



中华人民共和国国家标准

GB/T 30646—2014

涂料中邻苯二甲酸酯含量的测定 气相色谱/质谱联用法

Determination of phthalate plasticizers content in coatings—
Gas chromatography/mass spectrometry method

2014-12-31 发布

2015-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会(SAC/TC 5)归口。

本标准起草单位：中海油常州涂料化工研究院有限公司、黑龙江省质量监督检测研究院、广州合成材料研究院有限公司、海洋化工研究院有限公司、深圳广田装饰集团股份有限公司、展辰涂料集团股份有限公司。

本标准主要起草人：季军宏、孙长华、覃红阳、尹继凯、郭晓燕、杨奇、孙立德。

涂料中邻苯二甲酸酯含量的测定

气相色谱/质谱联用法

1 范围

本标准规定了采用气相色谱/质谱联用法测定涂料中邻苯二甲酸酯的含量。

本标准适用于涂料及涂料用原材料中各种邻苯二甲酸酯含量的测定。包括但不限于列举的邻苯二甲酸酯,如邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)等,其他类型的邻苯二甲酸酯也可参照本方法执行。

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/T 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样

3 原理

用丁酮溶剂对试样中的邻苯二甲酸酯进行超声波提取。对提取液定容后,用气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)测定。采用全扫描的总离子流色谱图(TIC)和质谱图(MS)进行定性,选择离子检测(SIM)和外标法进行定量。

4 试剂和材料

4.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.2 稀释溶剂:丁酮,纯度 $\geq 98\%$ (质量分数)或已知纯度。

4.3 校准化合物:邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP),纯度 $\geq 98\%$ (质量分数)或已知纯度。

4.4 标准储备溶液:分别准确称取适量的邻苯二甲酸酯校准化合物(4.3),用丁酮(4.2)配制成浓度为5 000 mg/L的标准储备溶液。

4.5 混合标准工作溶液:采用逐级稀释的方法,用丁酮(4.2)稀释标准储备溶液(4.4)成适用浓度的混合标准工作溶液。

注:标准溶液在4℃以下避光保存,标准储备溶液有效期为6个月,标准工作溶液有效期为3个月。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱/质谱联用仪。

5.2 进样器:容量至少应为进样量的二倍。

- 5.3 样品瓶：约 10 mL 的玻璃瓶，具有可密封的瓶盖。
- 5.4 离心机。
- 5.5 容量瓶：50 mL、100 mL 等。
- 5.6 具塞锥形瓶：50 mL 等。
- 5.7 粉碎设备：粉碎机、剪刀、不锈钢刀片等。
- 5.8 超声波发生器：功率 \geq 500 W。
- 5.9 有机相微孔滤膜：孔径 0.45 μm 。
- 5.10 天平：精度 0.1 mg。

注：邻苯二甲酸酯是实验室内常见的污染物，试剂、溶剂和玻璃器皿等均可能被邻苯二甲酸酯污染，而造成干扰。因此分析过程中，避免使用塑料器皿。此外，玻璃器皿于使用前，必须放在高温炉中以 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2 h~4 h，或以分析纯溶剂冲洗。

6 GC/MS 测试条件

测试条件如下：

- 色谱柱：30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ，DB-5MS 石英毛细管柱或相当型号；
柱温：起始温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 0.75 min，然后以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min，再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 7 min；
- 进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；
色谱-质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；
- 离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$ ；
载气流速：1.0 mL/min；
- 进样方式：不分流进样，0.75 min 后开阀；
进样量：1.0 μL ；
电离方式：EI；
- 电离能量：70 eV；
测定方式：全扫描的总离子流色谱图 (TIC) 和质谱图 (MS) 进行定性，选择离子检测 (SIM) 和外标法进行定量。

注 1：在第 6 章的 GC/MS 测试条件下，6 种邻苯二甲酸酯的保留时间和选择离子及其丰度比参见表 A.1；总离子流色谱图和选择离子色谱图参见图 A.1~图 A.5。

注 2：也可根据所用 GC/MS 的性能及待测试样的实际情况选择最佳的 GC/MS 测试条件。

7 测试步骤

7.1 GC/MS 参数优化

按第 6 章中的 GC/MS 测试条件，每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理，使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

