

# 中 华 人 民 共 和 国 化 工 行 业 标 准

## 纺织染整助剂 磷含量的测定

### 编制说明

（征求意见稿）

杭州传化精细化工有限公司

2023 年 6 月

# 《纺织染整助剂 磷含量的测定》

## 化工行业标准编制说明

### 1 任务来源

根据纺织染整助剂行业标准体系框架，《纺织染整助剂 磷含量的测定》列入 2023 年推荐性化工行业标准修订计划，该标准由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会（SAC/TC 134/SC1）归口，由杭州传化精细化工有限公司等负责起草。

### 2 修订本文件的目的和意义

#### 2.1 原标准历史沿革

磷元素的过量使用会导致水质富营养化现象，滋生各种藻类，沿海赤潮频繁发生，造成大量鱼类死亡，给渔业和水产养殖业带来灭顶之灾。更为严重的是，它给这些流域居民日常供水造成一定的影响，国家、国际上禁磷和限磷的呼声也越来越多，部分地区已要求纺织染整助剂产品禁磷和限磷，因此建立助剂产品中磷含量的测试标准、控制磷含量显的尤为重要。

本文件 2012 版的制定是为了满足行业对磷含量的管控需求和相关法规的要求，同时建立了对纺织染整助剂中磷含量的测试方法，填补了当时行业对纺织染整助剂中磷含量的测试空白。但随着行业发展和国家环保要求的提升，间接对整个纺织染整助剂行业的磷含量提出更高、更严格的管控要求，如：《GB 4287-2012 纺织染整工业水污染物排放标准》对磷的排放要求为 1.0mg/L，《DB 32/1072-2018 太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》对磷的排放要求为 0.3mg/L。《绍柯发改（2021）25 号》文件，对含磷废水排放的处理费用大幅提高，采用阶梯收费的方式。而 2012 版标准当时主要针对前处理、染色等含磷助剂进行管控，标准中常规湿法消解无法较好的适用于所有类型的助剂，对部分以聚合物尤其是含硅化合物为主要成份的纺织染整助剂，采用 2012 版标准中的湿法消解法无法完全消解，消解液会存在浑浊现象，会导致检测结果偏高。

使用微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）测定化学品中磷含量的方法已相对成熟。微波消解法相对传统湿法消解具有消解速度快、消解强度高的优点，可以较好应对有机高分子消解。电感耦合等离子体发射光谱法相比分光光度法对磷含量的检测具有更高的灵敏度，能够应对更高的环保检测要求。

对于近年来愈加严格的磷含量管控，行业标准 HG/T 4440-2012 无论是方法灵敏度还是方法适用性都无法满足市场管控的需求，需要进一步的完善和修订。

## **2.2 标准修订的意义**

纺织染整助剂作为消费品（纺织品）的生产原料，其有害物质的测定备受关注，本文件修订符合《国务院关于印发深化标准化工作改革方案的通知》（国发〔2015〕13号）中关于加强保障人身健康、生态环境安全的要求，符合《“十四五”推动高质量发展的国家标准体系建设规划》中“（三）、9 绿色制造标准”中关于开展产品设计、生产过程、使用、回收及再利用等全生命周期的绿色化评价标准制定、“（九）、31 生态环境标准”中统筹谋划、不断完善污染物排放标准，通过控制上游产品印染企业污水控磷的要求。

本文件的 2012 版本建立了对纺织染整助剂中磷含量的分析方法，鉴于法规以及行业、企业对关注磷含量的助剂类别有所扩大，为提升标准的适用性，有必要尽快对此标准进行修订，使标准适用于所有类型的纺织染整助剂。

## **2.3 本文件主要修订内容**

本文件代替 HG/T 4440—2012 《纺织染整助剂 磷含量的测定》，与 HG/T 4440—2012 相比，除结构调整和编辑性修改外，主要技术变化如下：

更改了“试样消解”中湿法消解的称样量以及定容的要求，以提高消解效果；

更改了标准曲线的浓度；

增加了电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES）法测定磷含量，使用硝酸-过氧化氢（-氢氟酸）的微波消解体系消解样品后，再用 ICP-OES 法进行测定；

增加了测定低限、回收率、精密度的要求；

### 3 标准修订工作简况

为了切实做好《纺织染整助剂 磷含量的测定》标准的编制工作，起草单位专门成立了标准起草工作组，制订了标准起草工作方案，有计划有步骤地开展各项工作。本文件主要工作过程如下：

