



中华人民共和国国家标准

GB/T 39110—2020

消费品 塑胶材料 邻苯二甲酸酯类增塑剂快速筛选

Consumer product—Plastics—Rapid screening of phthalates

2020-10-21 发布

2020-10-21 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 试剂 1

5 仪器和设备 1

6 液膜法 2

7 固体进样法 4

附录 A（规范性附录） 本标准涉及的 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂 7

附录 B（资料性附录） 6 种增塑剂标准品的选择离子监测色谱图 8

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国消费品安全标准化技术委员会(SAC/TC 508)提出并归口。

本标准起草单位:山东省产品质量检验研究院、中国检验检疫科学研究院、安徽集虹材料科技有限公司、路易安捷(北京)科贸有限公司、青岛众瑞智能仪器有限公司、中国标准化研究院、山东省分析测试中心、广州安诺科技股份有限公司、北京市产品质量监督检验院、山东衣拉拉服饰有限公司。

本标准主要起草人:高翠玲、韩智峰、张庆、王恬、贺祥珂、赵汝松、刘霞、吕庆、孙娅娜、陈海、杨松林、孙丽华、易雅谊、刘晓燕、于永梅。



消费品 塑胶材料
邻苯二甲酸酯类增塑剂快速筛选

安全警示：使用四氢呋喃和二氯甲烷须在通风橱中进行。

1 范围

本标准规定了消费品塑胶材料中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)6种邻苯二甲酸酯类增塑剂(以下简称6种增塑剂,详见附录A)的快速筛选检测方法,包括液膜法和固体进样法。

本标准适用于含聚氯乙烯材料的消费品中6种增塑剂的快速筛选。液膜法适用于增塑剂的定性半定量分析,固体进样法适用于对准确度不做严格要求的增塑剂的快速检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 1844.1—2008 塑料 符号和缩略语 第1部分:基础聚合物及其特征性能

GB/T 1844.3—2008 塑料 符号和缩略语 第3部分:增塑剂

GB/T 2035—2008 塑料术语及其定义

3 术语和定义

GB/T 1844.1—2008、GB/T 1844.3—2008 和 GB/T 2035—2008 界定的术语和定义适用于本文件。

4 试剂

4.1 增塑剂标准溶液:市售标准品(BBP、DBP、DEHP、DNOP;500 mg/L, DINP 和 DIDP;5 000 mg/L)。

4.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯。

4.3 四氢呋喃(THF):色谱纯。

4.4 甲醇(CH_3OH):色谱纯。

5 仪器和设备

5.1 竖式热裂解仪(TD/PY):配自动进样器样品杯或等效裂解管,裂解温度范围为室温到1 000 ℃。

5.2 气相色谱/质谱联用仪(GC/MS):配有 70 eV 的电子轰击(EI)电离源。

5.3 低温粉碎机:具备液氮冷冻功能。

5.4 电子天平:精度 0.01 mg。

- 5.5 超声波提取仪。
- 5.6 高速离心机:转速 10 000 r/min。
- 5.7 具塞玻璃离心管:10 mL。
- 5.8 微量进样针:10 μ L。

6 液膜法

6.1 原理

聚氯乙烯(PVC)样品溶于 THF 中,加入甲醇沉淀 PVC 后,取上清溶液用于热裂解-气质联用仪分析。6 种增塑剂通过选择离子监测(SIM)模式色谱图的保留时间和峰面积进行定性和定量。

6.2 样品处理

6.2.1 样品制备

取一定质量的待测样品低温粉碎或者剪碎至 2 mm \times 2 mm 以下,混匀。准确称取 100 mg 试样两份。

6.2.2 样品提取

将样品置于具塞玻璃离心管中,加入 3.0 mL 四氢呋喃(4.3),超声提取 20 min 至样品充分溶解后,加入 7.0 mL 甲醇(4.4),静置,将 PVC 析出并沉淀,离心后取上层清液于样品杯中待测。

6.3 测定

6.3.1 热裂解仪参考工作条件

热裂解仪参考工作条件如下:

- a) 裂解炉温度:初始 200 $^{\circ}$ C,以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C,以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 340 $^{\circ}$ C,保持 1 min;
- b) 接口温度:320 $^{\circ}$ C。

6.3.2 气质联用仪参考工作条件

气质联用仪参考工作条件如下:

- a) 色谱柱:毛细管色谱柱,固定相为 5%二苯基二甲基聚硅氧烷,PY UA-5(30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m)或相当者;
- b) 程序升温:180 $^{\circ}$ C,保持 1 min,以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C,保持 8 min;
- c) 载气:氦气,纯度 \geq 99.999%,恒压模式;
- d) 进样口温度:300 $^{\circ}$ C;
- e) 进样方式:分流进样,分流比 20:1;
- f) 色谱—质谱接口温度:280 $^{\circ}$ C;
- g) 离子源:电子电离源 EI,离子源温度 230 $^{\circ}$ C;
- h) 电子能量:70 eV;
- i) 质量分析器:四级杆质量分析器;
- j) 扫描模式:选择离子监测(SIM)模式定量;
- k) 溶剂延迟:3 min;
- l) 增益系数:1.00。

6.3.3 标准工作曲线

用二氯甲烷(4.2)稀释增塑剂标准溶液(4.1),分别配制 BBP、DBP、DEHP、DNOP 浓度为 1.0 mg/L, 2.0 mg/L, 5.0 mg/L,10.0 mg/L,20.0 mg/L,50.0 mg/L 和 DINP、DIDP 浓度为 10 mg/L,20 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L,200 mg/L,500 mg/L 的系列标准工作溶液,供气质联用仪测定。

按照浓度由低到高的顺序,分别取 10 μL 系列标准溶液加入样品杯中,上机测试。待测样品提取液的测试方法与标准溶液相同。以增塑剂的浓度为横坐标,定量离子峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

6.3.4 空白试验

对具有高浓度分析物的试样进行分析后,分析空白样品,即采用不装样的空样品杯进行试验,直到每种增塑剂的背景浓度降至 30 mg/kg 或更低。为了降低空白值,宜确保样品制备中使用的所有工具的清洁度。当基质效应严重抑制目标分析物离子时,宜选择标准添加作为校准方法。

6 种增塑剂的保留时间和监测离子(液膜法)见表 1,典型选择离子监测色谱图参见附录 B 的图 B.1。

表 1 6 种增塑剂的保留时间和监测离子(液膜法)

序号	名称	保留时间 min	监测离子 <i>m/z</i>	丰度比
1	DBP	4.3	149,150,223,205	100 : 9 : 5 : 4
2	BBP	7.5	149,91,206,238	100 : 72 : 23 : 3
3	DEHP	8.6	149,167,279,150	100 : 50 : 32 : 10
4	DNOP	9.9	149,279,150,261	100 : 18 : 10 : 3
5	DINP	9.2~12.0	149,127,293,167	100 : 14 : 9 : 6
6	DIDP	10.0~13.0	149,141,307,150	100 : 21 : 16 : 10

6.4 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品一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所有的选择离子均出现,而且丰度比与标准品的丰度比相一致,则可判断样品中存在相应的增塑剂。

6.5 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,在相同条件下分别对标准工作溶液和试液测试。标准工作溶液和试液中的待测定的增塑剂的响应值均宜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。

采用外标法对增塑剂进行定量分析。在色谱图中,选取适当的定量离子进行峰面积积分,DINP 和 DIDP 宜分别将所有同分异构体的色谱峰组的基线拉平后积分,计算其面积总和。

6.6 结果计算

样品中每种增塑剂的含量按照式(1)计算:

$$X_i = \frac{c \times V \times 10^3}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i ——样品中某种增塑剂 i 的含量，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

c ——由校准曲线求得的提取液中某种增塑剂 i 的质量浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——提取液体积，单位为毫升 (mL)；

m ——称样质量，单位为毫克 (mg)。

计算结果保留至整数位，保留三位有效数字。

6.7 检出限、定量下限、回收率和精密度

6.7.1 检出限和定量下限

液膜法中 6 种增塑剂的检出限和定量下限见表 2。

表 2 6 种增塑剂的检出限和定量下限

名 称	测量范围 mg/kg	检出限 mg/kg	定量下限 mg/kg
BBP、DBP、DEHP、DNOP	$\leq 10\ 000$	50	100
DINP、DIDP	$\leq 100\ 000$	400	800

