



中华人民共和国国家标准

GB/T 22048—2015
代替 GB/T 22048—2008

玩具及儿童用品中特定邻苯二甲酸酯 增塑剂的测定

Determination of certain phthalate esters in toys and children's products

(ISO 8124-6:2014 Safety of toys—Part 6: Certain phthalate esters in toys and children's products, MOD)

2015-12-31 发布

2016-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 22048—2008《玩具及儿童用品 聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定》。

本标准与 GB/T 22048—2008 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 修改了标准名称及对应英文译名(见标准名称,2008 年版的标准名称);
- 在前言的描述中,删除了附录性质的陈述,增加了标准编制所依据的起草规则,涉及专利的相关说明(见前言,2008 年版的前言);
- 修改了适用范围(见 1,2008 年版的 1);
- 修改了“规范性引用文件”(见 2,2008 年版的 2);
- 增加了“术语和定义”(见 3);
- 修改了原理的描述(见 4,2008 年版的 3);
- 修改了“仪器和设备”,增加了实验室常用仪器和设备(见 6,2008 年版的 5);
- 修改了“试样制备”,增加“取样不足 10 mg 的材料免除测试”和“混合试样可用于筛查测试”,删除“平行测定”。(见 7,2008 年版的 6.1);
- 增加了最少测试量的要求(见 8.1);
- 增加了脱脂棉的使用说明(见 8.2.1 和 8.2.2);
- 修改了旋转蒸发的描述(见 8.2.1,2008 年版的 6.3.1);
- 修改了过滤操作的描述(见 8.3,2008 年版的 6.3.1,6.3.2);
- 修改了 GCMS 的工作条件,增加了氢气载气和不分流进样(见 8.4.1,2008 年版的 6.4.1);
- 增加了定性分析的保留时间允许误差(见 8.4.2);
- 增加了内标定量分析(见 5.5,8.3.3,8.4.3.3,9.2);
- 增加了对校准曲线的要求以及公式(见 8.4.3);
- 增加了质量控制(见 10);
- 修改了测试报告包括的内容,删除算术平均值,增加报告选择的定量方法和检出的 DINP 或者 DIDP 的 CAS 编码(见 12,2008 年版的 9);
- 修改了精密度数据(见附录 F,2008 年版的附录 D);
- 增加了混合测试(见附录 C);
- 增加了背景和原理(见附录 E);
- 增加了参考文献(见参考文献)。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 8124-6:2014《玩具安全 第 6 部分 玩具及儿童用品中特定邻苯二甲酸酯增塑剂》,与 ISO 8124-6 的技术性差异及其原因如下:

- 增加了两个规范性引用文件:GB 6675.1—2014 和 GB 6675.4—2014;
- 增加了两个术语定义:玩具,儿童用品;
- 定性分析增加了保留时间的绝对偏差的范围;
- 调整附录的顺序。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国玩具标准化技术委员会(SAC/TC 253)归口。

GB/T 22048—2015

本标准起草单位：广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心玩具婴童用品实验室、深圳市华测检测技术股份有限公司、好孩子儿童用品有限公司、江苏亿科检测技术服务有限公司、深圳市计量质量检测研究院、深圳出入境检验检疫局玩具检测技术中心、中国上海进出口玩具检测中心、国家日用小商品质量监督检验中心、上海市质量监督检验技术研究院、北京中轻联认证中心、广州杰信检验技术服务有限公司。

本标准主要起草人：黄理纳、蚁乐洲、梁淑雯、黄开胜、陈德文、邹宇、杨克军、于文佳、孙多志、兰顺杰。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 22048—2008。

玩具及儿童用品中特定邻苯二甲酸酯 增塑剂的测定

1 范围

本标准规定了玩具及儿童用品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-乙基己基)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)共6种邻苯二甲酸酯增塑剂(见附录A)的测定方法。

本标准适用于含有塑料、纺织品、涂层材料的玩具及儿童用品,适用于GB 6675.1—2014《玩具安全 第1部分:基本规范》5.3.7条款。本标准已对聚氯乙烯(PVC)、聚氨酯(PU)和部分典型油漆涂层进行验证,参见附录B。其他玩具及儿童用品材料经过验证后可参照本标准进行测定。

其他邻苯二甲酸酯增塑剂的检测经过验证后可参照本标准进行。

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 6675.1—2014 玩具安全 第1部分:基本规范

GB 6675.4—2014 玩具安全 第4部分:特定元素的迁移(ISO 8124-3:2010,MOD)

3 术语和定义

GB 6675.1—2014、GB 6675.4—2014界定的以及下列术语和定义适用于本文件。为了便于使用,以下重复列出了GB 6675.1—2014、GB 6675.4—2014中的某些术语和定义。

3.1

玩具 toy

设计或预定供14岁以下儿童玩耍时使用的所有产品或材料。

[GB 6675.1—2014,定义3.1]

3.2

儿童用品 children's product

设计或明显地预定供14岁以下儿童使用的产品,包括但不限于儿童安抚用品、儿童家具、儿童服装、儿童鞋帽、儿童体育用品、儿童艺术图画用品、儿童文具、儿童饰品、童车。

3.3

实验室样品 laboratory sample

包括在市场销售和待进入市场销售的产品。

3.4

基体材料 base material

可以在其表面形成或附着涂层的材料。

[GB 6675.4—2014,定义3.1]

3.5

涂层 coating

在玩具的基体材料上形成或附着的所有材料层,包括色漆、清漆、生漆、油墨、聚合物或类似性质的物质,不管是否含有金属微粒,也不管是通过何种方法附着在玩具上的,且可用锋利的刀刃移取。

[GB 6675.4—2014,定义 3.2]

3.6

刮削 scraping

将涂层从基体材料分离的机械过程,不应刮取基体材料。

[GB 6675.4—2014,定义 3.6]

3.7

试样 test portion

取自于实验室样品、用于分析的均匀材料。

3.8

混合测试试样 composite test portion

使用物理方法将几种类似的材料混合形成的测试试样。

注:不建议非类似材料的混合,如纺织品和油漆涂层不宜相混合。

3.9

混合测试 composite test

以混合测试试样进行的测试。

3.10

方法定量限 limit of quantification (LOQ)

采用与样品分析相同的方法时,能够定量检测到目标物的最低浓度。

3.11

方法空白 method blank

测试时除了不加样品外,使用的玻璃器皿、仪器等测试条件均与样品测试时一致,用于评估实验室环境的污染情况。

4 原理

将玩具和儿童用品的样品制备成试样后,用二氯甲烷在索氏(Soxhlet)抽提器或者溶剂萃取器(见附录 C)中对试样中的邻苯二甲酸酯进行提取,将提取液定容后用气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)进行定性及定量分析。