1) 2022年1月-2022年3月，调研行业对此标准的需求，查阅国内外有关文献和标准。

2) 2022年3月-2022年5月，对国内外的分析检测标准进行对比分析，确定实验方案，对方法的可行性进行了论证。

3) 2022年6月-2023年3月，根据实验方案，进行有关试验方法的条件选择和系统方法确认工作，确定了试验方法，形成标准草案，并上报标准修订计划。。

5) 2023年4月-2022年6月，经各方的共同努力，对相关实验数据和验证结论进行整理并形成标准征求意见稿和编制说明征求意见稿，发各委员及有关生产单位征求意见。

### 4 采用国际标准和国外先进标准情况

关于磷含量的测试，目前国内外均有研究，如：

EN ISO 15681-2-2004 水质.用流量分析法(FIA和CFA)测定正磷酸盐和总磷含量.第2部分:连续流量分析法(CFA) ISO 15681-2-2003

EN ISO 15681-1-2004 水质.用流量分析法(FIA和CFA)测定正磷酸盐和总磷含量.第2部分:连续流量分析法(CFA) ISO 15681-2-2003

EN ISO 3946-1994 淀粉及其制品.磷总含量的测定.光谱测定法(ISO 3946-1982)

DIN EN ISO 10714-2002 钢和铁.磷含量的测定.磷钒钼酸盐分光光度法 (ISO 10714:1992)

GB 11893-1989 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

GB/T 13171.2-2009 洗衣粉（无磷型）

GB/T 34099-2017 残渣燃料油中铝、硅、钒、镍、铁、钠、钙、锌及磷含量的测定 电感耦合等离子发射光谱法

FZ/T 50021-2014 化纤磷系阻燃产品 磷含量试验方法

食品、矿石、无机产品等领域均建立了磷含量的测试方法、标准，但其基质与纺织染整助剂差异较大，样品预处理及检测方法有一定的借鉴意义，但不能完全适应纺织染整助剂的测试要求。

对纺织染整助剂中磷含量的相关检测标准，经过对生产企业及用户的调查、相关资料的查阅和专家的咨询，标准起草小组没有查询到国外相关标准资料，本文件未采用国际标准和国外先进标准。

## **5 标准修订的基本原则和方法原理**

### **5.1 编写格式和原则**

本文件严格按照 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》及 GB/T 20001.4—15《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》进行编写。

本文件按照先进性、科学性和实用性相结合的原则进行编制，在对纺织染整助剂产品特性了解的基础上，广泛参考相关行业标准及文献资料，建立适用的分析测试方法，征求行业内的专家、学者以及技术人员的意见和建议，密切联系实际，注重科学性和可操作性的充分结合，以便于标准颁布后的推广和应用。

### **5.2 标准适用范围确定**

本文件规定了纺织染整助剂产品中磷含量的测定方法。

本文件适用于纺织染整助剂产品中磷含量的测定。

### **5.3 标准修订的方法原理**

#### **5.3.1 湿法消解-磷钼蓝分光光度法**

用硝酸-高氯酸消解试样，将所含磷全部转化成正磷酸盐。在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在钨盐存在下生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色的络合物。用紫外可见分光光度计测定络合物的吸光度，对照标准工作曲线，计算出样品中的磷含量。

#### **5.3.2 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法**

用硝酸、过氧化氢、氢氟酸（含硅基体）微波消解试样，将所含磷元素全部转化为无机磷酸盐。在酸性溶液介质中，使用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）对磷进行检测，对照标准工作曲线，计算出样品的磷含量。

## **6 实验方法的分析和验证**

纺织染整助剂试样基质复杂、难消解，为了使检测更加准确、可靠，需要在分析之前对样品进行消解，将有机组分消解为无机组分后才可进行元素分析。对于部分湿法消解不完全的助剂产品可通过优化湿法消解过程实现完全消解，对于含硅助剂、印花助剂等湿法消解无法消解的助剂，使用微波消解法进行消解。同时，为了提高标准方法灵敏度、降低

检出限，建立电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）对磷含量进行测定。

## 6.1 湿法消解-磷钼蓝分光光度法

### 6.1.1 湿法消解的优化

本次修订，尝试通过增加预消解次数，增加酸用量，选择不同消解试剂优化湿法消解，同时由于考虑到不同具体实验步骤如下所示：

1）增加预消解次数：准确称取一定质量（精确至0.0001g）的样品于100mL锥形瓶内，加数粒玻璃珠，加20mL水和2mL硝酸，加上小漏斗在可控电炉上加热浓缩至约10mL；冷却后加5mL水和2 mL硝酸再加热浓缩至10mL；冷却后加5 mL硝酸再加热浓缩至10mL；再加3mL高氯酸直至冒白烟，瓶壁出现回流状态，大概剩至3mL~4mL即可取下，放冷。

