

声明

由于时间仓促,水平有限,可能会有悉数错误或由于对原文的理解造成的差异,敬请同行专家和广大读者斧正,在使用中应以原版标准为依据,中文翻译仅供参考。

电子产品中某些物质的测定—第8部分：通过气相色谱质谱联用仪(GC-MS)，配有热裂解/热脱附的气相色谱质谱联用仪(Py/TD-GC-MS)检测聚合物中的邻苯二甲酸酯

目录

前言.....	8
简介.....	10
1. 范围	11
2. 参考标准.....	11
3. 术语，定义和术语缩写	11
3.1. 术语和定义.....	12
3.2. 术语缩写	13
4. 原理	14
5. 试剂和材料.....	14
5.1. GC-MS法.....	14
5.2. Py/TD-GC-MS法	14
6. 设备	15
6.1. GC-MS法.....	15
6.2. Py/TD-GC-MS法.....	16
7. 取样.....	16
7.1. 总述.....	17
7.2. GC-MS法.....	17
7.3. Py/TD-GC-MS法	17
8. 程序.....	17
8.1. 总体分析说明.....	17
8.1.1. 概述.....	17
8.1.2. GC-MS法.....	17
8.1.3. Py/TD-GC-MS法.....	17
8.2. 样品制备.....	17
8.2.1. GC-MS法.....	18
8.2.2. Py/TD-GC-MS法.....	19
8.3. 设备参数.....	19

8.3.1.	GC-MS法.....	19
8.3.2.	Py/TD-GC-MS法.....	21
8.4.	校准物.....	22
8.5.	校准.....	22
8.5.1.	GC-MS法.....	22
8.5.2.	Py/TD-GC-MS法.....	24
9.	邻苯二甲酸酯浓度计算.....	24
9.1.	GC-MS法.....	24
9.2.	Py/TD-GC-MS法.....	26
10.	精密度.....	26
10.1.	GC-MS法.....	27
10.1.1.	阈值判定	27
10.1.2.	重复性和再现性.....	28
10.2.	Py/TD-GC-MS法.....	29
10.2.1.	筛选判定.....	29
10.2.2.	重复性与再现性.....	30
11.	质量保证和控制.....	31
11.1.	总述.....	31
11.2.	GC-MS法.....	31
11.2.1.	性能.....	31
11.2.2.	检出限(LOD)或方法检测限(MDL)和定量限(LOQ)	33
11.3.	Py/TD-GC-MS法.....	34
11.3.1.	灵敏度.....	34
11.3.2.	空白测试.....	34
11.3.3.	检出限(LOD)或方法检测限(MDL)和定量限(LOQ).....	34
12.	测试报告.....	35
	附录A (资料性附录) 使用离子附着质谱法(IAMS)检测聚合物中的邻苯二甲酸酯.....	36
A.1	原理.....	36
A.2	试剂和材料.....	36
A.3	设备.....	36
A.4	取样.....	37

A.5 程序.....	37
A.5.1 总分析说明.....	37
A.5.2 样品制备.....	37
A.5.3 设备参数.....	38
A.5.4 校准物.....	39
A.5.5 校准.....	39
A.6 邻苯二甲酸酯浓度计算.....	39
A.7 质量保证和控制.....	39
A.7.1 总述.....	39
A.7.2 灵敏度.....	39
A.7.3 回收率.....	39
A.7.4 空白测试.....	41
A.7.5 检出限(LOD)或方法检测限(MDL)和定量限(LOQ).....	41
A.8 测试报告.....	41
附录B (资料性附录) 使用液相色谱质谱法(LC-MS)检测聚合物中的邻苯二甲酸酯.....	42
B.1 原理.....	42
B.2 试剂和材料.....	42
B.3 设备.....	42
B.4 取样.....	43
B.5 程序.....	43
B.5.1 总分析说明.....	43
B.5.2 样品制备.....	43
B.5.3 设备参数.....	45
B.5.4 校准物.....	46
B.5.5 校准.....	46
B.6 邻苯二甲酸酯浓度计算.....	47
B.7 质量保证和控制.....	48
B.7.1 总述.....	48
B.7.2 性能.....	48
B.7.3 检出限(LOD)或方法检测限(MDL)和定量限(LOQ).....	48
B.8 测试报告.....	49

附录C (资料性附录) 建议条件下色谱图示例.....	50
C.1 GC-MS法.....	50
C.2 Py/TD-GC-M法.....	51
C.3 LC-MS法.....	51
C.4 IAMS法.....	52
附录D (资料性附录) EGA热解析区域验证.....	56
附录E (资料性附录) IAMS和Py/TD-GC-MS设备示例.....	57
附录F (资料性附录) 邻苯二甲酸酯假阳性检测示例.....	59
附录G (资料性附录) 使用GC-MS定量分析邻苯二甲酸酯的样品制备示例.....	60
G.1总述.....	60
G.2使用适当的有机溶剂索式萃取邻苯二甲酸酯.....	60
附录H (资料性附录) 在THF中使用超声波和聚合物基质沉淀溶解萃取邻苯二甲酸酯资料性附录..	63
附录I (资料性附录) 适用于GC-MS和Py/TD-GC-MS的商用标准材料.....	65
I.1 GC-MS	65
I.2 Py/TD-GC-MS	65
附录J (资料性附录) 适用于GC-MS和Py/TD-GC-MS商用毛细管柱.....	67
附录K (资料性附录) 邻苯二甲酸酯测试器皿清洗程序.....	68
K.1 使用高温炉(仅适用于不带容量刻度的玻璃器皿).....	68
K.2 不使用高温炉(玻璃器皿和塑料器皿).....	68
K.3 带容量刻度的玻璃器皿内部区域清洁性评估.....	69
附录L (资料性附录) 国际实验室间研究结果.....	70
附录M (资料性附录) 样品分析顺序.....	75
M.1 GC-MS	75
M.2 GC-MS.....	75
附录N (资料性附录) 流程图.....	76

参考文献.....	77
图C.1 - 每种邻苯二甲酸酯的总离子流色谱图 (10 $\mu\text{g/ml}$, 1 μl , 不分流).....	50
图C.2 - DINP提取离子色谱图 (10 $\mu\text{g/ml}$, 1 μl , 不分流).....	50
图C.3 - DIDP提取离子色谱图 (10 $\mu\text{g/ml}$, 1 μl , 不分流).....	51
图C.4 - 使用Py/TD-GC-MS分析100 $\mu\text{g/ml}$ 邻苯二甲酸酯混合物的总离子电流色谱图.....	51
图C.5 - 使用LC-MS分析5 $\mu\text{g/ml}$ 邻苯二甲酸酯混合物的总离子流色谱图.....	52
图C.6 - 使用IAMS分析每种邻苯二甲酸酯的质谱图.....	53
图C.7 - 使用IAMS分析每种邻苯二甲酸酯混合物绝对量(0,08 μg)的总离子流色谱图.....	54
图C.8 - 使用IAMS分析约0,3 mg含有300 mg/kg每种邻苯二甲酸酯混合物的PVC的总离子流色谱图.....	55
图D.1 - 含有邻苯二甲酸酯的PVC样品的EGA热谱图示例.....	56
图E.1 - IAMS设备示例.....	57
图E.2 - Py/TD-GC-MS设备示例.....	58
图F.1 - 可能引起邻苯二甲酸酯污染的典型实验室塑料器皿.....	59
图F.2 - 塑料瓶中出现DEHP污染的空白试剂(THF)的色谱图示例.....	59
图G.1 - 使用不同有机溶剂进行索式萃取获得的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的回收率.....	62
图G.2 - 不同萃取条件下邻苯二甲酸酯回收率比对图.....	62
图I.1 - 标准材料样品制备.....	66
图N.1 - 筛选步骤和定量步骤流程图.....	76
表1 - GC-MS检测条件.....	20
表2 - 每种邻苯二甲酸酯定量的参考质量数.....	21
表3 - Py/TD-GC-MS检测条件.....	22
表4 - 邻苯二甲酸酯校准标准液.....	23
表5 - IIS5阈值判定.....	27
表6 - IIS5重复性和再现性.....	29
表7 - IIS5筛选和阈值判定.....	30
表8 - IIS5重复性和再现性.....	31
表A.1 - IAMS检测条件.....	38
表A.2 - KRIS CRM 113-03-006中所含邻苯二甲酸酯的标准值.....	40
表B.1 - LC-MS检测条件.....	46
表B.2 - 标准储备液浓度.....	47
表G.1 - 不同索式萃取时间下邻苯二甲酸酯的回收率 (萃取溶剂:正己烷).....	61

表H.1 - 对于可溶性样品，在THF中使用超声波溶解聚合物基质沉淀的样品制备方法与使用索式萃取的样品制备方法之间的效率比较.....	63
表H.2 - 对于不可溶样品，在THF中使用超声波溶解聚合物基质沉淀的样品制备方法与使用索式萃取的样品制备方法之间的效率比较.....	64
表I.1 - 适用于GC-MS的商用标准溶液列表.....	65
表I.2 - 适用于Py/TD-GC-MS的商用标准物质列表.....	65
表J.1 - 适用于GC-MS和Py-GC-MS分析的商用毛细管柱列表.....	67
表L.1 - Py/TD-GC-MS统计数据.....	70
表L.2 - GC-MS统计数据.....	71
表L.3 - IAMS统计数据.....	73
表L.4 - LC-MS统计数据.....	74
表M.1 - GC-MS样品分析顺序.....	75
表M.2 - Py/TD-GC-MS样品分析顺序.....	75

以英文为準，
中文翻译仅供参考。

国际电工委员会

电子产品中某些物质的测定-

第8部分：通过气相色谱质谱联用仪(GC-MS)，配有热裂解/热脱附的气相色谱质谱联用仪(Py/TD-GC-MS)检测聚合物中的邻苯二甲酸酯

前言

- 1) 国际电子电气委员会(IEC)是一个有所有国家性的电工委员会组成的世界范围的标准组织(IEC 国家委员会)。IEC的目标是促进电器及电子标准化的国际合作。为了达到此目标，除了其它活动之外，IEC还出版了国际标准，技术规范，技术报告，公开规范(PAS)及指南(请参考“IEC 出版物”)。由技术委员会负责起草；任何关注此项目的IEC国家委员会都可以参与起草工作。国际上与IEC合作的政府及非政府组织也可以参与起草工作。根据两个组织制定的协议条件，IEC和国际标准化组织密切合作。
- 2) 所有相关的 IEC国家委员会都由代表参加技术委员会，因此IEC针对技术问题的正式决议或协议会尽可能地达成一致。
- 3) IEC出版物有国际推荐使用的版本并且获得IEC国家委员会批准。我们会尽力使IEC出版物技术内容准确化，IEC对出版物最终使用者的使用方式及误解不承担任何责任。
- 4) 为了促进国际同一性，IEC国家委员会公开使用IEC出版物，最大程度上扩大出版物国家和地区的发行业。IEC及相应的国家或地区出版物的差异后文会详细说明。
- 5) IEC不提供任何合格证明。独立的认证机构提供合格证明服务，一些地区会提供IEC合格性标志。独立认证机构提供的服务，IEC概不负责。
- 6) 确保所有使用者使用最新版本。
- 7) 包括技术委员会及IEC国家委员会各别专家和成员在内的IEC或其负责人、员工、雇员、代理人没有义务负责任何直接或间接的个人伤害、财产损失、其它自然伤害、出版物的花费(包括诉讼费)、IEC出版物或其它IEC出版物的费用。
- 8) 请注意本文的引用标准。使用引用标准对保证本文正确性十分重要。
- 9) 请注意本IEC出版物中的部分条款可能受专利权保护。IEC不负责识别任何或所有专利权。

国际标准IEC 62321-8由技术委员会111筹备：电子和电气产品和系统的环境标准化。

该国际标准建立在如下文件的基础上：

CDV	Report on voting
111/416/CDV	111/430/RVC

此标准票选批准的全部信息可在上述投票报告中找到。

根据ISO/IEC 指令的第2部分起草此文。

IEC 62321所有组成部分都以“电子电气产品中特定物质测定”开头，可以在IEC网站中找到。委员会决定此出版物的内容保持不变,直到IEC网址“<http://webstore.iec.ch>”出了相关的具体出版物,在这一天,出版物将被:

重新认证

撤回

被修订版替代, 或

修订

以英文为準, 中文翻译仅供参考。

简介

电子电气产品的广泛使用对环境产生了影响，越来越引起人们的关注。许多国家开始制定法律影响电子电气产品中废物，物质及能源的使用。

当前使用电子电气产品中特定物质(如铅 (Pb), 镉 (Cd) 及多溴联苯醚(PBDEs)和特定的邻苯二甲酸酯)是一个值得关注的问题并被提议为地方法规。

IEC 62321系列标准的目的是为电子电器行业测定电子电器产品中特定物质的含量提供始终如一的方法。

IEC 62321-8的第一个版本引入到IEC 62321系列标准, 成为一个新的部分。

警告—此国际标准的使用者应当熟悉正常的实验室操作。此标准不意图解决所有的安全问题，只解决与其使用相关的安全问题。使用者负责建立适当的安全健康规范，确保其符合国家监管条件。

电子产品中某些物质的测定—第8部分：通过气相色谱质谱联用仪(GC-MS)，配有热裂解/热脱附的气相色谱质谱联用仪(Py/TD-GC-MS)检测聚合物中的邻苯二甲酸酯

1 范围

IEC 62321 部分规定了2种规范性和2种资料性的技术，检测电子产品中的二异丁基邻苯二甲酸酯(DIBP)，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)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)。

该标准的规范性部分说明了气相色谱质谱联用技术(GC-MS)和配有热裂解/热脱附的气相色谱质谱联用技术(Py/TD-GC-MS)。

GC-MS法是在50 mg/kg—2000 mg/kg的范围内，对DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP进行定量检测的技术。

配有热裂解/热脱附(TD)附件的GC-MS是为了，对范围在100 mg/kg—2 000 mg/kg，作为电子产品一部分的聚合物中的DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP进行筛选和半定量分析。IAMS技术是为了对DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP进行筛选和半定量分析。由于峰和质谱分辨率限制，还无法通过IAMS检测DBP和DIBP, DEHP和DNOP。

LC-MS技术仅限于检测BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP。由于峰和质谱分辨率限制，还无法通过LC-MS检测DBP和DIBP。

如何使用Py/TD-GC-MS和GC-MS规范性方法以及使用配有直接进样探针(DIP)的离子附着质谱仪(IAMS)和液相色谱质谱仪(LC-MS)的参考性方法流程图见标准附录。

已经通过含有450mg/kg—30 000 mg/kg的单个邻苯二甲酸酯的PE(聚乙烯)和PVC(聚氯乙烯)材料的测试，对这四种测试方法进行了评估，如标准中的规范性和资料性部分所示。对于其他聚合物类型，邻苯二甲酸酯化合物或浓度范围(除了上述规定的浓度范围)，还未具体地评估标准中描述的四种方法的用途。

2 参考标准

以下文件在文本中以这样的方式引用：他们的一部份或全部内容构成了本标准的要求。对于注明日期的参考文件，仅使用引用的版本。对于未注明日期的参考文件，使用最新版的(包括任何修订版)参考文件。

IEC 62321-1:2013，电子产品中某些物质的测定—第1部分：介绍和总述

3 术语，定义和术语缩写

3.1 术语及定义

本标准使用如下术语和定义。ISO和IEC保留标准化的术语数据库，地址如下：

- IEC Electropedia: available at <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: available at <http://www.iso.org/obp>

3.1.1 筛选

根据存在，不存在或进一步测试判定的数值，检测产品代表性部分中的物质是否存在的分析程序。

注释1：如果筛选方法程序无法得出数值，可以使用其他分析或后续程序得出最终存在/不存在的判定。

3.1.2 半定量

在68%置信度下，结果的相对不确定通常 $\geq 30\%$ 的测量准确性。

3.1.3 校准物

具有已知的稳定的相关分析物浓度的固态或液态的校准标准物质，用于建立关于分析物浓度和仪器响应的关系（校准曲线）。

3.2 术语缩写

ACN: 乙腈

BBP: 邻苯二甲酸丁苄酯

BSA: 乙酰胺

BSTFA: 双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺

CRM: 有证参考物质

DBP: 邻苯二甲酸二丁酯

DEHP: 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯

DIBP: 邻苯二甲酸二异丁酯

DIDP: 邻苯二甲酸二异癸酯

DINP: 邻苯二甲酸二异壬酯

DIP: 直接进样探针

DNOP: 邻苯二甲酸二正辛酯

EGA: 聚己二酸乙二醇酯

EI: 电子电离

GC-MS: 气相色谱质谱仪

IAMS: 离子附着质谱仪

IS: 内标

LC-MS : 液相色谱质谱仪

LOD: 检出限

LOQ: 定量限

MDL: 方法检测限

PVC: 聚氯乙烯

Py: 热解器

QC: 质量控制

SIM : 选择性离子监测

TD: 热解析

THF: 四氢呋喃

4 原理

在GC-MS测试法中，采用超声溶解沉淀样品基质或使用索氏萃取法，通过气相色谱分离质谱检测，定量分析DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP。

Py/TD-GC-MS使用配有热裂解/热脱附的气相色谱质谱联用仪筛选聚合物材料中DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP。将聚合物样品直接引入热裂解/热脱附中，以使用特定的加热程序从聚合物中热萃取邻苯二甲酸酯。将热解析的邻苯二甲酸酯转移到气相色谱仪中，用毛细管柱分离并用质谱仪检测。根据保留时间， m/z （定量和确认离子）和离子比例，确定相应的邻苯二甲酸酯。SIM模式用于提高检出限。对于样品中邻苯二甲酸酯的筛选和半定量分析使用单点校准。

注释 使用总离子流（“全扫描”）MS方法对每个样品进行全扫描，检查聚合物中是否存在由其他添加物引起的假阴性基质干扰。假阴性基质干扰会抑制离子数量，造成较低的浓度结果。扫描/SIM测量（同时测量）也适用。

5 试剂和材料

5.1 GC-MS方法：

所有化学试剂在使用前，都要进行污染和空白值测试：

- a) 乙腈（高效液相色谱级）
- b) 四氢呋喃（气相色谱级或更高）
- c) 正己烷（气相色谱级或更高）
- d) 氦气（纯度大于99,999%，体积分数）
- e) 校准物：参考8.4
- f) 拟似标准品和内标

—根据8.2.1.1, 8.2.1.3和8.5.1.1，拟似标准品用于监测分析物的回收，例如邻苯二甲酸二丁酯-3,4,5,6- d_4 或邻苯二甲酸二（2-乙基己基）3,4,5,6- d_4 标准；

—根据8.2.1.1和8.5.1.2，内标用于校正进样误差，例如蒎- d_{10} 或苯甲酸苄酯。

当使用四极杆质谱仪时，标准是可以接受的。高分辨质谱仪将需要使用其他合适的标准物质，其质量和洗脱时间与分析物的质量和洗脱时间一致。对于特定的邻苯二甲酸酯，建议使用氘代DBP和氘代DEHP。

注释 商用拟似标准品和内标见附录I。

5.2 Py/TD-GC-MS法

所有的化学试剂须在使用前进行污染和空白值的检测：

- a) 氦气（纯度大于99,999%，体积分数）

b) 参考聚合物材料：一种含有约 100 mg/kg 的邻苯二甲酸酯，另一种含有 1 000 mg/kg 的邻苯二甲酸酯。

c) 空白聚合物材料（不得含有邻苯二甲酸酯）

如下化学试剂，当用于制备聚合物样品时，须进行如上类似的测试。

d) 制备邻苯二甲酸酯标准溶液的正己烷（气相色谱级或更高）

e) 四氢呋喃，或制备聚合物样品的溶剂（气相色谱级或更高）

注释 商用参考物质见附录I。

6 设备

6.1 GC-MS法

使用如下工具进行分析：

a) 测量精确到0,000 1 g的分析天平；

b) 带液氮冷却的低温研磨机

c) 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml的容量瓶；

d) 索氏萃取器

—30 ml的索氏萃取器

—250 ml的圆底瓶；

—NS 29/32磨砂瓶塞；

—NS 29/32戴氏冷凝器；

—沸石（玻璃珠或拉西环）

e) 萃取套管（纤维素，30 ml，内径22 mm，高80 mm）

f) 玻璃棉（用于萃取套管）

g) 超声波清洗器

h) 去活化进样衬管（用于GC-MS）

i) 加热套

j) 漏斗

k) 铝箔纸

l) 软木环

m) 0,45 μ m聚四氟乙烯过滤器

n) 微量注射器或自动移液器

o) 真空旋转蒸发器

p) 巴氏吸管；

q) 1,5ml的样品瓶以及带有聚四氟乙烯（PTFE）垫圈的螺帽，或视分析系统选择类似的样品容器。

- r) 小型混合器（漩涡式混合器或混合振荡器）
- s) 气相色谱质谱仪，分流/不分流进样口以及程序化温控炉温箱。质谱仪应能够进行选择性离子监测（SIM）和总离子流扫描（“全扫描”）。电离室应经过化学稳定性处理，控制在230°C。在电子电离（EI）模式下应施加70 eV的能量。强烈推荐使用自动进样器以确保重复性。
- t) 毛细管柱

注释 液相100%二甲基聚硅氧烷或5%二苯基，95%二甲基聚硅氧烷较为合适。最佳的柱长为30 μm ，内径为0.25mm，膜厚度为0.25 μm （见附件J）。

6.2 Py/TD-GC-MS法

使用如下工具进行分析：

- a) 测量精确到0,000 1 g的分析天平；
- b) 带液氮冷却的低温研磨机
- c) 钳子（剪切样品的手工工具）
- d) 微量刮勺
- e) 镊子
- f) 刀具
- g) 锉刀
- h) 小型穿孔机
- i) 去活化玻璃棉
- j) 微量注射器或自动移液器
- k) 配有热裂解/热脱附的气相色谱质谱仪，分流/不分流进样口以及程序化温控炉温箱。质谱仪应能够进行选择性离子监测（SIM）和总离子流扫描（“全扫描”）。电离室经过化学稳定性处理，控制在230°C。在电子电离（EI）模式下应施加70 eV的能量。强烈推荐使用自动进样器以确保重复性。

注释1 将离子盒置于400°C的熔炉中加热1小时进行化学稳定性处理。

- l) 热裂解/热脱附应能在40°C至500°C的温度范围内每分钟升温1°C至100°C。热裂解/热脱附样品杯应经过化学稳定性处理，能够容纳液体和固体样品，并保持热裂解/热脱附装置与气相色谱仪进样口之间的接口温度达到400°C。
- m) 毛细管柱

注释2 液相100%二甲基聚硅氧烷或5%二苯基，95%二甲基聚硅氧烷较为合适。最佳的柱长度为15 μm 或30 μm ，内径为0.25mm，膜厚度为0.25 μm 至0.05 μm （见附件J）。

7 取样

7.1 总述

除非另有说明（例如“使用钳子”），否则应如IEC 62321-2中所述，进行液氮冷却低温研磨。

7.2 GC-MS法

样品萃取前使用500 μm 筛子过筛。强烈推荐使用液氮冷却低温研磨。参考聚合物材料应进行类似的研磨。

7.3 Py/TD-GC-MS法

使用刀具将样品切成小块或锉平。

注释 研磨样的制备见7.1中的GC-MS法。

8 程序

8.1 分析的一般说明

8.1.1 概述

仪器的校验应包括连续样品之间潜在交叉污染物的测试。额外空白样品或反向测试顺序将有助于识别交叉污染。

有关邻苯二甲酸酯测试的实验室清洗程序的指导见附录K，推荐的样品分析顺序见附录M。

8.1.2 GC-MS法

应遵循以下一般说明。

- 为了减少空白值，确保所有玻璃设备的清洁度。使用前使玻璃棉（6.1 f）去活化至少30分钟。
- 如果样品中邻苯二甲酸酯的含量高于0.1%，则需要调整样品量进行分析，或在加入内标前使用预先适当稀释过的提取液重新分析。

8.1.3 Py/TD-GC-MS法

应遵循以下一般说明。

- 对具有高浓度分析物的试样进行分析后，应分析空白样品，直到每种邻苯二甲酸酯的背景浓度降至30 mg/kg或更低。

注释 空白聚合物材料或空白样品杯用于空白样品分析。

- 为了降低空白值，确保样品制备中使用的所有工具的清洁度。
- 当基质效应严重抑制目标分析物离子时，应选择标准添加作为校准方法。

8.2 样品制备

8.2.1 GC-MS法

8.2.1.1 储备溶液

须制备如下储备溶液。

- a) 氘拟似标准品（用于监测分析物回收率）：有机溶剂（例如邻苯二甲酸二丁酯-3,4,5,6-d₄或邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯-3,4,5,6-d₄）中为1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。
- b) 内标(用于校正进样误差)：正己烷(例如， $\text{C}_{10}\text{D}_{10}$ 或苯甲酸苄酯)中为1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。
- c) 邻苯二甲酸酯(DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP)溶液：正己烷中为1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。
- d) 邻苯二甲酸酯(DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP and DIDP)添加溶液：正己烷中为100 mg/l 。
- e) 内标溶液 (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ $\text{C}_{10}\text{D}_{10}$ 或苯甲酸苄酯)：将1.0ml内标 (8.2.1.1b)) 溶液 (1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 转移到10ml容量瓶中并加入溶剂直到刻度处。

