐乙酰化后以正己烷提取，用配有质量选择检测器的气相色谱仪(GC-MSD)测定，采用选择离子检测进行确证，外标法定量。

4 试剂和材料

除另有规定外，所用试剂应均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 规定的三级水。

4.1 甲醇。

4.2 丙酮。

4.3 正己烷。

4.4 乙酸酐。

4.5 无水碳酸钾。

4.6 无水硫酸钠：650℃灼烧 4 h，冷却后贮于干燥器中备用。

4.7 碳酸钾溶液：0.1 mol/L 水溶液。取 13.8 g 无水碳酸钾溶于水中，并定容至 1 000 mL。

4.8 硫酸钠溶液：20 g/L 水溶液。

4.9 邻苯基苯酚标准品(Ortho-phenylphenol, $C_{12}H_{10}O$, CAS No. : 90-43-7)：纯度 $\geq 98\%$ 。

4.10 标准储备溶液：准确称取适量的邻苯基苯酚标准品，用丙酮配制成浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备溶液。

4.11 标准工作溶液：根据需要再用丙酮稀释成适用浓度的标准工作溶液。

注：标准储备溶液在 0℃~4℃冰箱中保存有效期 6 个月，混合标准工作溶液在 0℃~4℃冰箱中保存有效期 3 个月。

5 仪器与设备

5.1 气相色谱仪：配有质量选择检测器(MSD)。

- 5.2 超声波发生器:工作频率 40 kHz。
- 5.3 离心机:4 000 r/min。
- 5.4 旋转蒸发器。
- 5.5 无水硫酸钠柱:7.5 cm×1.5 cm(内径),内装 4 cm 高无水硫酸钠。
- 5.6 锥形瓶:具磨口塞,100 mL。
- 5.7 离心管:具磨口塞,15 mL。
- 5.8 浓缩瓶:100 mL。

6 分析步骤

6.1 方法 1

6.1.1 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 50 mL 甲醇,在超声波发生器中提取 20 min。将提取液过滤。残渣再用 30 mL 甲醇超声提取 5 min,合并滤液,经无水硫酸钠柱脱水后,收集于 100 mL 浓缩瓶中,于 40℃ 水浴旋转蒸发器浓缩至近干,用丙酮溶解并定容至 5.0 mL,供气相色谱-质谱确证和测定。

6.1.2 测定

6.1.2.1 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-17 MS 30 m×0.25 mm×0.1 μm,或相当者;

b) 色谱柱温度:50℃(2 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃(1 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 270℃(5 min)

c) 进样口温度:270℃;

d) 色谱-质谱接口温度:260℃;

e) 载气:氦气,纯度≥99.999%,1.4 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;

i) 选择监测离子(m/z):定量 170,定性 115,141,169 amu;

j) 进样方式:无分流进样,1.2 min 后开阀;

k) 进样量:1 μL。

6.1.2.2 气相色谱-质谱测定及阳性结果确证

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。标准工作溶液和待测样液中邻苯基苯酚的响应值均应在仪器检测的线性范围内。对标准工作溶液与样液等体积参插进样测定。

注:在上述气相色谱-质谱条件下,邻苯基苯酚标准物的气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录 A 中图 A.1,气相色谱-质谱图参见附录 B 中图 B.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,则根据选择离子的种类和丰度比对其进行确证。

注:邻苯基苯酚 m/z 115、141、169、170 的丰度比约为 30 : 41 : 83 : 100。

6.2 方法 2

6.2.1 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 50 mL 甲醇,在超声波发生器中提取 20 min。将提取液过滤于 100 mL 浓缩瓶中。残渣再用 30 mL 甲醇超声提取 5 min,合并滤液,于 40℃ 水浴旋转蒸发器浓缩至近干,用 8 mL 碳酸钾

溶液将浓缩液溶解并全部转移至 15 mL 离心管中。

6.2.2 乙酰化

加入 1 mL 乙酸酐，振摇 2 min，准确加入 5.0 mL 正己烷，振摇 2 min，以 4 000 r/min 离心 3 min。用尖嘴吸管抽取下层水相。加入 10 mL 硫酸钠溶液，再振摇 1 min，以 4 000 r/min 离心 3 min，正己烷相供气相色谱-质谱测定和确证。