5 试剂和材料

5.1 二氯甲烷:分析纯或色谱纯。

注:每批二氯甲烷使用前,建议进行验收确认以避免污染。

5.2 邻苯二甲酸酯标准物质:纯度不低于 95%,见表 A.1。

5.3 标准储备溶液:分别准确称取适量的邻苯二甲酸酯标准物质(5.2),用二氯甲烷(5.1)配制成 DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度为 0.1 g/L, DINP、DIDP 浓度为 0.5 g/L 的标准储备溶液。

注:标准储备溶液宜在 0℃~4℃冰箱中保存,有效期 3 个月。

5.4 标准工作溶液(外标法):取 0.2 mL~5 mL 的标准储备溶液(5.3),用二氯甲烷定容至 50 mL,制备一组标准工作溶液(配制 DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度为 0.4 mg/L~10 mg/L, DINP、DIDP 浓度为 2 mg/L~50 mg/L 之间的至少 5 个标准工作溶液)。

注:标准工作溶液宜在 0℃~4℃温度范围保存,有效期 1 个月。

5.5 标准工作溶液(内标法)

5.5.1 内标物:苯甲酸苄酯(BB,CAS 登记号 120-51-4)或者邻苯二甲酸酯二戊酯(DAP,CAS 登记号 131-18-0),纯度不低于 95%。试样不能含有内标物。

5.5.2 内标储备溶液:分别准确称取适量的内标物(5.5.1),用二氯甲烷配制成为 BB 或者 DAP 浓度为 0.25 g/L 的内标储备溶液。

注:内标储备溶液宜在 0℃~4℃ 冰箱中保存,有效期 3 个月。

5.5.3 标准工作溶液(内标法):取 0.2 mL~5 mL 的标准储备溶液(5.3)至 50 mL 容量瓶,分别加入 2 mL 的内标储备溶液(5.5.2),用二氯甲烷定容至 50 mL,制备一组标准工作溶液(配制 DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度为 0.4 mg/L~10 mg/L,DINP、DIDP 浓度为 2 mg/L~50 mg/L 之间的至少 5 个标准工作溶液),每个工作溶液含有 10 mg/L 的内标物。

注:内标工作溶液宜在 0℃~4℃ 温度范围保存,有效期 1 个月。

6 仪器和设备

6.1 实验室常用玻璃器皿。

6.2 气相色谱/质谱联用仪(GC-MS):配石英毛细管色谱柱和质谱检测器(EI 源)。见 8.4.1。

6.3 索氏(Soxhlet)抽提器:见图 C.1。必要时,带冷冻循环装置。

6.4 溶剂萃取器(又称脂肪抽提器),见图 C.2。必要时,带冷冻循环装置。

6.5 抽提纸筒:用纤维素制成。

6.6 脱脂棉。

6.7 分析天平:精确至 1 mg。

6.8 浓缩仪:如旋转蒸发器等。

6.9 固相萃取柱(SPE):1 g 二氧化硅胶体/6 mL。

6.10 容量瓶:容量分别为 5 mL,10 mL,25 mL,50 mL,100 mL。

6.11 移液管:容量分别为 0.2 mL,0.5 mL,1 mL,2 mL,5 mL,10 mL。

6.12 有机相微孔滤膜:孔径 0.45 μm,推荐使用聚四氟乙烯(PTFE)微孔滤膜。

注:邻苯二甲酸酯是一种常见污染物,即使少量也会影响定量结果。建议避免使用任何可能对分析造成污染的塑料仪器。玻璃器皿和设备在使用前宜清洗干净。

7 试样制备

样品制备过程不应改变样品材料的化学属性。

使用刀刃或合适的切削工具从实验室样品上刮削试样并剪碎。对油漆涂层取样时应小心地从样品的基体材料上刮削油漆涂层,尽量不要刮削到基体材料。将其制成最大尺寸不超过 5 mm 的均匀碎片。也可使用合适的样品粉碎装置粉碎制备试样。

对于单一实验室样品(3.3)中单一材料的取样量不足 10 mg 时免除测试。

可以制备混合测试试样用于筛查测试,筛查测试过程见附录 D。

8 分析步骤

8.1 样品称重

称取约 1.0 g(精确至 0.001 g)试样放入抽提纸筒(6.5)。若无法获得 1 g 试样,最少应称取 0.1 g 试样。

8.2 提取

注：可依实际情况任选以下一种方法进行提取。

8.2.1 方法 A

将试样置于 150 mL 索氏抽提器(6.3)的抽提纸筒(6.5)中。为了防止试样漂浮,可在抽提纸筒上层放置脱脂棉(6.6)。

在 150 mL 圆底烧瓶中加入 120 mL 二氯甲烷(5.1),提取 6 h,每小时回流次数不少于 4 次,必要时,使用冷冻循环装置进行冷却回流。

冷却后,用合适的浓缩仪(6.8)浓缩至剩下约 10 mL 左右的提取液,注意防止被完全蒸干。

建议控制旋转蒸发器水浴温度在 40 °C~50 °C,同时保持压力在 30 kPa~45 kPa。

注：注意控制回流和浓缩的温度,防止邻苯二甲酸酯的损失。

8.2.2 方法 B

将试样置于溶剂萃取器(6.4)的抽提纸筒(6.5)中。为了防止试样漂浮,可在抽提纸筒上层放置脱脂棉(6.6)。

在萃取瓶中加入 80 mL 二氯甲烷(5.1),于 80 °C 下浸提 1.5 h,再淋洗 1.5 h,必要时,使用冷冻循环装置进行冷却回流。最后浓缩至约 10 mL 左右的提取液。

注：注意控制回流和浓缩的温度,防止邻苯二甲酸酯的损失。

8.3 分析溶液准备

8.3.1 过滤

提取液可依实际情况任选以下一种方法进行定容,经有机相微孔滤膜(6.12)过滤后,采用 GC-MS (6.2)测定。

必要时(如提取液出现粘稠或浑浊),可先用固相萃取柱(6.9)对提取液进行净化处理。净化前先用 3 mL 二氯甲烷预洗活化,然后上样,再用 3 mL 二氯甲烷淋洗 3 次并收集洗脱液。

8.3.2 定容(外标法)

转移提取液或者洗脱液至 25 mL 容量瓶中,并用二氯甲烷定容。

注：最终定容体积可以根据测试试样的质量和浓度相应进行调整。

8.3.3 定容(内标法)

