



中华人民共和国国家标准

GB/T 29608—2013

橡胶制品 邻苯二甲酸酯类的测定

Rubber product—Determination of phthalate acid esters

2013-07-19 发布

2013-12-01 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。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分技术委员会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本标准起草单位:杭州中策橡胶有限公司、山东玲珑轮胎有限公司、北京橡胶工业研究设计院、杭州瑞旭产品技术有限公司、北京市理化分析测试中心。

本标准主要起草人:项婵、杨煜、陈少梅、丁晓英、谢君芳、厉昌海、徐美芬、范筱京、邵鹏。

橡胶制品 邻苯二甲酸酯类的测定

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定橡胶制品中 DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP 共 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的方法。6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的英文名称、化学文摘编号和分子式等参见附录 A。

本标准适用于橡胶制品中 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的测定。

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 3516—2006 橡胶 溶剂抽出物的测定

3 原理

试样用二氯甲烷作提取溶剂进行索氏提取,提取液经固相萃取柱净化和正己烷定容后进行气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定,采用总离子流色谱图(TIC)进行定性,选择离子检测(SIM)进行定量。

4 试剂和材料

4.1 除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.2 二氯甲烷。

4.3 正己烷。

4.4 邻苯二甲酸酯标准品:纯度不低于 95%,参见附录 A。

4.5 标准储备溶液:分别准确称取适量的邻苯二甲酸酯标准品,用正己烷配制成 DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度为 200 mg/L, DINP、DIDP 浓度为 1 000 mg/L 的混合标准储备溶液。标准储备溶液宜在 0℃~4℃冰箱中保存,配制后 6 个月内使用。

4.6 标准工作溶液:采用逐级稀释的方法配制 DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度从 0.5 mg/L 到 10 mg/L, DINP、DIDP 浓度从 2.5 mg/L 到 50 mg/L 之间的其中一级或者几级混合标准工作溶液。标准工作溶液宜在 0℃~4℃冰箱中保存,配制后 3 个月内使用。

4.7 固相萃取柱(SPE):针头式,硅胶(silica)填料 500 mg,或相当者。

推荐用:VARIAN BOND ELUT JR-SI, 500 mg(仅供参考)。

4.8 有机系微孔滤膜:孔径 0.45 μm。

5 主要仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱联用仪。
- 5.2 索氏抽提器。
- 5.3 分析天平(精确到 0.000 1 g)。
- 5.4 防火花加热套或水浴。
- 5.5 容量瓶:50 mL。
- 5.6 超声波清洗机。
- 5.7 氮吹仪或类似浓缩功能的其他装置。

6 分析步骤

6.1 试样制备

用小刀或其他合适的切割工具从样品上剪取有代表性的样品,将它剪成截面为 1 mm×1 mm、长为 2 cm~3 cm 的条。称取 1 g(精确到 0.000 1 g)样品,用定性滤纸包好后放入索氏抽提器中。

6.2 空白试验

除了不加试样,其他按以下检测步骤(6.3~6.6)进行检测。

6.3 提取

用 60 mL 的二氯甲烷按照 GB/T 3516—2006 中方法 A 规定于 80 °C~95 °C 水浴中抽提 8 h 以上。抽提完成后,氮气保护下吹干二氯甲烷,加入约 3 mL 正己烷至抽提烧瓶中,盖上瓶塞,超声震荡使萃取物中的邻苯二甲酸酯充分溶解于正己烷中,低温加热(使固形物溶解即可),氮吹浓缩至约 1 mL 后经硅胶萃取柱净化处理(净化前用 10 mL 正己烷进行活化),用正己烷溶剂清洗抽提瓶 2 次,每次 0.5 mL。上样后用 10 mL 正己烷淋洗,25 mL 二氯甲烷洗脱,只收集洗脱液,洗脱液经氮吹吹干二氯甲烷后用正己烷溶解,并转移入 50 mL 的容量瓶内,用正己烷定容至刻度线,用 GC-MS 检测分析。如果有必要,采用正己烷进一步稀释溶液,直至溶液中邻苯二甲酸酯类增塑剂的最终浓度处于线性校正浓度范围内。