6.2.3 标准工作溶液的制备

准确移取一定体积的适用浓度的标准溶液于 15 mL 离心管中，用碳酸钾溶液稀释至 8 mL，加入 1 mL 乙酸酐，以下按 6.2.2 步骤进行。

6.2.4 测定

6.2.4.1 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-17 MS 30 m×0.25 mm×0.1 μm，或相当者；
- b) 色谱柱温度：50℃(2 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃(1 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 270℃(5 min)；
- c) 进样口温度：270℃；
- d) 色谱-质谱接口温度：260℃；
- e) 载气：氦气，纯度≥99.999%，1.4 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；
- i) 选择监测离子(m/z)：定量 170，定性 115, 141, 212 amu；
- j) 进样方式：无分流进样，1.2 min 后开阀；
- k) 进样量：1 μL。

目录下载：<http://biaozhun.ys168.com>

6.2.4.2 气相色谱-质谱测定及阳性结果确证

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。标准工作溶液和待测样液中邻苯基苯酚乙酸酯的响应值均应在仪器检测的线性范围内。对标准工作溶液与样液等体积参插进样测定。

注：在上述气相色谱-质谱条件下，乙酰化邻苯基苯酚标准物的气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录 A 中图 A.2，气相色谱-质谱图参见附录 B 中图 B.2。

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，则根据选择离子的种类和丰度比对其进行确证。

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，则根据选择离子的种类和丰度比对其进行确证。

注：邻苯基苯酚乙酸酯 m/z 115、141、170、212 的丰度比约为 14 : 14 : 100 : 6。

7 结果计算

试样中邻苯基苯酚含量按式(1)计算，计算结果表示到小数点后两位：

$$X = \frac{A \times c \times V}{A_s \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- X——试样中邻苯基苯酚含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；
- A——样液中邻苯基苯酚或邻苯基苯酚乙酸酯的峰面积(或峰高)；
- A_s——标准工作液中邻苯基苯酚或邻苯基苯酚乙酸酯的峰面积(或峰高)；
- c——标准工作液中邻苯基苯酚或相当邻苯基苯酚的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V ——样液体积,单位为毫升(mL);

m ——最终样液代表的试样量,单位为克(g)。

8 测定低限、回收率和精密度

8.1 测定低限

方法 1 的测定低限为 0.10 mg/kg;方法 2 的测定低限为 0.05 mg/kg。

8.2 回收率

方法 1 和方法 2 的回收率为 85%~110%。

8.3 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,方法 1 和方法 2 获得的两次独立测试结果的绝对差值均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。

