

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2405—2009

玩具中甲醇、甲苯、乙苯、二甲苯和 环己酮迁移量的测定

Determination of migration of methanol, toluene, ethyl benzene, xylene and
cyclohexanone in toys

2009-09-02 发布

2010-03-16 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
玩具中甲醇、甲苯、乙苯、二甲苯和
环己酮迁移量的测定

SN/T 2405—2009

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

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 15 千字

2010年1月第一版 2010年1月第一次印刷

印数 1—2 000

*

书号: 155066·2-20186

前 言

本标准参考了 EN 71-10:2005《有机化合物 样品制备和提取》(英文版)中章节 8.3 和 EN 71-11:2005《有机化合物 分析方法》(英文版)中章节 5.5.5。

本标准附录 A、附录 B、附录 C 均为资料性附录。

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:中国检验检疫科学研究院、中华人民共和国北京出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:白桦、张庆、孙震、高欣、王超。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

玩具中甲醇、甲苯、乙苯、二甲苯和
环己酮迁移量的测定

1 范围

本标准规定了玩具中甲醇、甲苯、乙苯、二甲苯和环己酮迁移量的顶空气相色谱-质谱测定方法。
本标准适用于聚合物玩具材料和带粘合剂的贴纸类玩具中甲醇、甲苯、乙苯、二甲苯和环己酮迁移量的测定。

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部分，然而，鼓励根据本部分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部分。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 原理

以去离子水作为模拟物提取玩具中的甲醇、甲苯、乙苯、二甲苯和环己酮(参见附录 A)，提取液经过滤后，采用顶空气相色谱-质谱法进行分离检测，外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，所用试剂均为分析纯，试验用水应符合 GB/T 6682 一级水的标准。

- 4.1 高纯氮：纯度≥99.99%。
- 4.2 丙酮。
- 4.3 氯化钠。
- 4.4 甲醇标准品：纯度≥99.5%。
- 4.5 甲苯标准品：纯度≥99.5%。
- 4.6 乙苯标准品：纯度≥99.5%。
- 4.7 邻二甲苯标准品：纯度≥99.5%。
- 4.8 间二甲苯标准品：纯度≥99.5%。
- 4.9 对二甲苯标准品：纯度≥99.5%。
- 4.10 环己酮标准品：纯度≥99.5%。
- 4.11 标准储备溶液(见表 1)：准确移取一定体积的标准品至 100 mL 容量瓶，用丙酮(4.2)定容，得到混和标准储备溶液。该溶液在 3℃~5℃避光密封保存，可保存三个月。

表 1 标准储备溶液的配制

物 质	体积/mL	密度/(g/mL)	浓度/(mg/mL)
甲 醇	5.0	0.791	39.6
甲 苯	1.5	0.865	13.0
乙 苯	1.0	0.867	8.7
邻二甲苯	1.0	0.870	8.7

表 1 (续)

物 质	体积/mL	密度/(g/mL)	浓度/(mg/mL)
间二甲苯	1.0	0.868	8.7
对二甲苯	1.0	0.868	8.7
环己酮	1.5	0.947	14.2

4.12 标准中间溶液:分别准确移取 0.1 mL、0.25 mL、0.5 mL、1.0 mL 和 2.0 mL 的标准储备溶液(4.11)至 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容,配制成一系列标准中间溶液,其中各物质浓度如表 2 所示。

表 2 标准中间溶液中各物质的浓度 单位为毫克每毫升

物 质	1#	2#	3#	4#	5#
甲醇	0.4	1.0	2.0	4.0	8.0
甲苯	0.13	0.325	0.65	1.3	2.6
乙苯	0.087	0.217	0.434	0.87	1.74
邻二甲苯	0.087	0.217	0.434	0.87	1.74
间二甲苯	0.087	0.217	0.434	0.87	1.74
对二甲苯	0.087	0.217	0.434	0.87	1.74
环己酮	0.142	0.355	0.71	1.42	2.84

