



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3114—2012

黏合剂、油墨、涂料配制品中六种 邻苯二甲酸酯的测定 气质联用法

Determination of phthalic acid esters in adhesives, inks and paints—
Gas chromatography-mass spectrometry

2012-05-07 发布

2012-11-16 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
黏合剂、油墨、涂料配制品中六种
邻苯二甲酸酯的测定 气质联用法
SN/T 3114—2012

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
总编室:(010)64275323
网址 www.spc.net.cn
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 12 千字
2012年10月第一版 2012年10月第一次印刷
印数 1—1 600

书号: 155066·2-24116 定价 16.00 元

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国浙江出入境检验检疫局、中华人民共和国台州出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：郭永华、王建玲、陈彤、邬赞青。

黏合剂、油墨、涂料配制品中六种 邻苯二甲酸酯的测定 气质联用法

1 范围

本标准规定了黏合剂、油墨、涂料配制品中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸苯基丁酯(BBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)含量的气质联用检测方法。

本标准适用于黏合剂、油墨、涂料配制品中邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸苯基丁酯(BBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)的测定。

2 方法提要

采用正己烷为提取溶剂,样品经超声波萃取,萃取液经定性滤纸过滤(如果需要),过膜后定容,用气相色谱-质谱联用仪进行测定,内标法定量。6种邻苯二甲酸酯的化学文摘编号和分子式见附录A。

3 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂应均为分析纯。

3.1 正己烷。

3.2 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)标准品:纯度 $\geq 97\%$ 。

3.3 邻苯二甲酸苯基丁酯(BBP)标准品:纯度 $\geq 97\%$ 。

3.4 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)标准品:纯度 $\geq 97\%$ 。

3.5 邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)标准品:纯度 $\geq 97\%$ 。

3.6 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)标准品:纯度 $\geq 97\%$ 。

3.7 邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)标准品:纯度 $\geq 97\%$ 。

3.8 内标物:邻苯二甲酸酯二正戊酯(DPP)标准品:纯度 $\geq 97\%$ 。

3.9 邻苯二甲酸酯标准储备溶液:分别准确称取邻苯二甲酸二丁酯(DBP)标准品(3.2),邻苯二甲酸苯基丁酯(BBP)标准品(3.3),邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)标准品(3.4)各10.0 mg,邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)标准品(3.5),邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)标准品(3.7),邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)标准品(3.6)各100.0 mg,分别置于100 mL容量瓶中,用正己烷(3.1)配制成DBP、BBP、DEHP浓度为100 mg/L, DNOP、DIDP、DINP浓度为1 000 mg/L标准储备液。标准储备溶液在0℃~4℃冰箱中保存,有效期12个月。

3.10 内标物标准储备溶液:准确称取适量的邻苯二甲酸酯二正戊酯(DPP)标准品(3.8),用正己烷(3.1)配置成浓度为100 mg/L的标准储备液,标准储备液在0℃~4℃冰箱中保存,有效期12个月。

3.11 混合标准工作溶液:取适量内标物标准储备溶液(3.10),邻苯二甲酸酯标准储备溶液(3.9),根据需要用正己烷(3.1)稀释成使用浓度的混合标准工作溶液,工作溶液在0℃~4℃冰箱中保存,有效期6个月。

3.12 内标溶液:取适量内标物储备溶液(3.10),根据需要用正己烷(3.1)稀释成适当浓度的溶液。工作溶液在0℃~4℃冰箱中保存,有效期6个月。

3.13 定性滤纸。

4 仪器

4.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),配EI源。

4.2 分析天平,感量0.1 mg。

4.3 超声波萃取仪。

4.4 容量瓶:10 mL,50 mL,100 mL。

4.5 过滤膜:PTFE,0.45 μm。

4.6 一次性针管:5 mL。

5 试样

样品密封保存,放置于室温环境下,避免光照。

6 分析步骤

6.1 试样处理

试样经搅拌均匀后,称取1 g(准确到0.1 mg)样品以液滴的方式滴入已加入20 mL正己烷(3.1)的50 mL容量瓶(4.5)中,加入1 mL内标溶液(3.12),盖上磨口塞,放置于超声波萃取仪(4.3)中超声萃取30 min,然后用定性滤纸(3.13)过滤(如果需要,比如一些含锌粉的涂料),并用正己烷(3.1)10 mL、10 mL、5 mL洗涤滤纸滤饼3次,合并滤液于50 mL容量瓶(4.4)中,用正己烷定容至刻度,再用一次性针管(4.6)和0.45 μm过滤膜(4.5)过滤,滤液用于气质联用仪(4.1)定性定量检测。