注:如果有颗粒物质,取一部分试液经 0.45 μm 有机系微孔滤膜过滤后用于 GC-MS 检测分析。

6.4 GC-MS 工作条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出色谱分析的普适参数。推荐的色谱条件如下:

- a) 气相色谱-质谱联用仪(质量扫描范围:50 amu~500 amu);
- b) 色谱柱:UA5(MS/HT)-30M-0.25F 30 m×0.25 mm×0.25 μm(可用 DB-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm 替代),或相当者;
- c) 载气:氮气,纯度≥99.999%,1.2 mL/min;
- d) 进样口温度:290 °C;
- e) 进样体积:1 μL;
- f) 进样方式:无分流进样;
- g) 检测器:质量选择检测器;
- h) GC-MS 接口温度:280 °C;
- i) 离子源:电子电离源(EI);
- j) 离子源温度:230 °C;

k) 电子能量:70eV;

l) 升温程序:100 °C(1 min) $\xrightarrow{30\text{ °C/min}}$ 180 °C(1 min) $\xrightarrow{15\text{ °C/min}}$ 300 °C(10 min);

m) 溶剂延迟时间:5 min。

6.5 定性分析

将试样与混合的邻苯二甲酸酯类标准溶液的总离子流色谱图(参见附录 B)比较,定性鉴别邻苯二甲酸酯类增塑剂。进行样品测定时,如果在相同的保留时间有色谱峰出现,并且在扣除背景后的样品质谱图中,根据附录 C 中每种邻苯二甲酸酯类的参考选择离子的种类及其丰度比(相对丰度>50%,允许±10%的偏差;相对丰度 20%~50%之间,允许±15%的偏差;相对丰度 10%~20%之间,允许±20%的偏差;相对丰度≤10%,允许±50%的偏差)进行确证。

注:在 6.4 中所列的 GC-MS 工作条件下,附录 C 中列出了 6 种邻苯二甲酸酯类的保留时间、特征选择离子的参考值。

6.6 定量分析

根据试液中被测物含量情况,选定浓度相近的标准工作溶液,与 6.4 相同条件下,分别对标准工作溶液与试液等体积参插进样测定。标准工作溶液和试液中待测定的邻苯二甲酸酯类的响应值均应在仪器检测的线性范围内,如果试液的检测响应值超出仪器检测的线性范围,可适当稀释后测定。

本标准采用外标法对邻苯二甲酸酯类进行定量分析。在色谱图中,选取适当的定量选择离子(参见附录 C)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,计算其面积的总和,按式(1)计算样品中每种邻苯二甲酸酯类的含量。

注: DINP 和 DIDP 由于包含不可分离的同分异构体,出峰存在部分重叠,如果同时存在 DNOP,在色谱图上 DNOP 出峰也会与 DINP 出峰出现重叠。因此在选取定量离子时应避免 DNOP、DINP 和 DIDP 之间的相互干扰, DNOP 选择 $m/z=279$, DINP 选择 $m/z=293$ 和 DIDP 选择 $m/z=307$ 可在最大程度上减少相互之间的干扰。其提取离子色谱图参见附录 B。

7 结果计算

样品中每种邻苯二甲酸酯类的含量按式(1)计算:

$$X_i = \frac{c_{i,s} \times (A_i - A_{i,b}) \times V}{A_{i,s} \times m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

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);

$c_{i,s}$ ——标准工作溶液中邻苯二甲酸酯 i 的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A_i ——试液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和;

$A_{i,b}$ ——空白中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和;

V ——试液定容体积,单位为毫升(mL);

$A_{i,s}$ ——标准工作溶液中邻苯二甲酸酯 i 的峰面积或峰面积之和;

m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后一位。

8 精密度

2 次独立测试结果的绝对差值不大于这 2 个测定值的算术平均值的 20%。

9 试验报告

试验报告至少应包括以下内容：

- a) 试样描述；
- b) 使用的标准；
- c) 试验结果；
- d) 在试验中观察到的异常现象；
- e) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