转移提取液或者洗脱液至 25 mL 容量瓶中,加入 1 mL 内标储备溶液(5.5.2),并用二氯甲烷定容。定容后的溶液中含有 10 mg/L 的内标物。

注：最终定容体积和加入的内标储备溶液的体积都可以根据测试试样的质量和浓度相应进行调整,但是最终样品溶液中的内标浓度建议与标准工作溶液(5.5.3)中的内标物浓度一致。

8.4 测定

8.4.1 GC-MS 工作条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此无法给出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。以下参数可供参考,具体实例见附录 E。

a) 色谱柱:石英毛细管柱;

- b) 柱温:程序升温;
- c) 载气:恒定流量的氮气或氢气;
- d) 进样方式:分流或不分流进样;
- e) 电离方法:电子电离源(EI),70 eV;
- f) 检测方式:全扫描模式(TIC)定性,选择离子监测(SIM)定量。

8.4.2 定性分析

通过对比试样和标准工作溶液中目标物的保留时间和特征离子的相对丰度来进行定性分析。

以下条件可用于判定样品中是否含相应的邻苯二甲酸酯:

- 1) 样品中目标物的保留时间与标准工作溶液中目标物的保留时间的偏差在±0.5%或±0.1 min范围内;
- 2) 特征离子(见表 E.1)在标准工作溶液中目标物的保留时间处出现;
- 3) 特征离子的相对丰度与标准工作溶液中目标物的相对丰度相一致(相对丰度>50%,允许±10%的偏差;相对丰度在20%~50%之间,允许±15%的偏差;相对丰度在10%~20%之间,允许±20%的偏差;相对丰度≤10%,允许±50%的偏差)。

8.4.3 定量分析

8.4.3.1 综述

实验室可依实际情况任选外标法或者内标法进行定量,选择条件见附录 F。

选取至少 5 个等距的不同浓度的标准工作溶液(5.4 或 5.5.3)进行测定,以峰面积对浓度绘制标准曲线。标准曲线的线性相关系数不小于 0.995,样品溶液中邻苯二甲酸酯的相应值应在仪器的线性范围内,如有必要,可用二氯甲烷进行稀释。

由于 GC-MS 对不同 CAS 登记号的 DINP、DIDP 标准物质的响应不同,实验室应尽可能选择与试样相近的标准物质,同时应在报告中标明 DINP 和 DIDP 的 CAS 登记号。

对 DINP 和 DIDP 的同分异构体进行峰面积积分时,应将基线拉平后再积分。

注:由于不可分离的同分异构体的存在, DNOP、DINP 和 DIDP 的出峰存在部分重叠,通过选用 $m/z=279$ (DNOP)、 $m/z=293$ (DINP) 和 $m/z=307$ (DIDP) 的定量离子可在最大程度上减少相互之间的干扰。

8.4.3.2 校准曲线(外标法)

按式(1)计算标准曲线的斜率和纵坐标截距:

$$A = a_1 \times c + b_1 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A ——标准工作溶液中特定的邻苯二甲酸酯的峰面积或峰面积之和;

a_1 ——校准曲线的斜率,单位为升每毫克(L/mg);

c ——标准工作溶液中特定邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

b_1 ——校准曲线的纵轴截距。

8.4.3.3 校准曲线(内标法)

按式(2)计算标准曲线的斜率和纵坐标截距:

$$\frac{A}{A_{IS}} = a_2 \times \frac{c}{c_{IS}} + b_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A ——标准工作溶液中特定的邻苯二甲酸酯的峰面积或峰面积之和;

- A_{IS} ——标准工作溶液中内标物的峰面积；
- a_2 ——校准曲线的斜率,单位为升每毫克(L/mg)；
- c ——标准工作溶液中特定邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
- c_{IS} ——标准工作溶液内标物的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
- b_2 ——校准曲线的纵轴截距。

注：当样品溶液的内标浓度和标准工作溶液的内标浓度是一致的时候，一般设置内标法中内标物浓度 $c_{IS}=1$ 。

9 结果计算

9.1 外标法

样品中特定邻苯二甲酸酯的含量按式(3)计算,保留 3 位有效数字。

$$w_s = \frac{(A - b_1)}{a_1} \times \frac{V}{m} \times D \times \frac{1}{10\ 000} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

- w_s ——试样中特定邻苯二甲酸酯的含量,％；
- A ——试液中邻苯二甲酸酯的峰面积或峰面积之和；
- b_1 ——校正曲线的纵坐标截距,可从式(1)获得；
- a_1 ——校正曲线的斜率,可从式(1)获得,单位为升每毫克(L/mg)；
- V ——试液定容体积,单位为毫升(mL)；
- m ——试样质量,单位为克(g)；
- D ——稀释倍数。

9.2 内标法

样品中特定邻苯二甲酸酯的含量按式(4)计算,保留 3 位有效数字。

$$w_s = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b_2 \right) \times \frac{c_{IS}}{a_2} \times \frac{V}{m} \times D \times \frac{1}{10\ 000} \dots\dots\dots(4)$$

式中：

- w_s ——试样中特定邻苯二甲酸酯的含量,％；
- A ——试液中邻苯二甲酸酯的峰面积或峰面积之和；
- A_{IS} ——试液中内标物的峰面积；
- b_2 ——校正曲线的纵坐标截距,可从式(2)获得；
- c_{IS} ——样品溶液内标物的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
- a_2 ——校正曲线的斜率,可从式(2)获得,单位为升每毫克(L/mg)；
- V ——试液定容体积,单位为毫升(mL)；
- m ——试样质量,单位为克(g)；
- D ——稀释倍数。

注：当样品溶液的内标浓度和标准工作溶液的内标浓度是一致的时候，一般设置内标法中内标物浓度 $c_{IS}=1$ 。

10 质量控制

10.1 方法定量限

本标准中 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂含量的方法定量限为：

DBP、BBP、DEHP、DNOP： 0.001％；

DINP、DIDP: 0.005%。

10.2 方法空白试验

每批样品均需做方法空白试验。除了不加样品外,采用与样品测试相同的测试程序。空白试验的结果可用来评估测试过程受到的污染。空白试验结果应小于方法定量限(10.1)。

10.3 回收率

将 1 mL 标准储备溶液(5.3)当作样品按照本标准的第 8 章和第 9 章的步骤进行操作。每种邻苯二甲酸酯的回收率为 80%~120%。

10.4 校正曲线核查

每 20 个样品需要测试一次标准工作溶液(中间点)以检查标准曲线,每种邻苯二甲酸酯的回收率为 85%~115%。

11 精密度

本标准方法的精密度试验结果见附录 B。

12 测试报告

测试报告应至少包括以下内容:

- a) 样品的完整信息;
- b) 本标准的编号(包括年号);
- c) 提取方法(方法 A 或方法 B);
- d) 定量方法(外标法或内标法);
- e) 特定邻苯二甲酸酯的定量测试结果,数值以%表示;
- f) 使用到的 DINP 或 DIDP 标准物质的 CAS 登记号;
- g) 与本标准的任何偏离;
- h) 在测试中观察到的异常现象;
- i) 测试日期。

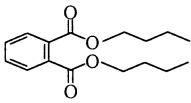
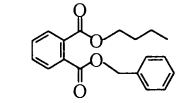
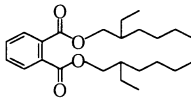
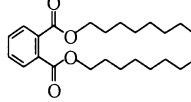
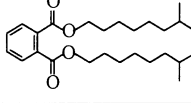
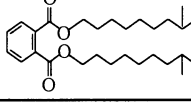
附录 A

(规范性附录)

本标准检测的 6 种邻苯二甲酸酯

本标准检测的邻苯二甲酸酯如表 A.1 所示。

表 A.1 本标准检测的 6 种邻苯二甲酸酯

序号	邻苯二甲酸酯名称	英文名称 (缩写)	CAS 登记号	化学结构式 ^a	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-ethylhexyl) 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)	28553-12-0 ^b		C ₂₆ H ₄₂ O ₄
			68515-48-0 ^c		
6	邻苯二甲酸二异癸酯	Di-iso-decyl phthalate (DIDP)	26761-40-0 ^d		C ₂₈ H ₄₆ O ₄
			68515-49-1 ^e		

^a DINP 和 DIDP 的化学结构式只是它们各自的同分异构体中的一种。
^b CAS 登记号 28553-12-0 是邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)一类同分异构体的混合物。
^c CAS 登记号 68515-48-0 是邻苯二甲酸酯的混合物,含有三类同分异构体:邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP),邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP),其中,主要成分是 DINP。
^d CAS 登记号 26761-40-0 是邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)一类同分异构体的混合物。
^e CAS 登记号 68515-49-1 是邻苯二甲酸酯的混合物,含有三类同分异构体:邻苯二甲酸二异壬酯(DINP),邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP),邻苯二甲酸二异十一酯(DIUP),其中,主要成分是 DIDP。

附 录 B
(资料性附录)
精 密 度

2010年122间实验室完成了PVC塑料中6种邻苯二甲酸酯测定的能力验证,统计数据见表B.1。

2011年12间实验室完成了PVC油漆涂层、聚丙烯酸(PAA)油漆涂层及硝基纤维素(NC)油漆涂层和PU塑料中6种邻苯二甲酸酯测定的方法验证试验,统计数据见表B.2~表B.5。

2012年8间实验室完成了PU塑料中低含量的2种邻苯二甲酸酯测定的方法验证试验,统计数据见表B.6。

表 B.1 PVC 塑料中邻苯二甲酸酯测定能力验证数据统计

目标物	方法	l	o %	M mg/kg	s_r mg/kg	CV_r %	r mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	R mg/kg
DBP	方法 A/外标	94	6.0	2 442	72	2.9	201	207	8.5	579
	方法 B/外标	15	0	2 441	52	2.1	146	178	7.3	499
	方法 A/内标	7	0	2 451	62	2.5	173	90	3.7	253
BBP	方法 A/外标	93	7.0	2 024	64	3.2	179	170	8.4	477
	方法 B/外标	15	0	2 005	62	3.1	174	179	8.9	501
	方法 A/内标	7	0	2 024	83	4.1	233	150	7.4	421
DEHP	方法 A/外标	96	4.0	3 737	107	2.9	301	310	8.3	867
	方法 B/外标	15	0	3 694	91	2.5	255	302	8.2	846
	方法 A/内标	7	0	3 888	72	1.9	203	266	6.8	744
DNOP	方法 A/外标	57	1.7	2 153	83	3.9	233	313	14.5	877
	方法 B/外标	9	0	2 103	50	2.4	139	197	9.4	552
	方法 A/内标	5	0	2 286	113	5.0	317	252	11.0	704
DINP	方法 A/外标	53	8.6	3 100	91	2.9	256	637	20.6	1 784
	方法 B/外标	8	0	3 297	203	6.1	567	509	15.4	1 424
	方法 A/内标	5	0	3 126	192	6.1	536	773	24.7	2 165
DIDP	方法 A/外标	51	12.1	2 244	80	3.6	224	360	16.0	1 007
	方法 B/外标	8	0	2 445	119	4.9	333	343	14.0	961
	方法 A/内标	5	0	2 374	116	4.9	325	476	20.1	1 333

表中:

l ——剔除离群值后的实验室数;

o ——离群值的比例;

M ——结论平均值;

s_r ——重复性标准差;

CV_r ——重复性变异系数;

r ——重复性限, $r=2.8 \times s_r$;

s_R ——再现性标准差;

CV_R ——再现性变异系数;

R ——再现性限, $R=2.8 \times s_R$ 。

表 B.2 PU 塑料中邻苯二甲酸酯的方法验证试验数据统计

邻苯二甲酸酯	l	o %	M mg/kg	s_r mg/kg	CV_r %	r mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	R mg/kg
DBP	11	8.3	724	46	6.3	129	77	10.7	216
	12	0	2 839	106	3.7	297	277	9.8	777
BBP	12	0	923	48	5.2	135	100	10.8	279
	12	0	4 586	208	4.5	581	325	7.1	911
DEHP	11	8.3	968	60	6.2	169	93	9.6	259
	12	0	4 023	146	3.6	408	467	11.6	1 308
DNOP	12	0	869	39	4.5	109	124	14.3	348
	12	0	3 717	88	2.4	246	523	14.1	1 465
DINP	11	8.3	1 039	78	7.5	219	166	16.0	464
	11	8.3	3 760	206	5.5	578	729	19.4	2040
DIDP	12	0	1 161	86	7.4	240	121	10.5	340
	12	0	4 715	242	5.1	678	1 005	21.3	2 813

