

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2409—2009

玩具中磷酸酯类增塑剂的测定

Determination of phosphate esters in toys

2009-09-02 发布

2010-03-16 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发布

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 6 和 EN 71-11:2005《有机化合物 分析方法》(英文版)中章节 5.8。

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、中华人民共和国扬州出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:白桦、徐逸云、陈伟、马强、张庆。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

玩具中磷酸酯类增塑剂的测定

1 范围

本标准规定了玩具中磷酸三苯酯、磷酸三邻甲苯酯、磷酸三间甲苯酯和磷酸三对甲苯酯的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于聚合物玩具材料中磷酸三苯酯、磷酸三邻甲苯酯、磷酸三间甲苯酯和磷酸三对甲苯酯迁移量的测定。

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 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增塑剂(参见附录 A),提取液经离心过滤后,采用气相色谱-质谱进行分离检测,内标法定量。

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 丙酮:色谱纯。

4.2 甲苯:色谱纯。

4.3 乙酸乙酯:色谱纯。

4.4 甲苯-乙酸乙酯混和溶液:体积比为 95:5。

4.5 磷酸三苯酯、磷酸三邻甲苯酯、磷酸三间甲苯酯、磷酸三对甲苯酯标准物质:纯度 $\geq 99\%$ 。

4.6 苯基丁基磷酸酯内标:纯度 $\geq 99\%$ 。

4.7 增塑剂标准储备溶液:准确称取适量增塑剂标准物质(精确到 0.1 mg),以丙酮溶解,配制成浓度均为 120 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备溶液。

4.8 内标储备溶液:准确称取适量苯基丁基磷酸酯标准物质(精确到 0.1 mg),以丙酮溶解,配制成浓度为 10 mg/mL 的标准储备溶液。

4.9 内标工作溶液:移取内标储备溶液(4.8)用丙酮配制成 1 mg/mL 工作溶液。

5 仪器与设备

所有玻璃器皿都应用丙酮冲洗两次。

5.1 气相色谱-质谱联用仪:配有电子轰击离子源(EI)。

5.2 微量注射器:10 μL 。

5.3 分析天平:可读数至 0.000 1 g。

5.4 萃取瓶:250 mL,带螺口塞。

5.5 振荡器。

5.6 不锈钢镊。

5.7 旋转器,能控制萃取瓶以 $60\text{ r/min} \pm 5\text{ r/min}$ 的速度上下旋转。

5.8 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 水系过滤膜。

5.9 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(5.6)将切割好的样品(6.1.1)放入萃取瓶(5.4)中。在 $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 下向萃取瓶中加入 100 mL 水,塞紧瓶塞,置于旋转器(5.7)中,在 $60\text{ r/min} \pm 5\text{ r/min}$ 的转速下提取 $60\text{ min} \pm 5\text{ min}$ 。将提取液用滤膜(5.8)过滤后待用。在滤液中加入 $50\text{ }\mu\text{g}$ 内标和 10 mL 甲苯/乙酸乙酯(4.4)振摇 1 min ,待两相分离后,有机层(上层)作为待测样液。

6.2 测定

6.2.1 色谱条件

- a) 色谱柱:HP-5, $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$,或相当者;
- b) 柱温: $100\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min),升温速率 $7\text{ }^\circ\text{C/min}$,升至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ (10 min);
- c) 进样口温度: $275\text{ }^\circ\text{C}$;
- d) 传输线温度: $290\text{ }^\circ\text{C}$;
- e) 进样方式:不分流, 1 min ;
- f) 监测方法:SIM;
- g) 选择离子:如表 1 所示。

表 1 选择离子(带下划线的为定量离子)

物 质	选择离子(m/z)
磷酸三苯酯	77、169、 <u>326</u>
磷酸三邻甲苯酯	<u>165</u> 、179、181
磷酸三间甲苯酯	91、165、 <u>368</u>
磷酸三对甲苯酯	107、165、 <u>368</u>
苯基丁基磷酸酯(内标)	91、 <u>149</u> 、206

6.2.2 标准工作曲线绘制

移取磷酸三苯酯、磷酸三邻甲苯酯、磷酸三间甲苯酯、磷酸三对甲苯酯标准储备溶液配制成含有 5 mg/L 内标的 0.3 mg/L 、 0.6 mg/L 、 1.2 mg/L 、 1.8 mg/L 、 2.4 mg/L 的甲苯标准工作溶液,取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 注入 GC-MS,按色谱条件(6.2.1)进行测定,以标样峰面积与内标峰面积之比为纵坐标,与其对应的浓度为横坐标作图,绘制标准工作曲线。增塑剂的色谱图参见附录 B。

6.2.3 试样测定

用微量进样器准确吸取 $1\text{ }\mu\text{L}$ 试样溶液(6.1)注入气相色谱质谱仪,按色谱条件(6.2.1)进行测定,记录色谱峰的保留时间和峰面积。

6.3 空白试验

在 1000 mL 水中加入 $50\text{ }\mu\text{g}$ 内标和 10 mL 甲苯/乙酸乙酯(4.4)振摇 1 min ,待两相分离后,有机层(上层)按色谱条件(6.2.1)进行测定。空白中增塑剂的量不能超过标准工作曲线最低点的量的 10% 。

7 结果计算

玩具中磷酸三苯酯、磷酸三邻甲苯酯、磷酸三间甲苯酯、磷酸三对甲苯酯的迁移量按式(1)计算:

$$X = \frac{c}{10} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——玩具中磷酸三苯酯、磷酸三邻甲苯酯、磷酸三间甲苯酯、磷酸三对甲苯酯的迁移量,单位为毫克每升(mg/L);

c ——扣除空白值后,从标准工作曲线上查出的试样溶液中增塑剂的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