6.7.2 回收率

在样品中定量加入适量已知浓度的标准溶液，按 6.2～6.5 进行回收率分析。6 种增塑剂的回收率为 68%～136%。

6.7.3 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。

7 固体进样法

7.1 原理

PVC 样品经粉碎后，置于样品杯中直接用于热裂解-气质联用仪分析。增塑剂通过选择离子监测 (SIM) 模式色谱图的保留时间和峰面积进行定性和定量。

7.2 样品处理

样品切成颗粒状或薄片状，依据增塑剂含量高低情况，准确称取 1.0 mg～2.0 mg 待测样品，置于样品杯中，待测。

7.3 测定

7.3.1 热裂解仪参考工作条件

热裂解仪参考工作条件如下：

- a) 裂解炉温度：400 ℃，保持 0.1 min；
- b) 接口温度：320 ℃。

7.3.2 气质联用仪参考工作条件

气质联用仪参考工作条件如下：

- a) 色谱柱：毛细管色谱柱，固定相为 5% 二苯基二甲基聚硅氧烷，PY UA-5 (30 m×250 μm×0.25 μm) 或相当者；
- b) 程序升温：180 ℃，保持 1 min，以 20 ℃/min 升至 300 ℃，保持 8 min；
- c) 载气：氦气，纯度≥99.999%，恒压模式；
- d) 进样口温度：300 ℃，分流比 20：1；
- e) 色谱—质谱接口温度：280 ℃；
- f) 离子源：电子电离源 EI，离子源温度 230 ℃；
- g) 电子能量：70 eV；
- h) 质量分析器：四级杆质量分析器；
- i) 扫描模式：选择离子监测 (SIM) 模式定量；
- j) 溶剂延迟：3 min；
- k) 增益系数：1.00。

7.3.3 校准工作曲线

用进样针分别移取增塑剂标准溶液(4.1)1 μL、2 μL、4 μL、8 μL、10 μL 于样品杯中，按照含量由低到高的顺序，供气质联用仪测定，得 BBP、DBP、DEHP、DNOP 含量为 0.5 μg、1.0 μg、2.0 μg、4.0 μg、5.0 μg 和 DINP、DIDP 含量为 5 μg、10 μg、20 μg、40 μg、50 μg 的标准系列。以增塑剂的含量为横坐标、定量离子峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线。

待测样品同样条件下直接上机测试。

7.3.4 空白试验

对具有高浓度分析物的试样进行分析后，分析空白样品，即采用不装样的空样品杯进行试验，直到每种增塑剂的背景浓度降至 30 mg/kg 或更低。为了降低空白值，宜确保样品制备中使用的所有工具的清洁度。

6 种增塑剂的保留时间和监测离子(固体进样法)见表 3，典型选择离子监测色谱图参见附录 B 的图 B.2。

表 3 6 种增塑剂的保留时间和监测离子(固体进样法)

序号	名称	保留时间 min	监测离子 <i>m/z</i>	丰度比
1	DBP	5.8	149,150,223,205	100：9：5：4
2	BBP	7.9	149,91,206,238	100：72：23：3
3	DEHP	8.8	149,167,279,150	100：50：32：10
4	DNOP	10.0	149,279,150,261	100：18：10：3
5	DINP	9.2~12.0	149,127,293,167	100：14：9：6
6	DIDP	11.0~13.0	149,141,307,150	100：21：16：10

7.4 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品一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所有的选择离子均出现,而且丰度比与标准品的丰度比相一致,则可判断样品中存在相应的增塑剂。

