

中华人民共和国国家标准

GB/T 35772—2017

聚氯乙烯制品中邻苯二甲酸酯的 快速检测方法 红外光谱法

Rapid detection of phthalate esters in polyvinyl chloride products—
Infra-red spectrometric method

2017-12-29 发布

2018-04-01 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

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国质量监管重点产品检验方法标准化技术委员会(SAC/TC 374)提出并归口。

本标准起草单位:广州质量监督检测研究院、中检华纳(北京)质量技术中心有限公司、中检联盟(北京)质检技术研究院有限公司、广东玉兰集团股份有限公司、通标标准技术服务有限公司、浙江邦德管业有限公司、中广核拓普(湖北)新材料有限公司、浙江堂正格塑胶科技有限公司、谱尼测试集团股份有限公司、华测检测认证集团股份有限公司。

本标准主要起草人:段晓霞、沈光来、王勇、杨锋波、马伟娟、王晓茹、孙世彧、万庆棠、张小琼、何晓燕、赵成方、韩忠原、唐庆忠、宋薇、杨洋。

聚氯乙烯制品中邻苯二甲酸酯的 快速检测方法 红外光谱法

1 范围

本标准规定了采用红外光谱快速检测聚氯乙烯制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的原理、试剂和材料、仪器设备、定性筛选、定量分析和结果计算。

本标准适用于邻苯二甲酸酯总含量不少于1%的聚氯乙烯材料的定性和定量检测。

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(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6040—2002 红外光谱分析方法通则

3 原理

制备一系列含邻苯二甲酸酯类增塑剂的标样,用红外光谱仪采集标样的红外光谱数据,根据标样红外光谱图特征峰建立偏最小二乘(PLS)化学计量模型,然后对未知样品进行红外光谱扫描,采用 $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 环骨架特征吸收峰进行定性,再采用化学计量模型测定未知样品中的邻苯二甲酸酯类增塑剂总含量。

4 试剂和材料

- 4.1 邻苯二甲酸酯标准品:纯度 $\geq 98\%$,见附录A。
- 4.2 非邻苯二甲酸酯类增塑剂:对苯二甲酸二辛酯(DOTP)和偏苯三酸三辛酯(TOTM),纯度 $\geq 97\%$ 。
- 4.3 标准试样用聚氯乙烯(PVC)树脂。
- 4.4 四氢呋喃(THF):光谱纯。

5 仪器设备

- 5.1 傅里叶变换红外光谱仪:符合GB/T 6040—2002中4.2.1的规定。
- 5.2 衰减全反射(ATR)附件:检测晶体为锗(Ge)晶体。
- 5.3 分析天平:精度为0.01 mg。
- 5.4 恒温干燥箱:温度波动 $\pm 2\ ^\circ\text{C}$ 。

6 定性筛选

6.1 制样

取表面平整的待测样品,使其能紧贴ATR附件晶体表面。

6.2 操作步骤

按仪器的操作说明校正仪器后,对待测样品直接用 ATR 附件(5.2)进行红外扫描。根据试样和仪器的类型选择合适的扫描条件,如分辨率为 4 cm^{-1} ,仪器信噪比不低于 $50\,000:1$,光谱范围为 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 。对采集的谱图依次进行扣除背景,气氛补偿,基线自动校正等操作。

如怀疑样品中含有颜料等干扰组分,建议记录其红外光谱图,并将其与已知含有邻苯二甲酸酯增塑剂的聚氯乙烯样品进行比对。对于有明显干扰的样品,本方法不适用。

6.3 判定依据

若样品谱图在 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处分裂为约等强度的双峰,见红外谱图见附录 B,证明试样中含有邻苯二甲酸酯。

注:若样品的谱图在 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处有双峰但不等强度,并不能说明试样中不含有邻苯二甲酸酯。

7 定量分析

7.1 标样的制备

在 50 mL 平底烧杯中,用 THF 溶剂(4.4)将 PVC 树脂(4.3)完成溶解,并加入已知等质量的 6 种邻苯二甲酸酯(DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP)(4.1)和 2 种等质量非邻苯二甲酸酯(DOTP、TOTM)(4.2),摇匀后静置过夜,在恒温干燥箱中于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 4 h 得到薄膜标样。15 种标样(即 15 个浓度梯度的标样)中邻苯二甲酸酯含量分别为 0.0% 、 0.5% 、 1.0% 、 1.5% 、 2.0% 、 2.5% 、 3.0% 、 6.0% 、 9.0% 、 12% 、 15% 、 20% 、 25% 、 30% 、 35% ,而非邻苯类增塑剂(DOTP、TOTM,等量)含量则做相应调整,使标样中增塑剂总含量为 35% 。标样的配制可参见附录 C 进行。

