



中华人民共和国国家标准

GB/T 22048—2008

玩具及儿童用品 聚氯乙烯塑料中 邻苯二甲酸酯增塑剂的测定

Toys and children's products—Determination of phthalate
plasticizers in polyvinyl chloride plastic

2008-06-18 发布

2009-05-01 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

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B、附录 C 和附录 D 为资料性附录。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国玩具标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心玩具实验室、深圳市计量质量检测研究院、北京中轻联认证中心。

本标准主要起草人:黄理纳、蚁乐洲、杨万颖、李思源、张艳芬。

玩具及儿童用品 聚氯乙烯塑料中 邻苯二甲酸酯增塑剂的测定

1 范围

本标准规定了玩具及儿童用品中 DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP 和 DIDP 共 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂(具体名称见附录 A)的气相色谱/质谱测定方法,其他邻苯二甲酸酯的检测也可参照本标准进行。

本标准适用于含聚氯乙烯材料的玩具及儿童用品。

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 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义(GB/T 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

3 原理

用二氯甲烷在索氏(Soxhlet)抽提器或者溶剂萃取器(参见附录 B)中对试样中的邻苯二甲酸酯进行提取,对提取液定容后,用气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)测定,采用总离子流色谱图(TIC)进行定性,选择离子检测(SIM)进行定量。

4 试剂和材料

4.1 二氯甲烷:色谱纯。

4.2 邻苯二甲酸酯标准品:纯度均不低于 95%,见附录 A。

4.3 标准储备溶液:分别准确称取适量的邻苯二甲酸酯标准品(4.2),用二氯甲烷(4.1)配制成 DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度为 5 g/L, DINP、DIDP 浓度为 50 g/L 的混合标准储备溶液。

注:标准储备溶液宜在 0℃~4℃冰箱中保存,有效期 6 个月。

4.4 标准工作溶液:采用逐级稀释的方法配制 DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度从 0.5 mg/L 到 10 mg/L, DINP、DIDP 浓度从 5 mg/L 到 100 mg/L 之间的其中一级或者几级混合标准工作溶液。

注:标准工作溶液宜在 0℃~4℃冰箱中保存,有效期 3 个月。

4.5 固相萃取柱(SPE):硅胶(silica)填料 500 mg,柱管体积 6 mL,或相当者。

4.6 有机系微孔滤膜:孔径 0.45 μm。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)。

5.2 索氏抽提器:150 mL,参见图 B.1。

5.3 溶剂萃取器(又称脂肪抽提器):参见图 B.2。

5.4 旋转蒸发器。

6 分析步骤

6.1 试样制备

取约 10 g 备测样品,将其制成 5 mm×5 mm 以下,混匀。准确称取 1 g(精确至 1 mg)试料两份(供平行测定用)。

6.2 空白试验

除了不加试料,其他按以下检测步骤 6.3~6.4 进行检测。

6.3 提取

可选取以下两种方法中的一种进行提取。

6.3.1 方法 A

将试料置于 150 mL 索氏抽提器(3.2)的纸筒中,在 150 mL 圆底烧瓶中加入 120 mL 二氯甲烷(4.1),60 ℃~80 ℃进行 6 h 提取,1 h 内回流次数不小于 4 次。冷却后,用旋转蒸发器(5.4)50 ℃旋转蒸发,直到剩下约 10 mL 左右,准备定容。

在浓缩液出现粘稠、浑浊的情况下,可先将浓缩液经过固相萃取柱(4.5)进行净化处理(净化前,先用 3 mL 二氯甲烷预洗柱进行活化),再用 3×3 mL 二氯甲烷淋洗,收集过柱和淋洗后的洗脱液准备定容。

用二氯甲烷定容至 25 mL,试液经有机系微孔滤膜(4.6)过滤后,供 GC-MS(5.1)测定。

6.3.2 方法 B

将试料置于溶剂萃取器(5.3)的纸筒中,在萃取瓶中加入 80 mL 二氯甲烷(4.1),80 ℃浸提 1.5 h,然后再淋洗 1.5 h,最后进行溶剂回收,直到剩下约 10 mL 左右,准备定容。

在提取液出现粘稠、浑浊的情况下,可先将提取液经过固相萃取柱(4.5)进行净化处理(净化前,先用 3 mL 二氯甲烷预洗柱进行活化),再用 3×3 mL 二氯甲烷淋洗,收集过柱和淋洗后的洗脱液准备定容。

