

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2250—2009

塑料原料及其制品中增塑剂的测定 气相色谱-质谱法

Determination of plasticizers in plastics and plastic articles—
Gas Chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method

2009-02-20 发布

2009-09-01 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

本标准附录 A 为规范性附录,附录 B 和附录 C 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。

本标准由中华人民共和国深圳出入境检验检疫局负责起草。

本标准主要起草人:张伟亚、王成云、刘丽、麦志喜、李英。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

塑料原料及其制品中增塑剂的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了塑料原料及其制品中 18 种增塑剂的气相色谱-质谱检测方法。

本标准适用于塑料原料及其制品中 18 种增塑剂的测定。18 种增塑剂的英文名称、化学文摘编号和分子式见附录 A。

2 原理

样品采用乙酸乙酯为提取溶剂,经微波萃取,提取液定容后,用气相色谱-质谱仪进行测定,内标法定量。

3 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂应均为分析纯。

3.1 乙酸乙酯。

3.2 邻苯二甲酸酯类标准品:纯度 $\geq 97\%$ 。

3.3 己二酸酯类标准品:纯度 $\geq 97\%$ 。

3.4 磷酸酯类标准品:纯度 $\geq 97\%$ 。

3.5 乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)标准品:纯度 $\geq 97\%$ 。

3.6 增塑剂标准储备溶液:分别准确称取邻苯二甲酸二丁酯(DBP)标准品(3.2)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)标准品(3.2)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)标准品(3.2)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)标准品(3.2)、邻苯二甲酸二庚酯(DHP)标准品(3.2)和邻苯二甲酸二丙酯(DPRP)标准品(3.2)各 10.0 mg、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)标准品(3.2)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)标准品(3.2)各 100.0 mg、己二酸二甲酯标准品(3.3)和己二酸二乙酯(DEA)标准品(3.3)各 20.0 mg、己二酸二丁酯(DBA)标准品(3.3)、己二酸二异丁酯(DIBA)标准品(3.3)、己二酸二(2-乙基己基)酯(DEHA)标准品(3.3)、己二酸二己酯(DHA)标准品(3.3)、己二酸二(2-丁氧基乙基)酯(BBOEA)标准品(3.3)、磷酸三丁酯(TBP)标准品(3.4)、磷酸三辛酯(TEHP)标准品(3.4)和乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)标准品(3.5)各 10.0 mg,分别置于 100 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯(3.1)稀释至刻度,混匀。

3.7 内标物:己二酸二(1-丁基戊基)酯(bis(1-butylpentyl)adipate,简称 BBPA):纯度 $\geq 97\%$ 。

3.8 内标物标准储备溶液:准确称取适量的己二酸二(1-丁基戊基)酯(BBPA)标准品(3.7),用乙酸乙酯(3.1)配制成浓度为 0.10 mg/mL 的标准储备液。

3.9 混合标准工作溶液:取适量内标物标准储备溶液(3.8)、增塑剂标准储备溶液(3.6),根据需要用乙酸乙酯(3.1)稀释成适用浓度的混合标准工作溶液。

3.10 内标溶液:取适量内标物标准储备溶液(3.8),根据需要用乙酸乙酯(3.1)稀释成适当浓度的溶液。

3.11 有机过滤膜:0.45 μm 。

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 微波萃取仪。

4.4 容量瓶:10 mL、50 mL、100 mL。

5 分析步骤

5.1 样品制备

取 5 g~10 g 代表性样品,将其剪碎至 0.25 cm×0.25 cm 以下,混匀。

5.2 提取

称取 0.5 g 样品(精确到 0.001 g),置于微波萃取管中,加入 15 mL 乙酸乙酯(3.1),在 100 °C 下微波萃取 30 min,然后将萃取液转移至 50 mL 容量瓶中,残渣用少量乙酸乙酯(3.1)洗涤 3 次,合并萃取液,定容至 50 mL。准确移取适量该样品溶液至 10 mL 容量瓶中,准确加入适量的 BBPA 内标溶液(3.10),以乙酸乙酯(3.1)定容至刻度。用 0.45 μm 过滤膜(3.11)过滤,上机待测。如溶液中待测物浓度过高,则适当稀释后再进样。