符号的定义参照表 B.1。

表 B.3 PVC 涂层中邻苯二甲酸酯的方法验证试验数据统计

邻苯二甲酸酯	l	o %	M mg/kg	s_r mg/kg	CV_r %	r mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	R mg/kg
DBP	11	8.3	1 014	57	5.6	159	109	10.8	306
	12	0	10 084	251	2.5	703	993	9.9	2 781
BBP	11	8.3	999	48	4.8	134	66	6.6	185
	12	0	10 822	366	3.4	1 026	1 071	9.9	2 999
DEHP	11	8.3	1 012	37	3.7	105	102	10.1	286
	12	0	10 754	446	4.2	1 250	992	9.2	2 778
DNOP	11	8.3	897	49	5.5	137	93	10.4	261
	11	8.3	10 660	688	6.4	1 925	1 013	9.5	2 836
DINP	11	8.3	1 306	102	7.8	286	220	16.9	617
	12	0	10 622	552	5.2	1 546	1 568	14.8	4 391
DIDP	12	0	1 242	82	6.6	231	224	18.1	628
	12	0	11 653	890	7.6	2 492	1 733	14.9	4 852

符号的定义参照表 B.1。

表 B.4 PAA 涂层中邻苯二甲酸酯的方法验证试验数据统计

邻苯二甲酸酯	l	o %	M mg/kg	s_r mg/kg	CV_r %	r mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	R mg/kg
DBP	11	8.3	1 022	40	3.9	112	87	8.5	243
	12	0	9 476	346	3.7	969	851	9.0	2 382
BBP	11	8.3	1 069	57	5.3	159	121	11.3	339
	12	0	10 484	363	3.5	1 017	864	8.2	2 419
DEHP	11	8.3	1 105	86	7.8	242	129	11.7	361
	12	0	10 762	452	4.2	1 266	1 037	9.6	2 905
DNOP	11	8.3	1 186	44	3.7	123	139	11.7	389
	12	0	10 727	343	3.2	960	1 110	10.4	3 109
DINP	10	16.7	1 456	106	7.3	297	238	16.3	666
	12	0	10 996	960	8.7	2 689	1 252	11.4	3 507
DIDP	10	16.7	1 377	100	7.2	279	176	12.8	493
	12	0	11 093	804	7.3	2 252	1 844	16.6	5 163

符号的定义参照表 B.1。

表 B.5 NC 涂层中邻苯二甲酸酯的方法验证试验数据统计

邻苯二甲酸酯	l	o %	M mg/kg	s_r mg/kg	CV_r %	r mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	R mg/kg
DBP	12	0	985	62	6.3	174	119	12.0	332
	12	0	9 596	507	5.3	1 421	943	9.8	2 640
BBP	12	0	1 046	53	5.1	149	129	12.3	361
	12	0	10 555	512	4.8	1 433	1 034	9.8	2 894
DEHP	12	0	1 038	65	6.2	181	138	13.3	387
	12	0	10 015	469	4.7	1 313	822	8.2	2 301
DNOP	12	0	1 205	71	5.9	198	145	12.0	405
	11	8.3	10 948	384	3.5	1 074	898	8.2	2 514
DINP	12	0	1 501	78	5.2	218	310	20.6	867
	12	0	11 345	603	5.3	1 690	1 082	9.5	3 031
DIDP	11	8.3	1 379	79	5.7	220	176	12.7	492
	12	0	11 654	956	8.2	2 676	1 933	16.6	5 413

符号的定义参照表 B.1。

表 B.6 PU 塑料中低含量邻苯二甲酸酯的方法验证试验数据统计

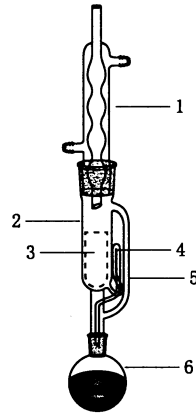
邻苯二甲酸酯	l	o %	M mg/kg	s_r mg/kg	CV_r %	r mg/kg	s_R mg/kg	CV_R %	R mg/kg
DEHP	7	12.5	171	11	6.5	31	20	11.8	56
DINP	7	12.5	375	24	6.5	68	53	14.1	149
符号的定义参照表 B.1。									

附录 C

(资料性附录)

索氏抽提器和溶剂萃取器的装置图

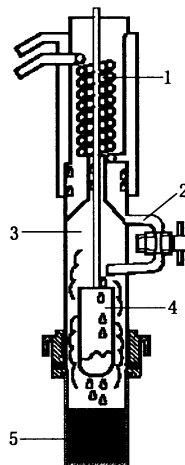
本标准所用到的索氏抽提器和溶剂萃取器的装置图分别见图 C.1 和图 C.2。



说明：

- 1——冷凝器；
- 2——提取器；
- 3——样品纸筒；
- 4——虹吸管；
- 5——连接管；
- 6——圆底烧瓶。

图 C.1 索氏抽提器装置图



说明：

- 1——冷凝器；
- 2——回流管；
- 3——萃取器；
- 4——样品纸筒；
- 5——萃取瓶。

图 C.2 溶剂萃取器装置图

附 录 D
(资料性附录)
混合测试

D.1 简介

对类似材料进行混合测试是一项降低测试成本的有效筛查方法。但混合测试也存在诸多困难,如:试验基质的复杂性、分析结论的解释、不同材料间不可预测的化学反应等,这些因素通常会导致错误的结论。因此,只有在定性结论足以判定材料符合要求的情况下才能采用混合测试。本附录描述的混合测试只起筛选作用。

值得注意的是,混合测试并不是用来解决试样量不足的问题,混合测试无法得到更精确的结果。如果一个试样的量不足以进行单独测试,那同样也不能进行混合测试。

D.2 混合测试试样的准备

混合测试试样应符合以下条件:

- 1) 最多只能将三份试样混合成一份混合试样;
- 2) 只有类似的材料才能进行混合测试。不同类材料不适合混合测试,如塑料和油漆涂层不能制成混合试样;
- 3) 混合测试的各试样质量应相近。任何两种试样之间的质量差不应超过 10%。混合测试各试样的质量应该控制在 100 mg~500 mg 范围内。

D.3 试验过程

本标准第 8 条所规定的测试程序可用于混合测试。

D.4 计算

混合测试的特定邻苯二甲酸酯平均含量和单种试样的特定邻苯二甲酸酯最大含量可以分别通过式(D.1)和式(D.2)进行计算:

$$W_{\text{avg}} = c \times \frac{V}{m_{\text{tot}}} \times D \times \frac{1}{10\,000} \dots\dots\dots(\text{D.1})$$

$$W_{\text{max}} = c \times \frac{V}{m_{\text{min}}} \times D \times \frac{1}{10\,000} \dots\dots\dots(\text{D.2})$$