用二氯甲烷定容至 25 mL,试液经有机系微孔滤膜(4.6)过滤后,供 GC-MS(5.1)测定。

6.4 测定

6.4.1 GC-MS 工作条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,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。以下参数可供参考,具体实例可参见附录 C。

- a) 色谱柱:石英毛细管柱;
- b) 程序升温;
- c) 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$;
- d) 进样方式:分流进样;
- e) 离子源:电子电离源(EI);
- f) 电子能量:70 eV;
- g) 测定方式:全扫描的总离子流图(TIC)定性,选择离子监测(SIM)定量。

6.4.2 定性分析

进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所有选择离子均出现,而且其丰度比与标准品的丰度比相一致(相对丰度 $> 50\%$,允许 $\pm 10\%$ 的偏差;相对丰度在 $20\% \sim 50\%$ 之间,允许 $\pm 15\%$ 的偏差;相对丰度在 $10\% \sim 20\%$ 之间,允许 $\pm 20\%$ 的偏差;相对丰度 $\leq 10\%$,允许 $\pm 50\%$ 的偏差),则可判断样品中存在相应的邻苯二甲酸酯。

注:在附录 C 中所列的 GC-MS 工作条件下,6 种邻苯二甲酸酯的保留时间及选择离子及其丰度比参见表 C.1;总离

子流色谱图 and 选择离子色谱图参见图 C.1~图 C.5。

6.4.3 定量分析

根据试液中被测物含量情况,选定浓度相近的标准工作溶液(4.4),按 6.4.1 相同条件,分别对标准工作溶液与试液等体积参插进样测定。标准溶液和试液中待测定的邻苯二甲酸酯的响应值均应在仪器检测的线性范围内,如果试液的检测响应值超出仪器检测的线性范围,可适当稀释后测定。

本标准采用外标法对邻苯二甲酸酯进行定量分析。在色谱图中,选取适当的定量选择离子(参见表 C.1)进行峰面积积分,DINP 和 DIDP 应分别将其所有同分异构体的色谱峰组的基线拉平后积分,计算其面积的总和,按式(1)计算样品中每种邻苯二甲酸酯的含量。

注: DINP 和 DIDP 由于包含不可分离的同分异构体,出峰存在部分重叠,并且如同时存在 DNOP,在色谱图上 DNOP 出峰也会与 DINP 出峰出现重叠。因此在选取定量离子时应该避免 DNOP、DINP、DIDP 之间的相互干扰,DNOP 选择 $m/Z=279$,DINP 选择 $m/Z=293$,DIDP 选择 $m/Z=307$ 可在最大程度上减少相互之间的干扰。

7 结果计算

样品中每种邻苯二甲酸酯的含量按式(1)计算:

$$X_i = \frac{c_{i,s} \times (A_i - A_{i,b}) \times V}{A_{i,s} \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_i ——试料中邻苯二甲酸酯 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$c_{i,s}$ ——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);

A_i ——试液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和;

$A_{i,b}$ ——空白中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和;

V ——试液定容体积,单位为毫升(mL);

$A_{i,s}$ ——标准工作溶液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和;

m ——试料质量,单位为克(g)。

计算结果表示到个位数,保留 3 位有效位数。

8 检测低限、回收率和精密度

8.1 检测低限

本方法对 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂含量的检测低限为:

DBP、BBP、DEHP、DNOP:10 mg/kg;

DINP、DIDP:50 mg/kg。

8.2 回收率

在试料中定量加入适当已知浓度的标准溶液,按上述检测步骤 6.2~6.4 进行回收率分析。本标准的 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂的回收率为 85%~115%。

8.3 精密度

在重复性条件下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 95%的置信度为前提。本标准方法的精密度试验结果参见附录 D。

9 测试报告

测试报告应至少包括以下内容:

- a) 样品的来源及描述;
- b) 本标准的编号(包括年号);

- c) 提取方法:方法 A 或方法 B;
- d) 测试结果:报告平行样的算术平均值;
- e) 与本标准的任何偏离;
- f) 在测试中观察到的异常现象;
- g) 测试日期。





附录 A
(规范性附录)

