

ICS 01.040.85
Y32

DB43

湖 南 省 地 方 标 准

DB43/T 1654—2019

淋膜纸和纸板中邻苯二甲酸酯类塑化剂的 测定 气质联用法

Determination of phthalate plasticizers in the coated paper board and its products-Gas chromatography mass spectrometry method

2019 - 09 - 16 发布

2019 - 12 - 16 实施

湖南省市场监督管理局 发 布

目 次

前 言 II

1 范围 3

2 规范性引用文件 3

3 原理 3

4 试剂 3

5 仪器 4

6 分析步骤 4

7 结果计算 5

8 精密度 5

9 试验报告 5

附录 A..... 7

标准溶系列质量浓度（资料性附录） 7

表 A 邻苯二甲酸酯类化合物标准溶液系列质量浓度..... 7

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..... 8

附录 C（资料性附录） 邻苯二甲酸酯类化合物标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图 9

前 言

本标准按GB/T1.1给出的规则进行起草。

本标准的附录为资料性附录。

本标准起草单位：常德市产商品质量监督检验所/国家生活用纸质量监督检验中心。

本标准主要起草人：孙华、罗云鹰、郭盛、彭小悦、唐汇军、向晓辉、贾傲松。

本标准由湖南省生活用纸标准化技术委员会归口。

本标准为首次发布。

淋膜纸和纸板中邻苯二甲酸酯类塑化剂的测定 气质联用法

1 范围

本标准规定了淋膜纸板及其制品中邻苯二甲酸酯类物质含量的气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）测定方法。

本标准适用于淋膜纸板及其制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂(16种)含量的测定。

本标准中各邻苯二甲酸酯化合物的检出限为0.01 g/kg。

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，仅所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 450 纸和纸板 试样的采取及试样纵横向、正反面的评定

3 原理

试样经正己烷超声波提取，用氮气吹干提取液，再用正己烷定容后，用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）进行测定，采用特征选择离子监测扫描模式（SIM），以碎片的丰度比定性，外标法定量。

4 试剂

警告：本标准中使用的部分试剂具有毒性，操作时应小心谨慎！如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。本标准并未指出所有可能存在的安全问题，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。

本标准所用水均为全玻璃重蒸馏水，除另有规定外，所用试剂均为色谱纯，储存于玻璃瓶中。

4.1 正己烷

4.2 丙酮

4.3 16种邻苯二甲酸酯标准品：邻苯二甲酸二甲酯（DMP，纯度≥99.0%）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP，纯度≥98.5%）、邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP，纯度≥99.0%）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP，纯度≥98.0%）、邻苯二甲酸二（2-甲氧基）乙酯（DMEP，纯度≥97.7%）、邻苯二甲酸二（4-甲基-2-戊基）酯（BMPP，纯度≥98.2%）、邻苯二甲酸二（2-乙氧基）乙酯（DEEP，纯度≥98.0%）、邻苯二甲酸二戊酯（DPP，纯度≥96.2%）、邻苯二甲酸二己酯（DHXP，纯度≥98.0%）、邻苯二甲酸丁基苄基酯（BBP，纯度≥99.0%）、邻苯二甲酸二（2-丁氧基）乙酯（DBEP，纯度≥96.5%）、邻苯二甲酸二环己酯（DCHP，纯度≥96.3%）、邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯（DEHP，纯度≥99.0%）、邻苯二甲酸二苯酯（DPHP，纯度≥98.0%）、邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP，纯度≥95.0%）、邻苯二甲酸二壬酯（DNP，纯度≥98.0%）。

4.4 标准储备液：称取上述各种标准品（精确至 0.1 mg），用正己烷溶解并配制成 1000 mg/L 的单标储备液，于 4 ± 2 °C 冰箱中避光保存。

4.5 标准工作液：取适量的标准储备液，逐级稀释配成标准工作溶液系列，浓度范围见附录 A。

5 仪器

5.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）；

5.2 离心机：转速不低于 4000 r/min；

5.3 超声波发生器：工作频率 40 kHz；

5.4 锥形瓶：具有磨口塞，100 mL；

5.5 氮吹仪；

5.6 分析天平：感量 0.1 mg；

5.7 玻璃器皿（所用玻璃器皿洗净后，用重蒸水淋洗三次，丙酮浸泡 1 h，在 200 °C 下烘烤 2 h，冷却至室温备用）。

6 分析步骤

6.1 试样处理

将试样剪碎至 5 mm×5 mm 大小，准确称取 5.00 g，精确至 0.1 mg，置于锥形瓶中。往锥形瓶中准确加入 50.0 mL 正己烷，摇匀，置于超声波中常温萃取 1 h 保证萃取完全，于 4000 r/min 离心 5 min；取上清液 25.0 mL 于 50 mL 试管中，再用氮气吹至 5 mL 以下，用正己烷定容至 5.0 mL，供色谱分析。