8 检出限、回收率及精密度

8.1 检出限

方法对玩具中增塑剂的检出限为 0.03 mg/L。

8.2 回收率和精密度

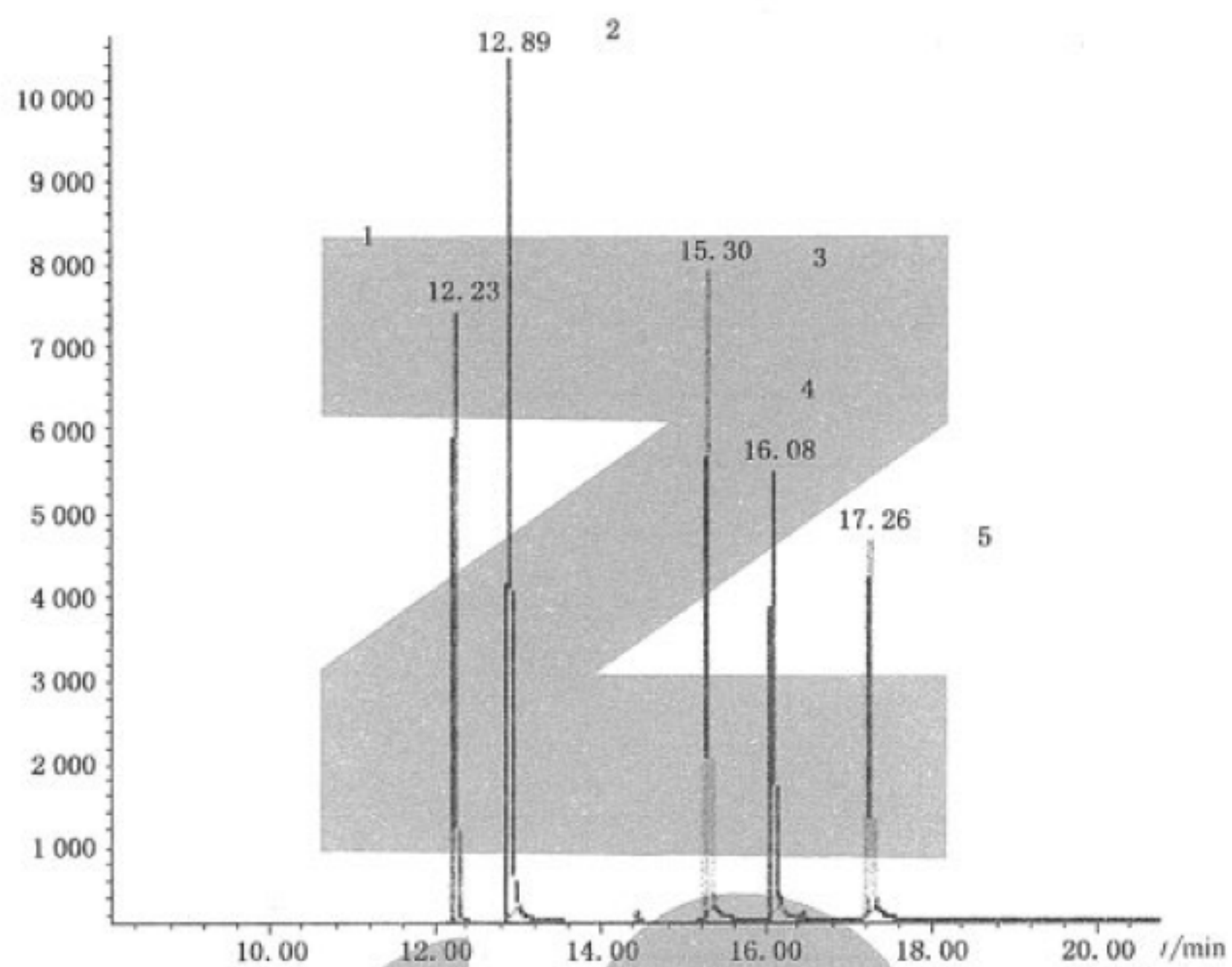
回收率和精密度参见附录 C。

附录 A
(资料性附录)
增塑剂种类表

表 A.1 种类表

序号	中文名称	英文名称	CAS
1	磷酸三苯酯	triphenyl phosphate	115-86-6
2	磷酸三邻甲苯酯	tri- <i>o</i> -cresyl phosphate	78-30-8
3	磷酸三间甲苯酯	tri- <i>m</i> -cresyl phosphate	563-04-2
4	磷酸三对甲苯酯	tri- <i>p</i> -cresyl phosphate	78-32-0

附录 B
(资料性附录)
标准物色谱图



- 1——磷酸三苯酯；
2——内标；
3——磷酸三邻甲苯酯；
4——磷酸三间甲苯酯；
5——磷酸三对甲苯酯。

图 B.1 增塑剂标准物色谱图

附 录 C
(资料性附录)
精密度和回收率

表 C.1 回收率和精密度

名 称	添加浓度/(mg/L)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
三(2-氯乙基)磷酸酯	0.03	96.9	0.67
	0.1	99.5	0.75
	0.24	96.3	2.02
磷酸三邻甲苯酯	0.03	96.9	1.84
	0.1	98.3	1.23
	0.24	96.1	1.87
磷酸三间甲苯酯	0.03	100	1.64
	0.1	101	0.99
	0.24	99.3	1.03
磷酸三对甲苯酯	0.03	99.2	3.63
	0.1	101	1.33
	0.24	99.6	3.27

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
玩具中磷酸酯类增塑剂的测定
SN/T 2409—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 10 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 · 2-20190



SN/T 2409-2009