8.2.1.2 索氏萃取器的预萃取

将索氏萃取器清理干净(6.1 d))，使用70 ml的正己烷进行2 h的预萃取，然后将洗涤溶剂倒掉。

8.2.1.3 萃取

样品萃取步骤如下：

- a) 将500 \pm 10毫克的样品定量转移到用于索氏萃取的纤维素萃取套管中。记录质量精确到0.1 mg。
- b) 使用漏斗将样品转移到萃取套管中。为了确保定量转移，漏斗应用约10ml正己烷冲洗。
- c) 添加10 μl 的拟似标准品(8.2.1.1 a) (1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)
- d) 用玻璃棉覆盖套管，防止样品浮起。
- e) 准备大约120ml正己烷用于回流萃取。至少萃取样品6小时，每小时6至8个循环。较短的萃取时间会降低分析物的回收率。
- f) 6小时回流后，在真空(或类似的方法)下使用旋转蒸发将萃取物浓缩至约10ml，然后用正己烷稀释至50ml。

8.2.1.4 可溶性聚合物的替代萃取程序

对于THF可溶性聚合物样品(例如PVC)，可以使用如下替代萃取程序：

- a) 称 (300 \pm 10) mg样品并将其转移到40 ml小瓶中。记录质量精确到0.1 mg。
- b) 将10ml THF和10 μl 拟似标准品 (8.2.1.1a)) (1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 转移到小瓶中，并记录混合物的重量。

- c) 盖紧样品瓶。将其置于超声波清洗器中(6.1g)并超声处理30分钟至60分钟，直到样品溶解。可以使用小块胶带来防止瓶盖振动松动。
- d) 样品溶解后，将样品瓶冷却至室温并记录重量。验证重量是否与上述步骤b)中记录的重量一致。
- e) 准确地将20ml 乙腈逐滴加到小瓶中以沉淀样品基质。
- f) 将得到的萃取液在室温下静置30分钟(聚合物材料将在小瓶底部沉淀)。
- g) 使用0.45 μm 聚四氟乙烯膜，使聚合物沉降或过滤混合物。

8.2.1.5 内标添加物(IS)

- a) 将1ml提取物(8.2.1.3 f)和8.2.1.4 g)转移到PTFE涂层密封的2 ml GC样品/自动进样器小瓶中，在样品瓶中加入10 μl 内标溶液(8.2.1.1.e)并盖上盖子。手动倒置小瓶两次使溶液混合。
- b) 将1 μl 样品溶液注入GC-MS，并根据表1所述的参数进行分析。

8.2.2 Py/TD-GC-MS法

8.2.2.1 聚合物样品

- a) 使用微量勺或镊子将大约0.5mg的切割样或粉末样放入预先称重的样品杯中。
- b) 记录样品杯的总重量精确到0.01mg，总重量减去样品杯的重量得到样品的重量。
- c) 将适量的去活化玻璃棉放入样品杯中，以确保样品粉末不会溢出。

8.2.2.2 参考聚合物材料或储备液

建议使用参考聚合物材料进行校准和灵敏度检查。拉薄的标准聚合物薄片或薄膜较为方便。当标准聚合物材料不可用时，制备以下储备溶液：

- a) PVC溶液：使用浓度为50mg / ml的合适的溶剂如THF，溶解PVC聚合物。
- b) 标准混合溶液：在浓度为100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的正己烷中，制备含有DIBP，DBP，BBP，DEHP，DNOP，DINP和DIDP的标准混合溶液。

注释 见附录I

8.3 设备参数

8.3.1 GC-MS法

为了有效分离每种邻苯二甲酸酯并满足QC和检出限(LOD)的要求，可能需要不同的条件来优化特定的GC-MS系统。

合适的参数示例如下(见表1和2)。

表1—GC-MS检测条件

GC	
Injection volume	1,0 µl
Column	Non-polar (phenyl-arylene-polymer equivalent to 5 % diphenyl-dimethyl-polysiloxane), length 30 m; internal diameter 0,25 mm; film thickness 0,25 µm (See Annex J)
Injector liner	4 mm single bottom taper glass liner with glass wool at bottom (deactivated)
Injection port temperature	250 °C
Column temperature	80 °C to 110 °C (0,5 min) → (20 °C/min) → 280 °C (1min) → (20 °C/min) → 320 °C (5 min)
Injection mode	Splitless
Carrier gas	Helium (5.1.d)), 1,5 ml/min, constant flow
Transfer line	280 °C, direct
MS	
Ion source temperature	230 °C
Electron ionization (EI)	70 eV
Quad	150 °C
Dwell time	50 ms
Scan range	50 m/z to 1 000 m/z

注释1 可以对购买的进样衬管 (6.1.h) 进行额外的去活化处理。化学去活化程序的一个例子如下：准备一个商用的工厂去活化衬管（底部装有玻璃棉的分流/不分流单锥），并将其浸入含有5%二甲基二氯硅烷 (DMDCS) 的二氯甲烷或甲苯中15分钟。用镊子取出并将其浸泡在DMDCS中三次，以确保玻璃棉被彻底覆盖和冲洗。再次排干溶液，并用干净的布吸干残留溶液。将衬管浸入甲醇中10分钟至15分钟，再次排干/浸泡三次。用洗瓶挤压甲醇冲洗内部和外部，然后用洗瓶挤压二氯甲烷冲洗。将衬管转移到用氮气吹扫的真空烘箱中，并在110°C下干燥至少15分钟。一旦变干即可使用。

注释2 为了达到每个邻苯二甲酸酯GC峰所需的数据质量，每秒进行3—4次选择性定量离子扫描。这将为每个被监测的离子 (m/z) 提供适当的驻留时间。

扫描速率将使每个离子的驻留时间在50 ms的范围内。默认情况下，某些软件将驻留时间设置为扫描速率的函数。在SIM模式下分析每种邻苯二甲酸酯，其质量数见表2。这些质量数较为合适并且作为示例提供。

注释3 DIDP和DINP有多个色谱峰。对这些高于基线的色谱峰总面积进行积分。

表2—每种邻苯二甲酸酯定量的参考质量数

Compound name	Ions (m/z) monitored in the extract		
	Quantification ion	Confirmation ion-1	Confirmation ion-2
DBP-3,4,5,6-d ₄	153	227	-
DEHP-3,4,5,6-d ₄	153	171	-
Anthracene-d ₁₀	188	94	160
Benzyl benzoate	105	194	212
DIBP	223	205	149
DBP	223	205	149
BBP	206	91	149
DEHP	279	167	149
DNOP	279	167	149
DINP	293	167	149
DIDP	307	167	149

8.3.2 Py/TD-GC-MS法

为了有效分离每种邻苯二甲酸酯并满足QC和检出限 (LOD) 的要求，可能需要不同的条件来优化特定的GC-MS系统。合适的参数示例如下（见表3）

Table 3 – Measurement condition of Py/TD-GC-MS

Pyrolyzer				
Furnace temperature	200 °C → 20 °C/min → 300 °C → 5 °C/min → 340 °C (1 min)			
Interface temperature	300 °C (interface temperature control mode: manual)			
GC				
Column	100% Dimethyl polysiloxane, length 15 m, inner diameter 0,25 mm, film thickness 0,05 µm (See Annex J)			
Injection port temperature	320 °C			
Column oven temperature	80 °C → (20 °C /min) → 300 °C (5 min)			
Injection mode	Split (split ratio: 1/50)			
Carrier gas	Helium, 52,1 cm/s, constant linear velocity			
MS				
Ion source temperature	230 °C			
Ionization method	Electron ionization (EI), 70 eV.			
Monitoring mass ion (m/z)		Quantification ion	Confirmation ion-1	Confirmation ion-2
	DIBP	223	205	149
	DBP	223	205	149
	BBP	206	91	149
	DEHP	279	167	149
	DNOP	279	167	149
	DINP	293	167	149
	DIDP	307	167	149
Scan range	50 m/z to 1 000 m/z			

建议使用SIM全扫描模式测量每个样品，以检查聚合物中其他添加剂是否存在假阴性干扰。假阴性干扰会抑制离子，造成较低的浓度结果。

注释 DIDP和DINP有多个色谱峰。对这些高于基线的色谱峰总面积进行积分。

8.4 校准物

标准物质用作校准物。见附录I。

8.5 校准物

8.5.1 GC-MS法

8.5.1.1 总述

应建立校准曲线进行定量分析。至少配制5个等间距梯度的校准溶液。根据峰面积的测量进行定量。每个校准曲线的线性回归拟合相对标准偏差（RSD）应小于或等于15%（见附录I）

注释 如果RSD值超过15%，从质量保证的角度来看，二次拟合曲线不能也明显保证有明显的改善。只有通过比较线性/二次拟合曲线的统计检验，如F检验来完成验证。这意味着尽管RSD值超出限值，但校准是线性的。

8.5.1.2 每种邻苯二甲酸酯（100 μg/ml）和拟似标准品（100 μg/ml）的储备液

将1.0毫升邻苯二甲酸酯（8.2.1.1 c））储备液（1000 μg/ml）和1.0 ml替代（8.2.1.1 a））储备溶液（1000 μg/ml）移入10ml容量瓶中，加入溶剂至刻度。

8.5.1.3 内标溶液（100 μg/ml 蒎-d10或苯甲酸苄酯）

将1,0 ml内标(8.2.1.1 b))溶液移入10 ml容量瓶中，加入溶剂至刻度。

8.5.1.4 标准溶液

以下校准标准溶液由每种邻苯二甲酸酯(100 μg/ml)和拟似标准品(100 μg/ml)（8.5.1.2）的储备溶液制备而成。用移液管将表4中所示的体积移入至10ml容量瓶中。向每个容量瓶中加入100 μl的100 μg/ml内标溶液（8.5.1.3），加入溶剂至刻度。

表4—邻苯二甲酸酯的校准标准液

No.	Volume phthalate + surrogate μl	Volume internal standard μl	c (each phthalate) μg/ml	c (surrogate) μg/ml
1	50	100	0,5	0,5
2	100	100	1,0	1,0
3	250	100	2,5	2,5
4	500	100	5,0	5,0
5	1 000	100	10	10

内标用于校正进样误差。因此对响应因子或比率使用 A/A_{IS} 进行评价。

按照浓度比 c/c_{IS} 对应 A/A_{IS} 绘制校准曲线。

线性回归公式1):

$$\frac{A}{A_{IS}} = a \times \frac{c}{c_{IS}} + b$$

其中

A 表示样品中邻苯二甲酸酯或拟似标准品的峰面积；

A_{IS} 表示样品中内标的峰面积；

c 表示样品中每种邻苯二甲酸酯或拟似标准品的浓度($\mu\text{g/ml}$)；

c_{IS} 表示样品中内标的浓度($\mu\text{g/ml}$)

注释1 当进样前添加到样品和校准物中的内标的数量和浓度一致时，通常将内标法中的内标浓度设定为 $1.0\mu\text{g/ml}$ 。

注释2 DIDP和DINP有多个色谱峰。对这些高于基线的色谱峰总面积进行积分。

a 表示校准曲线的斜率

b 表示校准曲线y轴的截距

如果使用线性回归不能满足曲线的相对标准偏差要求时，应使用多阶（如二次）回归。使用多阶回归时，所有质量控制要求仍然有效。

8.5.2 Py/TD-GC-MS法

建议使用参考聚合物材料（ 1000 mg/kg ）用于制备Py / TD-GC-MS方法的校准物。将大约 0.5mg 的切割的或粉末状的参考聚合物材料放入Py / TD-GC-MS样品杯中（见附录I）。

注释1 如下程序也用于制备校准物。

在样品杯中注入 $10\mu\text{l}$ PVC溶液(50 mg/ml)和 $5\mu\text{l}$ 标准混合溶液($100\mu\text{g/ml}$)。在室温下干燥。