4.13 标准工作溶液:在顶空瓶中加入 5 g 氯化钠(4.3)和 10 mL 去离子水,然后使用微量注射器(5.5)向顶空瓶中加入 10 μ L 标准中间溶液(4.12),迅速压紧瓶盖,配制成一系列标准工作溶液,其中各物质浓度如表 3 所示。

表 3 标准工作溶液中各物质的浓度 单位为毫克每升

物 质	1#	2#	3#	4#	5#
甲醇	0.4	1.0	2.0	4.0	8.0
甲苯	0.13	0.325	0.65	1.3	2.6
乙苯	0.087	0.217	0.434	0.87	1.74
邻二甲苯	0.087	0.217	0.434	0.87	1.74
间二甲苯	0.087	0.217	0.434	0.87	1.74
对二甲苯	0.087	0.217	0.434	0.87	1.74
环己酮	0.142	0.355	0.71	1.42	2.84

5 仪器与设备

- 5.1 气相色谱-质谱联用仪:配有电子轰击离子源(EI)。
- 5.2 顶空进样器。
- 5.3 顶空瓶:20 mL,带硅橡胶盖和金属密封帽,顶空瓶和硅橡胶盖的使用温度需高于 95 $^{\circ}$ C。
- 5.4 压瓶器和启瓶器。
- 5.5 微量注射器:10 μ L。
- 5.6 萃取瓶:250 mL,带螺口塞。
- 5.7 不锈钢镊。
- 5.8 旋转器,能控制萃取瓶以 60 r/min \pm 5 r/min 的速度上下旋转。
- 5.9 0.45 μ m 水系过滤膜。

5.10 溶剂过滤器。

6 测定步骤

6.1 样品处理

6.1.1 制样

选择具有代表性的实验样品,切割(尽可能切割样品中较薄的部分)出一块面积为 $10\text{ cm}^2 \pm 1\text{ cm}^2$ 的待测样品,待测样品的形状最好为圆形或者直边较少的其他形状。当样品厚度超过 1 mm 时需要将截面面积计入总面积中。如果实验样品的面积小于 10 cm^2 则无需进行切割。

6.1.2 提取

使用不锈钢镊(5.7)将切割好的样品(6.1.1)放入萃取瓶(5.6)中。在 $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 下向萃取瓶中加入 100 mL 水,盖紧瓶塞,置于旋转器中,在 $60\text{ r/min} \pm 5\text{ r/min}$ 的转速下提取 $60\text{ min} \pm 5\text{ min}$ 。将提出液用滤膜(5.9)过滤后待用。

6.2 测定

6.2.1 顶空条件

- a) 平衡温度: $95\text{ }^\circ\text{C}$;
- b) 平衡时间: 120 min;
- c) 传输线温度: $110\text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.2.2 色谱分析条件

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普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的。

- a) 色谱柱: innowax, $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, 膜厚 $0.25\text{ }\mu\text{m}$, 或等效者;
- b) 程序升温: 初始温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 10 min, 然后以 $15\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速度升至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min;
- c) 载气: 高纯氮, 流速为 1 mL/min ;
- d) 进样口温度: $220\text{ }^\circ\text{C}$;
- e) 进样模式: 分流进样, 分流比 1:1;
- f) 检测器: MSD, 质量选择检测器;
- g) 质量扫描范围: $29\text{ m/z} \sim 350\text{ m/z}$;
- h) 接口温度: $280\text{ }^\circ\text{C}$;
- i) 离子化方式: EI;
- j) 电离能量: 70 eV ;
- k) 监测方式: SIM;
- l) 选择离子: 如表 4 所示。

表 4 选择离子(带下划线的为定量离子)

物质名称	选择离子(m/z)
甲醇	29、31、 <u>32</u>
甲苯	65、 <u>91</u> 、92
乙苯	77、 <u>91</u> 、106
邻二甲苯	<u>91</u> 、105、106
间二甲苯	<u>91</u> 、105、106
对二甲苯	<u>91</u> 、105、106
环己酮	<u>55</u> 、69、98