6.2 空白试验

除不加样品外，其他步骤与 6.1 相同。

6.3 测定

6.3.1 色谱条件

色谱柱：HP-5MS 弹性石英毛细管色谱柱（30.0 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm）或相当型号色谱柱；

进样口温度：250 °C；

升温程序：起始温度 60 °C，保持 1 min，以 20 °C/min 的速率升温至 220 °C，保持 1 min，

再以 5 °C/min 的速率升温至 280 °C，保持 4 min；
载气：高纯氮（纯度 ≥ 99.999%），恒流 1 mL/min；
进样方式：不分流进样；

进样量：1 μL。

6.3.2 质谱条件

电离方式：电子轰击源（EI）；

电离能量：70 eV；

EI 离子源温度：230 °C；

色谱与质谱接口温度：280 °C；

四极杆温度: 150 °C;
溶剂延迟时间: 6 min;

监测方式: 选择离子监测扫描模式 (SIM)。

6.4 定性分析

进行试样测定时, 如果试样待测液和标准品的选择离子峰在相同保留时间处 ($\pm 0.5\%$) 出现, 并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准样品相一致, 其丰度比与标准品的丰度比应符合: 相对丰度 $> 50\%$, 允许 $\pm 10\%$ 偏差; 相对丰度在 $20\% \sim 50\%$ 时, 允许 $\pm 15\%$ 偏差; 相对丰度 $10\% \sim 20\%$ 时, 允许 $\pm 20\%$ 偏差; 相对丰度 $\leq 10\%$ 时, 允许 $\pm 50\%$ 偏差, 此时可定性确证目标分析物。各邻苯二甲酸酯类化合物的保留时间、定性离子和定量离子参见附录B。各邻苯二甲酸酯类化合物标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录C。

6.5 定量分析

本标准采用外标标准曲线法定量测定。以各个邻苯二甲酸酯化合物的标准溶液浓度为横坐标, 各自的定量离子的峰面积为纵坐标, 作标准曲线线性回归方程, 以试样的峰面积与标准曲线比较定量。

7 结果计算

样品中每种邻苯二甲酸酯的含量按式 (1) 计算:

$$X = \frac{(C_i - C_0) \times V \times K}{m} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中某种邻苯二甲酸酯的含量, 单位为克每千克 (g/kg);

C_i ——试样中某种邻苯二甲酸酯峰面积对应的浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

C_0 ——空白试样中某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);

K ——稀释倍数;

m ——试样质量, 单位为克 (g)。

计算结果保留三位有效数字。

8 精密度

试样中邻苯二甲酸酯的含量在 $0.01\text{g/kg} \sim 0.2\text{g/kg}$ 范围时, 本标准在重复性条件下获得两次独立测量的结果的绝对差值不得超过算术平均值的 30% ; 在 $0.2\text{g/kg} \sim 20\text{g/kg}$ 范围时, 本标准在重复性条件下获得两次独立测量的结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15% 。

9 试验报告

试验报告应包括下列项目:

- a) 本标准编号;
- b) 试样的名称及试样的识别信息;
- c) 试验中 GC-MS 的条件;
- d) 16 种所测组分或主要测试组分的测试结果;

- e) 测试日期;
- f) 偏离本标准的其他事项。

附 录 A

标准溶液系列质量浓度（资料性附录）

表 A 邻苯二甲酸酯类化合物标准溶液系列质量浓度

序号	中文名称	单位	标准溶液系列质量浓度				
			系列1	系列2	系列3	系列4	系列5
1	邻苯二甲酸二甲酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
2	邻苯二甲酸二乙酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
3	邻苯二甲酸二异丁酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
4	邻苯二甲酸二丁酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
5	邻苯二甲酸二（2-甲氧基）乙酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
6	邻苯二甲酸二（4-甲基-2-戊基）酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
7	邻苯二甲酸二（2-乙氧基）乙酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
8	邻苯二甲酸二戊酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
9	邻苯二甲酸二己酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
11	邻苯二甲酸二（2-丁氧基）乙酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
12	邻苯二甲酸二环己酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
13	邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
14	邻苯二甲酸二苯酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
15	邻苯二甲酸二正辛酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
16	邻苯二甲酸二壬酯	mg/L	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0

附 录 B
(资料性附录)