根据每种邻苯二甲酸酯的响应面积与绝对含量(ng)绘制校准直线。

使用公式(2)进行单点校准：

$$y = ax \quad (2)$$

其中

y 表示样品中邻苯二甲酸酯的峰面积

x 表示样品中邻苯二甲酸酯的绝对数量(ng)；

a 表示校准曲线的斜率。

当基质效应严重抑制目标分析物离子时，应选择标准添加作为校准方法。

注释2 DIDP和DINP有多个色谱峰。对这些高于基线的色谱峰总面积进行积分。

9 邻苯二甲酸酯浓度计算

9.1 GC-MS法

通常，仪器方法中所有的5个校准级别中的内标校准浓度等级都设置为1,0，但也可以使用拟合公式手动完成。

线性拟合的公式为：

$$y = ax + b \quad (3)$$

其中

y 表示样品中每种邻苯二甲酸酯的响应因子或比率(A/A_{IS})；

a 表示校准曲线的斜率；

x 表示仪器结果，单位 μg/ml（萃取液中每种邻苯二甲酸酯的浓度）

b 表示校准曲线y轴的截距

二次拟合的公式为：

$$yq = aqxq^2 + bqxq + cq \quad (4)$$

其中

yq 表示样品中每种邻苯二甲酸酯的响应因子或比率(A/A_{IS})；

aq和bq表示最对应拟合曲线的常数

xq 表示仪器结果，单位 μg/ml（萃取液中每种邻苯二甲酸酯的浓度）

cq 表示校准曲线y轴的截距

公式(3)以线性公式表示，也可以以公式(5)表示：

$$c = \left(\frac{A}{A_{IS}} - b \right) \left(\frac{c_{IS}}{a} \right) \quad (5)$$

其中

A 表示每种邻苯二甲酸酯或拟似标准品的峰面积

A_{IS} 表示内标的峰面积

c 表示每种邻苯二甲酸酯或拟似标准品的浓度，单位 μg/ml

c_{IS} 表示内标的浓度，单位 μg/ml

注释 进样前在样品和校准溶液中加入的内标量与浓度一致，在内标法中通常将内标的浓度设定为1 μg/ml。

a 表示校准曲线的斜率

b 表示校准曲线y轴的截距

当使用线性回归不能满足曲线的相对标准偏差要求时，可使用多阶(如二次)回归，此时所有质量控制要求依然有效。

如果样品中每种邻苯二甲酸酯的浓度不在各自的校准浓度范围内，须准备一系列的稀释样品，使邻苯二甲酸酯的浓度落在校准范围的中间。利用稀释因子对原分析浓度超出校准范围的邻苯二甲酸酯的浓度进行计算。稀释因子(D)可由最终稀释的体积除以原溶液的体积得到。

$$D = \frac{V_f}{V_a} \quad (6)$$

其中

D 表示稀释因子

V_f 表示最终体积，单位ml

V_a 表示稀释前原溶液体积，单位ml

由于要考虑有机溶剂的容积，样品的质量，萃取物的体积以及稀释因子，公式(5)没有得出最终浓度。使用公式(7)计算样品中每种邻苯二甲酸酯或拟似标准品的最终浓度：

$$c_{\text{final}} = \left(\frac{A}{A_{\text{IS}}} - b \right) \times \frac{c_{\text{IS}}}{a} \times \frac{V}{m} \times D \quad (7)$$

其中

c_{final} 表示样品中每种邻苯二甲酸酯或拟似标准品的浓度，单位 $\mu\text{g/g}$

V 表示最终萃取体积(30 ml 或 50 ml)

m 表示样品质量，单位g

上述计算仅用于线性回归校准。如有必要，多阶回归校准应进行单独计算。通过将内标（苧-d10或苯甲酸苄酯）（8.2.1.1.e）加入到萃取试样中，对从8.2.1.3或8.2.1.4中所述的样品萃取物中分离出的邻苯二甲酸酯进行定量，将溶液注入GC-MS，测量分析物的峰值和苧-d10或苯甲酸苄酯峰的面积，并根据公式（11）计算分析物的浓度。公式中不使用拟似标准品（8.2.1.1a）的数据，且此数据不以任何方式用于计算分析物浓度。

9.2 Py/TD-GC-MS法

样品中每种邻苯二甲酸酯的最终浓度计算公式(8)：

$$c_{\text{final}} = y \times \left(\frac{1}{a} \right) \times \left(\frac{1}{m} \right) \quad (8)$$

其中

c_{final} 表示样品中每种邻苯二甲酸酯的浓度，单位mg/kg

y 表示样品中每种邻苯二甲酸酯的峰面积

a 表示校准曲线的斜率

m 表示样品质量(mg)

10 精密度

10.1 GC-MS法

10.1.1 阈值判定

表5列出了实验室间研究5 (IIS5) 结果中每种邻苯二甲酸酯可接受的最大浓度限值<1000 mg / kg的总阈值判定。

表5—IIS5阈值判定

Sample ID	Phthalate	Expected threshold judgement (P or F)	Number of laboratories submitting threshold judgement results	Number of laboratories submitting correct threshold judgement results	Number of laboratories submitting incorrect threshold judgement results
IIS5-A01	DIBP	P	6	6	0
IIS5-A01	DBP	P	6	6	0
IIS5-A01	BBP	P	6	6	0
IIS5-A01	DEHP	P	6	6	0
IIS5-A01	DNOP	P	6	6	0
IIS5-A01	DINP	F	6	5	1
IIS5-A01	DIDP	F	6	6	0
IIS5-B02	DIBP	P	5	5	0
IIS5-B02	DBP	P	5	5	0
IIS5-B02	BBP	P	5	5	0
IIS5-B02	DEHP	P	5	5	0
IIS5-B02	DNOP	P	5	5	0
IIS5-B02	DINP	P	5	2	3
IIS5-B02	DIDP	F	5	5	0
IIS5-F06	DIBP	P	5	5	0
IIS5-F06	DBP	P	5	5	0
IIS5-F06	BBP	P	5	5	0
IIS5-F06	DEHP	P	5	5	0
IIS5-F06	DNOP	P	5	5	0
IIS5-F06	DINP	P	5	4	1
IIS5-F06	DIDP	P	5	4	1
IIS5-C03	DIBP	P	1	1	0
IIS5-C03	DBP	P	1	1	0
IIS5-C03	BBP	P	1	1	0
IIS5-C03	DEHP	P	1	1	0
IIS5-C03	DNOP	P	1	1	0
IIS5-C03	DINP	P	1	1	0
IIS5-C03	DIDP	P	1	1	0
IIS5-E05	DIBP	P	1	1	0
IIS5-E05	DBP	F	1	1	0
IIS5-E05	BBP	F	1	1	0
IIS5-E05	DEHP	F	1	1	0
IIS5-E05	DNOP	F	1	1	0
IIS5-E05	DINP	F	1	1	0
IIS5-E05	DIDP	F	1	1	0

注释 预期阈值判定“P”表示结果 $< 1\ 000\ \text{mg/kg}$ ，“F”表示结果 $> 1\ 000\ \text{mg/kg}$ 。

10.1.2 重复性和再现性

短期内由相同的操作人员在相同的实验室，对相同的测试材料使用相同的方法，相同的设备，获得的三个独立的测试结果在平均范围以内（如下表6所示），三项测试结果的平均值与所获得的测试结果之间的绝对差异将不超过重复性限值 r ，该限制值是由国际实验室间研究5（IIS 5）在5%以上的情况下经过统计分析推导得出的。

由不同的操作人员在不同的实验室，对相同的测试材料使用相同的方法，不同的设备，获得的三个独立的测试结果在平均范围以内（如下表6所示），三项测试结果的平均值与所获得的测试结果之间的绝对差异将不超过再现性限值 R ，该限制值是由国际实验室间研究5（IIS 5）在5%以上的情况下经过统计分析推导得出的。

表6— IIS5重复性和再现性

Sample	Phthalate	Mean value mg/kg	Repeatability <i>r</i> mg/kg	Reproducibility <i>R</i> mg/kg	Remarks
IIS5-C03	DIBP	463,33	-	-	1 laboratory only
IIS5-F06	DBP	508,50	125,56	253,94	-
IIS5-C03	DBP	470,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	DBP	1 891,33	-	-	1 laboratory only
IIS5-F06	BBP	473,50	59,08	180,58	-
IIS5-C03	BBP	451,67	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	BBP	1 699,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-A01	DEHP	439,00	136,74	489,77	-
IIS5-B02	DEHP	558,87	123,94	632,77	-
IIS5-F06	DEHP	460,50	179,25	200,61	-
IIS5-C03	DEHP	507,33	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	DEHP	1 765,67	-	-	1 laboratory only
IIS5-F06	DNOP	480,93	71,37	176,65	-
IIS5-C03	DNOP	504,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	DNOP	1 842,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-A01	DINP	2 827,71	2 204,15	3 682,31	-
IIS5-B02	DINP	1 450,80	3 653,16	4 870,59	no further evaluation
IIS5-C03	DINP	500,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	DINP	16 259,67	-	-	1 laboratory only
IIS5-A01	DIDP	23 414,59	17 066,87	19 239,57	-
IIS5-B02	DIDP	6 658,00	1 603,58	4 387,52	-
IIS5-C03	DIDP	507,00	-	-	1 laboratory only
IIS5-E05	DIDP	15 591,33	-	-	1 laboratory only

支持性数据见附录L

10.2 Py/TD-GC-MS法

10.2.1 筛选判定

国际实验室间研究5 (IIS5)结果的总筛选判定结果见表7。

当单个DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP的可接受阈值浓度设定为1000 mg / kg时,根据附件N的流程图进行筛选判定,例如如何使用Py / TD-GC-MS和GC-MS法进行筛选,对于“低于限制值”或“合格”,预期的筛选结果显示为的“BL”,“超过限制值”或“失败”为“OL”,“需要GC-MS判定测试的”不确定性“为”INC“。

所有实验室正确地提交了“OL”(“超过限制值”)预期值的八个样本中的每一个样本的结果。

4/5的实验室正确提交了“INC”或不确定预期值的单一样品结果。“INC”或不确定预期值的单个样品的提交结果没有被错误地认为是“BL”（“低于检出限”）。

49/57的实验室正确提交了“INC”或低于检出限的八个样品的结果。“BL”或低于预期限制值的提交结果没有被错误地认为是“OL”（超过限制值）。

表7— IIS5筛选和阈值判定

Sample ID	Phthalate	Mean value mg/kg	Expected value mg/kg	Expected screening results (BL, INC, OL)	Number of laboratories submitting screening judgement results mg/kg		
					≤ 500	500 to 1 500	≥ 1 500
IIS5-A01	DIBP	Below detection limit	0	BL ^a	5	0	0
IIS5-A01	DBP	Below detection limit	0	BL	5	0	0
IIS5-A01	BBP	Below detection limit	0	BL	5	0	0
IIS5-A01	DEHP	640,47	602	INC ^b	1	4	0
IIS5-A01	DNOP	Below detection limit	0	BL	5	0	0
IIS5-A01	DINP	2 438,41	2 438	OL ^c	0	0	5
IIS5-A01	DIDP	32 742,76	32 743	OL	0	0	5
IIS5-C03	DIBP	387,35	500	BL	5	0	0
IIS5-C03	DBP	414,76	500	BL	5	0	0
IIS5-C03	BBP	482,24	500	BL	4	1	0
IIS5-C03	DEHP	464,18	500	BL	4	1	0
IIS5-C03	DNOP	498,71	500	BL	4	1	0
IIS5-C03	DINP	481,18	500	BL	5	0	0
IIS5-C03	DIDP	485,78	500	BL	5	1	0
IIS5-E05	DIBP	Below detection limit	0	BL	6	0	0
IIS5-E05	DBP	2 401,82	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	BBP	2 727,88	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DEHP	2 738,88	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DNOP	2 840,82	3 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DINP	29 607,47	30 000	OL	0	0	5
IIS5-E05	DIDP	29 802,06	30 000	OL	0	0	5

支持性数据见附录L

10.2.2 重复性和再现性

短期内由相同的操作人员在相同的实验室，对相同的测试材料使用相同的方法，相同的设备，获得的三个独立的测试结果在平均范围以内(如下表8所示)，三项测试结果的平均值与所获得的测试结果之间的绝对差异将不超过重复性限制值 r ，该限制值是由国际实验室间研究5（IIS5）在5%以上的情况下经过统计分析推导得出的。

由不同的操作人员在不同的实验室，对相同的测试材料使用相同的方法，不

同的设备，获得的三个独立的测试结果在平均范围以内（如下表6所示），三项测试结果的平均值与所获得的测试结果之间的绝对差异将不超过再现性限制值R，该限制值是由国际实验室间研究5（IIS5）在5%以上的情况下经过统计分析推导得出的。

