

邻苯二甲酸酯类化合物含量的测试 气相色谱-质谱法

A. 1 概述

本附录规定了用气相色谱-质谱法测定合成材料面层及其原料中邻苯二甲酸酯类化合物含量的方法。

A. 2 原理

试样用乙酸乙酯或者其他合适的溶剂进行超声萃取，试样溶液冷却后用气相色谱-质谱联用仪测定，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。

A. 3 材料和试剂

A. 3. 1 萃取溶剂

乙酸乙酯或者其他合适溶剂，分析纯。

A. 3. 2 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(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)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)，纯度 $\geq 98\%$ 或已知纯度。

A. 3. 3 标准储备溶液

分别称取适量的邻苯二甲酸酯类标准品，用萃取溶剂(A. 3. 1)配制成 DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度为 200mg/L，DINP、DIDP 浓度为 500mg/L 的混合标准储备溶液。标准储备溶液宜在 0°C ~ 4°C 冰箱中保存，配制后 180d 内使用。

A. 3. 4 标准工作溶液

将标准储备溶液采用逐级稀释的方法配制 DBP、BBP、DEHP、DNOP 浓度从 0. 5mg/L 到 10mg/L，DINP、DIDP 浓度从 2. 5mg/L 到 50mg/L 之间的不少于 5 点的混合标准工作溶液。标准工作溶液宜在 0°C ~ 4°C 冰箱中保存，配制后 90d 内使用。

A. 3. 5 有机相微孔滤膜

孔径 0. 45 μ m。

A. 4 仪器设备

A. 4. 1 气相色谱-质谱联用仪。

A. 4. 2 超声波发生器。

A. 4. 3 电子天平：精确度 0. 1mg。

A. 5 分析步骤

A. 5. 1 气相色谱—质谱联用仪工作条件

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出仪器分析的普适参数，可参考的仪器条件如下：

- a) 色谱柱：5%苯基-甲基硅氧烷毛细管柱，30mm \times 0. 25mm \times 0.25 μ m；
- b) 进样口温度：290 $^{\circ}$ C；
- c) 柱温：程序升温，50 $^{\circ}$ C保持 2min，然后以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 200 $^{\circ}$ C再以 8 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C保持 5. 5min；
- d) 质谱接口温度：280 $^{\circ}$ C；
- e) 离子源温度：230 $^{\circ}$ C；
- f) 电离方式：EI；
- g) 电离能量：70eV；
- h) 质量扫描范围：50amu ~ 500amu；
- i) 测试方式：全扫描的总离子流图(TIC)定性，选择离子监测(SIM)定量；
- j) 进样方式：不分流进样；
- k) 载气：氦气(纯度 \geq 99. 999%)，流量为 1. 0mL/min；

l) 进样量: 1. 0 μ L;

m) 溶剂延迟: 5min。

A. 5. 2 试样制备

称取约 0. 5g 样品, 精确至 0. 1mg, 放入螺口刻度试管(带密封盖), 加入 10mL 萃取溶剂(A. 3. 1)并密封试管, 置于超声波发生器(A. 4. 2)中, 在 60 $^{\circ}$ C 水温下超声萃取 60min。萃取完成后, 取出刻度试管冷却至室温并混合均匀, 用微量注射器取 1 μ L 进样, 测其峰面积。若试样溶液的峰面积大于 A. 3. 4 中最大浓度的峰面积, 则用萃取溶剂(A. 3. 1)稀释后测定, 并将稀释倍数 f 代入计算公式中。

注 1: 高浓度样品可进行两次萃取测试。

注 2: 如果待测溶液中有颗粒物, 取一部分试液经 0. 45 μ m 有机系微孔滤膜过滤后用于检测分析。

A. 5. 3 定性分析

进行样品测试时, 如果检出色谱峰的保留时间与标准样品相一致, 并且在扣除背景后样品质谱图中所有选择离子均出现, 而且其丰度比与标准品的丰度比相一致(相对丰度 > 50%, 允许 \pm 10%的偏差; 相对丰度在 20% ~ 50%之间, 允许 \pm 15%的偏差; 相对丰度在 10% ~ 20%之间, 允许 \pm 20%的偏差; 相对丰度 \leq 10%, 允许 \pm 50%的偏差), 则可判断样品中存在相应的邻苯二甲酸酯类。

在 A. 5. 1 条件下, 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的特征离子及其丰度比见表 A. 1。

表 A. 1 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的定性参考离子和定量选择离子

序号	邻苯二甲酸酯名称	CAS 编号	特征离子碎片		
			定性参考离子/amu	定性参考离子丰度比	定量选择离子/amu
1	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	84-74-2	149、150、205、223	100 : 9 : 6 : 7	149
2	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	85-68-7	149、150、206、238	100 : 12 : 23 : 3	149
3	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)	117-81-7	149、150、167、279	100 : 11 : 31 : 5	149
4	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	117-84-0	149、279、150、261	100 : 7 : 11 : 1	279
5	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	28553-12-0 或 68515-48-0	149、293、127、167	100 : 20 : 11 : 7	293
6	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	26761-40-0 或 68515-49-1	149、307、141、150	100 : 20 : 9 : 10	307

A. 5. 4 定量分析

A. 5. 4. 1 标准溶液和试液中待测试的邻苯二甲酸酯类化合物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, 可适当稀释后测试。

A. 5. 4. 2 本标准采用外标法对邻苯二甲酸酯类化合物进行定量分析。在色谱图中, 选取适当的定量选择离子(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的基线拉平后积分, 计算其面积的总和, 按式(A. 1)计算样品中每种邻苯二甲酸酯的含量。

A. 5. 4. 3 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, 并且如果同时存在 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 $m/z = 293$ 、DIDP 选择 $m/z = 307$ 可在最大程度上减少相互之间的干扰。

A. 5. 5 空白试验

除不加试样外, 均按照上述分析步骤进行。

A. 6 结果计算

按式(A. 1)计算样品中每种邻苯二甲酸酯类化合物的含量:

$$w_i = \frac{(c_i - c_{0i}) \times V \times f}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

w_i ——试样中第 i 种邻苯二甲酸酯的含量, 单位为克每千克(g/kg);

c_i ——试样中第 i 种邻苯二甲酸酯的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

c_{0i} ——空白试样中第 i 种邻苯二甲酸酯的浓度, 单位为毫克每升(mg/L);

V ——试样定容体积, 单位为毫升(mL);

f ——稀释倍数;

m ——试样质量, 单位为克(g)。

A. 7 检出限

本方法 6 种邻苯二甲酸酯类化合物含量的参考检出限见表 A. 2。

表 A. 2 6 种邻苯二甲酸酯类化合物含量的参考检出限

名 称	检出限/(g/kg)
邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	0.01
邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	0.01
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)	0.01
邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	0.01
邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	0.05
邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	0.05

A. 8 精密度

同一实验室相同条件下, 在短时间内对同一被测对象, 两次独立测定结果的绝对差值不应大于其算术平均值的 10%。