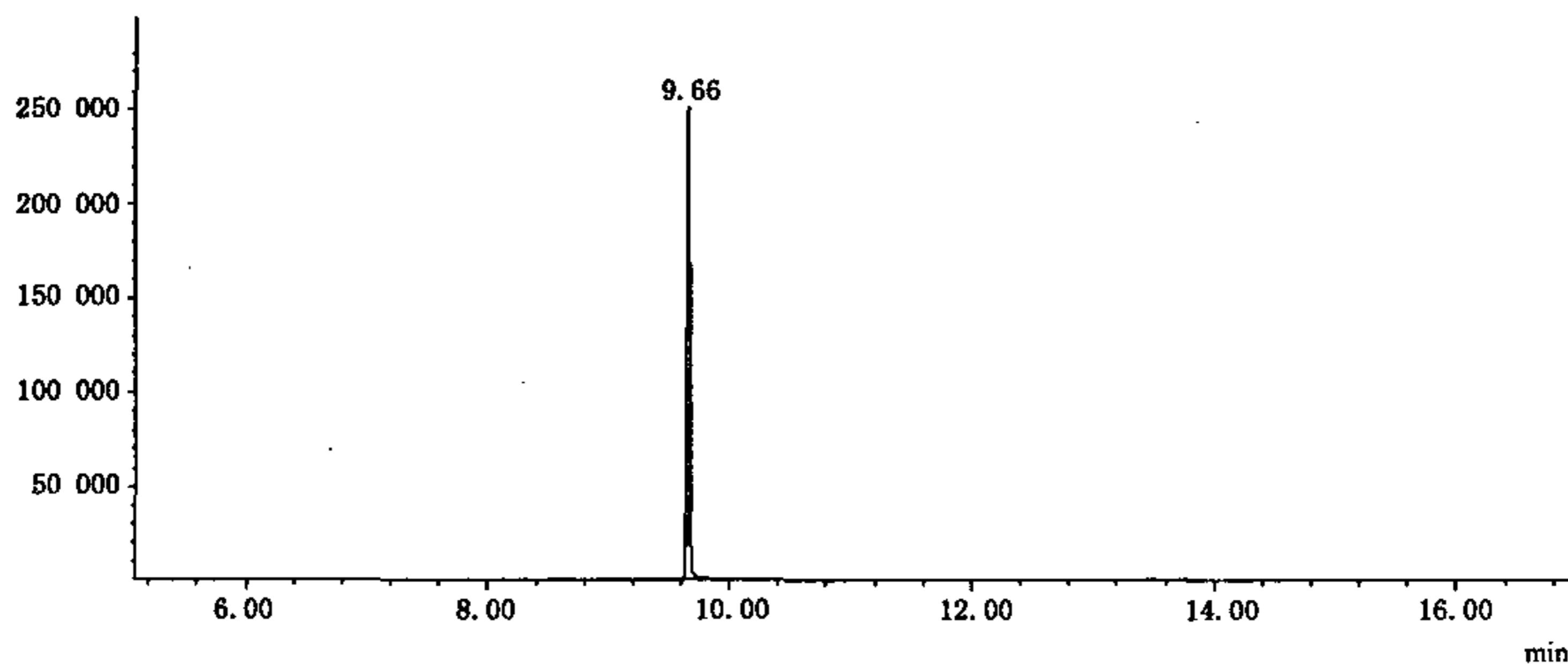
9 试验报告

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) 使用的方法;
- d) 试验结果;
- e) 偏离标准的差异;
- f) 在试验中观察到的异常现象;
- g) 试验日期。