称取两份试样进行平行测定。

6.2 空白试验

不加试样,随同进行空白试验。

6.3 测定

6.3.1 气相色谱-质谱条件

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出气相色谱-质谱仪分析的通用参数。设定的参数应保证测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离,下列给出的参数证明是可行的:

- 色谱柱:DB-5MS毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者;
- 色谱柱温度:初温 150℃,保持 5 min,以 25℃/min 升至 260℃,然后以 5℃/min 升至 270℃,再以 20℃/min 升至 300℃,保持 4 min;
- 进样口温度:250℃;
- 色谱-质谱接口温度:250℃;
- 离子源温度:250℃;
- 载气:氦气,纯度≥99.999%;流速,1.0 mL/min;
- 进样量:1 μL;

- h) 进样方式:不分流进样,1.0 min 后开阀;
- i) 电离方式:EI;
- j) 质量扫描范围:45 amu~550 amu;
- k) 电离能量:70 eV;
- l) 扫描方式:全扫描;
- m) 溶剂延迟:8.5 min。

6.3.2 气相色谱-质谱分析

本标准采用全扫描模式定性,如果样液与混合标准溶液(3.11)的总离子流图比较,在相同保留时间有峰出现,则根据附录 A 中定性离子对其确证。

根据样液中被测物含量情况,加入浓度相近的内标溶液(3.12),根据表 A.1 中定量离子的峰面积用内标法定量。

按上述分析条件(6.3.1)对混合标准工作溶液(3.11)进行分析,所得 6 种邻苯二甲酸酯的总离子流色谱图参见附录 B。

对于邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸苯基丁酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP),其色谱峰分离比较完全,采用总离子流色谱图峰面积或提取 $m/z=149$ 离子的峰面积即可准确定量。对于邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP),由于有大量同分异构体的存在,其色谱峰为一系列的“五指峰”,它们之间存在谱峰的部分重叠,而邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)的色谱峰和它们之间也存在色谱峰的部分重叠,因此选取它们互不相同且相对具有一定特征性的碎片进行定量,其提取离子色谱图参见附录 C。

7 结果计算

按式(1)计算校正因子:

$$F_i = \frac{A_s \times m_i}{A_i \times m_s} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- F_i —— 6 种邻苯二甲酸酯各自对内标物的校正因子;
- A_s —— 标准溶液中的内标峰面积;
- m_i —— 折算过的标准溶液中的内标质量,单位为毫克(mg);
- A_i —— 混合标准溶液中相应物质的峰面积;
- m_s —— 邻苯二甲酸酯标准品质量,单位为毫克(mg)。

试样中邻苯二甲酸酯的含量按式(2)计算:

$$X_i = \frac{F_i \times A_i \times m_i}{A_s \times m} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X_i —— 试样中邻苯二甲酸酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- F_i —— 6 种邻苯二甲酸酯各自对内标物的校正因子;
- A_i —— 试样中相应各邻苯二甲酸酯的峰面积;
- A_s —— 试样中内标物的峰面积;
- m —— 样品质量,单位为克(g);
- m_i —— 试样中内标质量,单位为毫克(mg)。