本标准检测的 6 种邻苯二甲酸酯

本标准检测的邻苯二甲酸酯的名称如表 A.1 所示。

表 A.1 本标准检测的 6 种邻苯二甲酸酯

序号	邻苯二甲酸酯名称	英文名称(缩写)	CAS No.	化学结构式*	化学分子式
1	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate (DBP)	84-74-2		$C_{18}H_{22}O_4$
2	邻苯二甲酸丁苯酯	Benzyl butyl phthalate (BBP)	85-68-7		$C_{19}H_{20}O_4$
3	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	117-81-7		$C_{24}H_{38}O_4$
4	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate (DNOP)	117-84-0		$C_{24}H_{38}O_4$
5	邻苯二甲酸二异壬酯	Di-iso-nonyl phthalate (DINP)	28553-12-0 ^b 68515-48-0 ^c		$C_{25}H_{42}O_4$
6	邻苯二甲酸二异癸酯	Di-iso-decyl phthalate (DIDP)	26761-40-0 ^d 68515-49-1 ^e		$C_{28}H_{46}O_4$

* DINP 和 DIDP 的化学结构式只是它们各自的同分异构体中的一种。

^b CAS No. 28553-12-0 是邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)一类同分异构体的混合物,此物质适宜作标准品。

^c CAS No. 68515-48-0 是邻苯二甲酸酯的混合物,含有三类同分异构体:邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP),邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP),其中,主要成分是 DINP。

^d CAS No. 26761-40-0 是邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)一类同分异构体的混合物,此物质适宜作标准品。

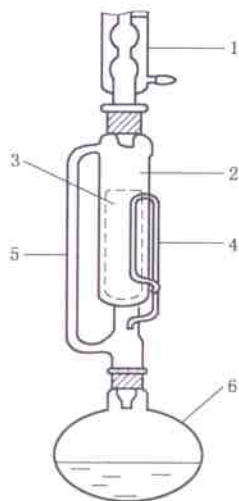
^e CAS No. 68515-49-1 是邻苯二甲酸酯的混合物,含有三类同分异构体:邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP),邻苯二甲酸二异十一酯(DIUP),其中,主要成分是 DIDP。

附录 B

(资料性附录)

索氏抽提器和溶剂萃取器的装置图

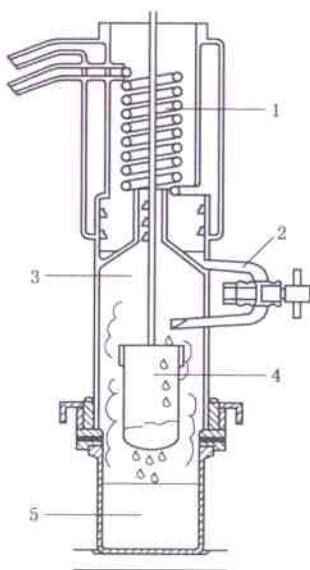
本标准所用到的索氏抽提器和溶剂萃取器的装置图见图 B.1 和图 B.2。



- 1—冷凝器;
- 2—提取器;
- 3—样品纸筒;

- 4—虹吸管;
- 5—连接管;
- 6—圆底烧瓶。

图 B.1 索氏抽提器装置图



- 1—冷凝器;
- 2—回流管;
- 3—萃取器;

- 4—样品纸筒;
- 5—萃取瓶。

图 B.2 溶剂萃取器装置图

附录 C

(资料性附录)

6种邻苯二甲酸酯的测定示例

可测定增塑剂的 GC-MS 有很多种型号,以下仅以某型号的 GC-MS 为例提供参考,其他型号的 GC-MS 的工作条件可以根据各自仪器的具体情况而定。在下述测定工作条件下,GC-MS 色谱图见图 C.1~图 C.5。

- 色谱柱:DB-5MS 石英毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm;
- 程序升温:180 °C $\xrightarrow[0.5 \text{ min}]{20 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280 °C $\xrightarrow[7 \text{ min}]{}{};$
- 载气:氮气,纯度≥99.999%,流速:1.2 mL/min;
- 进样口温度:300 °C;
- 进样:采用自动进样器进样,进样量:1.0 μL;
- 进样方式:分流进样,分流比:20:1;
- 色谱-质谱接口温度:280 °C;
- 离子源:电子电离源(EI);离子源温度:230 °C;
- 电子能量:70 eV;
- 质量分析器:四极杆质量分析器;
- 测定方式:总离子流色谱图(TIC)定性,质量扫描范围: $m/Z=50\sim 500$,选择离子监测(SIM)定量,参见表 C.1。

表 C.1 6种邻苯二甲酸酯的保留时间和特征离子

序号	名称	保留时间/ min	选择离子 m/Z	丰度比
1	DBP	4.11	149,150,223,205	100:9:5:4
2	BBP	5.91	149,091,206,238	100:72:23:3
3	DEHP	6.69	149,167,279,150	100:50:32:10
4	DNOP	8.11	149,279,150,261	100:18:10:3
5	DINP	7.6~10	149,127,293,167	100:14:9:6
6	DIDP	8.0~12.5	149,141,307,150	100:21:16:10