2）增加酸用量：准确称取一定质量（精确至0.0001g）的样品于100mL锥形瓶内，加数粒玻璃珠，加20mL水和5mL硝酸，加上小漏斗在可控电炉上加热浓缩至约10mL；冷却后加5mL水和5 mL硝酸再加热浓缩至10mL；冷却后再加3mL高氯酸直至冒白烟，瓶壁出现回流状态，大概剩至3mL~4mL即可取下，放冷。

3）浓硫酸消解：准确称取一定质量（精确至0.0001g）的样品于100mL锥形瓶内，加数粒玻璃珠，加20mL水和5mL浓硫酸，加上小漏斗在可控电炉上加热浓缩至5mL左右，瓶壁出现回流状态，大概剩至3mL~4mL即可取下，放冷。

不同消解方式的消解结果如下表1所示：

表1 液相色谱梯度洗脱程序

序号	样品类型	助剂种类	2012 版 湿法消解情况	增加 预消解次数	增加 酸用量	浓硫酸 消解
1	染色助剂 1#	棉用固色剂	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
2	染色助剂 2#	皂洗粉	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
3	染色助剂 3#	酸性固色剂	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
4	增白剂 1#	荧光增白剂	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
5	前处理助剂 1#	氧漂稳定剂	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
6	防水剂 1#	无氟防水剂	未完全消解	完全消解	完全消解	未完全消解
7	防水剂 2#	六碳氟系防水 防油加工剂	未完全消解	完全消解	完全消解	未完全消解
8	功能助剂 1#	硬挺剂	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
9	功能助剂 2#	阻燃粉	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
10	功能助剂 3#	硬挺催化剂	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
11	功能助剂 4#	环保树脂	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
12	柔软整理剂 3#	片状柔软剂	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解

表1 不同消解方法结果对照表（续）

序号	样品类型	助剂种类	2012 版 湿法消解情况	增加 预消解次数	增加 酸用量	浓硫酸 消解
13	涂层整理剂 1#	涂层柔软剂	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
14	涂层整理剂 2#	水性阻燃胶	未完全消解	未完全消解	未完全消解	未完全消解
15	涂层整理剂 3#	水性聚氨酯	未完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
16	印花助剂 1#	粘合剂	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
17	柔软整理剂 1#	嵌段硅油	未完全消解	未完全消解	未完全消解	未完全消解
18	柔软整理剂 2#	蓬松整理剂	未完全消解	未完全消解	未完全消解	未完全消解
19	印花助剂 2#	环保型增稠剂	未完全消解	未完全消解	未完全消解	未完全消解

结果表明，浓硫酸无法有效提高纺织染整助剂的消解效率，而增加预消解硝酸用量和增加预消解次数均可一定程度提高消解效率，除含硅柔软整理剂和增稠剂类印花助剂外，均可实现完全消解。综合考虑消解完全和实验效率，本文件选择通过增加酸用量的预处理方法来提高对不同类型助剂的消解程度。

### 6.1.2 线性方程和相关系数

在延用 2012 版标准的标准工作曲线绘制方法和紫外可见分光光度计仪器条件下，以浓度梯度为 0.02 mg /L、0.04 mg /L、0.1 mg /L、0.2 mg/L、0.3mg /L 和 0.5mg /L 配制标准工作溶液进行分析测定，以磷含量为横坐标，吸光度为纵坐标进行线性回归，结果见图 1：