7.2 标样的红外光谱测试

扫描空气背景后,将标样直接放在 ATR 附件 Ge 晶体上,旋转固定旋钮将标样压紧,进行红外光谱测定。分辨率为 4 cm^{-1} ,仪器信噪比不低于 $50\,000:1$,扫描次数 240 次,光谱范围为 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 。对采集的谱图依次进行扣除背景,气氛补偿,基线自动校正等操作。

7.3 建立工作曲线

根据特征吸收带测定结果,运用偏最小二乘法(PLS)建立化学计量模型(模型的建立方法参见附录 D)。采用 $1\,610\text{ cm}^{-1}\sim 1\,570\text{ cm}^{-1}$ 和 $750\text{ cm}^{-1}\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 两处特征吸收带建立 PLS 模型,当相关系数不低于 0.99 时,该计量模型有效。

7.4 未知试样中邻苯二甲酸酯增塑剂含量的测定

7.4.1 试样的基体成分应与建立工作曲线时使用的标样的基体成分一致;测试未知试样所用设备应与建立化学计量模型的设备为同一台设备。

7.4.2 试样的制备同 6.1。

7.4.3 采用 ATR 附件对试样进行红外测试,每个试样取 3 个不同点测试,测试方法同 7.2。

7.4.4 根据 7.3 建立的工作曲线计算试样中邻苯二甲酸酯总含量。

8 结果计算

结果取 3 个测试点的平均值,保留 2 位有效数字,以百分数(%)表示。

附 录 A

(规范性附录)

六种邻苯二甲酸酯类标准品列表

六种邻苯二甲酸酯类标准品的中文名称、英文名称、分子式、摩尔质量和化学文摘号见表 A.1。

表 A.1 六种邻苯二甲酸酯类标准品列表

序号	邻苯二甲酸酯名称	英文名称	分子式	摩尔质量 g/mol	化学文摘号 (CAS No.)
1	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate (DBP)	$C_{16}H_{22}O_4$	278.34	84-74-2
2	邻苯二甲酸苄基丁基酯	Butyl benzyl phthalate (BBP)	$C_{19}H_{20}O_4$	312.36	85-68-7
3	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	$C_{21}H_{38}O_4$	390.56	117-81-7
4	邻苯二甲酸二正辛酯	Di(n-octyl)phthalate (DNOP)	$C_{24}H_{38}O_4$	390.56	117-84-0
5	邻苯二甲酸二异壬酯	Diisononyl phthalate (DINP)	$C_{26}H_{42}O_4$	418.61	28553-12-0 或 68515-48-0
6	邻苯二甲酸二异癸酯	Diisodecyl phthalate (DIDP)	$C_{28}H_{46}O_4$	446.68	26761-40-0 或 68515-49-1

附录 B

(规范性附录)