5.3 气相色谱-质谱条件

- a) 色谱柱:DB-5MS 毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者;
- b) 色谱柱温度:初温 90 °C,保持 1 min,以 15 °C/min 升至 200 °C,保留 2 min,然后以 15 °C/min 升至 235 °C,保留 8 min,再以 5 °C/min 升至 250 °C,保持 2 min,最后以 20 °C/min 升至 300 °C,保持 7.33 min;
- c) 进样口温度:250 °C;
- d) 色谱-质谱接口温度:250 °C;
- e) 离子源温度:250 °C;
- f) 载气:氦气,纯度≥99.999%;流速,1.0 mL/min;
- g) 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 u~550 u;
- k) 电离能量:70 eV;
- l) 扫描方式:全扫描;
- m) 溶剂延迟:3.0 min。

5.4 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(3.9)的总离子流图比较,在相同保留时间有峰出现,则根据表 1 中定性离子对其确证。

表 1 18 种增塑剂的化学名称、分子式、定性离子及定量离子

序号	化学名称	分子式	特征碎片	
			参考定性离子(m/z)及丰度比	定量离子(m/z)
1	己二酸二甲酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	114 : 111 : 101 : 143=100 : 88 : 83 : 76	114
2	己二酸二乙酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	111 : 157 : 128 : 115=100 : 95 : 58 : 57	128
3	磷酸三丁酯	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	99 : 155 : 41 : 29=100 : 26 : 16 : 13	99
4	己二酸二异丁酯	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	129 : 57 : 111 : 185=100 : 55 : 23 : 43	129
5	己二酸二丁酯	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	185 : 129 : 55 : 111=100 : 70 : 60 : 44	129
6	邻苯二甲酸二丙酯	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	149 : 150 : 41 : 76=100 : 14 : 21 : 16	149
7	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	149 : 150 : 205 : 223=100 : 9 : 6 : 7	149

表 1 (续)

序号	化学名称	分子式	特征碎片	
			参考定性离子(m/z)及丰度比	定量离子(m/z)
8	己二酸二己酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	129 : 85 : 111 : 213 = 100 : 29 : 13 : 13	129
9	乙酰柠檬酸三丁酯	C ₂₀ H ₃₄ O ₈	185 : 129 : 259 : 43 = 100 : 57 : 54 : 54	185
10	己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₆	57 : 85 : 155 : 101 = 100 : 56 : 39 : 39	155
11	邻苯二甲酸二庚酯	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	149 : 265 : 99 : 167 = 100 : 52 : 22 : 10	149
12	邻苯二甲酸丁基苄基酯	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	149 : 150 : 206 : 238 = 100 : 12 : 31 : 6	149
13	己二酸二(2-乙基己基)酯	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	129 : 112 : 147 : 71 = 100 : 25 : 25 : 31	129
14	磷酸三辛酯	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	99 : 113 : 211 : 323 = 100 : 25 : 14 : 13	99
15	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	149 : 150 : 167 : 279 = 100 : 11 : 36 : 18	149
16	邻苯二甲酸二正辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	279 : 390 : 261 = 100 : 3 : 20	279
17	邻苯二甲酸二异壬酯	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	293 : 418 : 275 = 100 : 5 : 3	293
18	邻苯二甲酸二异癸酯	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	307 : 446 : 321 = 100 : 5 : 8	307

根据样液中被测物含量情况,加入浓度相近的内标溶液(3.10),根据表1中定量离子的峰面积用内标法内量。

按上述分析条件(5.3)对混合标准工作溶液(3.9)进行分析,所得18种增塑剂的总离子流色谱图参见附录B。

对于DMA、DEA、TBP、DIBA、DBA、DPRP、DBP、DHA、ATBC、BBOEA、DHP、BBP、DEHA、TEHP、DEHP,其色谱峰分离比较完全,采用总离子流色谱峰面积或提取相应的定量离子的峰面积即可准确定量。对于DINP和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。

5.5 空白试验

除不加试样外,均按上述测定步骤进行。

6 结果计算

6.1 增塑剂各自对内标的相对校正因子 f_i 按式(1)计算:

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

式中:

f_i ——18种增塑剂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 ——增塑剂标准品质量,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 ——折算过的标准溶液中的内标质量,单位为毫克(mg)。

6.2 试样中增塑剂各自的含量按式(2)计算:

$$X_i = \frac{f_i \times (A_2 - A_0) \times m_1}{A_1 \times m_2} \times 10^6 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_i ——试样中增塑剂的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

