

中华人民共和国国家标准

GB/T 29786—2013

电子电气产品中邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱-质谱联用法

Determination of phthalates in electrical and electronic equipments—
Gas chromatography-mass spectrometry

2013-10-10 发布

2014-02-01 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 和 GB/T 20001.4—2001 给出的规则起草。

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

本标准由全国电工电子产品与系统的环境标准化技术委员会(SAC/TC 297)提出并归口。

本标准起草单位：中国电器科学研究院有限公司、广州威凯检测技术有限公司、嘉兴威凯检测技术有限公司、深圳出入境检验检疫局、深圳市计量质量检测研究院。

本标准主要起草人：夏庆云、刘功桂、任聪、范岑亮、刘志红、陈泽勇、姚华民。

电子电气产品中邻苯二甲酸酯的测定

气相色谱-质谱联用法

1 范围

本标准规定了电子电气产品中 12 种邻苯二甲酸酯类化合物(具体名称见附录 A)的气相色谱-质谱联用(GC-MS)测定方法。

本标准适用于电子电气产品中聚合物材料中的邻苯二甲酸酯类化合物含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中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/Z 20288—2006 电子电气产品中有害物质检测样品拆分通用要求

3 原理

采用乙酸乙酯为提取溶剂,经索氏(Soxhlet)提取或超声萃取,提取液定容后,用气相色谱-质谱法测定,外标法定量。

4 试剂

除非另有说明,仅使用分析纯试剂。

4.1 乙酸乙酯:色谱纯。

4.2 邻苯二甲酸酯标准物质:纯度 $\geq 95\%$ 。

4.3 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,用乙酸乙酯制成浓度为 500 mg/L 的标准储备液。

4.4 标准工作溶液:用乙酸乙酯将储备液稀释成系列标准溶液,标准溶液中 DMP、DEP、DPRP、DIBP、DBP、DPP、DHP、BBP、DEHP、DNOP 的浓度在 0.5 mg/L~50 mg/L 之间,DINP、DIDP 浓度在 5 mg/L~100 mg/L 之间。

4.5 氮气:纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器

5.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

5.2 分析天平:感量 0.1 mg。

5.3 索氏提取装置。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 有机相过滤膜:孔径 0.45 μm 。

5.6 超声波发生器:功率 $\geq 400\text{ W}$ 。

6 样品制备

取 5 g~10 g 用于电子电气产品的材料或根据 GB/Z 20288—2006 拆分方法所取得的分析样品,制成 2 mm×2 mm 以下的试样,混匀。

7 分析步骤

7.1 提取

7.1.1 索氏提取

称取 0.5 g 样品(精确到 0.1 mg),置于索氏提取装置(5.3)的纤维筒中,在圆底烧瓶中加入 120 mL 乙酸乙酯(4.1),加热提取 6 h 以上,控制加热速率每小时回流次数不少于 5 次。冷却至室温,将提取液用旋转蒸发仪(5.4)浓缩至 5 mL,转移到 25 mL 容量瓶中。用乙酸乙酯分 3 次洗涤,洗涤液转移到容量瓶中,定容。用有机相过滤膜(5.5)过滤后,滤液待测。供 GC-MS(5.1)测定。

7.1.2 超声萃取

称取 0.2 g 样品(精确到 0.1 mg),置于 50 mL 的三角瓶中,加入 30 mL 乙酸乙酯(4.1),超声萃取 20 min。将提取液转移至 100 mL 的圆底烧瓶中,样品保留在三角瓶中,再加入 30 mL 乙酸乙酯超声萃取 20 min。重复以上步骤,共提取 3 次。合并提取液,将提取液用旋转蒸发仪(5.4)浓缩至约 4 mL,转移到 10 mL 容量瓶中。用 5 mL 乙酸乙酯洗涤,洗涤液合并到容量瓶中,用乙酸乙酯定容。用有机相过滤膜(5.5)过滤后,滤液待测。供 GC-MS(5.1)测定。