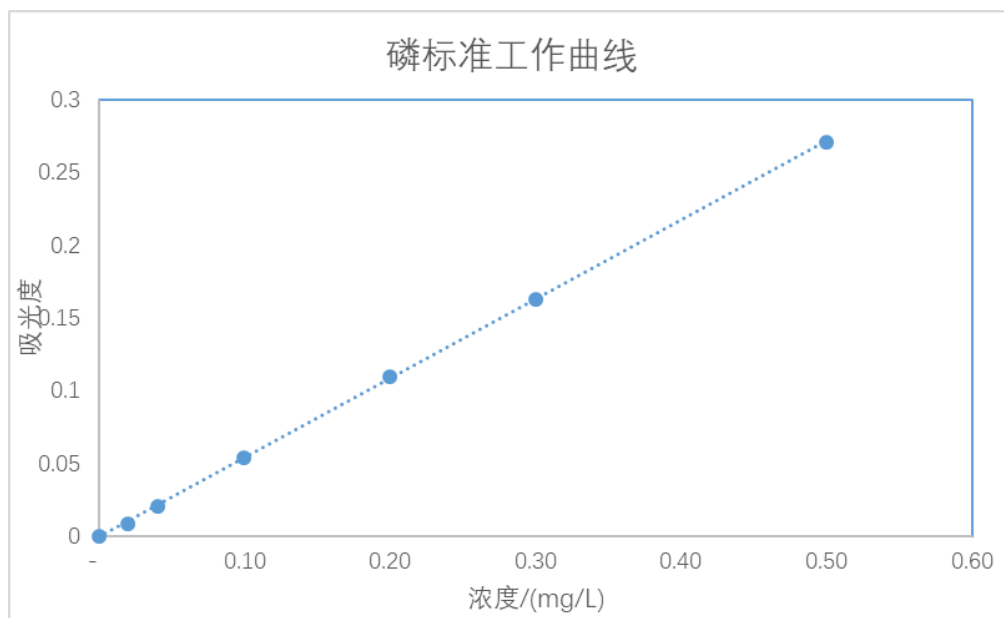


图 1 磷标准工作曲线

结果表明，磷浓度与吸光度呈线性关系，线性回归方程为 $y=0.0005x-0.0004$ ，相关系数 $r^2=0.9999$ ，二者线性关系良好，线性范围为0.02mg/L~0.5mg/L，表明在此浓度范围之间具有非常好的线性关系。

### 6.1.3 检出限与定量下限的确定

通过对空白溶液重复测定 20 次，以 3 倍标准差为检出限，10 倍标准差为定量下限，根据方法中的稀释倍数计算相应方法检出限和方法定量限结果，如下表 2 所示：

表2 方法的检出限和定量限

序号	测定值/A700nm	序号	测定值/A700nm
1	0.003	11	0
2	0.004	12	0.001
3	0.004	13	0.001
4	0.005	14	0.001
5	0.005	15	0.002
6	0.005	16	0.002
7	0.005	17	0.002
8	0.005	18	0.002
9	0.005	19	0.002
10	0.005	20	0.002
标准差 $\sigma$		$1.73 \times 10^{-3}$	
仪器检出限		0.00519 mg/L	
仪器定量下限		0.0173 mg/L	
方法检出限		5.19 mg/kg	
方法定量下限		17.3 mg/kg	

结果表明，本方法检出限为5.19mg/kg，方法定量下限为17.3mg/kg，考虑到不同实验室和实验仪器的差异，本方法定量下限确定为20 mg/kg。

### 6.1.4 方法的精密度和回收率

因纺织印染助剂种类繁多且磷含量高低不同，方法建立过程中，试图涵盖所有印染助剂产品确证方法的有效性难以实现。本方法研制过程中，选择了纺织印染助剂产品磷含量高低不同3种水平的代表性样品，分别对阴性样品加标的方式进行回收率与精密度测试，加标水平分别为50%、100%、200%（阴性样品以定量限1倍、5倍、10倍水平加标），依照实验条件进行了5次平行测定，计算得到的方法回收率及相对标准偏差（RSD）见表3。



表3 方法的精密度和回收率

	加标水平	回收率/%					RSD/%
		1	2	3	4	5	
增白剂 1#	50%	90.6	94.3	95.1	96.9	97.6	2.9
	100%	90.1	85.9	94.9	98.7	92.4	5.2
	200%	97.6	91.6	92.0	91.7	92.9	2.7
染色助剂 2#	50%	92.6	105.3	85.9	102.7	90.0	8.4
	100%	92.1	98.6	102.0	99.0	87.5	5.9
	200%	98.4	90.9	94.9	97.1	98.8	3.2
涂层整理剂 3#	1 倍定量限	106.7	100.0	93.3	100.0	106.7	5.6
	5 倍定量限	97.3	98.7	100.0	88.0	97.3	4.8
	10 倍定量限	96.0	94.0	96.7	102.0	94.7	3.2