7.2 取样

除另有商定外，按 GB/T 3186 的规定取样。

7.3 定性分析

7.3.1 按产品明示的配比混合各组分样品，搅拌均匀后，称取约 1 g 试样，置于样品瓶 (5.3) 中，加入适

量的丁酮(4.2)稀释试样,于超声波发生器(5.8)中提取 10 min。放置 5 min 左右,使不溶物沉淀。也可使用离心机(5.4)离心分离,使不溶物沉淀,供 GC/MS 分析。

7.3.2 用进样器(5.2)取 1.0 μL 经 7.3.1 处理后的试验溶液的上层清液注入 GC/MS(5.1)中,记录总离子流色谱图和选择离子色谱图,定性鉴定试样中是否有 4.3 中的校准化合物。如果试样中无 4.3 中的校准化合物,就无需进行下列步骤的测试。若待测试验溶液和标准工作溶液的总离子流色谱图或选择离子色谱图中,在相同的保留时间有色谱峰出现,则根据每种邻苯二甲酸酯的种类和丰度比进行确证。

注:粉末状样品、漆膜等固态样品,直接加入 20 mL 丁酮(4.2)进行超声波提取处理。

7.4 试验溶液的制备

所有的试验进行二次平行测试。

7.4.1 液态样品的制备

称取混合并搅拌均匀后的试样约 1 g(精确至 0.1 mg),置于 50 mL 具塞锥形瓶(5.6)中,加入 20 mL 丁酮(4.2)稀释试样,于超声波发生器(5.8)中提取 10 min,冷却后,用滤膜(5.9)过滤提取液置于 50 mL 容量瓶(5.5)中。过滤剩余物再用 20 mL 丁酮(4.2)超声提取 5 min,合并滤液于同一容量瓶中,在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的环境温度下冷却至室温,然后用丁酮稀释至刻度,供 GC/MS 分析。

7.4.2 固态样品的制备

在室温下用粉碎设备(5.7)粉碎样品,使颗粒尺寸的直径小于 5 mm。称取粉碎后的试样约 1 g(精确至 0.1 mg),置于 50 mL 具塞锥形瓶(5.6)中,加入 20 mL 丁酮(4.2),于超声波发生器(5.8)中提取 20 min,冷却后,用滤膜(5.9)过滤提取液置于 50 mL 容量瓶(5.5)中。过滤剩余物再用 20 mL 丁酮(4.2)超声提取 5 min,合并滤液于同一容量瓶中,在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的环境温度下冷却至室温,然后用丁酮稀释至刻度,供 GC/MS 分析。

注:粉末状样品无需粉碎。

7.5 标准工作曲线的绘制

7.5.1 系列标准工作溶液峰面积的测定

在与测试试样相同的 GC/MS 测试条件下,按第 6 章的规定优化仪器参数。用进样器(5.2)分别取 1.0 μL 系列标准工作溶液(4.5)注入 GC/MS(5.1)中,对定量选择离子(参见表 A.1)进行峰面积积分,DINP 和 DIDP 应分别将其所有同分异构体的色谱峰组的基线拉平后积分,计算其峰面积的总和。

每一种标准工作溶液进样二次,取平均值,其相对偏差应 $\leq 5\%$ 。

7.5.2 绘制标准工作曲线

以峰面积 A 为纵坐标,相应浓度 $\rho(\text{mg/L})$ 为横坐标,绘制标准工作曲线。标准工作曲线应至少包括一个空白样品和五个标准工作溶液,其相关系数应 ≥ 0.995 ,否则应重新制作新的标准工作曲线。

7.6 定量测定

按测试标准工作溶液时的最优化条件设置仪器参数。用进样器(5.2)取经 7.4.1 或 7.4.2 处理后的滤液 1.0 μL 注入 GC/MS(5.1)中,记录总离子流色谱图和选择离子色谱图。根据待测试验溶液中被测化合物含量情况,对待测试验溶液的定量选择离子(参见表 A.1)进行峰面积积分,按式(1)采用外标法定量。