表8— IIS5重复性和再现性

Sample	Phthalate	Mean value mg/kg	Repeatability <i>r</i> mg/kj	Reproducibility <i>R</i> mg/kg
IIS5-A01	DIBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS5-A01	DBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS5-A01	BBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS5-A01	DEHP	640,47	238,34	647,00
IIS5-A01	DNOP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS5-A01	DINP	2 438,41	1 154,28	1 187,78
IIS5-A01	DIDP	32 742,76	11 758,82	11 884,43
IIS5-C03	DIBP	387,35	80,65	114,71
IIS5-C03	DBP	414,76	95,68	118,94
IIS5-C03	BBP	482,24	162,42	161,19
IIS5-C03	DEHP	464,18	86,51	123,14
IIS5-C03	DNOP	498,71	66,41	212,60
IIS5-C03	DINP	481,18	71,05	140,04
IIS5-C03	DIDP	485,78	192,29	242,31
IIS5-E05	DIBP	Below detection limit	Not applicable	Not applicable
IIS5-E05	DBP	2 401,82	762,72	998,79
IIS5-E05	BBP	2 727,88	789,05	1 218,70
IIS5-E05	DEHP	2 738,88	770,08	1 423,34
IIS5-E05	DNOP	2 840,82	456,66	914,56
IIS5-E05	DINP	29 607,47	7 371,04	15 752,70
IIS5-E05	DIDP	29 802,06	4 883,32	7 385,87

11 质量保证和控制

11.1 总述

在适用情况下，个别测试方法标准的质量保证和控制条款应包括测试频率和验收标准的控制样要求。

11.2 GC-MS法

11.2.1 性能

质量控制使用如下步骤。

- a) 每批样品应萃取一个试剂空白。试剂空白是根据8.2.1.3或8.2.1.4的整个萃取

程序提取的60ml溶剂。在方法空白中发现的任何邻苯二甲酸酯的浓度应小于每种化合物的方法检出限。

- b) 根据每一批样品量的大小, 每批样品或者每十个样品中应有一个样品, 添加含250 μ l的各种邻苯二甲酸酯的基体添加溶液(见8.2.1.1 d), 如下为计算公式:

$$R_p = \frac{c_m - c}{c_s} \times 100 \quad (9)$$

其中

R_p 表示每种邻苯二甲酸酯的回收率, 单位%

c_m 表示基质添加溶液中每种邻苯二甲酸酯的浓度, 单位 μ g/ml

c 表示原样品中每种邻苯二甲酸酯的浓度, 单位 μ g/ml

c_s 表示每种邻苯二甲酸酯添加溶液的浓度, 单位 μ g/ml

每种邻苯二甲酸酯的回收率应在70%至130%之间。应在电子表格中记录和跟踪每种基质添加的回收率, 以确定分析中可能存在的基质效应。

- c) 在每十个样品及每批样品测试结束后, 分析持续的校准检查标准溶液 (CCC)。CCC是一种未经萃取的可作为样品分析的中等范围的校准物。每种邻苯二甲酸酯的回收率应在70%至130%之间。如果CCC标准中任何邻苯二甲酸酯的回收率超出该范围, 则CCC标准应在12小时内重新进样。如果重新进样的CCC标准溶液仍然超出范围, 则停止分析, 并对系统进行维护以使其恢复到最佳操作条件。可以报告在上一次成功的CCC标准之前测试的所有样品, 但是在CCC标准溶液失效后的所有样品都应用新的校准进行重新分析。
- d) 监控每个样品拟似标准品的回收率。计算公式如下:

$$SR = \frac{ms}{ss} \times 100 \quad (10)$$

其中

SR表示拟似标准品回收率, 单位%

ms最终样品溶液中的拟似标准品的总质量(μ g)

ss表示样品中添加的拟似标准品的总质量

可接受的回收率应在70%至130%之间。如果任何样品的拟似标准品回收率超出了这些限值, 则应重新分析样品。重新分析后, 如果拟似标准品回收率不在此限值范围内, 则应重新萃取样品并进行再分析。

- e) 根据5种校准物(根据表4)的结果, 计算内标的平均响应(峰面积)。在整个分析过程中, 对每个样品的内标(IS)响应进行监测, 并与平均值进行比较。如

果在分析中，IS响应波动低于平均水平的50%或高于150%，则认为样品不在控制范围内，应重新分析。如果IS响应仍然超出范围，检查平行萃取的结果。如果两者都超出范围并且偏向相同的方向，则将数据报告为由基质影响的可疑结果。

- f) 建议在每次进样之间分析试剂空白，确保样品之间没有分析物残留。特别是当样品含有高浓度的邻苯二甲酸酯和/或潜在干扰物时。如果不能确定仪器没有污染的分析物，就容易出现假阳性的结果。建议在溶剂中加入少量的硅烷化试剂(BSA, BSTFA)以保持进样口衬管的惰性。
- g) 与每种邻苯二甲酸酯对应的质量数相同的分析物，其保留时间应在校准溶液中使用的标准的±1%以内。以保留时间做为确认的标准是一种公认的做法。

11.2.2 检出限(LOD)或方法检测限(MDL)和定量限(LOQ)

检出限(LOD)或方法检测限(MDL)研究应在进行此测试之前完成，或每次方法或仪器类型都有重大变化时。LOD或MDL通常是通过通过对低含量样品或加标样品基质(如:塑料)进行重复独立的全过程检测(包括萃取)来确定。

在此分析中,至少分析6个平行样品,分析物浓度大约为预计LOD或MDL的3至5倍.整个测试方法中最终的LOD或MDL等于平行样品的标准偏差乘以一个合适的因子。

国际纯粹与应用化学会(IUPAC)建议至少6个平行样品的因子为3,而环保局(EPA)使用单边置信区间,其因子等于平行样品的数量和置信水平所选用的研究值t(如99%置信度下,6个平行样品的因子 $t=3,36$)。用于计算LOD或MDL的分析须是连续的。

- a) 从已知不含DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP的干净容器或可能干扰分析的其它化合物中研磨大约2g的合适的聚合物。
- b) 称500 mg已研磨的聚合物,将其置于一个新的萃取套管中。重复此步骤6次以上。
- c) 将萃取套管置于索式萃取设备中。
- d) 在套管中加入每种邻苯二甲酸酯0,25 ml (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)以及接近最低校准浓度的拟似标准品(100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)的储备液(8.5.1.2)。
- e) 使用程序(根据8.2.1.3或8.2.1.4进行萃取)对每个样品进行萃取。据此进行分析。

- f) 每种邻苯二甲酸酯的回收率应在 70 %–130 % 之间。如果回收率高于或低于此限制值，须重复分析。如果回收率依然不在此范围内，须重复整个萃取和分析程序。
- g) 每种邻苯二甲酸酯计算得出的 MDL 应小于等于 50 mg/kg。如果任何一种邻苯二甲酸酯计算得出的 MDL 大于此限制值，须对此邻苯二甲酸酯进行再一次的萃取和分析。
- h) 每种邻苯二甲酸酯定量限(LOQ)至少须为相应 MDL 的 3 倍。不同于 MDL 仅涉及检出，定量限(LOQ)是可以对给定的化合物进行准确定量的浓度。如果不能满足所需的 MDL，则可以在萃取程序中添加浓缩步骤。由于浓缩步骤也会增加萃取中的树脂浓度，建议每个样品增加清洁净化步骤。这样可延长色谱柱的寿命并且降低仪器维护的频率。如果分析中使用浓缩和/或清洁净化步骤，则此步骤也用于 MDL 样品。

11.3 Py/TD-GC-MS法

11.3.1 灵敏度

设备的灵敏度须通过 50 ng 邻苯二甲酸酯的 S/N 比确认 ($S/N > 30$)。确定的 S/N 比须大于 30。

推荐参考聚合物 (100 mg/kg) 作为灵敏度检查样。将约 0,5 mg 压碎，切割或粉末状的参考聚合物置于样品杯中 (图 I.1)。

注释 也可使用如下程序制备灵敏度检查样。

- a) 使用微量注射器将 10 μ l PVC 溶液 (50 mg/ml) 和 0,5 μ l 标准混合溶液 (100 μ g/ml) 注入样品杯中。
- b) 在室温下干燥溶液。

11.3.2 空白测试

建议在每次进样之间进行试剂空白，确保样品之间没有分析物残留。特别是当分析含有高浓度的邻苯二甲酸酯样品时尤为重要。如果仪器被分析物污染，则会导致假阳性结果。在高浓度 (大于 1%) 样品分析后，须分析空白样品直到邻苯二甲酸酯的背景浓度降至 30 mg/kg 或更低。

注释 空白聚合物或空白样品杯用于空白样品分析。

11.3.3 检出限(LOD)或方法检测限(MDL)和定量限(LOQ)

检出限 (LOD) 或方法检测限 (MDL) 研究应在进行此测试之前完成，或当每次方法或仪器类型都有重大变化时。LOD 或 MDL 通常是通过通过对低含量样品或加标样品基质 (如: 塑料) 进行重复独立的全过程检测 (包括萃取) 来确定。

在此分析中,至少分析6个平行样品,分析物浓度大约为预计LOD或MDL的3至5倍.整个测试方法中最终的LOD或MDL等于平行样品的标准偏差乘以一个合适的因子.国际纯粹与应用化学会(IUPAC)建议至少6个平行样品的因子为3,而环保局(EPA)使用单边置信区间,其因子等于平行样品的数量和置信水平所选用的研究值 t (如99%置信度下,6个平行样品的因子 $t=3,36$)。用于计算LOD或MDL的所有分析须是连续的。

推荐使用参考聚合物(100 mg/kg)作为方法检测限检查样。将约0,5 mg压碎,切割或粉末状的参考聚合物置于样品杯中(图I.1)。

注释 如下为方法检测限检查样的制备程序:

- a) 使用微量注射器将10 μ l PVC溶液(50 mg/ml)和0,5 μ l 标准混合溶液(100 μ g/ml)注入样品杯中。
- b) 在室温下干燥溶液,然后分析平行样品。

每种邻苯二甲酸酯应具有一个小于等于100 mg/kg的已计算得出的MDL。

如果任意一种邻苯二甲酸酯得出的MDL高于此限制,须重复程序和分析。

每种邻苯二甲酸酯的定量限(LOQ)至少须为相应MDL的3倍。不同于仅涉及检测的MDL,定量限(LOQ)是可以对给定化合物进行准确定量的浓度。

12 测试报告

为了本标准起见,使用IEC 62321-1:2013, 4.8(测试报告)。

附录A

(资料性附录)

使用离子附着质谱法(IAMS)测定聚合物中的邻苯二甲酸酯

A.1 原理

IAMS方法适用于在100 mg / kg至2 000 mg / kg范围内用作电子产品部件的聚合物中的DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP的筛选。

IAMS系统包括配有Li⁺发射极的Li⁺附着反应室, 并与直接进样探针(DIP)连接。DIP已程序加热至350°C以热解析样品分子。热解析样品分子(M)在反应室中与Li⁺形成加合物(M + Li⁺), 并通过选择离子监测质谱仪分析这些加合物。

A.2 试剂和材料

所有的化学物质在使用前须进行污染和空白值测试, 例如:

- a) THF, 或适用于制备聚合样品的溶剂, GC级或更高
- b) 干燥空气(露点小于零下50 °C, 3级)
- c) 作为校准物的参考聚合物: 一种含有约100 mg/kg的邻苯二甲酸酯, 另一种含有约1 000 mg/kg的邻苯二甲酸酯。
- d) 空白聚合物(不得含有邻苯二甲酸酯)

注释 商用标准物质见附录I

A.3 设备

使用如下工具进行分析:

- a) 精确到0,000 01 g (0,01 mg)的分析天平;
- b) 液氮冷却低温研磨
- c) 样品盘(不锈钢, 直径4 mm)
- d) 钳子(剪切样品的手工工具)
- e) 微量样勺
- f) 镊子
- g) 能够进行选择性离子监测并配备离子附着离子源(IAMS)的质谱仪。IAMS设备由配有Li⁺发射极的Li⁺附着反应室组成。此外, IAMS与直接进样探针(DIP)连接, 该探针可以程序加热至350°C。示例性工具图如附件E所示。热解析样品分子(M)在反应室中与Li⁺形成加合物(M + Li⁺)。将约50Pa的氮气引入反应室, 其具有使Li⁺减速的功能, 并除去多余的Li⁺加合物的能量。在聚合物分析中, 由于基体中的束缚气降低了Li⁺的灵敏度, 因此最好使用干燥空气代替氮气来氧化样品;