结果表明，湿法消解-磷钼蓝分光光度法回收率在85%~110%之间，RSD不大于8.4%，具有较高的准确度和精密度。

## 6.2 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法

### 6.2.1 消解体系的选择

染整助剂种类繁多，基体复杂多样，在密闭微波消解体系的选择上，本文件尝试使用常见的硝酸、过氧化氢、氢氟酸等体系对纺织染整助剂进行消解。硝酸在高压下（520kPa）下，沸点可以升到176℃，氧化能力会显著提高；而过氧化氢具有较强的氧化能力，分解产物简单；通常情况下，氢氟酸可以有效消解含硅基体的样品。根据上述原理，本文件尝试以下消解体系对样品进行消解：

1. 硝酸-过氧化氢体系：精确称量样品0.3g（精确至0.0001g）于消解罐，加入4mL浓硝酸，1mL氢氟酸和1mL过氧化氢，将溶样杯晃动几次，使样品充分浸没。放入石墨加热板中100℃加热 20min 取下，冷却，经微波消解完毕，冷却后取出，开罐，将消解好的含样品的溶样杯放入石墨加热板中100℃加热3分钟，驱除样品中多余的氮氧化物，以免干扰测定，冷却后将样品移至 50mL 容量瓶中，用水洗涤溶样杯数次，合并洗涤液用水定容至 50mL。
2. 硝酸-过氧化氢-氢氟酸：精确称量样品0.3g（精确至0.0001g）于消解罐，加入4mL浓硝酸，1mL氢氟酸和1mL过氧化氢，将溶样杯晃动几次，使样品充分浸没。放入石墨加热板中100℃加热 20min 取下，冷却，微波消解完毕，冷却后取出，然后进行赶酸，将消解好的含样品的消解罐放入石墨加热板中100℃加热至0.5mL左右，驱除样品中多余的氮氧化物和氢氟酸，冷却后将样品移至 50mL 容量瓶中，用水洗涤消解罐数次，合并洗涤液用水定容至 50mL。

不同消解体系的消解情况如下表4所示：

表4 微波消解结果表

序号	样品名称	助剂种类	消解情况	
			硝酸-过氧化氢	硝酸-过氧化氢-氢氟酸
1	染色助剂 1#	棉用固色剂	完全消解	完全消解
2	染色助剂 2#	皂洗粉	完全消解	完全消解
3	染色助剂 3#	酸性固色剂	完全消解	完全消解
4	增白剂 1#	荧光增白剂	完全消解	完全消解
5	前处理助剂 1#	氧漂稳定剂	完全消解	完全消解
6	防水剂 1#	无氟防水剂	完全消解	完全消解
7	防水剂 2#	六碳氟系防水防油加工剂	完全消解	完全消解
8	功能助剂 1#	硬挺剂	完全消解	完全消解
9	功能助剂 2#	阻燃粉	完全消解	完全消解
10	功能助剂 3#	硬挺催化剂	完全消解	完全消解
11	功能助剂 4#	环保树脂	完全消解	完全消解
12	柔软整理剂 3#	片状柔软剂	完全消解	完全消解
13	涂层整理剂 1#	涂层柔软剂	完全消解	完全消解
14	涂层整理剂 2#	水性阻燃胶	完全消解	完全消解
15	涂层整理剂 3#	水性聚氨酯	完全消解	完全消解
16	印花助剂 1#	粘合剂	完全消解	完全消解
17	柔软整理剂 1#	嵌段硅油	未完全消解	完全消解
18	柔软整理剂 2#	蓬松整理剂	未完全消解	完全消解
19	印花助剂 2#	环保型增稠剂	完全消解	完全消解

结果表明，使用硝酸-过氧化氢体系能完全消解除含硅助剂外常见的各类纺织染整助剂，通过往消解体系中加入1mL氢氟酸能够实现对含硅助剂的完全消解，考虑到实际操作的安全环保性，本文件选择硝酸-过氧化氢-氢氟酸作为消解体系。

### 6.2.2 微波消解温度的选择

除微波消解的酸体系之外，消解温度和消解时间也是影响消解效果的重要因素，提高消解温度，可以改善消解效果。分别设置150℃、160℃、170℃、180℃、190℃五个温度，保持时间为10min，对样品进行微波消解，观察消解情况并用ICP-OES对磷含量进行测定，结果见表5和表6。

表5 温度对微波消解效果的影响（消解状态）

消解情况（目测）						
编号	名称	150℃	160℃	170℃	180℃	190℃
1	前处理助剂 1#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
2	染色助剂 2#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
3	柔软整理剂 3#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
4	涂层整理剂 1#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
5	功能助剂 2#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
6	印花助剂 2#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解