标准工作溶液和待测试验溶液中每种邻苯二甲酸酯的响应值均应在仪器检测的线性范围内。若待测试验溶液中被测化合物的含量超出线性范围,应适当稀释后再测定。

7.7 结果计算

直接从标准工作曲线上读取待测试验溶液中每种邻苯二甲酸酯的浓度。
试样中每种邻苯二甲酸酯的含量按式(1)计算：

$$\omega_i = \frac{\rho_i \times V \times F}{m \times 10\,000} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- ω_i 试样中邻苯二甲酸酯 i 的含量,以质量分数(%)表示；
- ρ_i ——从标准工作曲线上读取的邻苯二甲酸酯 i 的浓度,单位为毫克每升(mg/L)；
- V 试验溶液的定容体积,单位为毫升(mL)；
- F 试验溶液的稀释因子；
- m ——试样的质量,单位为克(g)；
- 10 000 ——转换因子。

7.8 测试方法检出限

DBP、BBP、DEHP、DNOP:0.001%；DINP、DIDP:0.005%。

8 精密度

8.1 重复性

同一操作者二次测试结果的相对偏差小于10%。

8.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差小于20%。

附录 A

(资料性附录)

按本标准第 6 章 GC/MS 测试条件测定 6 种邻苯二甲酸酯

表 A.1 6 种邻苯二甲酸酯的测定参数

组别	邻苯二甲酸酯名称	保留时间/min	特征碎片离子		
			定量	定性	丰度比
1	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	9.6	149	150,205,223	100:09:06:07
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	12.0	149	150,206,238	100:12:23:03
	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	13.0	149	150,167,279	100:11:31:05
2	邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)	14.4	279	281,390	100:06:02
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	13.2~17.0	293	347,418	100:11:08
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	13.8~18.0	307	321,446	100:08:05

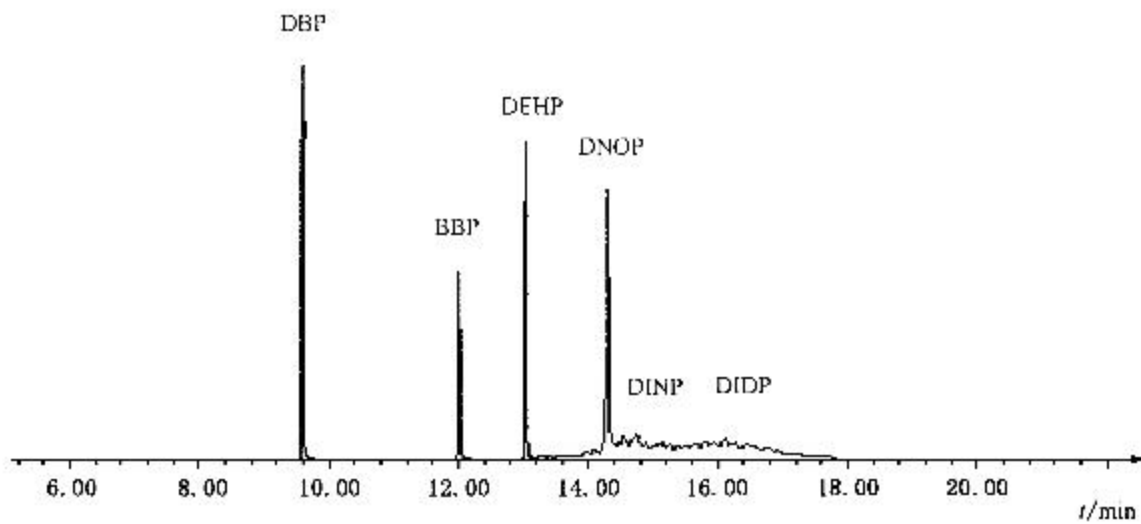


图 A.1 6 种邻苯二甲酸酯的 GC/MS 总离子流色谱图(TIC)