6.2.3 标准工作曲线的绘制

将标准工作溶液(4.13)放入顶空进样器中,按照上述的分析条件下(6.2.1和6.2.2)进行实验,以定量离子色谱峰的峰面积为纵坐标,与其对应的浓度为横坐标,绘制标准工作曲线。在上述分析条件下各标准物的总离子流色谱图参见附录B。

6.2.4 试样测定

在顶空瓶中加入5g氯化钠(4.3)和10mL样品提取溶液(6.1.2),迅速盖紧瓶盖,按照规定的分析条件(6.2.1和6.2.2)进行测定。

6.3 空白试验

除不称取试样外,均按上述步骤进行。

7 结果计算

扣除空白值后,玩具中甲醇、甲苯、乙苯、邻间对二甲苯和环己酮的迁移量C(mg/L)可由标准曲线直接读出。

8 检出限及精密度

8.1 检出限

本方法对甲醇、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯和环己酮的检出限见表5。

表5 检出限

物 质	检出限/(mg/L)
甲醇	0.4
甲苯	0.13
乙苯	0.087
邻二甲苯	0.087
间二甲苯	0.087
对二甲苯	0.087
环己酮	0.142

8.2 回收率和精密度

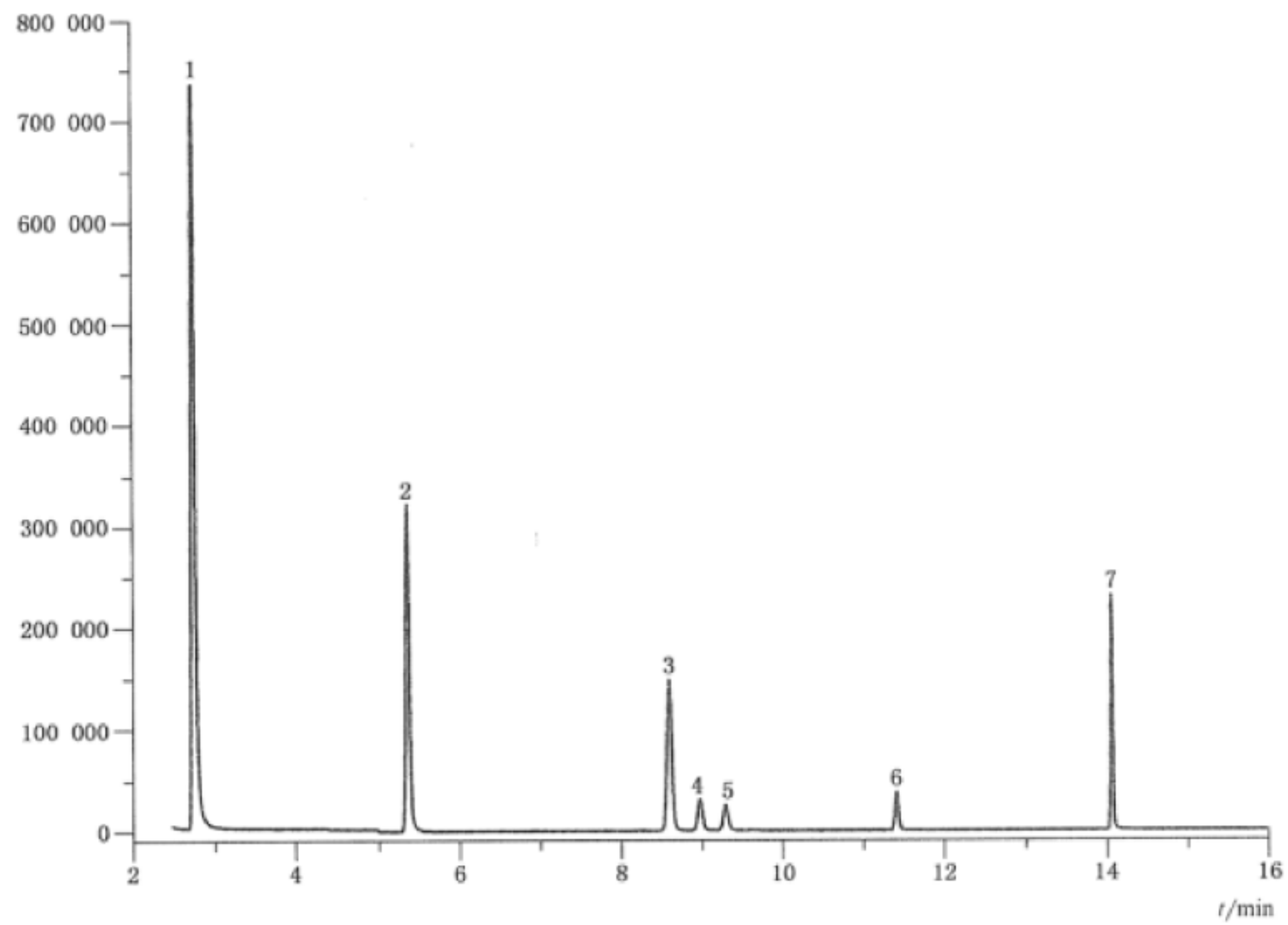
本方法对甲醇、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯和环己酮的回收率和精密度参见附录C。