7.2 测定

7.2.1 气相色谱质谱参考条件

- a) 色谱柱:DB-5MS 毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm,或相当者;
- b) 进样口温度:280 °C;
- c) 接口温度:290 °C;
- d) 升温程序:初始温度 60 °C,保持 1 min,以 30 °C/min 升到 280 °C,保持 10 min;
- e) 离子源温度:230 °C;
- f) 载气:氮气(4.5),流量,1.2 mL/min;
- g) 进样方式:不分流进样,1 min 后开阀;
- h) 电离方式:电子电离源(EI);
- i) 电子能量:70 eV;
- j) 测量方式:全扫描(扫描范围 50 amu~500 amu)定性,选择离子扫描(SIM)定量。

7.2.2 定性及定量分析

按上述条件分析,根据色谱峰的保留时间并参见附录 B 中邻苯二甲酸酯的定性离子进行定性分析;参见附录 B 的定量离子,采用选择离子扫描,外标法定量。邻苯二甲酸酯典型气相色谱质谱图参见附录 C。

如溶液中的待测物浓度过高,可适当稀释后再进样。

注: DINP 和 DIDP 由于含有不可分离的同分异构体,所以在色谱图中是一组部分重叠的峰,并不是单峰。

7.3 空白试验

除不加试样外,均按照上述分析步骤进行。

8 结果计算

样品中每种邻苯二甲酸酯的含量按式(1)进行计算:

$$X_i = \frac{(c_i - c_0) \times V \times K}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X_i ——试样中邻苯二甲酸酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c_i ——试液中邻苯二甲酸酯的测试浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- c_0 ——空白溶液中邻苯二甲酸酯的测试浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——定容体积,单位为毫升(mL);
- K ——稀释倍数;
- m ——样品质量,单位为克(g)。

计算结果取 2 次算术平均值,保留 3 位有效数字。

9 测定低限

本标准对邻苯二甲酸酯类化合物的检出限如下:

- a) DINP、DIDP:50 mg/kg;
- b) 其他:10 mg/kg。

10 回收率

12 种邻苯二甲酸酯在 100 mg/kg 和 2 500 mg/kg 两个水平进行标准添加回收试验,索氏提取回收率为 84%~104%,超声萃取回收率为 86%~109%。

11 精密度

本标准在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过测试结果算术平均值的 10%。

附 录 A
(规范性附录)

12 种常见邻苯二甲酸酯类化合物的基本信息

本附录提供了 12 种邻苯二甲酸酯类化合物的基本信息, 详见表 A. 1。

表 A. 1 邻苯二甲酸酯类化合物的基本信息

序号	中文名称	英文名称(缩写)	化学文摘编号 (CASNo.)	分子式
1	邻苯二甲酸二甲酯	dimethyl phthalate (DMP)	113-11-3	$C_{10}H_{10}O_4$
2	邻苯二甲酸二乙酯	diethyl phthalate (DEP)	84-66-2	$C_{12}H_{14}O_4$
3	邻苯二甲酸二丙酯	dipropyl phthalate (DPrP)	131-16-8	$C_{14}H_{18}O_4$
4	邻苯二甲酸二异丁酯	diisobutyl phthalate (DIBP)	84-69-5	$C_{16}H_{22}O_4$
5	邻苯二甲酸二丁酯	dibutyl phthalate (DBP)	84-74-2	$C_{16}H_{22}O_4$
6	邻苯二甲酸二正戊酯	dipentyl phthalate (DPP)	131-18-0	$C_{18}H_{26}O_4$
7	邻苯二甲酸二己酯	dihexyl phthalate (DHP)	84-75-3	$C_{20}H_{30}O_4$
8	邻苯二甲酸丁苄酯	benzyl butyl phthalate (BBP)	85-68-7	$C_{19}H_{20}O_4$
9	邻苯二甲酸二 (2-乙基己基)酯	bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	117-81-7	$C_{24}H_{38}O_4$
10	邻苯二甲酸二正辛酯	di-n-octyl phthalate (DNOP)	117-84-0	$C_{24}H_{38}O_4$
11	邻苯二甲酸二异壬酯	diisononyl (DINP)	28553-12-0	$C_{26}H_{42}O_4$
12	邻苯二甲酸二异癸酯	diisodecyl phthalate (DIDP)	26761-40-0	$C_{28}H_{46}O_4$

附录 B
(资料性附录)