取两次测定结果的平均值,结果保留三位有效数字。

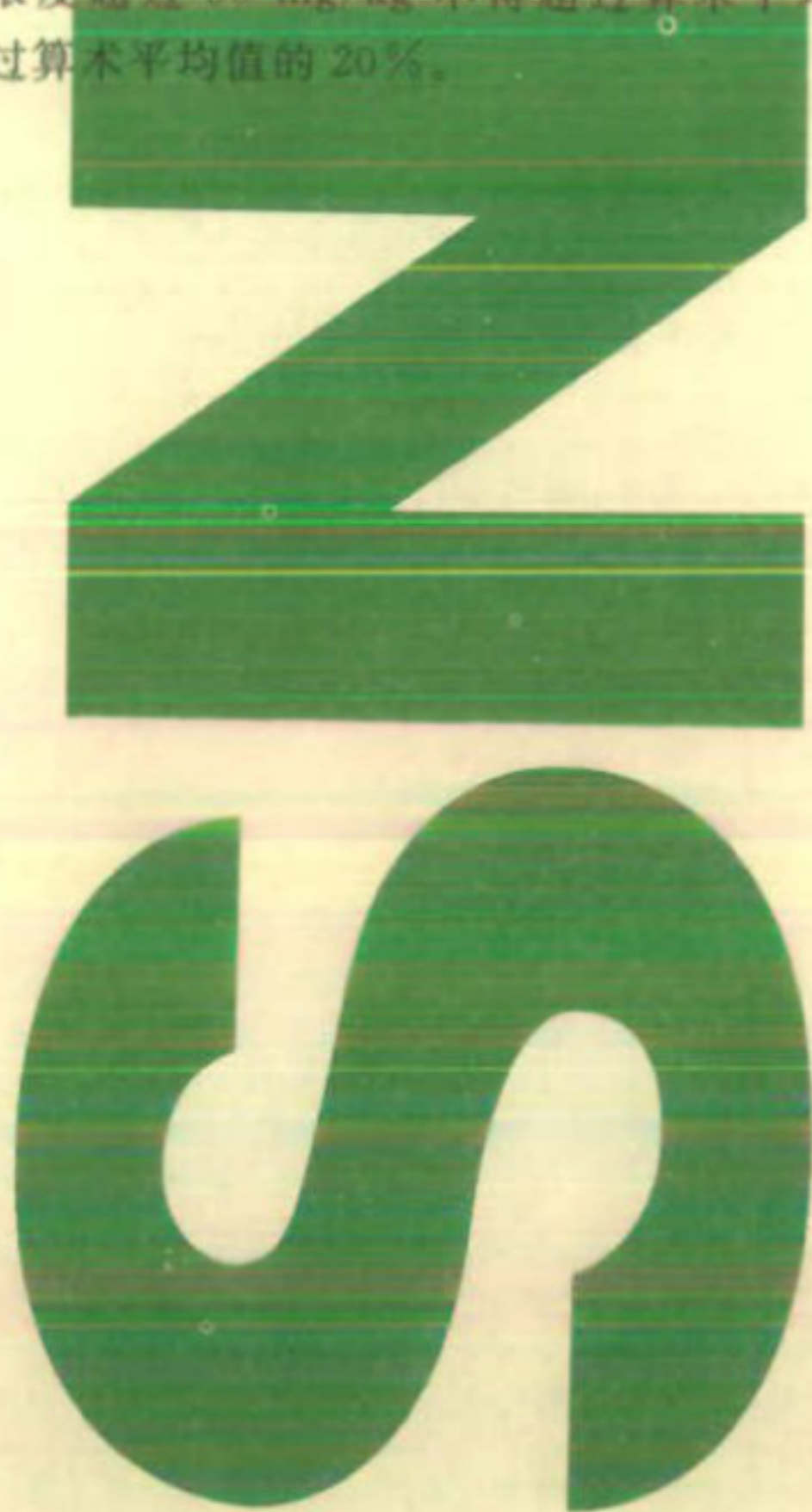
8 精密度

8.1 定量限

本标准对 DBP、BBP、DEHP、DNOP 的定量限分别为 1 mg/kg, DINP、DIDP 定量限分别为 10 mg/kg。

8.2 精密度

在重复性条件下,获得两次独立测试结果的绝对差值,DBP、BBP、DEHP、DNOP 不得超过算术平均值的 10%,DINP、DIDP 浓度超过 50 mg/kg 不得超过算术平均值的 10%,DINP、DIDP 浓度 10 mg/kg~50 mg/kg 不得超过算术平均值的 20%。