式中:

- W_{avg} ——混合测试试样中特定邻苯二甲酸酯的平均含量,%;
- c ——混合测试溶剂中特定邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——定容溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m_{tot} ——混合测试试样的总质量,单位为克(g);

- D —— 稀释系数；
- W_{\max} —— 单种试样中特定邻苯二甲酸酯的最大含量，%；
- m_{\min} —— 单种试样的最小质量，单位为克(g)。

注：计算 W_{\max} 时，假定所有的邻苯二甲酸酯均来自混合测试中质量最少的组分。

D.5 判定

计算得出混合测试试样中特定邻苯二甲酸酯的平均含量(W_{avg})和单种试样中特定邻苯二甲酸酯的最大含量(W_{\max})后，根据所得到的结论进行下一步工作。由于混合测试具有不确定性，因而定义一个变量“安全系数”，以便保证非相容材料得到正确的测定。

根据式(D.3)进行判定。

$$L_{\text{act}} = L \times F \quad \dots\dots\dots (D.3)$$

式中：

- L_{act} —— 安全限，%；
- L —— 极限值，%；
- F —— 安全系数，范围为：0%~100%。

当 $W_{\max} < L_{\text{act}}$ ，不需要分开测试；

当 $W_{\max} \geq L_{\text{act}}$ ，需要分开测试。

注：考虑到检测能力、不同实验室的差异性和材料的多样性。实验室可根据其经验和累积的历史数据选取合适的安全系数。本标准推荐 60% 作为安全系数，该安全系数以实际的邻苯二甲酸酯的分析结论为基础。

D.6 实验报告

除了本标准第 12 章给出的信息，实验报告还应包括以下信息：

- 1) 指出混合测试的各组分试样；
- 2) 混合测试试样中特定邻苯二甲酸酯的平均含量(以总量为依据)，数值以%表示；
- 3) 混合测试试样中特定邻苯二甲酸酯的最大含量(以最低量为依据)，数值以%表示。

D.7 示例

假定混合测试试样由三种 PVC 塑料物理混合组成，这三种塑料分别标为 A、B 和 C，相应的质量分别为 0.305 4 g, 0.312 5 g, 0.325 0 g。定容后混合测试试样溶液体积为 25 mL，混合测试试样溶液的测试结果中 DEHP 含量为 5.90 mg/L。

混合测试试样中邻苯二甲酸酯的平均含量计算见式(D.4)：

$$w_{\text{avg}} = \frac{5.90 \times 25}{0.305\ 4 + 0.312\ 5 + 0.325\ 0} \times \frac{1}{10\ 000} = 0.015\ 6\% \quad \dots\dots\dots (D.4)$$

单种试样中邻苯二甲酸酯的最大含量计算见式(D.5)：

$$w_{\max} = \frac{5.90 \times 25}{0.305\ 4} \times \frac{1}{10\ 000} = 0.048\ 3\% \quad \dots\dots\dots (D.5)$$

如果 DEHP 的限制值为 0.1%；安全系数设为 60%。

——单种试样中最大 DEHP 含量为 0.048 3%，低于安全限 0.1%×0.6=0.06%，不需要分开测试。

——测试结果报告参见表 D.1。

表 D.1 混合测试实验报告

混合测试试样	测试项目	限制值 %	安全限 ^a %	W_{avg} %	W_{max} %	结论
PVC A / PVC B / PVC C	DEHP	0.1	0.06	0.015 6	0.048 3	合格
^a 安全限是在设定安全系数为 60%的基础上计算所得。						

如果 DEHP 的限制值为 0.05%；安全系数设为 60%。

—— 单种试样中最大 DEHP 含量为 0.048 3%，高于安全限 $0.05 \times 0.6 = 0.03\%$ ，混合测试试样中的每个组分均需要分开测试。

—— 测试结果参见表 D.2。

表 D.2 混合测试实验报告

混合测试试样	测试项目	限制值 %	安全限 ^a %	W_{avg} %	W_{max} %	结论
PVC A / PVC B / PVC C	DEHP	0.05	0.03	0.015 6	0.048 3	分开测试
^a 安全限是在设定安全系数为 60%的基础上计算所得。						

附 录 E

(资料性附录)

邻苯二甲酸酯的测定实例

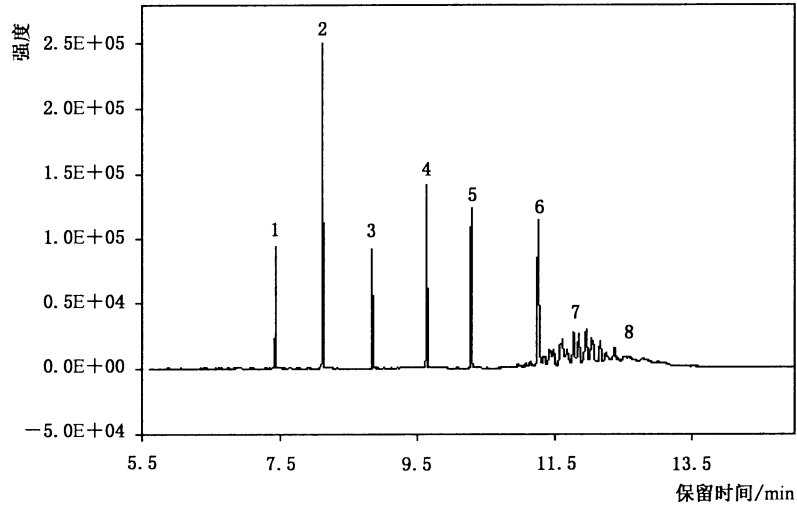
由于不同的实验室采用的仪器不同,因此不可能给出色谱分析的通用参数。以下参数已经得到验证。在下述测定工作条件下,邻苯二甲酸酯的保留时间和特征离子见表 E.1,色谱图见图 E.1~图 E.4。

- a) 色谱柱:DB-5MS 石英毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm;
- b) 程序升温: $80\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow[0.5\text{ min}]{25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}} 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4.5 min);
- c) 载气:氮气,流速:1.0 mL/min;
- d) 进样口温度:300 °C;
- e) 进样:进样量:1.0 μL;分流进样,分流比:20 : 1;
- f) 色谱-质谱接口温度:290 °C;
- g) 离子源:电子电离源(EI),70 eV;离子源温度:230 °C;
- h) 质量分析器:四极杆质量分析器;
- i) 测定方式:全扫描模式(TIC)定性,质量扫描范围: $m/z=50\sim500$,选择离子监测(SIM)定量,见表 E.1 和图 E.1~图 E.4。