含邻苯二甲酸酯的 PVC 材料参考红外光谱图

图 B.1 为含邻苯二甲酸酯的 PVC 材料参考红外光谱图。

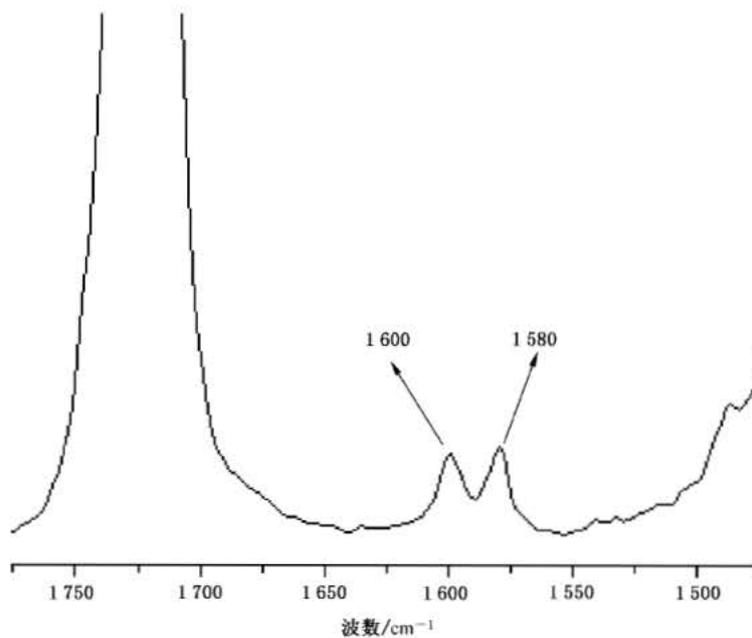


图 B.1 含邻苯二甲酸酯的 PVC 材料参考红外光谱图

附 录 C
(资料性附录)
标准样品的制备

不同邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的 PVC 标准样品的配比见表 C.1。

表 C.1 不同邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的 PVC 标准样品的制备

编号	邻苯二甲酸酯类增塑剂总含量 %	PVC g	DOTP (97%) g	TOTM (97%) g	DEHP (99%) g	DBP (99%) g	BBP (98%) g	DINP (99%) g	DIDP (99.5%) g	DNOP (98%) g
1	0.0	0.5	0.138 78	0.138 78	0.000 00	0.000 00	0.000 00	0.000 00	0.000 00	0.000 00
2	0.5	0.5	0.136 79	0.136 79	0.000 65	0.000 65	0.000 65	0.000 65	0.000 64	0.000 65
3	1.0	0.5	0.134 81	0.134 81	0.001 29	0.001 29	0.001 31	0.001 29	0.001 29	0.001 31
4	1.5	0.5	0.132 84	0.132 84	0.001 94	0.001 94	0.001 96	0.001 94	0.001 93	0.001 96
5	2.0	0.5	0.130 86	0.130 86	0.002 59	0.002 59	0.002 61	0.002 59	0.002 57	0.002 61
6	2.5	0.5	0.128 87	0.128 87	0.003 24	0.003 24	0.003 28	0.003 24	0.003 23	0.003 28
7	3.0	0.5	0.126 89	0.126 89	0.003 89	0.003 89	0.003 93	0.003 89	0.003 87	0.003 93
8	6.0	0.5	0.114 99	0.114 99	0.007 77	0.007 77	0.007 85	0.007 77	0.007 73	0.007 85
9	9.0	0.5	0.103 09	0.103 09	0.011 66	0.011 66	0.011 78	0.011 66	0.011 60	0.011 78
10	12	0.5	0.091 20	0.091 20	0.015 54	0.015 54	0.015 69	0.015 54	0.015 46	0.015 69
11	15	0.5	0.079 31	0.079 31	0.019 42	0.019 42	0.019 62	0.019 42	0.019 33	0.019 62
12	20	0.5	0.059 47	0.059 47	0.025 90	0.025 90	0.026 16	0.025 90	0.025 77	0.026 16
13	25	0.5	0.039 65	0.039 65	0.032 37	0.032 37	0.032 70	0.032 37	0.032 21	0.032 70
14	30	0.5	0.019 82	0.019 82	0.038 85	0.038 85	0.039 24	0.038 85	0.038 65	0.039 24
15	35	0.5	0.000 00	0.000 00	0.045 32	0.045 32	0.045 79	0.045 32	0.045 10	0.045 79

附录 D

(资料性附录)

偏最小二乘法(PLS)模型建立示例

本示例采用 TQ Analyst (版本号 8.5.28) 软件建立偏最小二乘法(PLS)模型测定橡塑材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂总含量,其主要步骤如下:

- a) 在 Description 和 Pathlength 选项中分别勾选 Partial least squares (PLS) 和 Constant;
- b) 在 Components 的 Components Table 功能中填入需要测量成分的名称并回车键确认;
- c) 通过 Open Standard 功能依次调入 15 个标准样品的红外谱图,并相应填上邻苯二甲酸酯类增塑剂含量;
- d) 在 Regions 功能中选取用于定量分析的特征吸收波段范围,如 PVC 标样采用 $1\ 610\ \text{cm}^{-1} \sim 1\ 570\ \text{cm}^{-1}$ 和 $750\ \text{cm}^{-1} \sim 720\ \text{cm}^{-1}$ 特征吸收带;
- e) 通过 Calibrate 功能获得标准工作曲线,检查该工作曲线的相关系数值,若相关系数大于 0.99,该工作曲线可以接受,若小于等于 0.99,则需要重复步骤 d),并调整选取用于定量分析的特征吸收波段范围,直至相关系数大于 0.99。

在标准工作曲线界面点击 Quantify,调入未知样品的红外谱图,即可给出其邻苯二甲酸酯类增塑剂总含量。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
聚氯乙烯制品中邻苯二甲酸酯的
快速检测方法 红外光谱法
GB/T 35772—2017

*

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.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2017年12月第一版

*

书号: 155066 · 1-58969

版权专有 侵权必究



GB/T 35772—2017