- f_i ——校正因子；
 A_2 ——试样中增塑剂峰面积；
 A_0 ——空白峰面积；
 m_1 ——试样中内标质量，单位为毫克(mg)；
 A_1 ——试样中内标峰面积；
 m_2 ——样品质量，单位为毫克(mg)。
 计算结果表示到小数点后两位。

7 测定低限和回收率

7.1 测定低限

本标准对 18 种增塑剂的测定低限分别为：0.5 mg/L (DMA、DEA、ATBC、DNOP)、0.3 mg/L (TBP、DIBA、DBA、DPRP、DBP、DHA、BBOEA、DHP、BBP、DEHA、TEHP、DEHP)、10 mg/L (DINP、DIDP)。

7.2 回收率

本标准中 18 种增塑剂的回收率见表 2。

表 2 18 种增塑剂的回收率

组分	水平 I		水平 II		水平 III	
	加入量/ μg	回收率/%	加入量/ μg	回收率/%	加入量/ μg	回收率/%
DMA	40	95~105	402	96~103	4 021	97~103
DEA	40	95~103	403	96~104	4 031	96~106
TBP	20	90~100	201	95~102	2 012	98~103
DIBA	21	90~105	205	94~104	2 052	97~102
DBA	21	90~100	208	96~102	2 081	97~102
DPRP	20	95~105	204	96~103	2 037	98~103
DBP	20	95~105	200	96~104	2 000	98~102
DHA	20	90~100	204	97~104	2 039	98~102
ATBC	20	95~105	202	93~105	2 019	99~102
BBOEA	20	95~105	203	93~103	2 031	94~103
DHP	20	90~100	202	95~107	2 020	96~103
BBP	21	95~105	206	95~105	2 058	97~104
DEHA	20	95~105	203	96~108	2 028	99~104
TEHP	20	90~105	204	95~107	2 038	98~104
DEHP	20	95~105	195	96~107	1 952	98~105
DNOP	101	87~98	507	92~102	2 536	93~103
DINP	1 005	87~96	5 024	94~103	25 118	92~101
DIDP	1 031	87~95	5 156	91~98	25 780	90~97

附 录 A
(规范性附录)