注:选择离子中的数字带下划线的为第一定量离子,斜体的为第二定量离子。

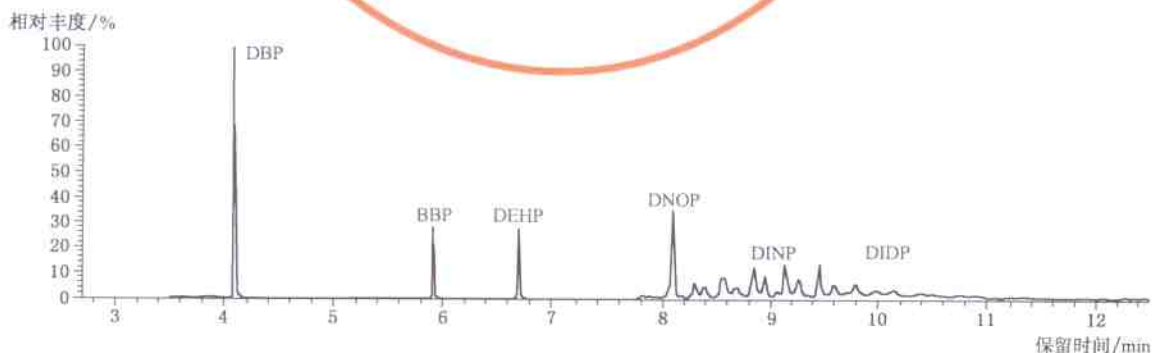


图 C.1 邻苯二甲酸酯(6种)标准物的 GC-MS 总离子流色谱图
(DBP、BBP、DEHP、DNOP 各 5 mg/L, DINP、DIDP 各 50 mg/L)