表6 温度对微波消解效果的影响（消测定结果）

ICP 测试后结果（mg/kg）						
编号	名称	150℃	160℃	170℃	180℃	190℃
1	前处理助剂 1#	27085	26022	28328	25933	26522
2	染色助剂 2#	2707	2834	2829	3075	2696
3	柔软整理剂 3#	176	175	176	233	209
4	涂层整理剂 1#	55645	58369	51411	56543	52178
5	功能助剂 2#	/	257833	273640	278335	265928
6	印花助剂 2#	396	397	422	442	414

结果表明，150℃时目测观察样品均已消解完全。再通过ICP-OES对磷含量进行测定，随着温度的提高测定值逐渐增大，当消解温度达到180℃时，磷含量测定值达到峰值；继续提高消解温度，测定值略有下降，这是由于温度过高导致磷略有挥发或损失导致的。为了保证测定结果的准确性，本文件选择180℃作为消解温度。

### 6.2.3 微波消解时间的选择

除微波消解的酸体系之外，消解温度和消解时间也是影响消解效果的重要因素，延长消解时间，可以改善消解效果。在消解温度为180℃，保持时间分别为5min、10min、15min、20min、25min，对样品进行微波消解，观察消解情况并用ICP-OES对磷含量进行测定，结果见表7和表8。

表7 时间对微波消解效果的影响（消解状态）

消解情况						
编号	名称	5min	10min	15min	20min	25min
1	前处理助剂 1#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
2	染色助剂 2#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
3	柔软整理剂 3#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
4	涂层整理剂 1#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解

5	功能助剂 2#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解
6	印花助剂 2#	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解	完全消解

表8 时间对微波消解效果的影响（测定结果）

ICP 测试后结果（mg/kg）						
编号	名称	5min	10min	15min	20min	25min
1	前处理助剂 1#	26197	26792	25774	25170	25403
2	染色助剂 2#	2548	2657	2690	2579	2664
3	柔软整理剂 3#	194	206	208	179	200
4	涂层整理剂 1#	51453	54236	54679	52459	53871
5	功能助剂 2#	266101	265408	268094	246447	264514
6	印花助剂 2#	431	419	435	422	424

结果表明，消解5min时，样品已经消解完全，考虑到纺织染整助剂组成的复杂多样性，最终选择消解时间为10min，以保证消解其他样品的完全。

#### 6.1.5 ICP-OES测磷含量谱线的选择

在使用ICP-OES测试磷含量时，谱线选择的原则遵循灵敏度高，干扰少的原则。有四条谱线可以进行选择，分别为177.495nm、178.221nm、213.617nm、214.914nm,这四个波长谱线，从灵敏度上看，213.617nm的谱线灵敏度较好，214.914nm、177.495nm、178.221nm的灵敏度相对较差；从干扰的角度，213.617nm、214.914nm，易受铜元素干扰，178.221nm、177.495nm易受碘元素干扰。铜元素在印染助剂中存在量极少，结合灵敏度的情况，最终确认选择213.617nm作为测试谱线。

#### 6.1.6 ICP-OES参数的选择

经过仪器测量条件实验优化得到仪器的参考工作参数见表7，不同的厂家的仪器，工作参数各不相同，需要根据所测样品做仪器测量条件实验来确定。

表7 仪器工作条件

功率	1 300 w	雾化器类型	玻璃同心雾化器
冷却器流量	15.0 L/min	泵速	1.5 L/min
辅助气流量	0.2 mL/min	分析波长	213.617 nm
雾化器流量	0.55 mL/min		

#### 6.1.7 线性方程和相关系数

分别吸取一定体积磷标准溶液于 100 mL 容量瓶，用硝酸溶液（2%）稀释至刻度，定容。配制成浓度分别为 0 mg/L，0.05 mg/L，0.1 mg/L，0.2 mg/L，0.5 mg/L，1.0 mg/L 的标准工作溶液。按照 6.2.5 中仪器参数进行测定，以发射光强度值为纵坐标，以磷浓度为横坐