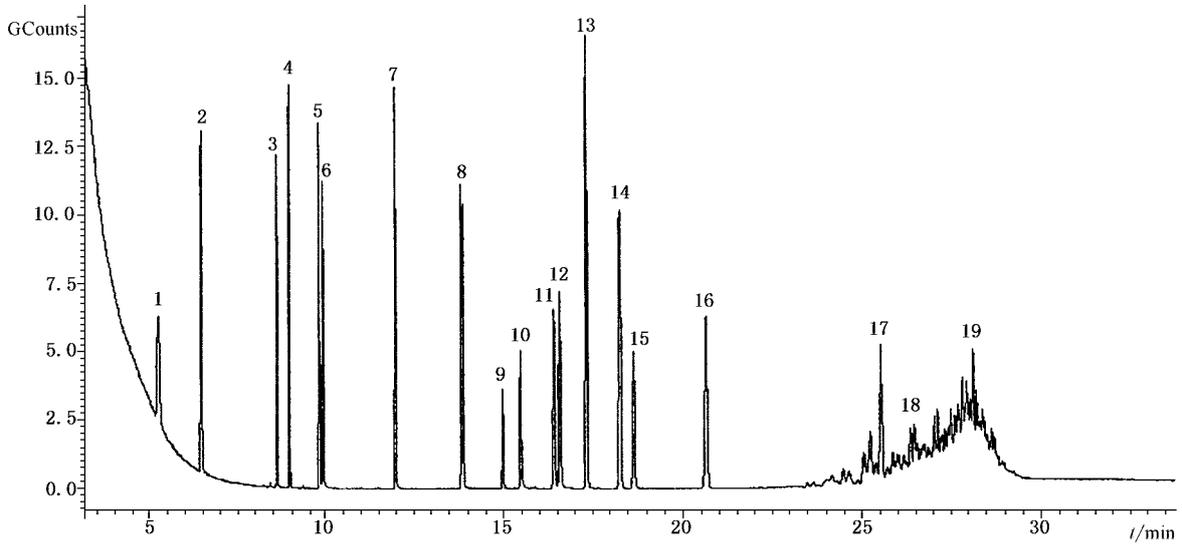
18 种增塑剂的中文名称、英文名称、化学文摘编号和分子式

表 A.1 18 种增塑剂的中文名称、英文名称、化学文摘编号和分子式

序号	增塑剂名称	英文名称(缩写)	化学文摘编号(CAS No.)	化学分子式
1	己二酸二甲酯	dimethyl adipate(DMA)	627-93-0	C ₈ H ₁₄ O ₄
2	己二酸二乙酯	diethyl adipate(DEA)	141-28-6	C ₁₀ H ₁₈ O ₄
3	磷酸三丁酯	tributyl phosphate(TBP)	126-73-8	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P
4	己二酸二异丁酯	diisobutyl adipate(DIBA)	141-04-8	C ₁₄ H ₂₆ O ₄
5	己二酸二丁酯	dibutyl adipate(DBA)	105-99-7	C ₁₄ H ₂₆ O ₄
6	邻苯二甲酸二丙酯	di- <i>n</i> -propyl phthalate(DPRP)	131-16-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₄
7	邻苯二甲酸二丁酯	dibutylphthalate(DBP)	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
8	己二酸二己酯	di- <i>n</i> -hexyl adipate(DHA)	110-33-8	C ₁₈ H ₃₄ O ₄
9	乙酰柠檬酸三丁酯	acetyl tributyl citrate(ATBC)	77-90-7	C ₂₀ H ₃₄ O ₈
10	己二酸二(2-丁氧基乙基)酯	bis(2-butoxyethyl)adipate(BBOEA)	141-18-4	C ₁₈ H ₃₄ O ₆
11	邻苯二甲酸二庚酯	diheptyl phthalate(DHP)	41451-28-9	C ₂₂ H ₃₄ O ₄
12	邻苯二甲酸丁基苄基酯	benzylbutylphthalate(BBP)	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄
13	己二酸二(2-乙基己基)酯	di-(2-ethylhexyl)adipate(DEHA)	103-23-1	C ₂₂ H ₄₂ O ₄
14	磷酸三辛酯	tri(2-ethylhexyl)phosphate(TEHP)	78-42-2	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P
15	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	bis(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
16	邻苯二甲酸二正辛酯	di- <i>n</i> -octylphthalate(DNOP)	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
17	邻苯二甲酸二异壬酯	diisononylphthalate(DINP)	28553-12-0	C ₂₆ H ₄₂ O ₄
18	邻苯二甲酸二异癸酯	diisodecylphthalate(DIDP)	26761-40-0	C ₂₈ H ₄₆ O ₄

附录 B
(资料性附录)

18 种增塑剂标准品的总离子流色谱图



- 1——己二酸二甲酯 dimethyl adipate(DMA)(5.2 min);
- 2——己二酸二乙酯 diethyl adipate(DEA)(6.5 min);
- 3——磷酸三丁酯 tributyl phosphate(TBP)(6.6 min);
- 4——己二酸二异丁酯 diisobutyl adipate(DIBA)(9.0 min);
- 5——己二酸二丁酯 dibutyl adipate(DBA)(9.8 min);
- 6——邻苯二甲酸二丙酯 di-*n*-propyl phthalate(DPRP)(9.9 min);
- 7——邻苯二甲酸二丁酯 dibutylphthalate(12.0 min);
- 8——己二酸二己酯 di-*n*-hexyl adipate(DHA)(13.8 min);
- 9——乙酰柠檬酸三丁酯 acetyl tributyl citrate(ATBC)(15.0 min);
- 10——己二酸二(2-丁氧基乙基)酯 bis(2-butoxyethyl)adipate(BBOEA)(15.5 min);
- 11——邻苯二甲酸二庚酯 diheptyl phthalate(DHP)(16.4 min);
- 12——邻苯二甲酸丁苄酯 benzylbutylphthalate(16.6 min);
- 13——己二酸二(2-乙基己基)酯 di-(2-ethylhexyl)adipate(DEHA)(17.3 min);
- 14——己二酸二(1-丁基戊基)酯 bis(1-butylpentyl)adipate(BBPA)(18.3 min 内标);
- 15——磷酸三辛酯 tri(2-ethylhexyl)phosphate(TEHP)(18.7 min);
- 16——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 bis(2-ethylhexyl)phthalate(20.7 min);
- 17——邻苯二甲酸二正辛酯 di-*n*-octylphthalate(25.6 min);
- 18——邻苯二甲酸二异壬酯 diisononylphthalate(24.5 min~27.9 min);
- 19——邻苯二甲酸二异癸酯 diisodecylphthalate(27.0 min~28.7 min)。