目录下载: <http://biaozhun.ysl68.com>

附录 A
(资料性附录)
气相色谱-质谱选择离子色谱图



目录下载：<http://biaozhun.ys168.com>

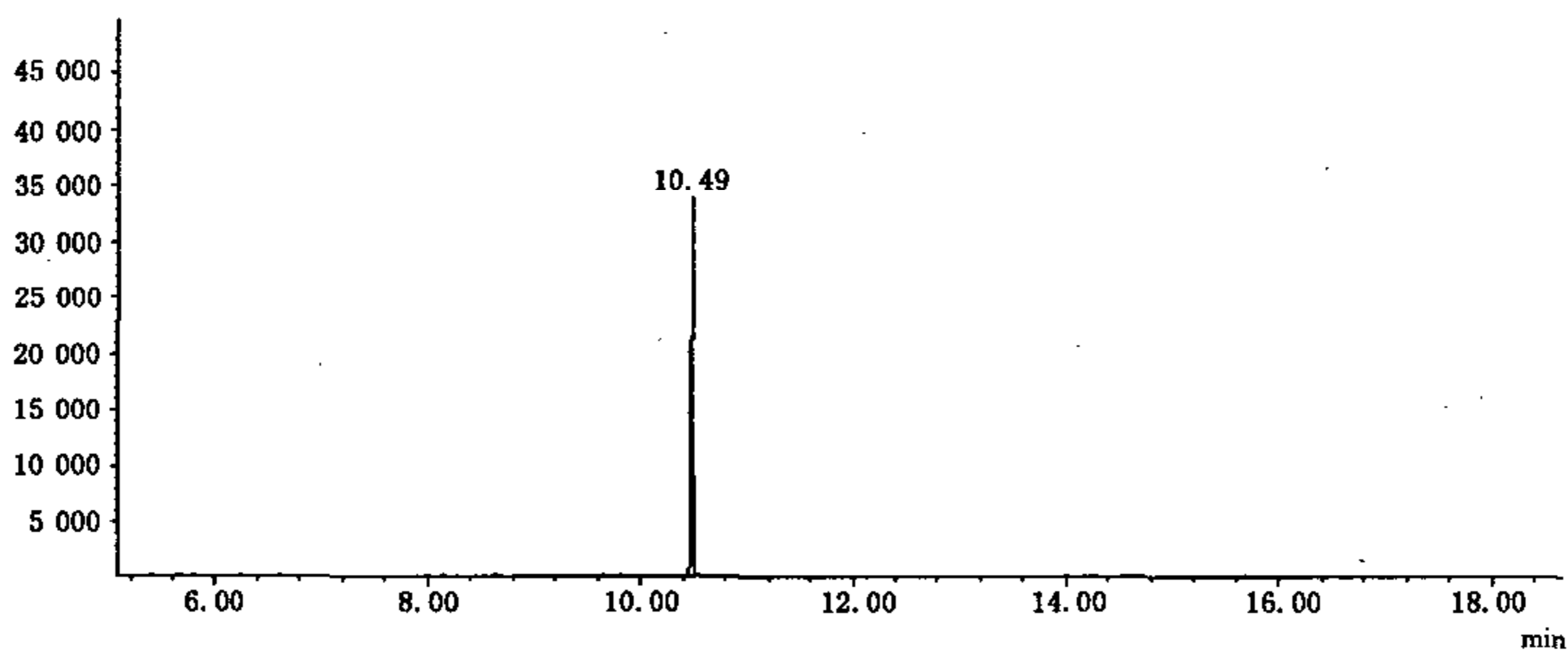


图 A.2 乙酰化邻苯基苯酚标准物的气相色谱-质谱选择离子色谱图(方法 2)