7.5 定量分析

根据样品中被测物含量情况,选定含量相近的标准工作曲线,在相同条件下分别测试。标准工作溶液和样品中的待测定的增塑剂的响应值均宜在仪器检测的线性范围内,如果样品的检测响应值超出仪器检测的线性范围,宜适当减少称样量。

采用外标法对增塑剂进行定量分析。在色谱图中,选取适当的定量离子进行峰面积积分,DINP 和 DIDP 宜分别将所有同分异构体的色谱峰组的基线拉平后积分,计算其面积总和。

7.6 结果计算

样品中每种增塑剂的含量按照式(2)计算:

$$X_i = \frac{m_1 \times 10^3}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_i ——样品中某种增塑剂 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m_1 ——由校准曲线求得的样品中某种增塑剂 i 的质量,单位为微克(μg);

m ——称样质量,单位为毫克(mg)。

计算结果保留至整数位,保留三位有效数字。

7.7 检出限、定量下限、回收率和精密度

7.7.1 检出限和定量下限

固体进样法中 6 种增塑剂的检出限和定量下限见表 4。

表 4 6 种增塑剂的检出限和定量下限

项目名称	测量范围 mg/kg	检出限 mg/kg	定量下限 mg/kg
BBP、DBP、DEHP、DNOP	$\leq 25\ 000$	50	100
DINP、DIDP	$\leq 250\ 000$	500	1 000

7.7.2 回收率

在样品中定量加入适量已知浓度的标准溶液,按 7.2~7.5 进行回收率分析。6 种增塑剂的回收率为 65%~142%。

7.7.3 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。

附 录 A

(规范性附录)

本标准涉及的 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂

本标准涉及的 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂名称、缩写、CAS 号、分子式信息见表 A.1。

表 A.1 本标准涉及的 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂

序号	邻苯二甲酸酯名称	英文名称(缩写)	CAS 号	化学分子式
1	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate (DBP)	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
2	邻苯二甲酸丁苄酯	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-ethylhexy)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)	68515-48-0	C ₂₆ H ₄₂ O ₄
6	邻苯二甲酸二异癸酯	Di-iso-decyl phthalate (DIDP)	26761-40-0	C ₂₈ H ₄₆ O ₄

附 录 B
(资料性附录)