表 E.1 邻苯二甲酸酯的保留时间和特征离子

序号	名称	保留时间 min	选择离子 m/z	丰度比
1	BB(内标)	7.4	<u>105</u> ,91,212,194	100 : 46 : 17 : 9
2	DBP	8.1	<u>149</u> ,150,223,205	100 : 9 : 5 : 4
3	DAP(内标)	8.9	<u>149</u> ,150,237,219	100 : 10 : 6 : 3
4	BBP	9.6	<u>149</u> ,91,206,238	100 : 72 : 23 : 3
5	DEHP	10.3	<u>149</u> ,167,279,150	100 : 50 : 32 : 10
6	DNOP	11.3	149, <u>279</u> ,150,261	100 : 18 : 10 : 3
7	DINP (CAS 登记号 28553-12-0)	10.7~13.0	149, <u>127</u> , <u>293</u> ,167	100 : 14 : 9 : 6
8	DIDP (CAS 登记号 26761-40-0)	11.0~14.5	149, <u>141</u> , <u>307</u> ,150	100 : 21 : 16 : 10

注:选择离子中带下划线的数字为第一定量离子,斜体数字为第二定量离子。



说明:

- 1—BB;
- 2—DBP;
- 3—DAP;
- 4—BBP;
- 5—DEHP;
- 6—DNOP;
- 7—DINP;
- 8—DIDP。

图 E.1 总离子流色谱图
(DBP, DAP, BBP, DEHP, DNOP 各 10 mg/L, DINP, DIDP 各 50 mg/L)

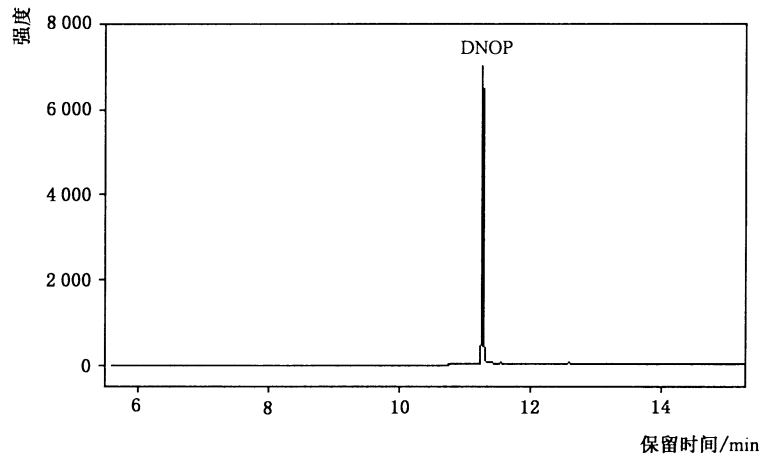
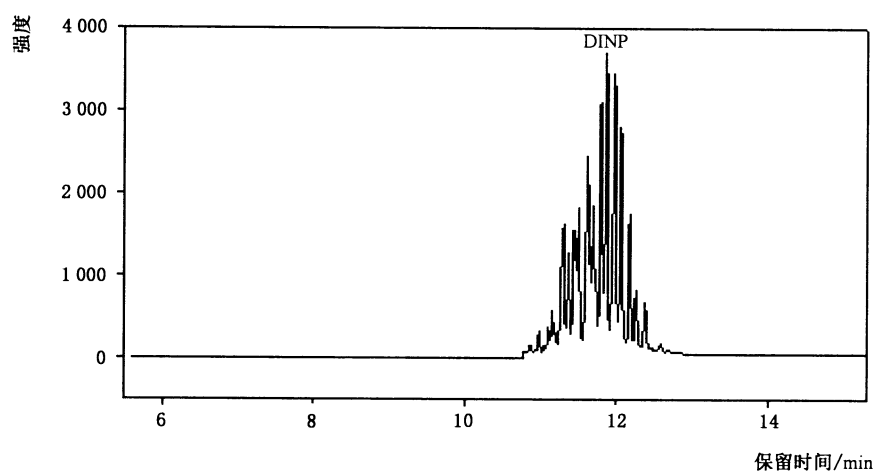
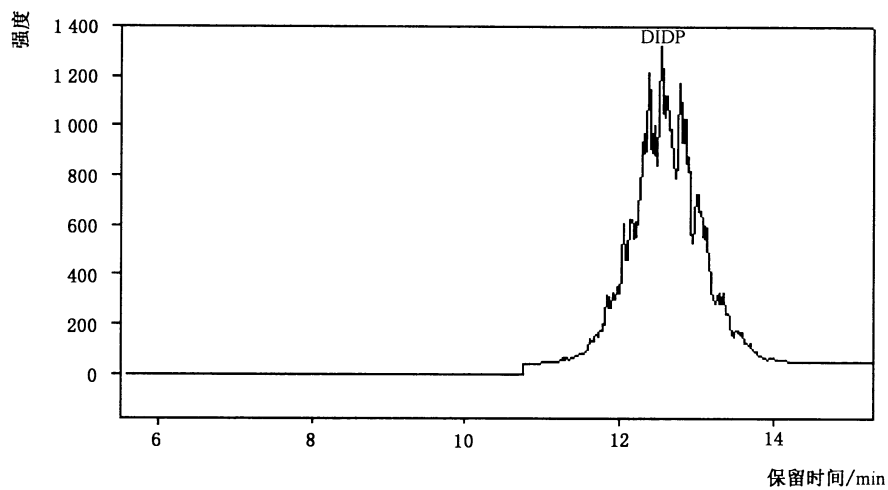


图 E.2 DNOP 标准物质的 GC-MS 选择离子 ($m/z = 279$) 色谱图

图 E.3 DINP 标准物质的 GC-MS 选择离子($m/z = 293$)色谱图图 E.4 DIDP 标准物质的 GC-MS 选择离子($m/z = 307$)色谱图

附录 F

(资料性附录)

背景和原理

F.1 简介

包括聚氯乙烯(PVC)在内的塑料是玩具及儿童产品的主要原材料,广泛应用于工业生产。在PVC的生产过程中,往往需要添加一些增塑剂(例如邻苯二甲酸酯)来增加其加工性能。随着某些邻苯二甲酸酯被认为是雌性激素和环境激素,并能够通过食物链在生物体内富集,其对生物和环境的影响受到越来越多的关注。因此,1999年以来一些国家和地区逐步开始制定法规限制使用某些邻苯二甲酸酯增塑剂。同时一些相关的检测方法也相继提出,但这些方法之间存在较大差异。