附 录 A
(规范性附录)

6 种邻苯二甲酸酯的化学名称、化学文摘编号(CAS), 分子式, 定性离子及定量离子

表 A.1 6 种邻苯二甲酸酯的化学名称、化学文摘编号(CAS), 分子式, 定性离子及定量离子

序号	化 学 名 称	CAS 号	分子式	定性离子(m/z)及其丰度比	定量离子(m/z)
1	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	84-74-2	$C_{16}H_{22}O_4$	149 : 150 : 205 : 223 = 100 : 9 : 6 : 7	149
2	邻苯二甲酸苯基丁酯(BBP)	85-68-7	$C_{18}H_{20}O_4$	149 : 150 : 206 : 238 = 100 : 12 : 31 : 6	149
3	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	117-81-7	$C_{24}H_{38}O_4$	149 : 150 : 167 : 279 = 100 : 11 : 36 : 18	149
4	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	117-84-0	$C_{24}H_{38}O_4$	279 : 390 : 261 = 100 : 3 : 20	279
5	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	28553-12-0	$C_{26}H_{42}O_4$	293 : 418 : 275 = 100 : 5 : 3	293
6	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	26761-40-0	$C_{28}H_{46}O_4$	307 : 446 : 321 = 100 : 5 : 8	307

附录 B
(资料性附录)
标准品总离子流色谱图

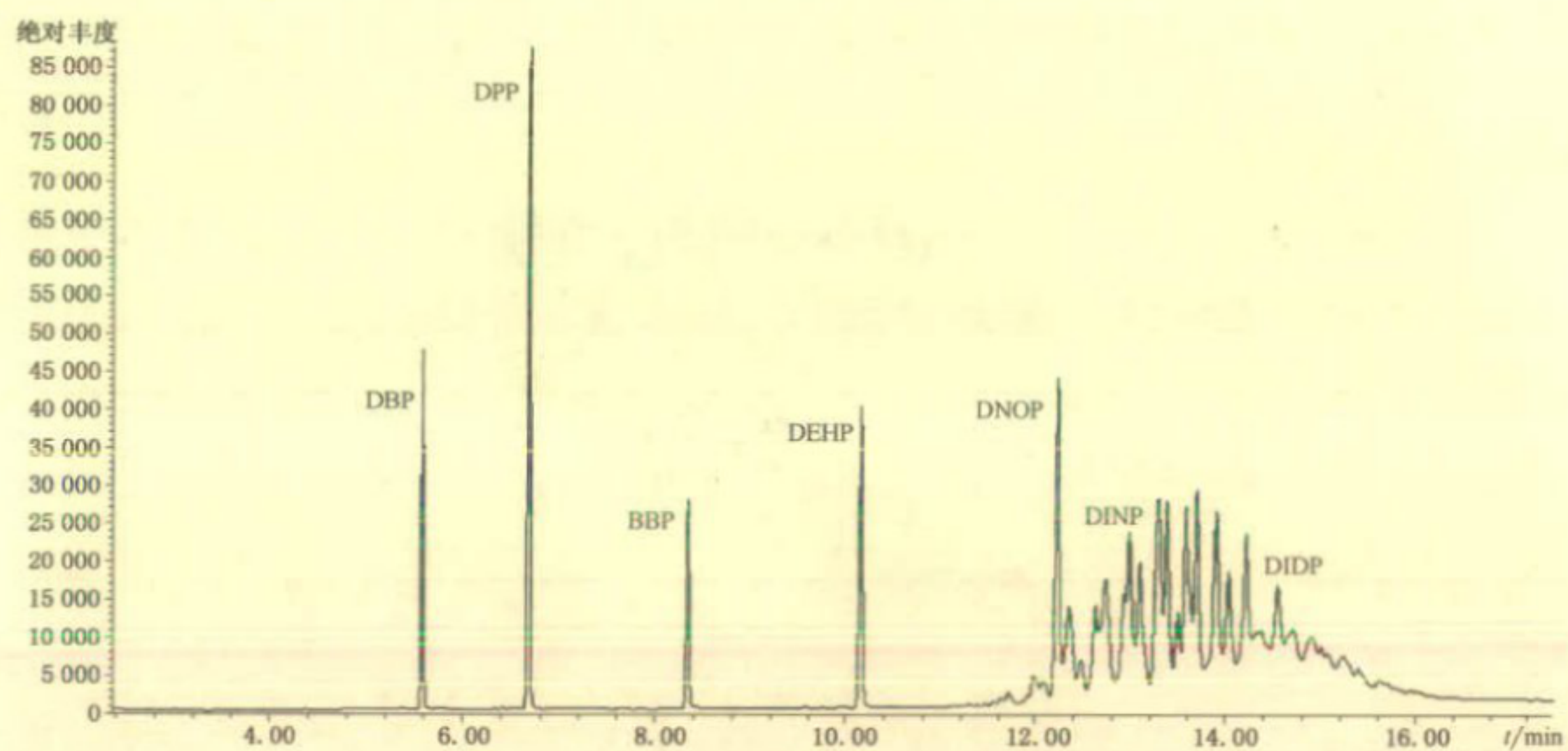


图 B.1 标准品总离子流色谱图

附录 C
(资料性附录)
DNOP、DINP、DIDP 提取离子色谱图

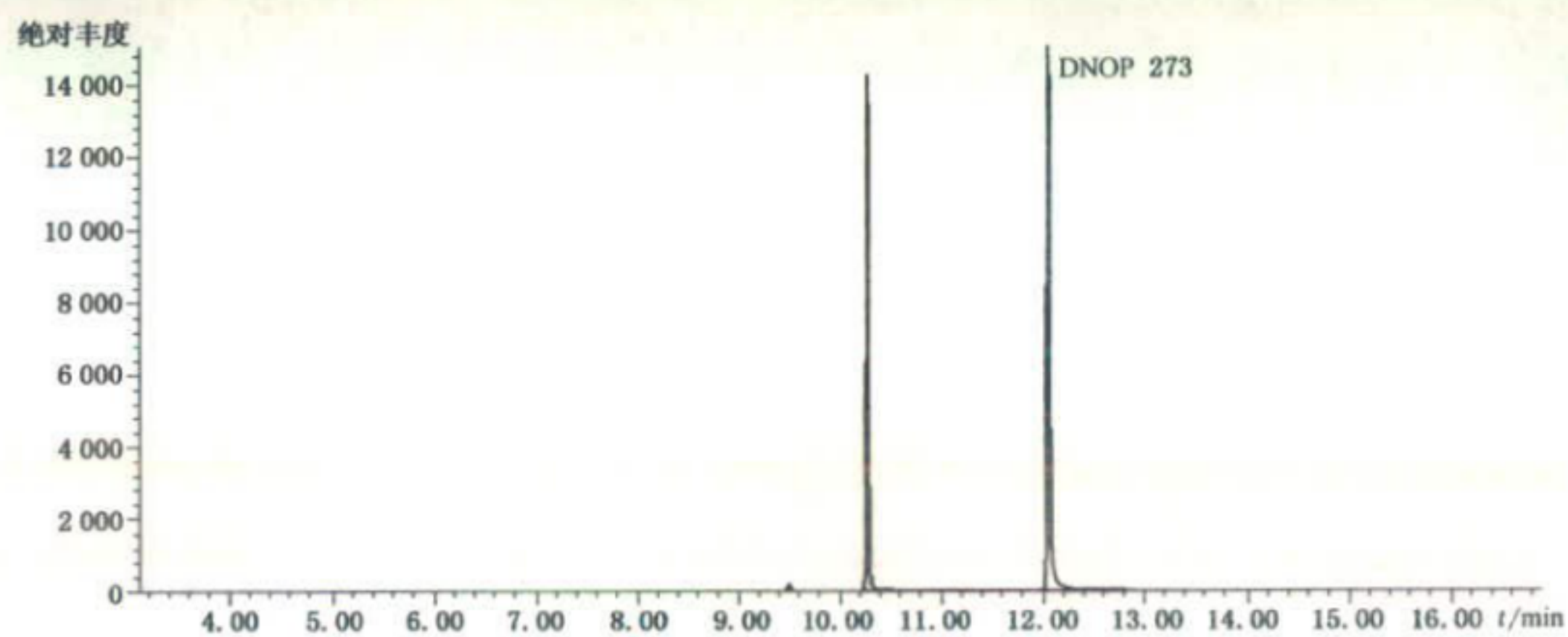


图 C.1 DNOP 提取离子色谱图($m/z=279$)