邻苯二甲酸酯类化合物定量和定性选择离子表

本附录提供了邻苯二甲酸酯类化合物的定量离子、定性离子和保留时间等信息,详见表 B.1。

表 B.1 邻苯二甲酸酯类化合物定量和定性选择离子表

序号	中文名称	保留时间/min	定性离子 m/z 及其丰度比	定量离子 m/z
1	邻苯二甲酸二甲酯	6.235	163 : 77 : 133 (100 : 23 : 11)	163
2	邻苯二甲酸二乙酯	6.830	149 : 177 : 104 (100 : 31 : 7)	149
3	邻苯二甲酸二丙酯	7.530	149 : 191 : 209 (100 : 9 : 8)	149
4	邻苯二甲酸二异丁酯	7.868	149 : 57 : 104 (100 : 20 : 6)	149
5	邻苯二甲酸二丁酯	8.183	149 : 223 : 205 (100 : 6 : 5)	149
6	邻苯二甲酸二正戊酯	8.837	149 : 237 : 55 (100 : 9 : 4)	149
7	邻苯二甲酸二己酯	9.572	149 : 251 : 56 (100 : 7 : 6)	251
8	邻苯二甲酸丁苄酯	9.677	149 : 91 : 206 (100 : 64 : 29)	91
9	邻苯二甲酸二 (2-乙基己基)酯	10.552	149 : 167 : 57 (100 : 43 : 30)	149
10	邻苯二甲酸二正辛酯	11.823	149 : 57 : 279 (100 : 9 : 7)	279
11	邻苯二甲酸二异壬酯	12.885	149 : 127 : 293 (100 : 16 : 14)	293
12	邻苯二甲酸二异癸酯	13.795	149 : 57 : 307 (100 : 47 : 17)	307

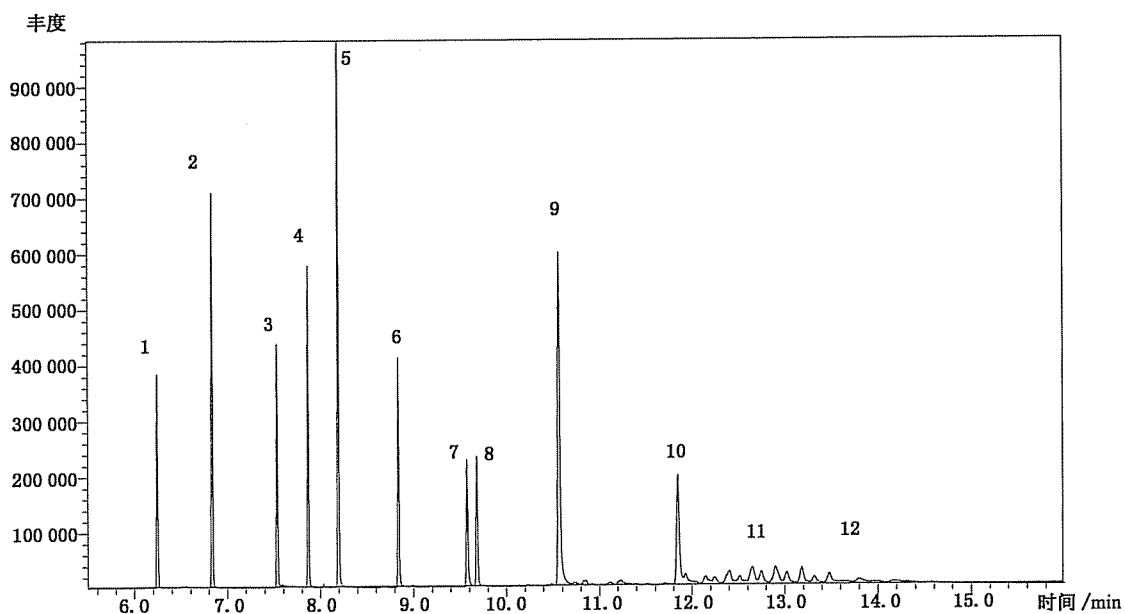
注: 确认没有干扰时,可选用丰度较高的离子进行定量。

附录 C

(资料性附录)