附录 A
(资料性附录)
种类表

表 A.1 种类表

序号	中文名称	英文名称	CAS
1	甲醇	methanol	67-56-1
2	甲苯	toluene	108-88-3
3	乙苯	ethylenzene	100-41-4
4	邻二甲苯	<i>o</i> -xylene	95-47-6
5	间二甲苯	<i>m</i> -xylene	108-38-3
6	对二甲苯	<i>p</i> -xylene	106-42-6
7	环己酮	cyclohexanone	108-94-1

附录 B
(资料性附录)
标准物质色谱图



- 1——甲醇(2.8 min);
- 2——甲苯(5.5 min);
- 3——乙苯(8.7 min);
- 4——对二甲苯(9.1 min);
- 5——间二甲苯(9.4 min);
- 6——邻二甲苯(11.6 min);
- 7——环己酮(14.1 min)。

图 B.1 标准物质色谱图

附 录 C
(资料性附录)
回收率和精密度

表 C.1 玩具中聚合物材料样品的回收率和精密度($n=6$)

物质名称	添加浓度/(mg/L)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
甲醇	0.4	101.0	3.2
	4	81.8	3.7
	8	96.5	1.6
甲苯	0.13	107.8	4.0
	1.3	106.1	3.8
	2.6	95.0	6.2
乙苯	0.087	101.3	6.2
	0.87	102.8	7.4
	1.73	95.3	1.7
邻二甲苯	0.087	97.3	3.6
	0.87	91.8	5.6
	1.74	94.4	3.1
间二甲苯	0.087	94.9	6.4
	0.87	95.2	3.6
	1.74	96.4	2.2
对二甲苯	0.087	104.8	6.5
	0.87	96.0	3.5
	1.73	97.5	1.7
环己酮	0.142	86.9	5.7
	1.42	106.0	1.9
	2.84	95.0	4.7

表 C.2 带粘合剂的贴纸类玩具样品的回收率和精密度($n=6$)

物质名称	添加浓度/(mg/L)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
甲醇	0.4	86.9	4.2
	4	87.6	4.7
	8	92.6	3.6
甲苯	0.13	104.3	3.4
	1.3	103.7	3.0
	2.6	106.5	5.6

表 C.2 (续)

物质名称	添加浓度/(mg/L)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
乙苯	0.087	96.2	4.7
	0.87	89.7	6.1
	1.73	98.0	2.9
邻二甲苯	0.087	94.5	4.5
	0.87	95.0	5.4
	1.74	94.8	3.8
间二甲苯	0.087	88.92	5.7
	0.87	98.2	4.5
	1.74	92.4	4.6
对二甲苯	0.087	102.4	6.5
	0.87	95.2	3.5
	1.73	98.1	3.2
环己酮	0.142	88.4	4.9
	1.42	101.7	3.1
	2.84	99.1	2.8