- h) 容量瓶
- i) 玻璃烧杯

A.4 取样

除非另行规定（如使用钳子），否则根据IEC 62321-2的规定取样，建议使用液氮冷却低温研磨。

样品萃取前使用500 μm 筛子过筛。强烈推荐使用液氮冷却低温研磨。参考聚合物材料应进行类似的研磨。

A.5 程序

A.5.1 总分析说明

仪器的验证应包括序列样品之间的潜在交叉污染物。额外的空白或反向的测试顺序将有助于识别交叉污染。

在样品测量之前，应优化IAMS设备，以便在背景噪声上，清楚地观察含有约100 $\mu\text{g/g}$ DEHP的标准聚合物的强度。要求m/z 397的信噪比(S/N)大于10

A.5.2 样品制备

A.5.2.1 总述

样品制备需要干净的玻璃器皿（一次性物品）以避免交叉污染。

进行两步测量。在第一步中，使用总离子流（“全扫描”）模式在全扫描运行中对邻苯二甲酸酯定性。使用SIM对第一步骤中检测出含有邻苯二甲酸酯的样品进行第二步定量分析。

不可溶聚合物样品：

- a) 精确称重0.5mg至1.5mg的研磨样品，并将样品放入样品盘中。为了确保数据精确到三位有效数字，须使用可称重0,001 g (0,01 mg) 的分析天平。
- b) 将样品盘置于DIP中并将其插入仪器中

可溶聚合物样品：

- c) 称重100 mg（精确到0.1mg）已碾碎，研磨或切割的样品，置于玻璃烧杯中。加入8 ml THF，搅拌均匀。将溶液转移到10ml容量瓶中，并加入THF直至刻度。所得溶液是浓缩的样品溶液。将浓缩的样品溶液用THF稀释至每个测量设备的适当浓度水平。
- d) 使用微量注射器将溶解的10 μl 聚合物溶液注入样品盘中
- e) 在室温下干燥溶解的聚合物溶液
- f) 将样品盘置于DIP中并将其插入仪器中

A.5.2.2 储备液

建议使用标准聚合物对校准物和灵敏度进行检查。拉伸的参考聚合物薄片或薄膜较为实用（附录I）。如果聚合物不可用，须制备如下储备液。

- a) PVC溶液：使用浓度为50 mg/ml的合适的溶液（如THF）溶解PVC聚合物
- b) 标准混合溶液：在正己烷中制备浓度为100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的含有DIBP、DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP和DIDP的标准混合溶液（见附件I）。

A.5.3 仪器参数

可能需要不同的条件来优化特定的GC-MS系统，以有效分离每种邻苯二甲酸酯并满足QC和检测限（LOD）要求。

合适的参数示例如下（表A.1）：

表A.1—IAMS检测条件

Ion source temperature	220 °C	
DIP temperature	For polymer	50 °C → (128 °C/min) 170 °C → (64 °C/min) 300 °C (3 min hold)
	For reagent	30 °C → (128 °C/min) 130 °C → (32 °C/min) → 180 °C → (64 °C/min) 300 °C (1 min hold)
Ionization method	Ion attachment (Li ⁺)	
Pressure	50 Pa with dry air	
Scan condition	Mass range: m/z 200 to 600 Cycle time: 3 s/scan	
SIM condition		Monitored ion (m/z)
	DIBP	285
	DBP	285
	BBP	319
	DEHP	397
	DNOP	397
	DINP	425
	DIDP	452
Dwell time	200 ms	
Measurement time	6 min	

A.5.4 校准物

参考物质用作校准物，见附录I。

A.5.5 校准

建议参考聚合物材料（1000 mg / kg）作为IAMS的校准物。将约0.5 mg粉末状，切割或压碎的标准聚合物材料放入IAMS盘中。

注释 也可使用如下程序制备校准物。

a) 将10 μ l (50 mg/ml)的PVC溶液和5 μ l(100 μ g/ml)的标准混合溶液注入样品杯中

b) 在室温下干燥

根据每种邻苯二甲酸酯的信号面积对应的绝对含量(ng)绘制校准直线。

使用公式(A.1)进行单点校准：

$$y = ax \quad (\text{A.1})$$

其中

y 表示样品中邻苯二甲酸酯的峰面积

x 表示样品中邻苯二甲酸酯绝对量(ng)

a 表示校准曲线的斜率

A.6 邻苯二甲酸酯浓度的计算

可以使用公式(A.2)计算样品中每种邻苯二甲酸酯最终浓度：

$$C_{\text{final}} = y \times \left(\frac{1}{a}\right) \times \left(\frac{1}{m}\right) \quad (\text{A.2})$$

其中

C_{final} 表示样品中每种邻苯二甲酸酯的浓度，单位mg/kg

y 表示样品中每种邻苯二甲酸酯峰面积

a 表示校准曲线的斜率

m 表示样品质量(mg)

A.7 质量保证和控制

A.7.1 总述

在适当的情况下，个别测试方法标准中的质量保证和控制章节须包括测试频率和验收标准相关的样品监控要求。

A.7.2 灵敏度

通过50 ng邻苯二甲酸酯的S/N确定仪器灵敏度(S/N > 30)。

推荐参考聚合物(100 mg/kg)作为灵敏度检查样。将约0,5 mg切碎的或粉末状标准聚合物放入样品盘中。

注释 也可使用如下程序制备灵敏度检查样：

- a) 将10 μ l (50 mg/ml)的PVC溶液和5 μ l(100 μ g/ml)的标准混合溶液注入样品杯中
- b) 在室温下干燥

A.7.3 回收率

检测约0,5 mg的KRISS CRM 113-03-006或其他合适的材料。

表A.2 - KRISS CRM 113-03-006中所含邻苯二甲酸酯的标准值

(unit: mg/kg)

Compound name	CAS No.	Cert. Val. ^a	U ^b	K ^c
DMP, dimethyl phthalate	131-11-3	955	46	2,18
DEP, diethyl phthalate	84-66-2	942	43	2,16
DBP, dibutyl phthalate	84-74-2	972	37	2,78
BBP, benzyl butyl phthalate	85-68-7	962	36	2,18
DEHP, bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	989	25	2,36
DNOP, di-n-octyl phthalate	117-84-0	967	18	2,12

^a Certified value.
^b Expanded uncertainty at approximately 95 % of confidence.
^c Coverage factor.

回收率公式如下

$$R = \frac{A_{RM}}{A_{Cal}} \times \frac{M_{Cal}}{M_{RM}} \times \frac{C_{Cal}}{C_{RM}} \times 100 \quad (A.3)$$

其中

R 表示邻苯二甲酸酯的回收率，单位%

A_{RM} 表示CRM中邻苯二甲酸酯的峰面积

A_{cal} 表示校准物中邻苯二甲酸酯的峰面积

M_{RM} 表示CRM的质量，单位：mg

M_{cal} 表示校准物的质量，单位：mg(0,5 mg)

C_{RM} 表示CRM标准值中邻苯二甲酸酯的浓度，单位：mg/kg

C_{cal} 表示校准物中邻苯二甲酸酯的浓度，单位：mg/kg (1000 mg/kg)

在每20个样品及每批样品测试结束后，应对CRM样品进行分析以计算回收率。每种邻苯二

甲酸酯的回收率应在50%至150%之间。如果CRM样品中任何邻苯二甲酸酯的回收率不在此范围内，则应采取纠正措施，并重新建立校准曲线。

A.7.4 空白测试

建议在每次进样之间分析试剂空白，确保样品之间没有分析物残留。特别是当样品含有高浓度的邻苯二甲酸酯时尤其重要。如果仪器被分析物污染，这将导致假阳性的结果。在分析高浓度样品（超过1%）后，应分析空白样品，直到邻苯二甲酸酯的背景水平降至相当于30 mg/kg的值。

注释 空白聚合物材料或空白样品盘被用作空白样品分析。

A.7.5 检出限(LOD)或方法检测限(MDL)和定量限(LOQ)

检出限(LOD)或方法检测限(MDL)研究应在进行此测试之前完成，或当每次方法或仪器类型都有重大变化时。LOD或MDL通常是通过通过对低含量样品或加标样品基质(如:塑料)进行重复独立的全过程检测(包括萃取)来确定。

在此分析中,至少分析6个平行样品,分析物浓度大约为预计LOD或MDL的3至5倍。整个测试方法中最终的LOD或MDL等于平行样品的标准偏差乘以一个合适的因子。国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)建议至少6个平行样品的因子为3,而环保局(EPA)使用单边置信区间,其因子等于平行样品的数量和置信水平所选用的研究值t(如99%置信度下,6个平行样品的因子 $t = 3,36$)。用于计算LOD或MDL的所有分析须是连续的。

建议使用标准聚合物(100 mg/kg)检测LOD或MDL。将约0,5 mg切割的或粉末状的标准聚合物置于样品盘中。

注释 也可以使用如下步骤制备方法检测样品。

- a) 使用微量注射器将10 μ l(50 mg/ml)的PVC溶液和0,5 μ l(100 μ g/ml)的标准混合溶液注入样品盘中
- b) 在室温下干燥溶剂
- c) 分析平行样品

每种邻苯二甲酸酯计算得出的MDL须小于等于100 mg/kg。如果任意一种邻苯二甲酸酯计算得出的MDL大于此限值,须重复样品处理和分析程序。

每种邻苯二甲酸酯的定量限(LOQ)至少须为相应MDL的3倍。不同于仅涉及检测MDL,定量限(LOQ)是可以对给定的化合物进行精确定量的浓度。

A.8 测试报告

为了本标准起见,使用IEC 62321-1:2013, 4.8(测试报告)。

附录B

(资料性附录)

使用液相色谱质谱仪(LC-MS)检测聚合物中的邻苯二甲酸酯

B.1 原理

在LC-MS测试法中,采用超声溶解沉淀样品基质或使用索氏萃取法,通过气相色谱分离质谱检测,定量分析DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP。

由于DIBP和DBP的峰重叠并具有相同的质谱图,出现的峰仅表示可能存在DIBP和DBP或其中之一。

LCMS方法适用于定量分析50 mg / kg至2 000 mg / kg范围内的BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP。此外,可以通过稀释分析物来分析更高的浓度。DIBP和DBP或其中一种可能存在的定性分析也可能在相同的范围内。

B.2 溶剂和材料

所有化学物质在使用前都须进行污染和空白值测试:

- a) 乙腈(高效液相色谱级)
- b) 四氢呋喃(色谱级或更高)
- c) 正己烷(色谱级或更高)
- d) 乙酸铵(分析级或更高)
- e) 正丙醇(分析级或更高)
- f) 校准物:见B.5.4.

B.3 设备

分析使用如下设备:

- a) 测量可精确到0,000 1 g的分析天平
- b) 液氮冷却低温研磨
- c) 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml的容量瓶;
- d) 索氏萃取器
 - 30 ml的索氏萃取器
 - 250 ml的圆底瓶;
 - NS 29/32磨砂瓶塞;
 - NS 29/32戴氏冷凝器;
 - 沸石(玻璃珠或拉西环)
- e) 萃取套管(纤维素, 30 ml, 内径22 mm, 高80 mm)

- f) 玻璃棉（用于萃取套管）
- g) 超声波清洗器
- h) 加热套
- i) 漏斗
- j) 铝箔纸
- k) 软木环
- l) 0,45 μm 聚四氟乙烯过滤器
- m) 微量注射器或自动移液器
- n) 真空旋转蒸发器
- o) 巴氏吸管
- p) 1,5ml的样品瓶以及带有聚四氟乙烯（PTFE）垫圈的螺帽，或视分析系统选择类似的样品容器。
- q) 小型混合器（漩涡式混合器或混合振荡器）
- r) 真空旋转蒸发器
- s) 配有质谱检测器的高效液相色谱(HPLC)系统
为确保重复性，强烈建议使用自动进样器。

B.4 取样

除非另有说明（例如“使用钳子”），否则应如IEC 62321-2中所述，推荐使用液氮冷却低温研磨。

样品萃取前使用500 μm 筛子过筛。强烈推荐使用液氮冷却低温研磨。标准聚合物材料应进行类似的研磨。

B.5 程序

B.5.1 分析的总体说明

仪器的校验应包括连续样品之间潜在交叉污染物的测试。额外空白或反向测试顺序将有助于识别交叉污染。

该方法能够定量测定BBP，DEHP，DNOP，DINP和DIDP，将色谱图中的保留时间与数据库中登记的参考标准的每个相应质谱图进行比较。任何BBP，DEHP，DNOP，DINP和DIDP都将产生可检测到的峰。对所有峰进行积分并使用单位 mg / l 而不是摩尔来进行定量。如果在样品中检测到存在目标峰和/或DBP的相同保留时间的干扰，则推荐使用GC-MS分析作为识别和定量的验证方法。