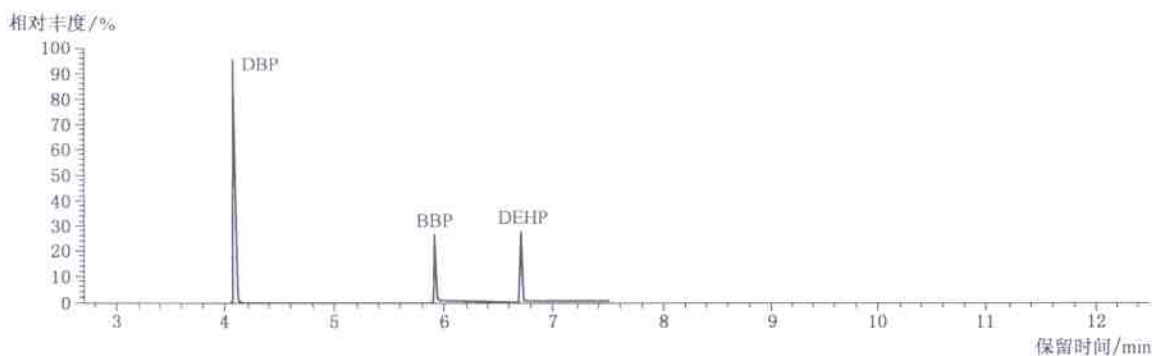


图 C.2 DBP、BBP、DEHP 标准物的 GC-MS 选择离子($m/Z=149$)色谱图

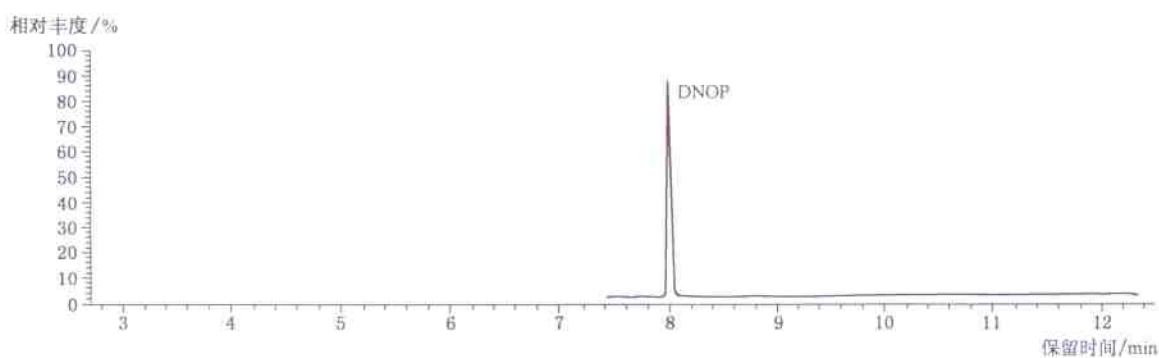


图 C.3 DNOP 标准物的 GC-MS 选择离子($m/Z=279$)色谱图

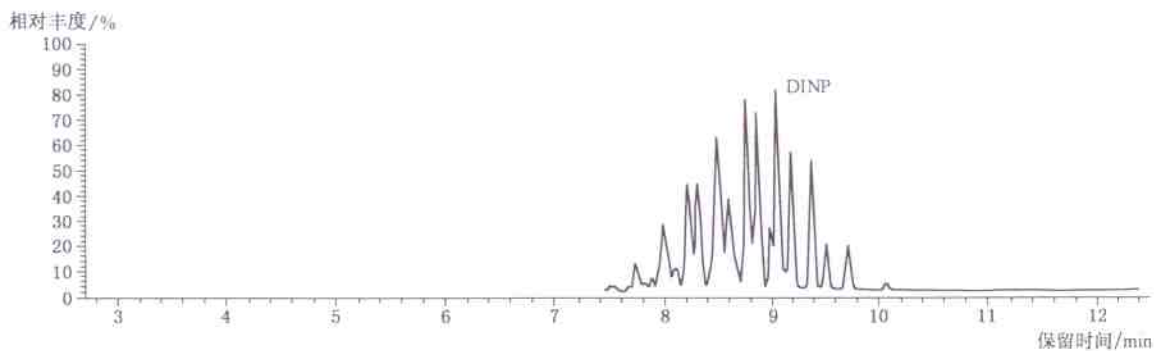


图 C.4 DINP 标准物的 GC-MS 选择离子($m/Z=293$)色谱图

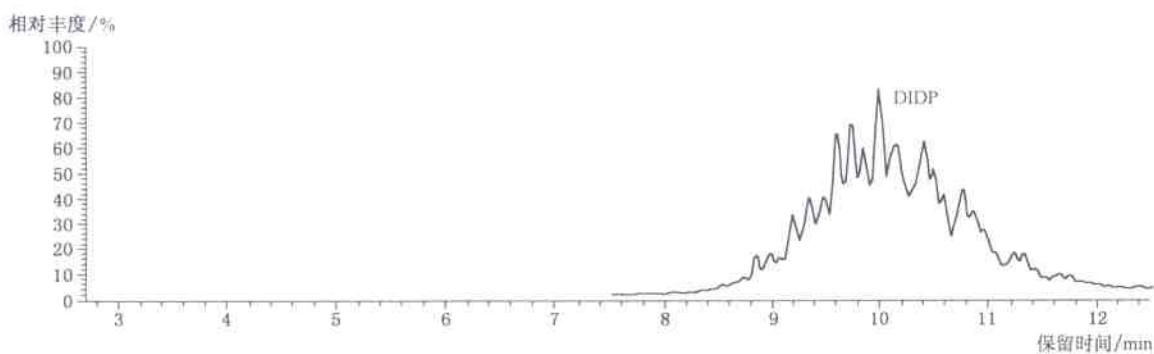


图 C.5 DIDP 标准物的 GC-MS 选择离子($m/Z=307$)色谱图

附 录 D
(资料性附录)
本标准的精密度

选取有代表性的 2 个实际 PVC 塑料玩具样品,在 13 间实验室中按照本标准进行测试,并对实验室间试验结果按照 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 进行统计分析,数据如表 D.1 所示。

表 D.1 实验室间试验数据的统计

样品	邻苯二甲酸酯	平均值/ (mg/kg)	重复性标准差(S_r)/ (mg/kg)	重复性变异系数/ %	重复性限(r)/ (mg/kg)	再现性标准差(S_R)/ (mg/kg)	再现性变异系数/ %	再现性限(R)/ (mg/kg)
蓝色 PVC	DNOP	183	13	7.1	36	41	22.6	116
蓝色 PVC	DEHP	1 860	70	3.8	197	278	14.9	777
黑色 PVC	DEHP	145 165	4 498	3.1	12 594	22 755	15.7	63 715
黑色 PVC	DINP	7 468	400	5.4	1 119	1 599	21.4	4 476

注:重复性限 $r=2.8 \times S_r$,再现性限 $R=2.8 \times S_R$ 。