



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3818—2014

压敏胶中邻苯二甲酸酯的测定 液相色谱-质谱法

Determination of phthalic acid esters in pressure sensitive adhesive—
High performance liquid chromatography-mass spectrometry

2014-01-13 发布

2014-08-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

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：中华人民共和国山东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：叶曦雯、牛增元、罗忻、张清智。

压敏胶中邻苯二甲酸酯的测定 液相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了压敏胶中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯的液相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于压敏胶中 9 种邻苯二甲酸酯的测定。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696)

3 方法提要

试样用乙酸乙酯超声溶解,甲醇沉淀聚合物,上清液过滤后,用液相色谱-质谱仪测定和确证,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。水使用符合 GB/T 6682 规定的一级水。

- 4.1 甲醇:色谱纯。
- 4.2 乙酸乙酯:色谱纯。
- 4.3 乙腈:色谱纯。
- 4.4 邻苯二甲酸二甲酯(DMP,CAS 号:131-11-3):纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- 4.5 邻苯二甲酸二乙酯(DEP,CAS 号:84-66-2):纯度 $\geq 99.0\%$ 。
- 4.6 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP,CAS 号:84-69-5):纯度 $\geq 98.7\%$ 。
- 4.7 邻苯二甲酸二丁酯(DBP,CAS 号:84-74-2):纯度 $\geq 99.0\%$ 。
- 4.8 邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP,CAS 号:85-68-7):纯度 $\geq 97.2\%$ 。
- 4.9 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP,CAS 号:117-81-7):纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- 4.10 邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP,CAS 号:117-84-0):纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- 4.11 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP,CAS 号:28553-12-0):纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- 4.12 邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP,CAS 号:26761-40-0):纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- 4.13 标准储备溶液(1 000 mg/L):准确称取邻苯二甲酸酯标准品 0.05 g(精确到 0.1 mg)于 50 mL 容量瓶中,分别用甲醇(4.1)溶解并定容至刻度,放置 4 °C 冰箱中备用。
- 4.14 基质标准工作溶液:用不含邻苯二甲酸酯的样品,按照 6.2 制备不同基质的阴性样品提取液。分别准确移取 9 种标准储备溶液(4.13)于同一容量瓶中,用阴性样品提取液稀释并定容。配制标准溶

液中邻苯二甲酸酯的浓度分别为 0.1 mg/L、0.5 mg/L、3 mg/L、5 mg/L、8 mg/L、10 mg/L 的基质标准工作溶液。

4.15 有机相滤膜:0.22 μm 。

5 仪器和设备

5.1 液相色谱-质谱仪:具电喷雾离子源(ESI)。

5.2 分析天平:感量 0.1 mg。

5.3 离心机:转数可达 3 000 r/min。

5.4 超声波清洗器:工作频率 40 kHz。

5.5 玻璃样品瓶:40 mL。

5.6 旋涡混合器。

5.7 具塞比色管:25 mL。

6 分析步骤

6.1 制样

压敏胶样品直接称样测定。涂胶层较厚的压敏胶制品可直接用小刀或其他金属利器将胶层刮下;涂胶量较少的压敏胶制品可先滴加少许乙酸乙酯(4.2)软化胶体,再用小刀或其他金属利器将胶层刮下。

6.2 提取

称取试样 0.25 g(精确至 0.1 mg)于 40 mL 玻璃样品瓶(5.5)中,加入 5 mL 乙酸乙酯(4.2)超声至样品完全溶解,加入 15 mL 甲醇(4.1)沉淀,旋涡混匀后,以 3 000 r/min 离心 5 min,上清液转移至 25 mL 具塞比色管(5.7)中,用 4 mL 甲醇冲洗样品瓶,离心,上清液合并至比色管中,用甲醇定容至刻度,混匀。取部分溶液以 0.22 μm 滤膜(4.15)过滤,滤液供液相色谱-质谱仪测定。

6.3 空白试验

随同样品做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 液相色谱条件

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出液相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,下列给出的参数证明是可行的。

液相色谱条件为:

- a) 色谱柱:Xterra-Phenyl 柱¹⁾,150 mm \times 3.9 mm,5 μm 或相当者;
- b) 柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 流动相:A 为水,B 为乙腈(4.3);

1) Xterra-Phenyl 柱是由 Waters 公司提供的产品的商品名。给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不表示对该产品的认可。如果其他等效产品具有相同的效果,则可使用这些等效产品。

- d) 梯度洗脱程序:0 min~7 min,0% B~50% B;7 min~15 min,50% B~80% B;15 min~18 min,80% B;18 min~19 min,80% B~50% B;19 min~25 min,50% B;
- e) 流速:1 mL/min;
- f) 进样量:10 μL。

6.4.2 质谱条件

- 质谱条件为:
- a) 离子源:电喷雾离子源(ESI);
 - b) 扫描方式:正离子扫描;
 - c) 检测方式:选择离子检测(SIM);
 - d) 毛细管电压:4.5 kV;
 - e) 雾化器压力:45 psi(0.233 MPa);
 - f) 碎裂电压:参见附录 A 中表 A.1;
 - g) 干燥气流速(量):12 L/min;
 - h) 干燥气温度:330 ℃;
 - i) 定性定量离子:参见附录 A 中表 A.1。

6.4.3 定性测定

选择附录 A 中表 A.1 特征离子进行监测,在相同实验条件下,样品中待测物质的保留时间,与基质标准工作溶液的保留时间偏差在±2.5%之内;且样品中各组分定性离子的相对丰度与浓度接近的基质标准工作溶液中对应的定性离子的相对丰度进行比较,偏差不超过表 1 规定的范围,则可判断为样品中存在对应的待测物。

表 1 定性时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

6.4.4 定量测定

根据样液中被测物含量情况,选定浓度相近的基质标准工作溶液。对基质标准工作溶液(4.14)、空白溶液(6.3)和样液(6.2)等体积参插进样测定,以色谱峰面积为 y 轴对浓度为 x 轴绘制标准曲线,基质标准工作溶液和待测样液中每种邻苯二甲酸酯类化合物的响应值均应在仪器检测的线性范围内,根据色谱峰面积用外标法定量。在上述液相色谱-质谱条件下,9 种邻苯二甲酸酯标准溶液的选择离子色谱图参见附录 B 中图 B.1。

7 结果计算

按式(1)计算试样中各种邻苯二甲酸酯类化合物含量:

$$X_i = \frac{(A_i - A_{i0}) \times c_i \times V}{A_{is} \times m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

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

A_i ——样液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积;

SN/T 3818—2014

A_{i0} ——空白溶液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积；

c_i ——标准工作液中邻苯二甲酸酯 i 的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；

V ——样液最终定容体积,单位为毫升(mL)；

A_{is} ——基质标准工作溶液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积；

m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果保留至小数点后一位。

8 测定低限

本方法对压敏胶中 9 种邻苯二甲酸酯的测定低限:DIBP、BBP、DEHP、DNOP 为 1.0 mg/kg,DMP、DEP、DBP、DINP、DIDP 为 5.0 mg/kg。

9 精密度

在重复性条件下,两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10%,在再现性条件下,两个实验室测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 15%。

附录 A

(资料性附录)