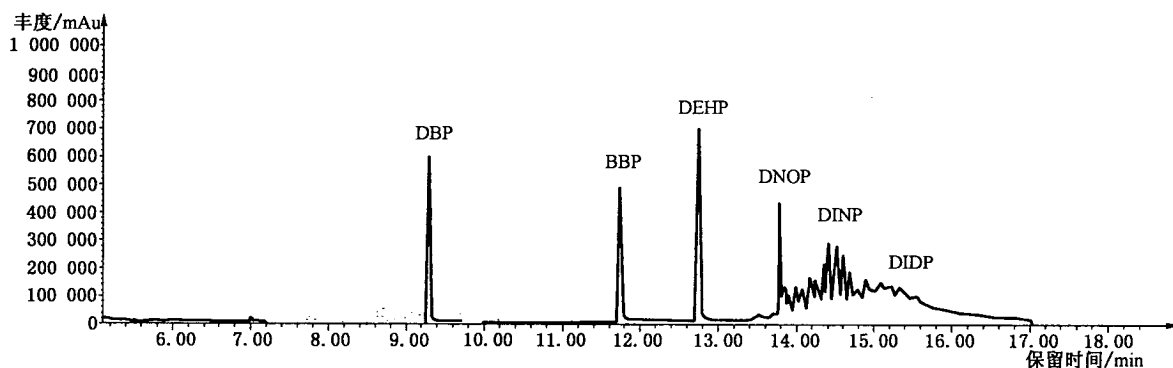
6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的种类表

表 A.1 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的种类表

序号	邻苯二甲酸酯盐类名称	英文名称	分子式	摩尔质量 g/mol	化学文摘号 (CAS No.)
1	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate(DBP)	$C_{16}H_{22}O_4$	278.34	84-74-2
2	邻苯二甲酸苄基丁基酯	Butyl benzyl phthalate(BBP)	$C_{19}H_{20}O_4$	312.36	85-68-7
3	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	$C_{24}H_{38}O_4$	390.56	117-81-7
4	邻苯二甲酸二正辛酯	Di(n-octyl) phthalate(DNOP)	$C_{24}H_{38}O_4$	390.56	117-84-0
5	邻苯二甲酸二异壬酯	Diisononyl phthalate(DINP)	$C_{26}H_{42}O_4$	418.61	28553-12-0 或 68515-48-0
6	邻苯二甲酸二异癸酯	Diisodecyl phthalate(DIDP)	$C_{28}H_{46}O_4$	446.68	26761-40-0 或 68515-49-1

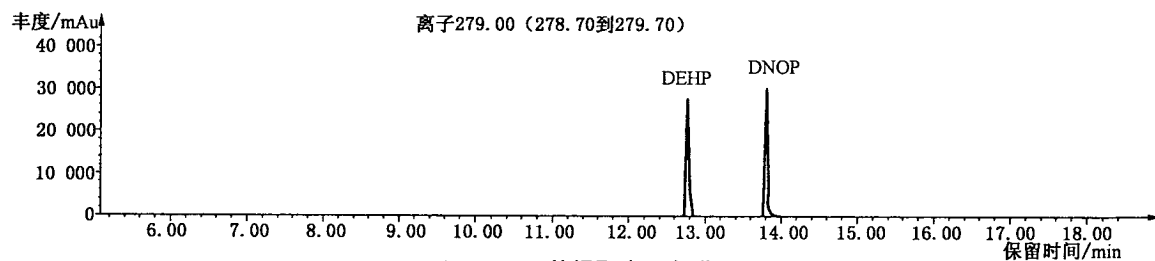
附录 B
(资料性附录)