标绘制标准工作曲线，结果见图 2：

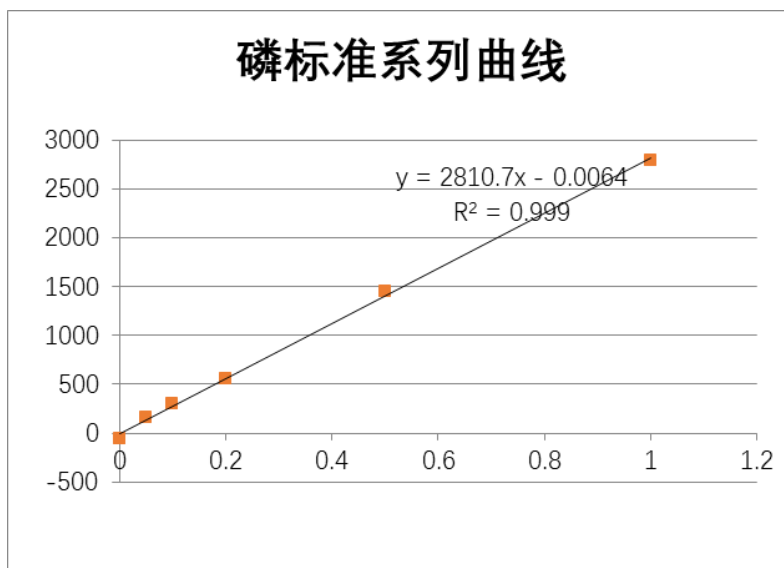


图 2 磷标液工作曲线

结果表明，磷浓度与发射光强度呈线性关系，线性回归方程为 $y = 2810.7x - 0.0064$ ，相关系数 $r^2=0.9998$ ，二者线性关系良好，线性范围为 $0.05\text{mg/L} \sim 1.0\text{mg/L}$ ，表明在此浓度范围之间具有非常好的线性关系。

#### 6.2.4 检出限和定量下限的确定

通过对空白溶液重复测定20次，以3倍标准差为检出限，10倍标准差为定量下限，根据方法中的稀释倍数计算相应方法检出限和方法定量限结果，如下表8所示：

表8 方法的检出限和定量限

序号	测定浓度 (mg/L)	序号	测定浓度 (mg/L)
1	0.005	11	0.005
2	0.008	12	0.010
3	0.004	13	0.003
4	0.008	14	0.009
5	0.007	15	0.006
6	0.006	16	0.005
7	0.009	17	0.007
8	0.010	18	0.005
9	0.010	19	0.009
10	0.009	20	0.009
标准差 $\sigma$		$2.19 \times 10^{-3}$	
仪器检出限		0.00657 mg/L	
仪器定量下限		0.0219 mg/L	
方法检出限		1.09 mg/kg	
方法定量下限		3.64 mg/kg	

结果表明，本方法检出限为1.09mg/kg，方法定量下限为3.64mg/kg，考虑到不同实验室和实验仪器的差异，本方法定量下限确定为5 mg/kg。

### 6.2.5 方法的精密度和回收率

因纺织印染助剂种类繁多且磷含量高低不同，方法建立过程中，试图涵盖所有印染助剂产品确证方法的有效性难以实现。本方法研制过程中，选择了纺织印染助剂产品磷含量高低不同，是否含硅的4种水平的代表性样品，分别对样品进行回收率与精密度测试，加标水平分别为50%、100%、200%（阴性样品以定量限1倍、5倍、10倍水平加标），依照实验条件进行了5次平行测定，计算得到的方法回收率及相对标准偏差（RSD）见表9。

表9 方法的精密度和回收率

	加标水平	回收率/%					RSD/%
		1	2	3	4	5	
增白剂 1#	50%	95.7	102.2	101.8	105.1	100.0	3.5
	100%	102.7	98.9	102.7	101.1	103.5	1.8
	200%	104.2	100.7	98.0	96.7	99.8	2.8
染色助剂 2#	50%	103.2	104.6	108.6	91.5	103.2	6.4
	100%	100.4	110.8	102.3	93.6	96.9	6.5
	200%	106.8	100.1	99.8	92.9	93.8	5.6
涂层整理剂 3#	1 倍定量限	95.0	110.0	90.0	95.0	100.0	7.6
	5 倍定量限	98.0	90.0	87.0	91.0	97.0	4.7
	10 倍定量限	94.0	93.0	98.0	101.0	99.0	3.4
柔软整理剂 1#	1 倍定量限	85.0	90.0	100.0	95.0	95.0	5.7
	5 倍定量限	110.0	112.0	112.0	107.0	114.0	2.6
	10 倍定量限	99.0	99.5	105.5	105.5	105.5	3.4

结果表明，微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法回收率在85%~115%之间，RSD不大于7.6%，具有较高的准确度和精密度。