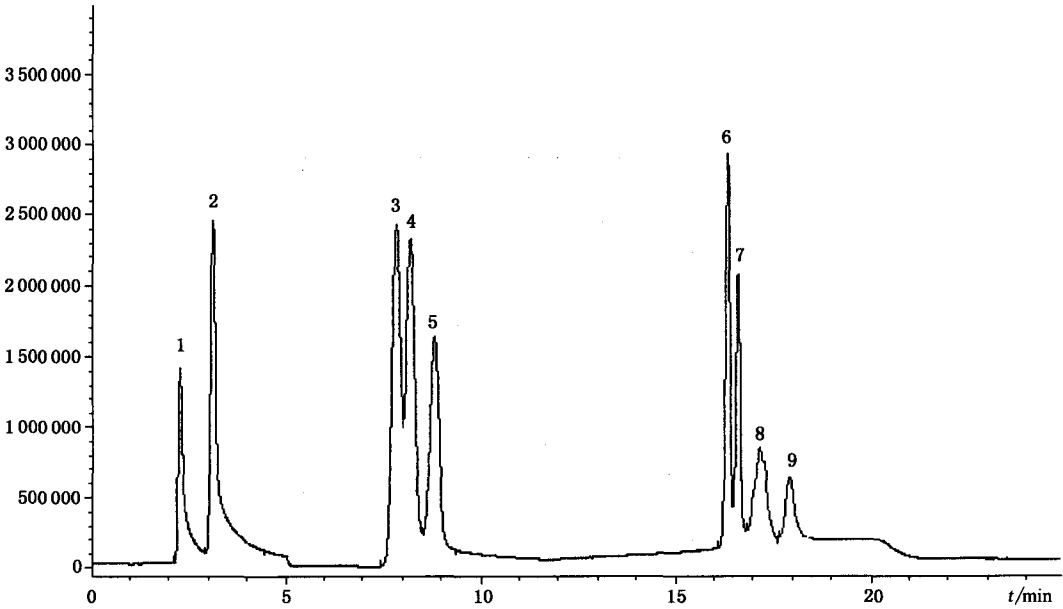
9 种邻苯二甲酸酯液相色谱-质谱测定的优化参数表

表 A.1 9 种邻苯二甲酸酯液相色谱-质谱测定的保留时间、特征离子及碎裂电压表

序号	邻苯二甲酸酯	保留时间 /min	特征离子 (m/z)	丰度比	碎裂电压 /V
1	邻苯二甲酸二甲酯	2.275	195.3 [*] , 163.3	100 : 66	90, 150
2	邻苯二甲酸二乙酯	3.099	223.3 [*] , 177.3, 149.3	100 : 53 : 92	90, 120, 150
3	邻苯二甲酸二异丁酯	7.765	279.4 [*] , 205.3, 149.3	100 : 15 : 38	90, 150, 175
4	邻苯二甲酸二丁酯	8.119	279.4 [*] , 205.3, 149.3	100 : 18 : 10	90, 150, 175
5	邻苯二甲酸丁基苄酯	8.737	313.4 [*] , 205.3, 149.3	100 : 10 : 20	90, 150, 175
6	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	16.317	391.5 [*] , 279.4, 149.3	100 : 7 : 49	90, 175, 225
7	邻苯二甲酸二正辛酯	16.578	391.5 [*] , 261.4, 149.3	100 : 12 : 53	90, 175, 225
8	邻苯二甲酸二异壬酯	17.128	419.5 [*] , 293.5, 149.3	100 : 2 : 12	90, 200, 225
9	邻苯二甲酸二异癸酯	17.930	447.5 [*] , 307.4, 149.3	100 : 5 : 13	90, 200, 225
注：* 为定量离子，对于不同质谱仪器，仪器参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。					

附录 B
(资料性附录)

9 种邻苯二甲酸酯标准溶液的典型液相色谱-质谱选择离子色谱图



- 说明：
- 1——邻苯二甲酸二甲酯(Dimethyl phthalate,DMP)；
 - 2——邻苯二甲酸二乙酯(Diethyl phthalate,DEP)；
 - 3——邻苯二甲酸二异丁酯(di-n-propyl phthalate,DIBP)；
 - 4——邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate,DBP)；
 - 5——邻苯二甲酸丁基苄酯(Butyl benzyl phthalate,BBP)；
 - 6——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di-2-ethylhexyl phthalate,DEHP)；
 - 7——邻苯二甲酸二正辛酯(dioctyl phthalate,DNOP)；
 - 8——邻苯二甲酸二异壬酯(Diisononyl phthalate,DINP)；
 - 9——邻苯二甲酸二异癸酯(Diisodecyl phthalate,DIDP)。

图 B.1 9 种邻苯二甲酸酯标准溶液的典型液相色谱-质谱选择离子色谱图