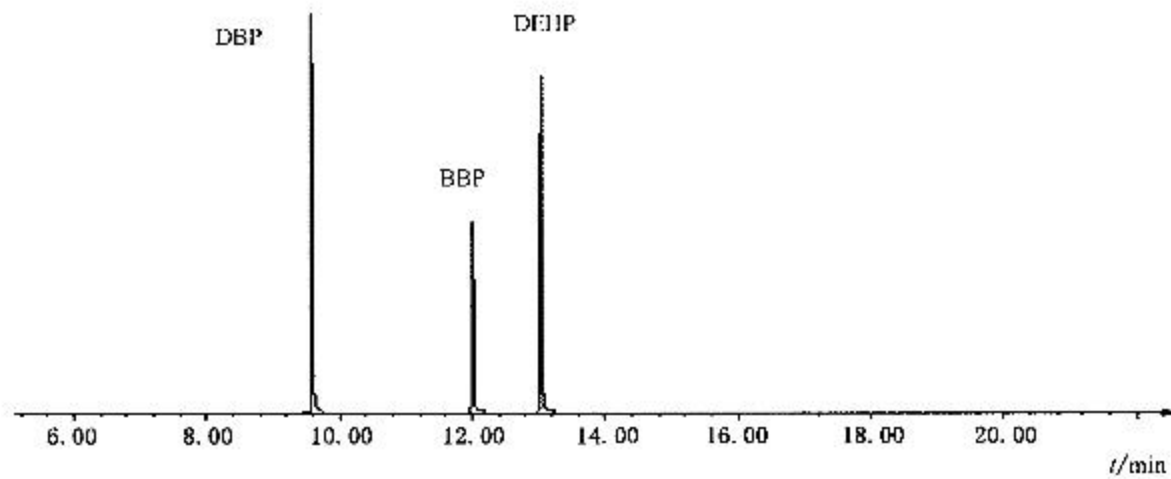


图 A.2 DBP、BBP、DEHP 的 GC/MS 选择离子色谱图(SIM)

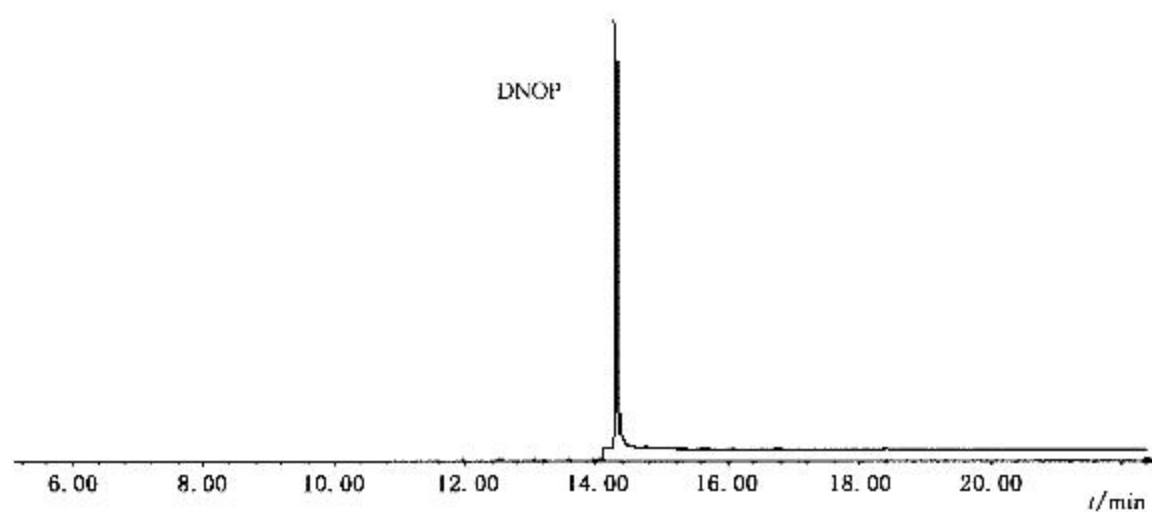


图 A.3 DNOP 的 GC/MS 选择离子色谱图(SIM)