### 6.3 样品的测定

挑选典型纺织染整助剂，使用湿法消解-磷钼蓝分光光度法和微波消解-ICP-OES法分别对磷含量进行测定，测试结果见表10：

表10 两种方法测磷含量的比较

序号	名称	助剂种类	ICP 法含量 /(mg/kg)	紫外分光光度法 含量/(mg/kg)	相对偏差 /%
1	前处理助剂 1#	氧漂稳定剂	22098	23700.6	-6.67
2	染色助剂 1#	三元共聚棉用固色剂	ND	ND	0
3	染色助剂 2#	锦纶皂洗粉	1953	2013	-2.98
4	染色助剂 3#	酸性固色剂	ND	ND	0
5	柔软整理剂 1#	三元嵌段硅油	ND	/	/
6	柔软整理剂 2#	蓬松型整理剂	ND	/	/
7	柔软整理剂 3#	非离子片状柔软剂	212	218	-2.75
8	增白剂 1#	高效荧光增白剂	191	192.3	-0.68
9	涂层整理剂 2#	水性聚氨酯阻燃胶	9508	/	/
10	涂层整理剂 3#	涂层胶	ND	ND	0
11	防水剂 1#	无氟防水剂	ND	ND	0
12	防水剂 2#	六氟防水防油加工剂	ND	ND	0
13	印花助剂 1#	粘合剂	ND	ND	0
14	印花助剂 2#	环保型增稠剂	360	/	/
15	功能助剂 1#	硬挺剂	ND	ND	0
16	功能助剂 2#	阻燃粉	277723	268891	3.28
17	功能助剂 3#	硬挺催化剂	44922	45166	-0.54
18	功能助剂 4#	环保树脂	ND	ND	0

结果表明,湿法消解-磷钼蓝分光光度法和微波消解-ICP-OES法对于纺织染整助剂中的磷含量测定具有较高的一致性,两种方法的相对偏差在±6.67%以内;同时微波消解-ICP-OES法能够解决湿法消解-磷钼蓝分光光度法无法测定含硅助剂和某些高分子助剂的缺陷,具有较高的实用性。

## 7 协同验证试验

正在开展中。

## 8 标准中如果涉及专利,应有明确的知识产权说明

标准起草人在接受标准起草任务时就曾对相关内容进行专利检索,未发现标准内容涉及专利和知识产权。

## 9 产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益等情况

国家对各行业产品的安全、卫生、环保越来越重视。纺织染整助剂涉及生产、使用、运输、贮存等多个环节,其安全性也同样越发受到关注。各类纺织染整助剂中因原料来源广泛,可能含有常量或微量磷元素。因此,修订标准对纺织染整助剂中磷含量的测定进行统一和规范,可以达到更加有效、安全地组织生产、贸易及其使用的目的,有利于地方环

保保护，有利于行业内的技术交流和沟通，对于加强产品的质量控制、行业技术交流和产业化推广具有非常重要的意义，可切实促进行业技术水平的整体提高，保护人民健康和环境安全，推动我国纺织染整助剂行业的健康发展。

#### **10 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性**

本文件与我国现行相关的法律、法规、规章等保持协调一致，没有冲突。

#### **11 标准性质的建议说明**

建议本文件为推荐性国家标准。

#### **12 贯彻标准的要求和措施建议**

建议本文件由全国染料标准化技术委员会印染助剂分技术委员会负责解释、组织宣贯。

#### **13 废止现行相关标准的建议**

建议废止现行标准HG/T 4440-2012《纺织染整助剂 磷含量的测定》。

#### **14 其它应予说明的事项**

无。

#### **15 主要参考文献**

- [1] EN ISO 15681-2-2004 水质.用流量分析法(FIA和CFA)测定正磷酸盐和总磷含量.第2部分:连续流量分析法(CFA) ISO 15681-2-2003
- [2] EN ISO 15681-1-2004 水质.用流量分析法(FIA和CFA)测定正磷酸盐和总磷含量.第2部分:连续流量分析法(CFA) ISO 15681-2-2003
- [3] EN ISO 3946-1994 淀粉及其制品.磷总含量的测定.光谱测定法(ISO 3946-1982)
- [4] DIN EN ISO 10714-2002 钢和铁.磷含量的测定.磷钒钼酸盐分光光度法 (ISO 10714:1992)
- [5] GB 11893-1989 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
- [6] GB/T 13171.2-2009 洗衣粉（无磷型）
- [7] GB/T 34099-2017 残渣燃料油中铝、硅、钒、镍、铁、钠、钙、锌及磷含量的测定 电感耦合等离子发射光谱法
- [8] FZ/T 50021-2014 化纤磷系阻燃产品 磷含量试验方法