玩具及儿童产品中,除PVC以外,PU塑料、纺织品及油漆涂层等也有可能含有邻苯二甲酸酯增塑剂。本标准旨在提供一个针对各类玩具和儿童用品中可能含有增塑剂的材料中邻苯二甲酸酯的检测方法。

F.2 玩具及儿童产品中的其他邻苯二甲酸酯

本标准对玩具及儿童用品中的DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP和DIDP六种邻苯二甲酸酯增塑剂进行了验证。经过验证的其他邻苯二甲酸酯增塑剂的检测也可参照本标准进行。

F.3 提取和测试技术

索氏抽提法、溶剂萃取法、微波萃取法及超声波萃取法等方法均可用于提取玩具及儿童用品中的邻苯二甲酸酯。其中索氏抽提法是一种经典的、应用最广泛的有机物提取方法,其仪器设备相对简单,易于商业获取。溶剂萃取法是经典索氏抽提法的改进,用以提供简单和快速的样品提取方法。这两种方法都已验证为邻苯二甲酸酯的有效抽提方法。

其他的抽提技术若可证明其与上述两种已经得到验证的方法在抽提效率方面相当,亦可使用。

F.4 外标法和内标法

外标法和内标法均可用来进行增塑剂的定量测定。内标法通常会提供复现性相对更好的数据,但可能会增加分析时间,而且在某些情况下,内标物可能会被样品中的物质所干扰。内标物外标法操作相对简单,但在分析标准工作溶液和样品溶液期间,要注意保证GC-MS仪器的稳定性。

实验室可根据实际情况选择合适的方法进行定量。当选择外标法时,要确保和证明在分析标准工作溶液和样品溶液期间GC-MS仪器的稳定。标准工作溶液和样品溶液需按照同一分析条件穿插进样,以尽量消除仪器的波动。当选择内标法时,样品中不能含有添加的内标物,否则要选择另外的内标物或者同位素标记的邻苯二甲酸酯以避免干扰。

F.5 可能含有邻苯二甲酸酯的材料

增塑剂广泛应用于玩具和儿童用品中的塑料、纺织品、涂层和油漆等材料中。邻苯二甲酸酯增塑剂

较多地存在于 PVC、PVA、PVDC 及 PU 塑料中,而玩具、儿童用品和其他消费品(如:电线电缆的绝缘胶皮等)中大量使用 PVC 塑料作为原材料。邻苯二甲酸酯还可能作为溶剂或增塑剂用于油漆、墨水、粘合剂、密封剂、空气清洁剂和香水产品中,但相对而言,其更可能存在于柔软的材料中,如衣服上的印刷图案和弹性物上的油漆、粘合剂及密封剂等。

通常,聚乙烯和聚丙烯等塑料中不含增塑剂,但其表面涂层和粘合剂中可能含有邻苯二甲酸酯。即使有些塑料不需要增塑剂,也常常添加了邻苯二甲酸酯,因而邻苯二甲酸酯也可能会在软胶和人造橡胶中存在。大部分纤维和纺织品都不含邻苯二甲酸酯,但是其印刷品、表面涂层、表面处理剂和软胶部件中可能含有邻苯二甲酸酯。

可能含有邻苯二甲酸酯的材料示例:

- PVC 和相关聚合物,如 PVDC 和 PVA。
- 软体塑料,除了聚烯烃类。
- 软体橡胶,除了硅树脂橡胶和天然橡胶。
- 泡沫橡胶或泡沫塑料,如 PU。
- 表面涂层、润滑剂、表面处理剂、贴纸和印刷品。
- 服装上的弹性材料,如睡眠制品。
- 粘合剂和密封剂。
- 绝缘物。

通常不含邻苯二甲酸酯的材料示例:

- 未经处理的金属。
- 天然木材,添加涂层和粘合剂的木材除外。
- 以棉花、羊毛等为原材料的纺织品。以下物品除外:印刷装饰品、防水涂层材料、表面处理品、背部涂层及弹性软材料(特别是睡衣裤)。
- 普通合成纤维制造的纺织品,例如聚酯纤维、腈纶及尼龙。以下物品除外:印刷修饰品、防水涂层材料、表面处理品、任何含 PVC 或相关聚合物除外的弹性软材料。
- 聚乙烯和聚丙烯。
- 硅树脂橡胶和天然橡胶。
- 矿物质产品,例如沙、玻璃及水晶。

以上信息可以用来辅助判断玩具和儿童用品中哪些材料需要进行邻苯二甲酸酯增塑剂测试。

参 考 文 献

- [1] GB 6675.1—2014 玩具安全 第1部分:基本规范
 - [2] GB 6675.4—2014 玩具安全 第4部分:特定元素的迁移
 - [3] GB/T 22048—2008 玩具和儿童用品 聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯的测定
 - [4] ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 1:General principles and definitions
 - [5] ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2:Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
 - [6] ISO 8124-3:2010 Safety of toys—Part 3:Migration of certain elements
 - [7] EN71-10:2005 Safety of toys—Part 10:Organic chemical compounds—Sample preparation and extraction
 - [8] EN 14372:2004 Child use and care articles. Cutlery and feeding utensils. Safety requirements and tests
 - [9] European Council Directive 2002/657/EC of 12 August 2002 on the performance of analytical methods and the interpretation of results
 - [10] CPSC-CH-C1001-09.3 Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates
 - [11] ASTM F963-11 Standard Consumer Safety Specification for Toy Safety
 - [12] Canada Product Safety laboratory Book 5—Laboratory Policies and Procedures Part B:Test methods section, Method C-34, Determination of phthalates in polyvinyl chloride consumer products
 - [13] Japan ST 2012 Toy Safety Standard Part 3:Chemical Properties
 - [14] Guidelines for the validation of analytical methods for active constituent, agricultural and veterinary chemical products Oct.2004 Australian Pesticides & Veterinary Medicines Authority
-

中华人民共和国
国家标准
玩具及儿童用品中特定邻苯二甲酸酯
增塑剂的测定
GB/T 22048—2015

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

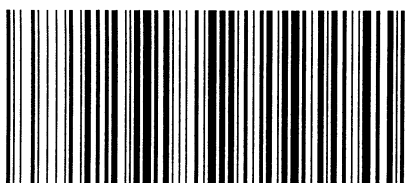
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.75 字数 48 千字
2016年2月第一版 2016年2月第一次印刷

*

书号: 155066·1-52531 定价 27.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 22048-2015