B.5.2 样品制备

B.5.2.1 总述

样品制备需要干净的玻璃器皿（一次性物品），避免交叉污染。

B.5.2.2 储备液

须制备如下储备液：

每种邻苯二甲酸酯(DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP)溶液：
在正己烷中为1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 或ACN:THF (2:1, v/v)混合物。

B.5.2.3 索氏萃取器的清洗

为了清洁索氏萃取器(B.3.d))，用70 ml的正己烷进行2小时的前萃取。
丢弃清洗溶剂。

B.5.2.4 索氏萃取

使用如下步骤进行样品萃取

- a) 将 500 ± 10 mg样品转移到用于索氏萃取的纤维素提取套管中。记录质量精确到0.1 mg。
- b) 使用漏斗将样品转移到萃取套管中。为了确保定量转移，漏斗应用约10ml正己烷冲洗。
- c) 用玻璃棉覆盖套管，防止样品浮起。
- d) 准备大约120ml正己烷用于回流萃取。至少萃取样品6小时，每小时6至8个循环。较短的萃取时间会降低分析物的回收率。
- e) 6小时回流后，将试剂移入真空旋转蒸发器干燥，之后用氮气吹洗完全干燥试剂。
- f) 使用甲醇将萃取液稀释至50 ml
- g) 将稀释的样品转移至2 ml HPLC /带PTFE层密封的自动进样样品瓶中。

B.5.2.5 可溶性聚合物萃取替代程序

THF可溶性聚合物样品(e. g. PVC)可使用如下萃取替代程序：

- a) 称重 $300 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$ 样品置于40 ml的玻璃瓶中。记录质量精确到0.1 mg.
- b) 将10 ml THF移至玻璃瓶中，记录混合物的重量
注释 其他样品重量可用于具有潜在较低或较高邻苯二甲酸酯浓度的样品。
- c) 拧紧样品瓶。将样品瓶置于超声波清洗器中并超声处理30分钟至60分钟，直到样品溶解。可以使用小块胶带防止瓶盖振动松动。

- d) 样品溶解后，将样品瓶冷却至室温并记录重量。验证重量是否与上述步骤b)中记录的重量一致。
- e) 准确地将20ml ACN逐滴加到小瓶中以沉淀样品基质。
- f) 得到的萃取液在室温下静置30分钟（聚合物材料将在瓶底沉淀）
- g) 使用0.45 μm 聚四氟乙烯膜，使聚合物沉降或过滤混合物。
- h) 将萃取液转移至2 ml HPLC样品/PTFE涂层密封的自动样品瓶中。

B.5.3 仪器参数

B.5.3.1 总述

可能需要不同的条件来优化特定的LC-MS系统，以有效测定DIBP、DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP和DIDP，并满足QC和MDL要求。合适的参数示例如下：

B.5.3.2 流动相

使用10mmol/l乙酸铵和乙腈溶液作为流动相。使用THF/ACN混合溶剂或正己烷作为溶剂，溶解纯标准品并稀释萃取样品。

B.5.3.3 固定相

C18柱，150mm \times 2.1mm，5 μm 或同等柱。

B.5.3.4 检测条件

合适的参数示例如下。运行时间为14分钟，流速为0.4ml/min至0.5ml/min。表B.1中的数据以全扫描模式采集，扫描范围： m/z 100和 m/z 500。

表B.1 - LC-MS的检测条件

HPLC				
Stop time	14 min			
Post run time	3 min			
Injection volume	5 μ l			
Solvent programme	Solvent gradient			
Solvent A ^a	10 mmol/l ammonium acetate			
Solvent B	Acetonitrile			
Timetable	Time (min)	Solvent A ^a (%)	Solvent B (%)	Column flow, ml/min
	0	30	70	0,4
	0,5	30	70	0,4
	2	1	99	0,4
	9	1	99	0,4
	10	1	99	0,5
	13	1	99	0,5
	14	30	70	0,5
MS				
Polarity	Positive API-ES			
Fragment	160			
Voltage of capillary	4 000			
Dry gas temp.	340 °C			
Nebulizer pressure	60 psig			
Dry gas flow	7 000 ml/min			
Monitoring mass ion (m/z)	Substances		Target ions (m/z)	
	DBP & DIBP		279	
	BBP		313	
	DEHP		391	
	DNOP		391	
	DINP		419	
	DIDP		447	
^a Dissolve 0,771 g ammonium acetate into 900 ml of deionized water in a 1 000 ml beaker, add 10 ml of ACN and fill up to the mark with deionized water. Filter the buffer solution with suction filtration setup and transfer it to a 1 000 ml screw bottle.				

a 在1000ml烧杯中，加入900ml去离子水，溶解0,771g乙酸铵，加入10ml ACN并用去离子水稀释至刻度。使用抽滤装置过滤缓冲溶液并将它转移到一个1000 ml的螺纹瓶中。

B.5.4 校准物

将参考物质用作校准物，见附录I

B.5.5 校准

B.5.5.1 标准溶液

根据表B.2列出的浓度，如下每种邻苯二甲酸酯的标准储备液用作校准：

表B.2—标准储备液浓度

No.	DBP ^a , BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP Concentration (µg/ml)
1	0,25
2	0,50
3	1,0
4	2,5
5	5,0

^a If DBP is detected in LC-MS analysis, a confirmation by GC-MS should be performed to identify the isomers DBP and DIBP. And the results are quantified by GC-MS calibration curve, which contains DBP and DIBP.

如果在LC-MS分析中检测到DBP，则应进行GC-MS的确认以识别异构体DBP和DIBP。并通过含有DBP和DIBP的GC-MS校准曲线定量结果。

每个校准曲线的线性回归拟合相对标准偏差（RSD）应小于或等于15%

使用公式(B.1)计算线性回归：

$$y = ax + b \quad (\text{B.1})$$

其中

y 表示样品中邻苯二甲酸酯的峰面积

x 表示样品中邻苯二甲酸酯的绝对量(µg/ml)

a 表示校准曲线的斜率

b 表示校准曲线y轴的截距

B.6 邻苯二甲酸酯浓度的计算

浓度的手动计算原理与9.1所述的GC-MS法一致。

线性拟合计算公式：

$$y = ax + b \quad (\text{B.2})$$

其中

y 表示样品中每种邻苯二甲酸酯的峰面积

a 表示校准曲线的斜率

x 表示仪器结果，单位µg/ml（萃取液中每种邻苯二甲酸酯的浓度）

b 表示校准曲线y轴的截距

二次拟合计算公式：

$$y = ax^2 + bx + c \quad (\text{B.3})$$

其中

y 表示样品中每种邻苯二甲酸酯的响应因子

a和b是对应拟合校准曲线的常数

x 表示设备结果，单位 $\mu\text{g/ml}$ （萃取液中每种邻苯二甲酸酯的浓度）

c 表示校准曲线y轴的截距

稀释率的计算方式与GC-MS相同。

B.7 质量保证和控制

B.7.1 总述

在适用情况下，个别检测方法标准的质量保证和控制条款应包括测试频率和验收标准相关的控制样要求。

B.7.2 性能

B.7.2.1 标准添加回收率

为了测定准确度和回收率，须进行两套试验：

- 1) 将独立的DBP，BBP，DEHP，DNOP，DINP和DIDP标准添加到样品萃取液中。
- 2) 检测独立标准的回收率
- 3) 两组试验中给定的回收率应在90 %—110 %.

B.7.2.2 内部控制样和空白样

频繁重新校准内部控制样和空白样，以确保仪器正常运行。

液体标准溶液的有效期限定为6个月，以确保测试的质量。

每个月都要进行一次全面的重新校准。

独立的质量控制标准可用来确定每种邻苯二甲酸酯的峰面积，作为质量控制检查。独立质量控制标准可接受的回收率为70%-130%（定性），90%-110%（定量）。

B.7.3 检出限(LOD)或方法检测限(MDL)和定量限(LOQ)

检出限(LOD)或方法检测限(MDL)研究应在进行此测试之前完成，每次方法或仪器类型都有重大变化。LOD或MDL通常是通过通过对低含量样品或加标样品基质(如:塑料)进行重复独立的全过程检测(包括萃取)来确定。

在此分析中，至少分析6个平行样品，分析物浓度大约为预计LOD或MDL的3至5倍。整个测试方法中最终的LOD或MDL等于平行样品的标准偏差乘以一个合适的因子。

国际纯粹与应用化学会(IUPAC)建议至少6个平行样品的因子为3，而环保局(EPA)使用单边置信区间，其因子等于平行样品的数量和置信水平所选用

的研究值 t (如99%置信度下, 6个平行样品的因子 $t=3, 36$)。用于计算LOD或 MDL的分析须是连续的。

- a) 从已知不含 DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP 纯净源或可能干扰分析的其它化合物中研磨大约 2g 的合适的聚合物。
- b) 称 500 mg \pm 10 mg 已研磨的聚合物, 将其置于一个新的萃取套管中。重复此步骤 6 次以上。
- c) 将萃取套管置于索式萃取设备中。
- d) 在套管中加入每种邻苯二甲酸酯 0, 25 ml (100 μ g/ml)
- e) 使用程序 (根据 B. 5. 2. 4 或 B. 5. 2. 5 进行萃取) 对每个样品进行萃取。据此进行分析。
- f) 每种邻苯二甲酸酯的回收率应在 70 %—130 %之间。如果回收率高于或低于此限值, 须重复分析。如果回收率依然不在此范围内, 须重复整个萃取和分析程序。
- g) 每种邻苯二甲酸酯计算得出的 MDL 应小于等于 50 mg/kg。如果任何一种邻苯二甲酸酯计算得出的 MDL 大于此限制值, 须对此邻苯二甲酸酯进行再一次的萃取和分析。
- h) 每种邻苯二甲酸酯定量限(LOQ)至少须为相应 MDL 的 3 倍。不同于 MDL 仅涉及检测, 定量限(LOQ)是可以对给定的化合物进行准确定量的浓度。如果不能满足所需的LOD或MDL, 则可以在萃取程序中添加浓缩步骤。由于浓缩步骤也会增加萃取中的聚合物浓度, 建议每个样品增加清洁净化步骤。这样可延长色谱柱的寿命并且降底仪器维护的频率。如果分析中使用浓缩和/或清洁净化步骤, 则此步骤也用于LOD或MDL样品。