邻苯二甲酸酯类化合物标准物质色谱图

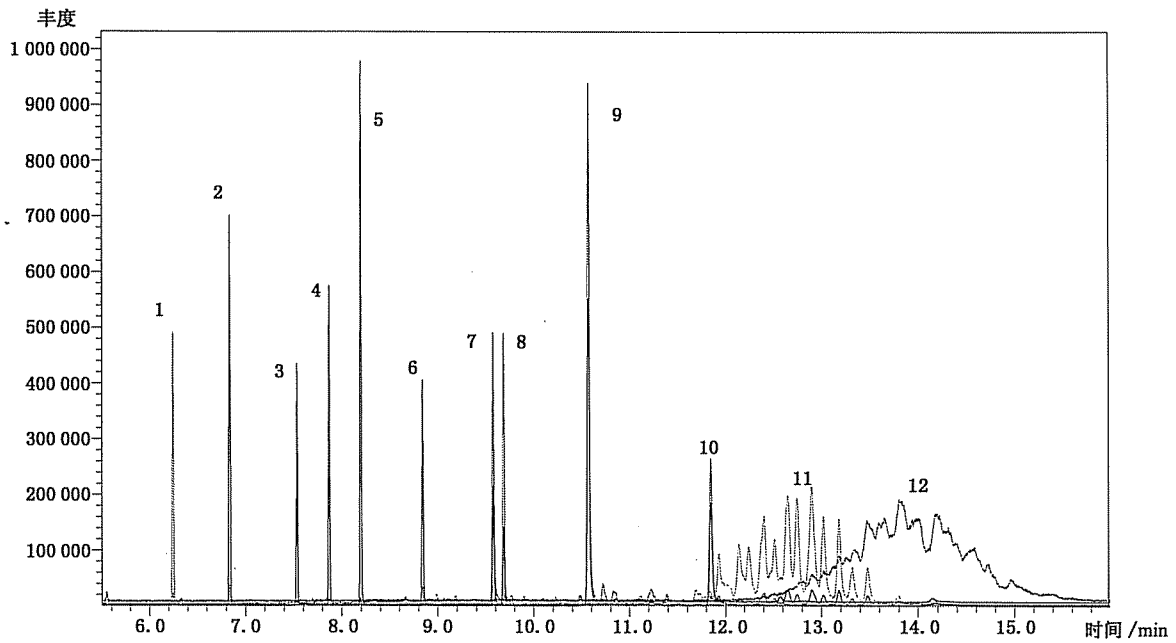
本附录提供了邻苯二甲酸酯类化合物标准物质的色谱图, 详见图 C.1 和图 C.2。



说明:

- 1——邻苯二甲酸二甲酯(DMP);
- 2——邻苯二甲酸二乙酯(DEP);
- 3——邻苯二甲酸二丙酯(DPrP);
- 4——邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP);
- 5——邻苯二甲酸二丁酯(DBP);
- 6——邻苯二甲酸二正戊酯(DPP);
- 7——邻苯二甲酸二己酯(DHP);
- 8——邻苯二甲酸丁苄酯(BBP);
- 9——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP);
- 10——邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP);
- 11——邻苯二甲酸二异壬酯(DINP);
- 12——邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)。

图 C.1 邻苯二甲酸酯类化合物标准物质的总离子流色谱图



说明：

- 1——邻苯二甲酸二甲酯(DMP)；
- 2——邻苯二甲酸二乙酯(DEP)；
- 3——邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)；
- 4——邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)；
- 5——邻苯二甲酸二丁酯(DBP)；
- 6——邻苯二甲酸二正戊酯(DPP)；
- 7——邻苯二甲酸二己酯(DHP)；
- 8——邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)；
- 9——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)；
- 10——邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)；
- 11——邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)；
- 12——邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)。

图 C.2 邻苯二甲酸酯类化合物标准物质的选择离子色谱图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
电子电气产品中邻苯二甲酸酯的测定
气相色谱-质谱联用法
GB/T 29786—2013

*

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(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

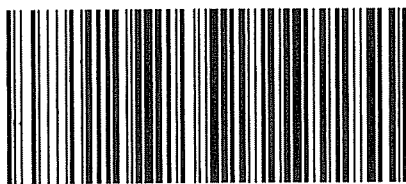
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2013年12月第一版 2013年12月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47845 定价 16.00 元



GB/T 29786-2013

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