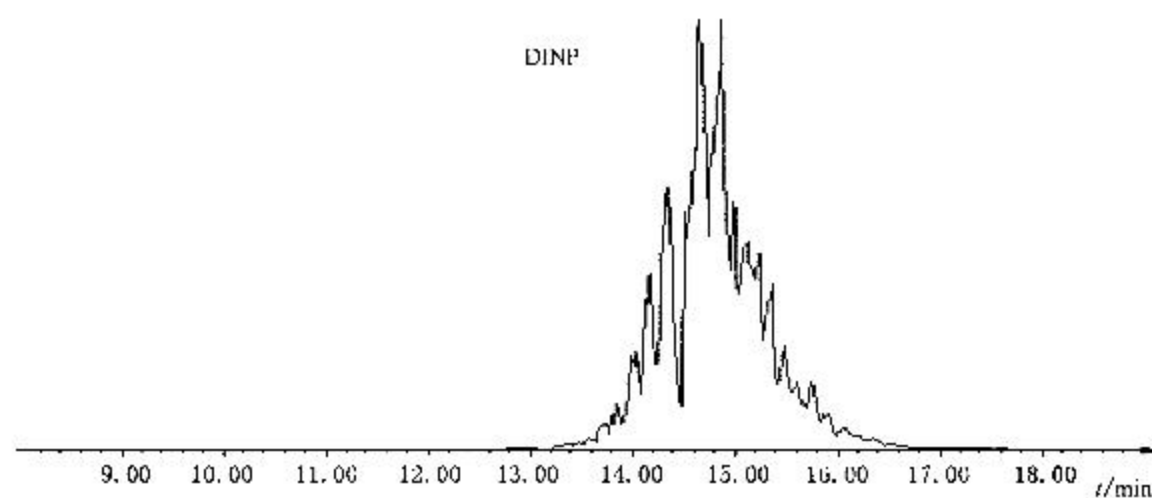


图 A.4 DINP 的 GC/MS 选择离子色谱图(SIM)

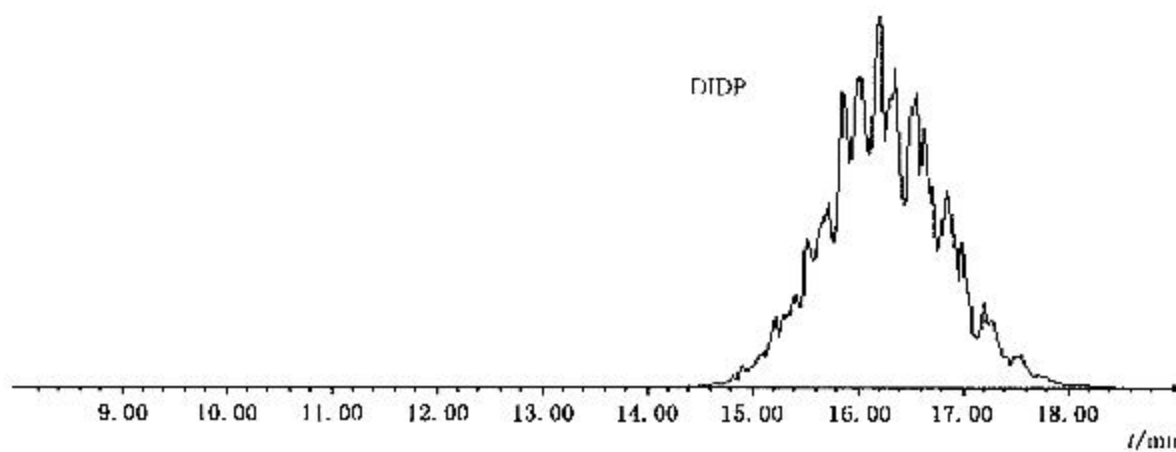


图 A.5 DIDP 的 GC/MS 选择离子色谱图(SIM)

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
涂 料 中 邻 苯 二 甲 酸 酯 含 量 的 测 定
气 相 色 谱 / 质 谱 联 用 法

GB/T 30646—2014

*

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)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

x

开 本 880×1230 1/16 印 张 0.75 字 数 13 千 字

2015 年 1 月 第 一 版 2015 年 1 月 第 一 次 印 刷

*

书 号 : 155066 · 1 50840 定 价 18.00 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 30646-2014