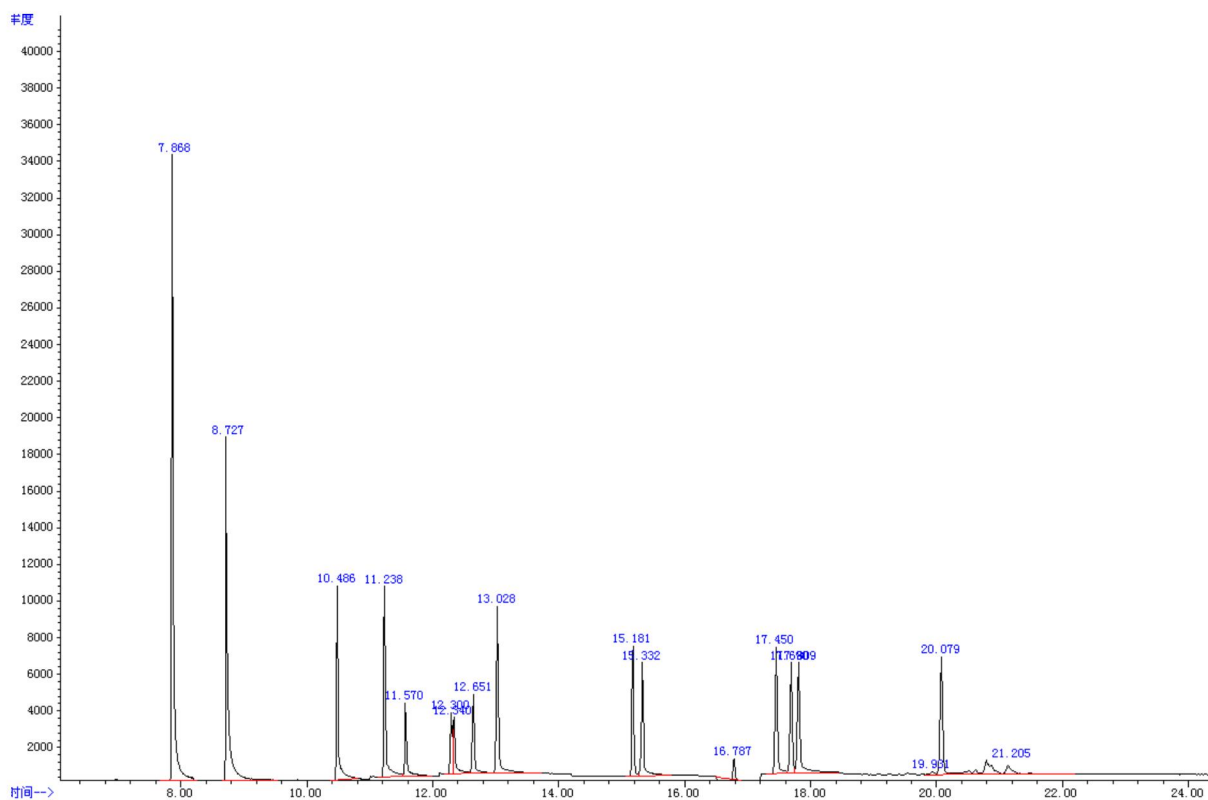
邻苯二甲酸酯类化合物定量和定性选择离子表

表 B 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	定性离子及其丰度比	定量 离子	辅助定量离 子
1	邻苯二甲酸二甲酯	7.87	163:77:135:194 (100:81:7:6)	163	77
2	邻苯二甲酸二乙酯	8.73	149:177:121:222 (100:28:6:3)	149	177
3	邻苯二甲酸二异丁酯	10.49	149:223:205:167 (100:10:5:2)	149	223
4	邻苯二甲酸二丁酯	11.24	149:223:205:121 (100:5:4:2)	149	223
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	11.57	59:149:193:251 (100:33:28:14)	59	149、193
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	12.34	149:251:167:121 (100:5:4:2)	149	251
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	12.65	45:72:149:221 (100:85:46:2)	45	72
8	邻苯二甲酸二戊酯	13.03	149:237:219:167 (100:22:5:3)	149	237
9	邻苯二甲酸二己酯	15.18	149:104:76:251 (100:96:91:8)	149	104、76
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	15.33	149:91:206:238 (100:72:23:4)	149	91
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	16.79	149:223:205:278 (100:14:9:3)	149	223
12	邻苯二甲酸二环己酯	17.45	149:167:83:249 (100:31:7:4)	149	167
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	17.69	149:167:279:113 (100:29:10:9)	149	167
14	邻苯二甲酸二苯酯	17.81	225:77:153:197 (100:22:4:1)	225	77
15	邻苯二甲酸二正辛酯	20.08	149:279:167:261 (100:7:2:1)	149	279
16	邻苯二甲酸二壬酯	21.205	149:57:71:167 (100:94:48:13)	149	57、71

附录 C (资料性附录)

邻苯二甲酸酯类化合物标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图



注：邻苯二甲酸酯类的出峰顺序依次为：邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸二（2-甲氧基）乙酯（DMEP）、邻苯二甲酸二（4-甲基-2-戊基）酯（BMPP）、邻苯二甲酸二（2-乙氧基）乙酯（DEEP）、邻苯二甲酸二戊酯（DPP）、邻苯二甲酸二己酯（DHX P）、邻苯二甲酸丁基苄基酯（BBP）、邻苯二甲酸二（2-丁氧基）乙酯（DBEP）、邻苯二甲酸二环己酯（DCHP）、邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯（DEHP）、邻苯二甲酸二苯酯（DPHP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）、邻苯二甲酸二壬酯（DNP）。

图 C 邻苯二甲酸酯类化合物标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图