6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂标准物质的气相色谱图

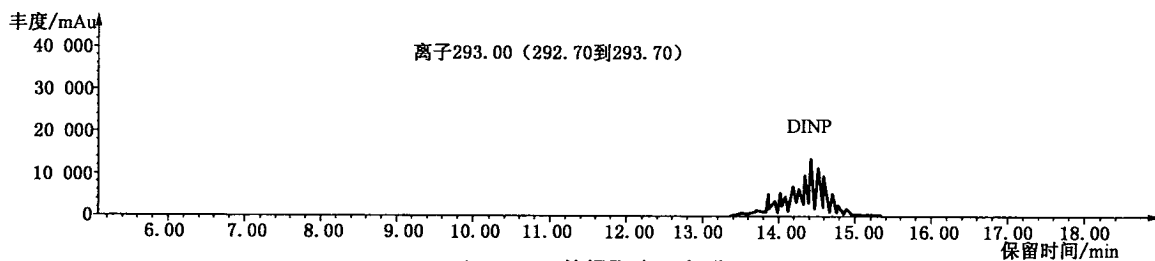


注：(DBP、BBP、DEHP、DNOP 各 5 mg/L, DNP、DIDP 各 25 mg/L)。

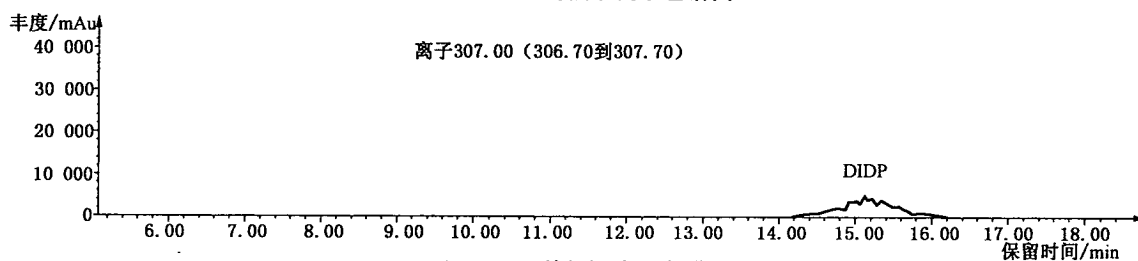
图 B.1 邻苯二甲酸酯标准物的总离子流色谱图



a) DNOP 的提取离子色谱图



b) DNP 的提取离子色谱图



c) DIDP 的提取离子色谱图

图 B.2 DNOP、DNP 和 DIDP 的提取离子色谱图

附 录 C
(资料性附录)

6 种邻苯二甲酸酯盐类增塑剂的保留时间和特征选择离子

表 C.1 6 种邻苯二甲酸酯盐类增塑剂的保留时间和特征选择离子

序号	邻苯二甲酸酯增塑剂名称	保留时间 min	特征碎片离子		
			定性参考离子 amu	丰度比	定量离子 amu
1	邻苯二甲酸二丁酯	9.31	149,150,205,223	100 : 11 : 5 : 6	149
2	邻苯二甲酸苄基丁基酯	11.75	149,150,206,238	100 : 12 : 23 : 3	149
3	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	12.76	149,150,167,279	100 : 12 : 33 : 9	149
4	邻苯二甲酸二正辛酯	13.79	149,279,150,261	100 : 7 : 11 : 1	279
5	邻苯二甲酸二异壬酯	13.6~15.0	149,293,127,167	100 : 20 : 11 : 7	293
6	邻苯二甲酸二异癸酯	14.1~16.3	149,307,141,150	100 : 20 : 9 : 10	307

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
橡 胶 制 品 邻 苯 二 甲 酸 酯 类 的 测 定
GB/T 29608—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

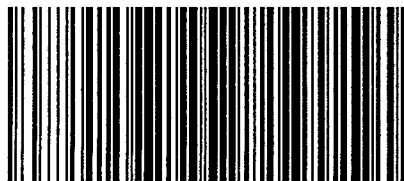
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2013年9月第一版 2013年9月第一次印刷

*

书号: 155066·1-47421 定价 16.00 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 29608-2013