6 种增塑剂标准品的选择离子监测色谱图

液膜法测定 6 种增塑剂标准品的典型色谱图见图 B.1。

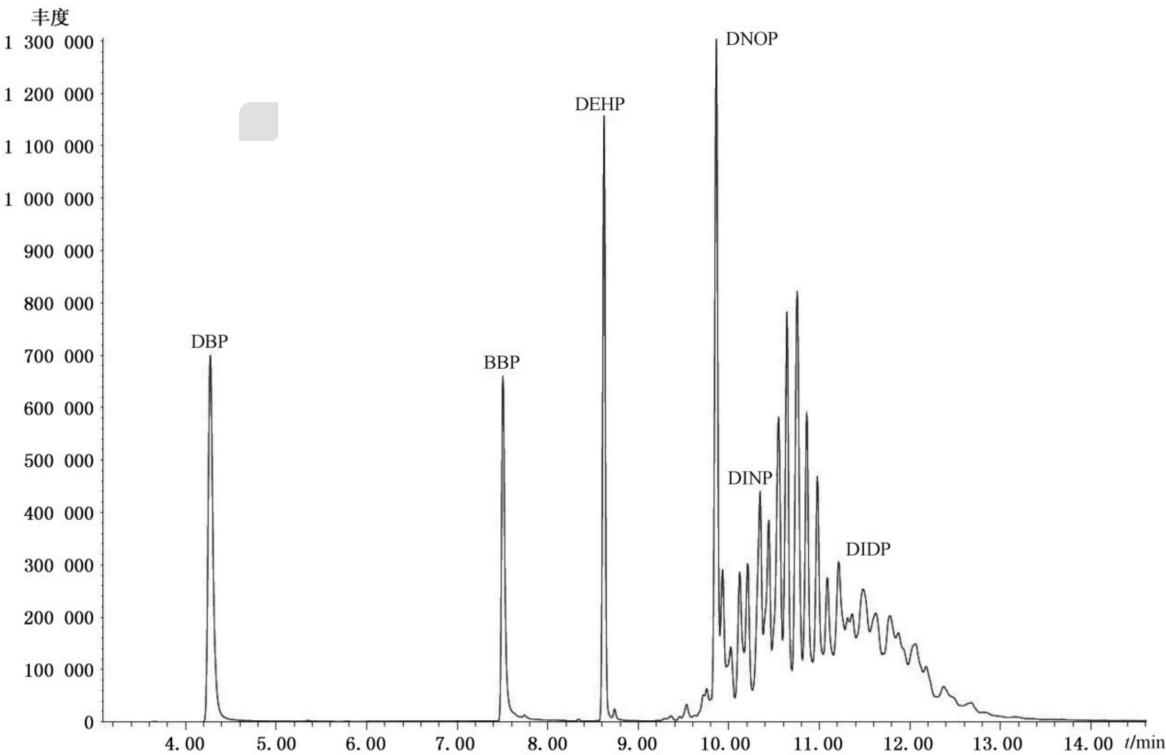
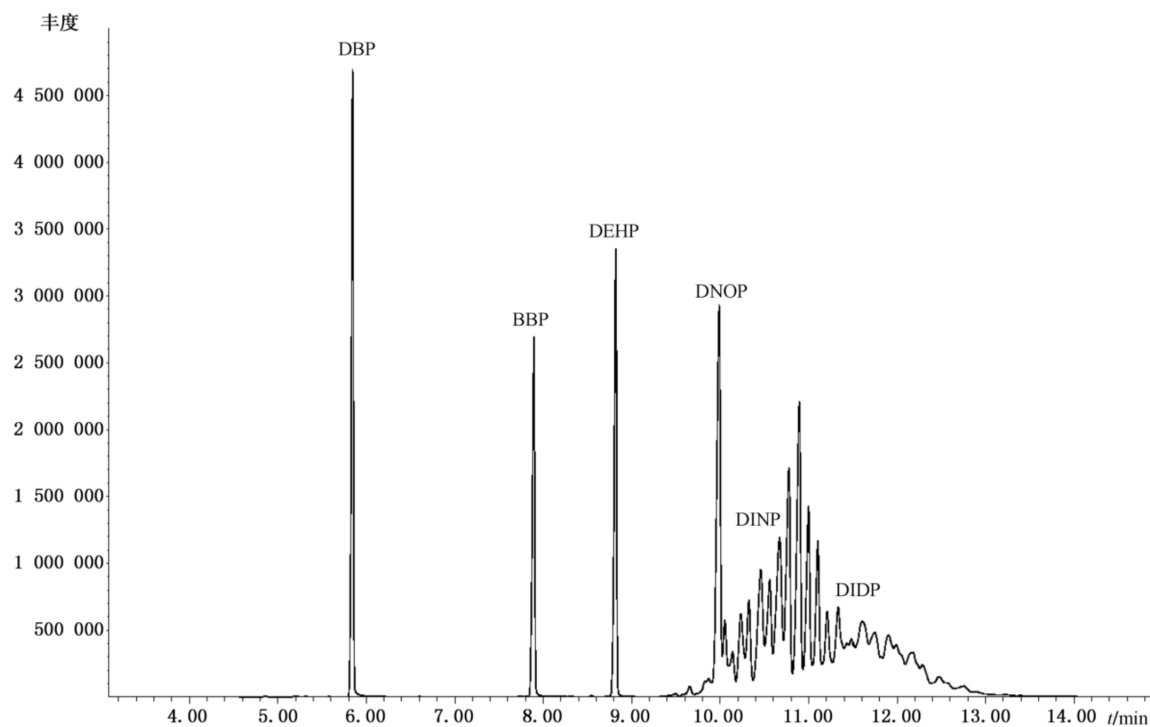


图 B.1 液膜法典型色谱图

固体进样法测定 6 种增塑剂标准品的典型色谱图见图 B.2。



膜 B.2 定仪品件用法原备液膜