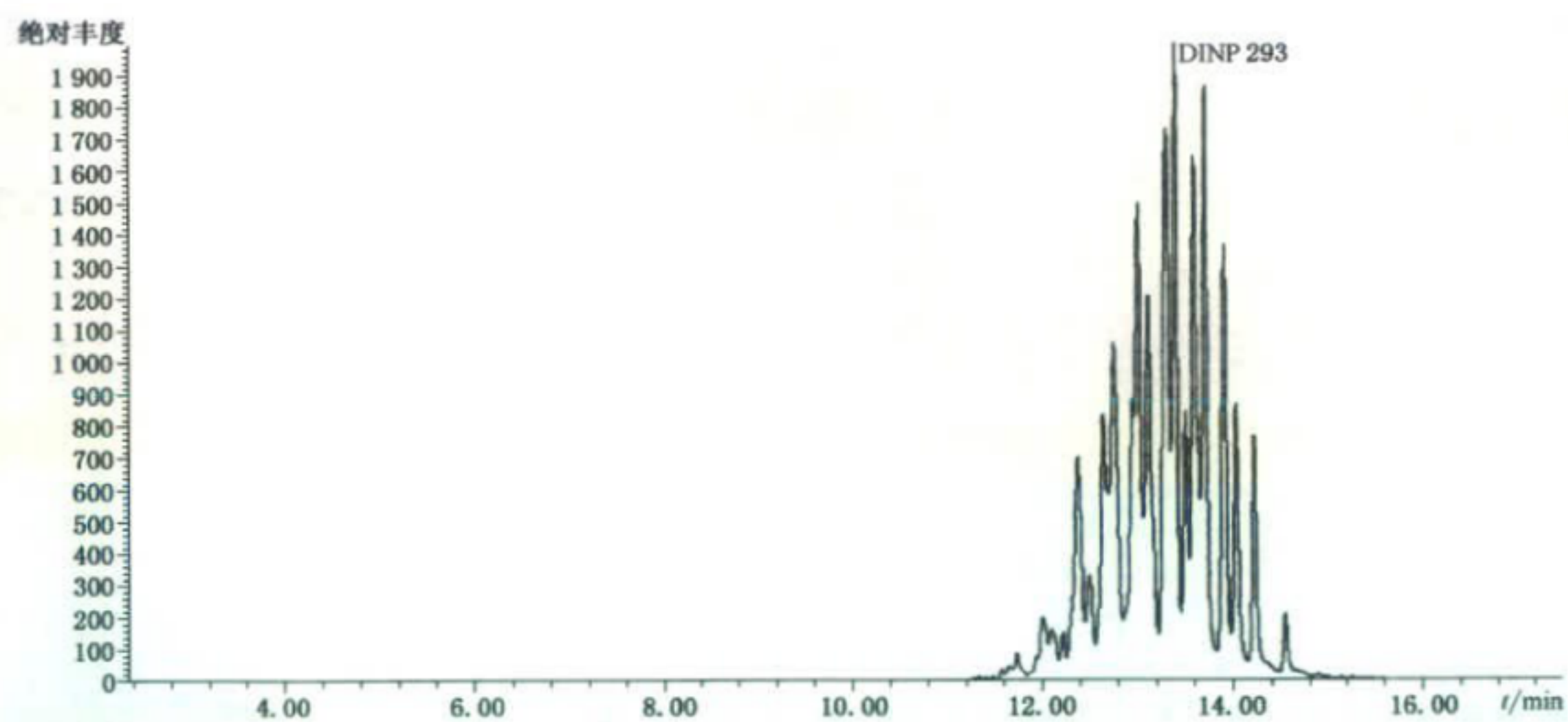
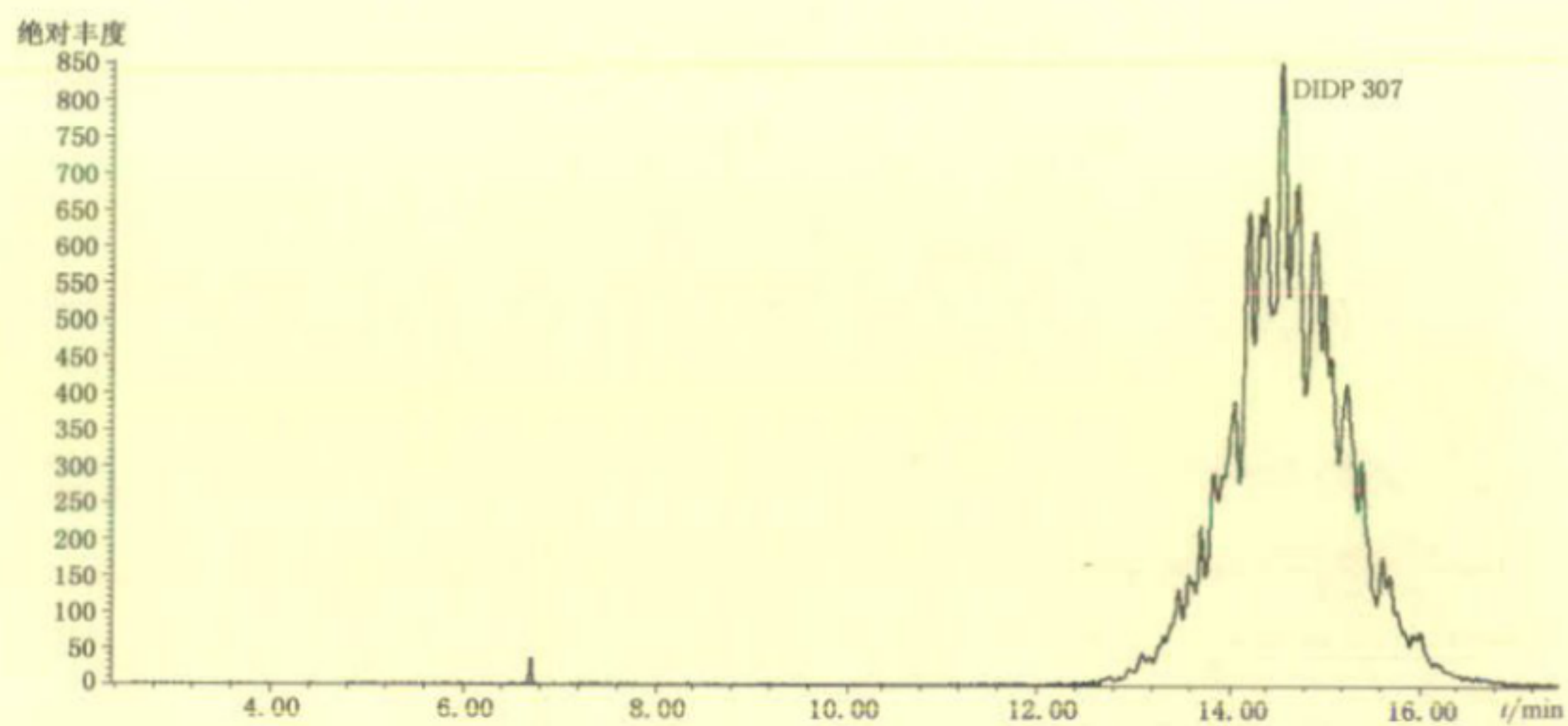


图 C.2 DINP 提取离子色谱图($m/z=293$)

图 C.3 DIDP 提取离子色谱图($m/z=307$)

SN/T 3114—2012

书号:155066·2-24116

定价: 16.00 元