附录 B
(资料性附录)
气相色谱-质谱色谱图

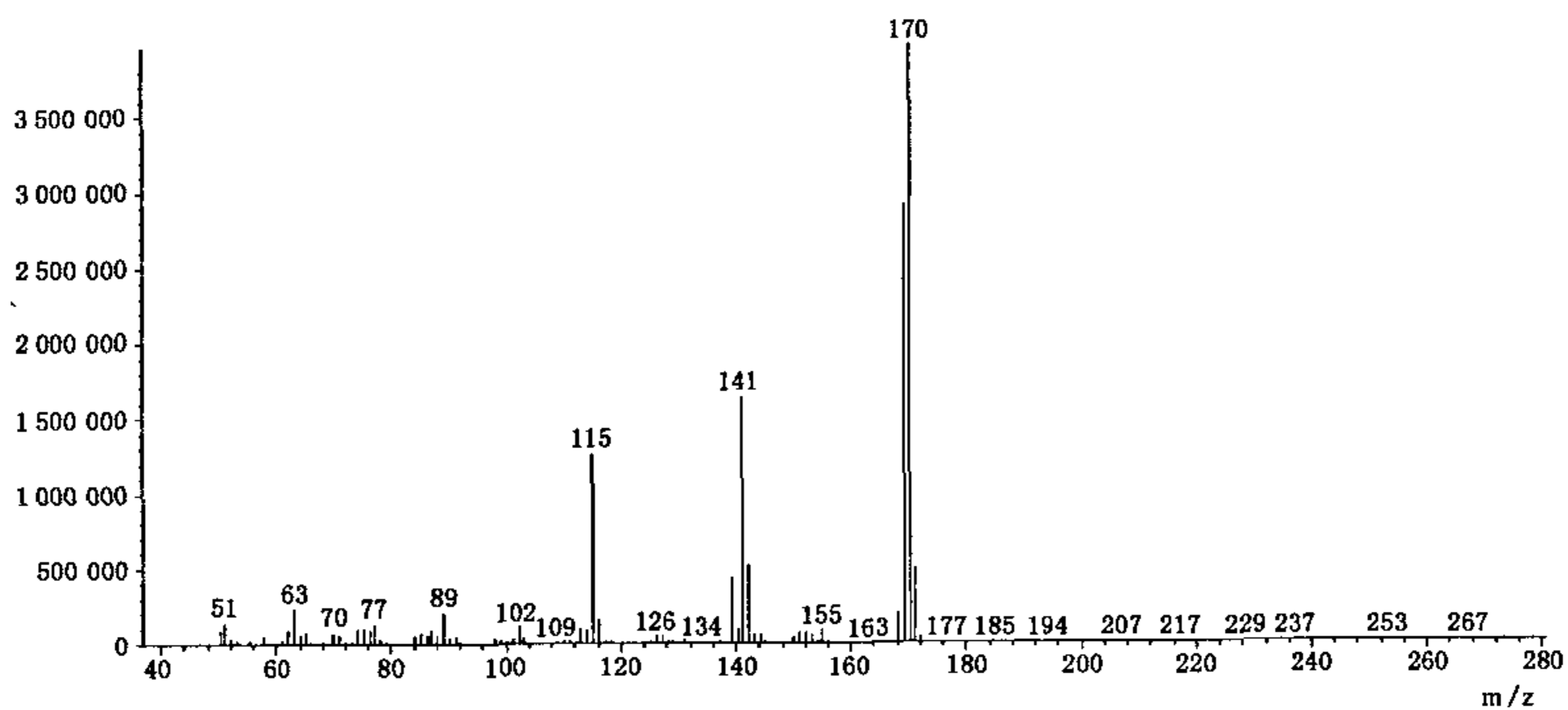


图 B.1 邻苯基苯酚标准物的气相色谱-质谱图
目录下载：<http://biaozhun.ys168.com>

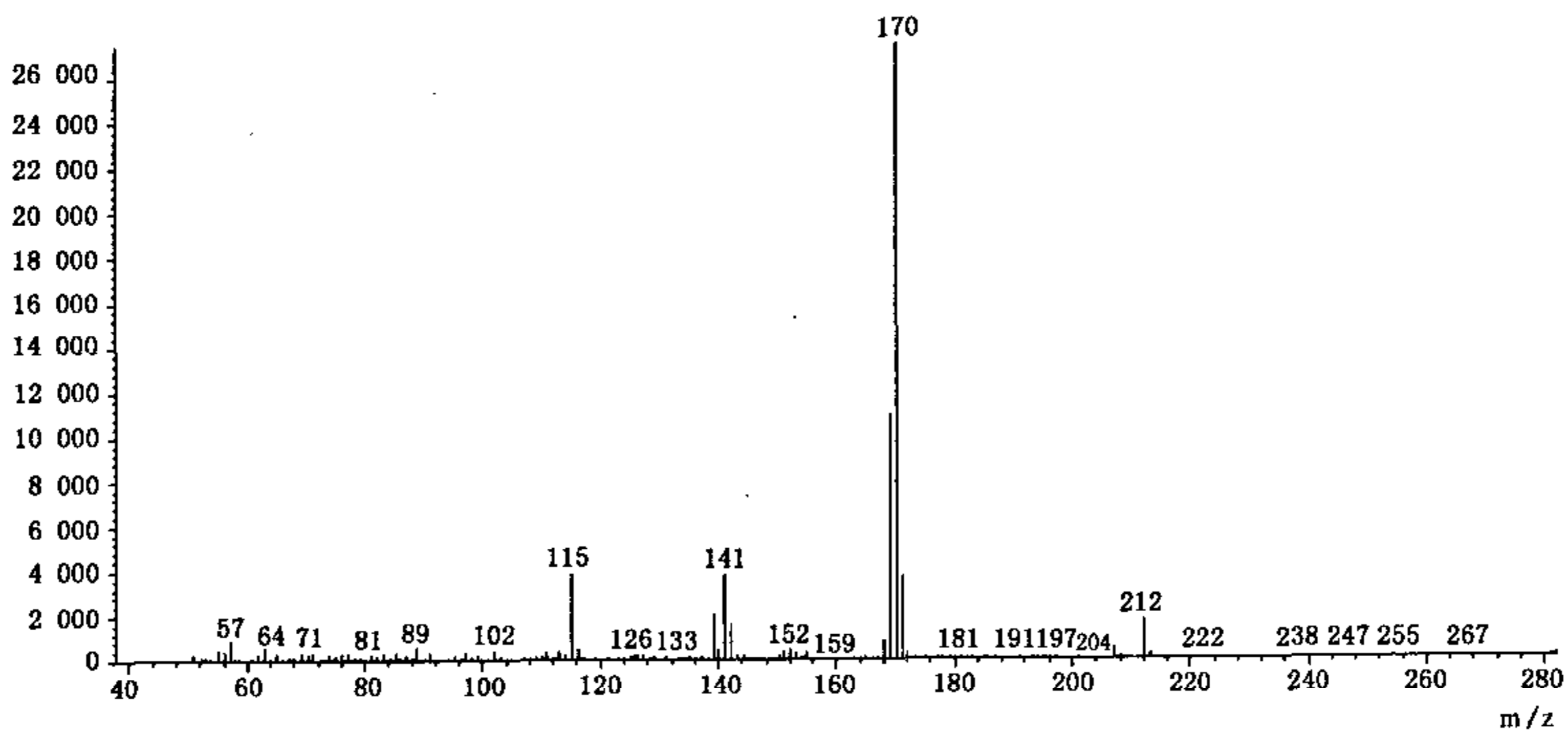


图 B.2 乙酰化邻苯基苯酚标准物的气相色谱-质谱图