图 B.1 18 种增塑剂的总离子流色谱图

附录 C
(资料性附录)

DNOP、DINP、DIDP 的提取离子色谱图

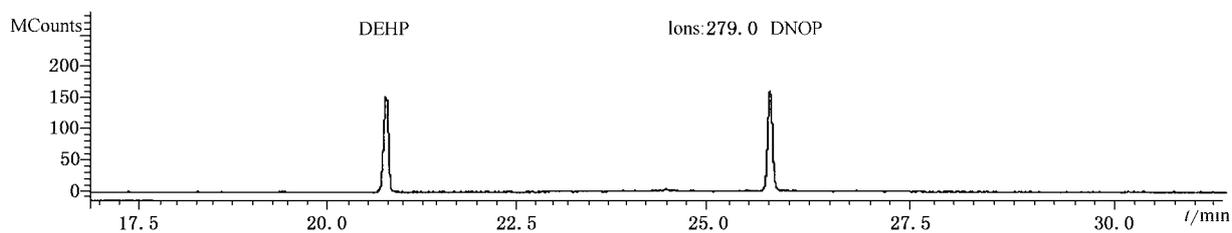


图 C.1 邻苯二甲酸二正辛酯 *di-n-octylphthalate*(DNOP)(25.6 min)的提取离子色谱图

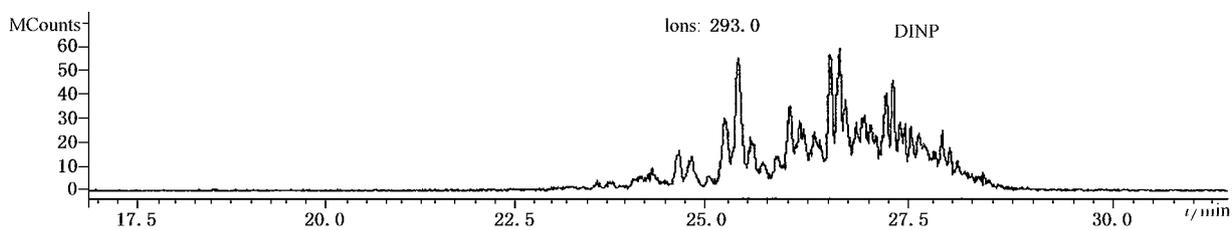


图 C.2 邻苯二甲酸二异壬酯 *diisononylphthalate*(DINP)(24.5 min~27.9 min)的提取离子色谱图

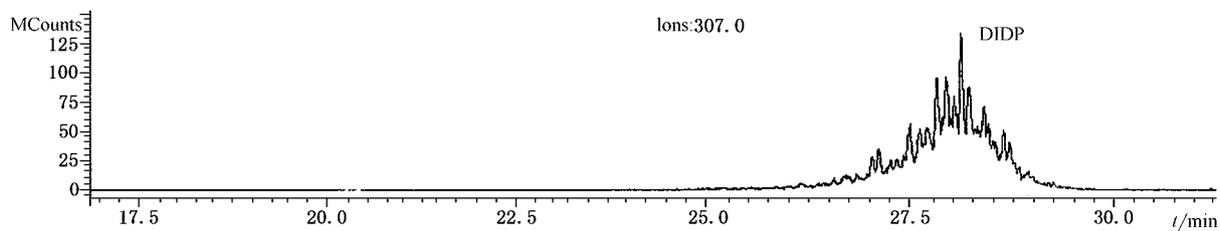


图 C.3 邻苯二甲酸二异癸酯 *diisodecylphthalate*(DIDP)(27.0 min~28.7 min)的提取离子色谱图

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
塑料原料及其制品中增塑剂的测定
气相色谱-质谱法
SN/T 2250—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
2009年5月第一版 2009年5月第一次印刷
印数 1—2 000

*

书号: 155066·2-19652 定价 16.00 元



SN/T 2250—2009