B. 8 测试报告

为了本标准起见, 使用 IEC 62321-1:2013, 4. 8 (测试报告)。

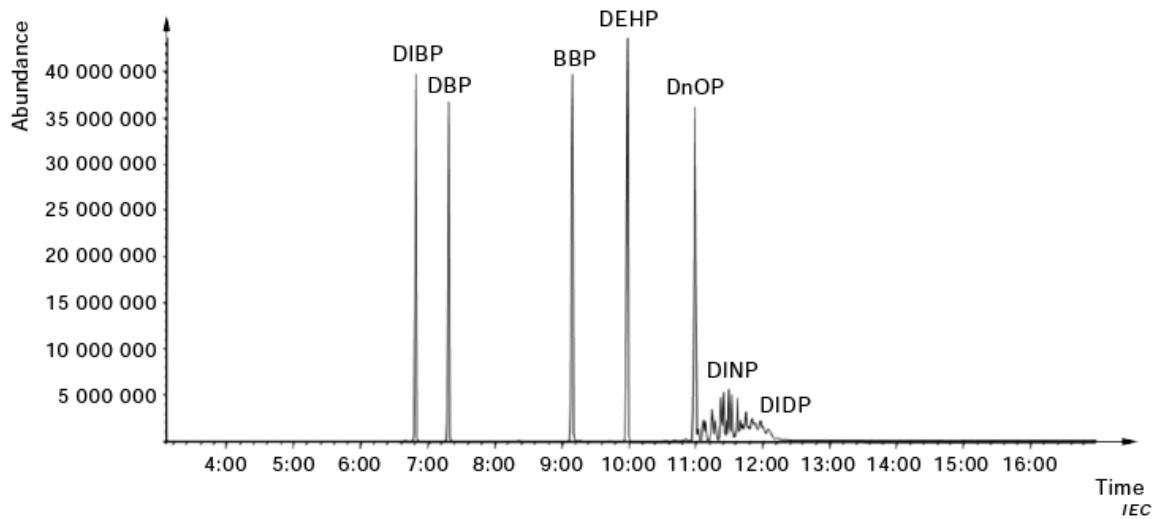
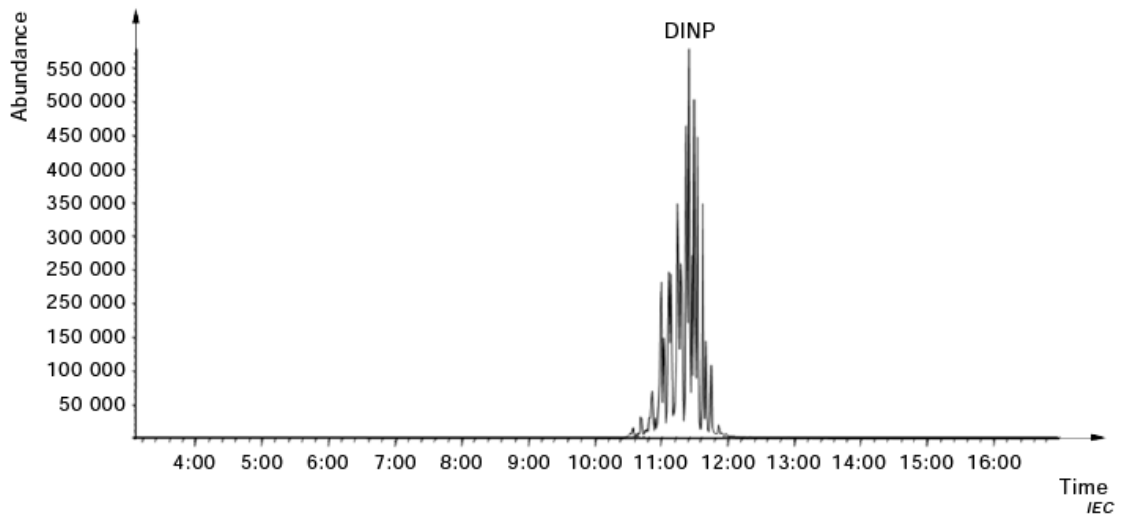
附录C

(资料性附录)

建议条件下色谱图示例

C.1 GC-MS法

使用8.3.1中规定的参数进行GC-MS分析获得如下色谱图(见图C.1, C.2, C.3)

Figure C.1 – Total ion current chromatogram of each phthalate (10 $\mu\text{g/ml}$, 1 μl , splitless)图C.1—每种邻苯二甲酸酯的总离子流色谱图(10 $\mu\text{g/ml}$, 1 μl , 不分流)Figure C.2 – Extracted ion chromatogram of DINP (10 $\mu\text{g/ml}$, 1 μl , splitless)图C.2—DINP提取离子色谱图(10 $\mu\text{g/ml}$, 1 μl , 不分流)

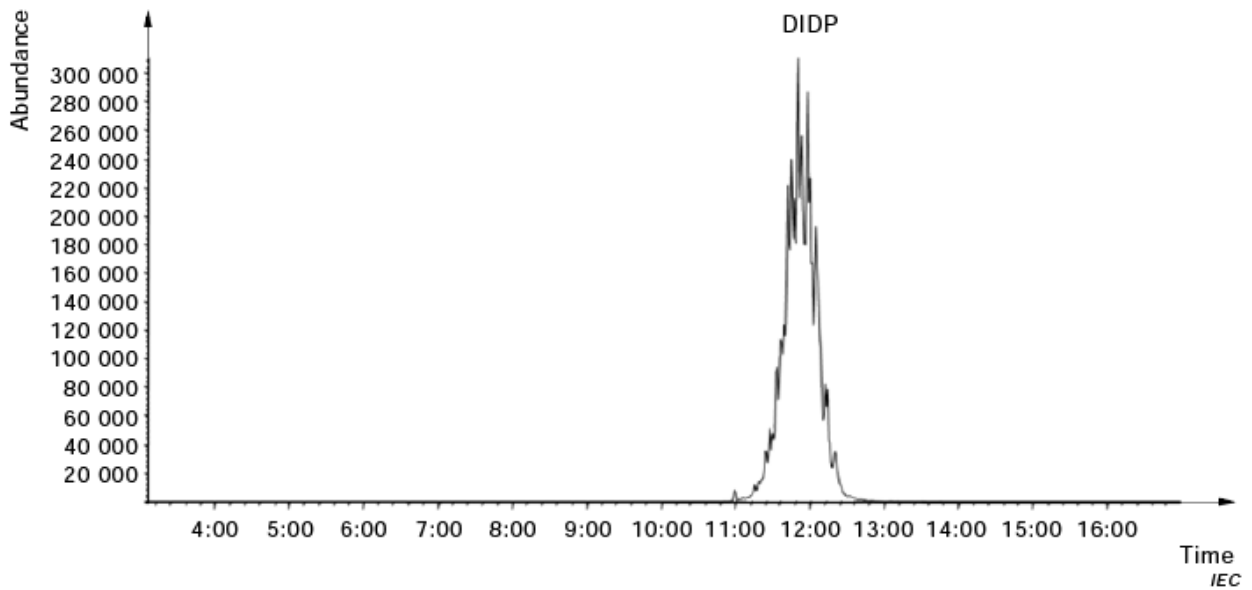


Figure C.3 – Extracted ion chromatogram of DIDP (10 $\mu\text{g/ml}$, 1 μl , splitless)

图C.3—DIDP提取离子色谱图 (10 $\mu\text{g/ml}$, 1 μl , 不分流)

C.2 Py/TD-GC-MS法

使用8.3.2中规定的参数进行Py/TD-GC-MS分析获得如下色谱图 (见图C.4)。

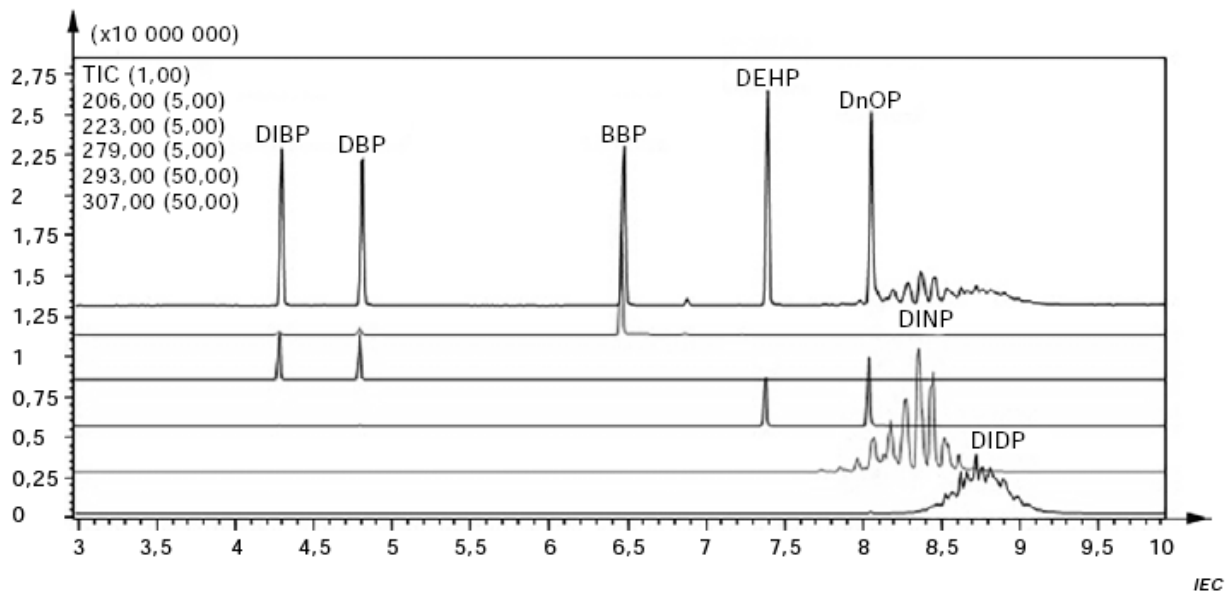


Figure C.4 – Total ion current chromatogram of 100 $\mu\text{g/ml}$ of phthalate mixture by Py/TD-GC-MS

图C.4—使用Py/TD-GC-MS分析100 $\mu\text{g/ml}$ 邻苯二甲酸酯混合物的总离子流色谱图

C.3 LC-MS法

使用B.5.3.4中规定的参数进行LC-MS分析获得如下色谱图 (见图C.5)。

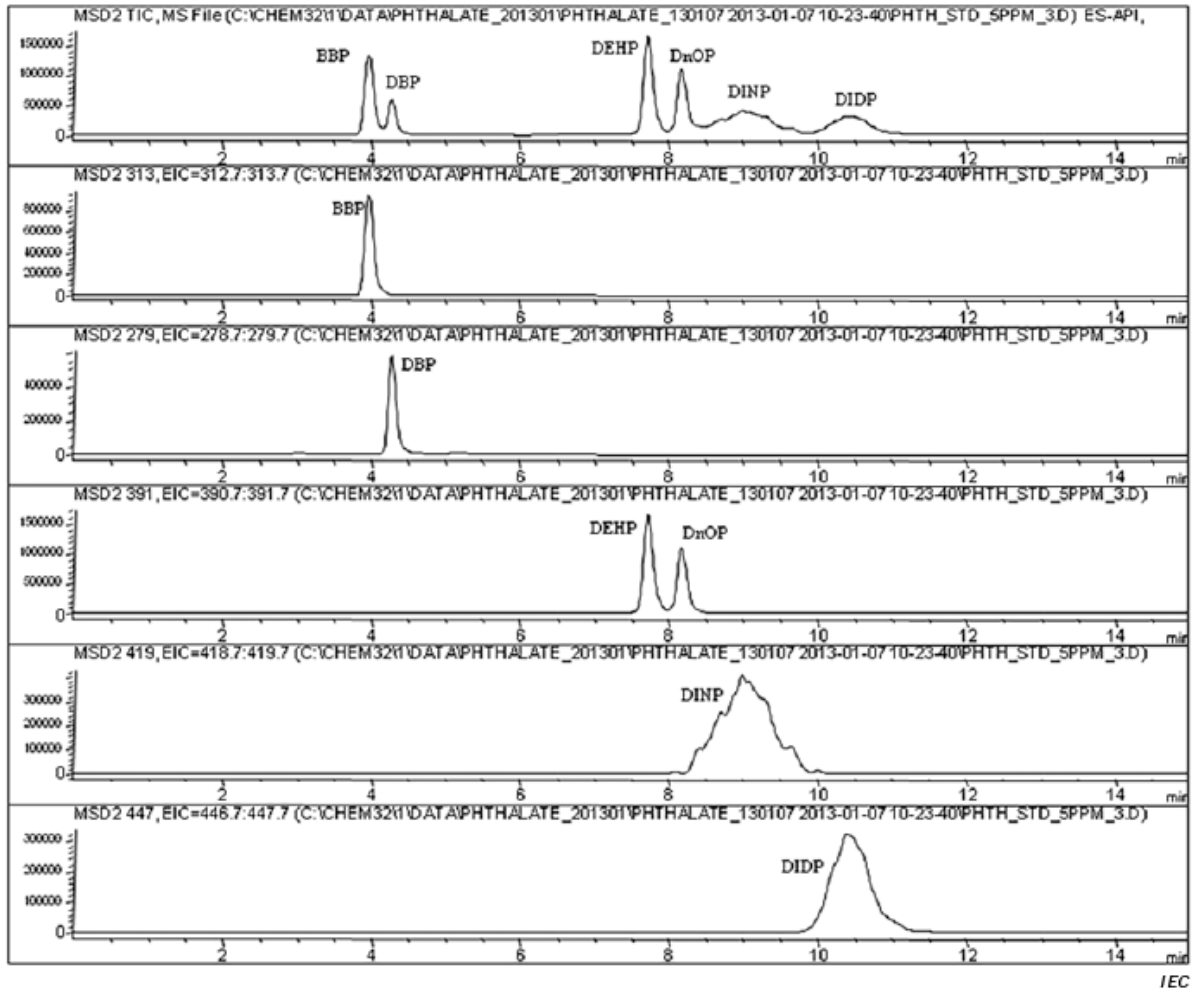


Figure C.5 – Total ion current chromatogram of 5 µg/ml of phthalate mixture by LC-MS

图C.5—使用LC-MS分析5 µg/ml邻苯二甲酸酯混合物的总离子流色谱图

C.4 IAMS法

使用A.5.3中规定的参数进行IAMS分析获得如下色谱图（见图C.6，C.7，C.8）。

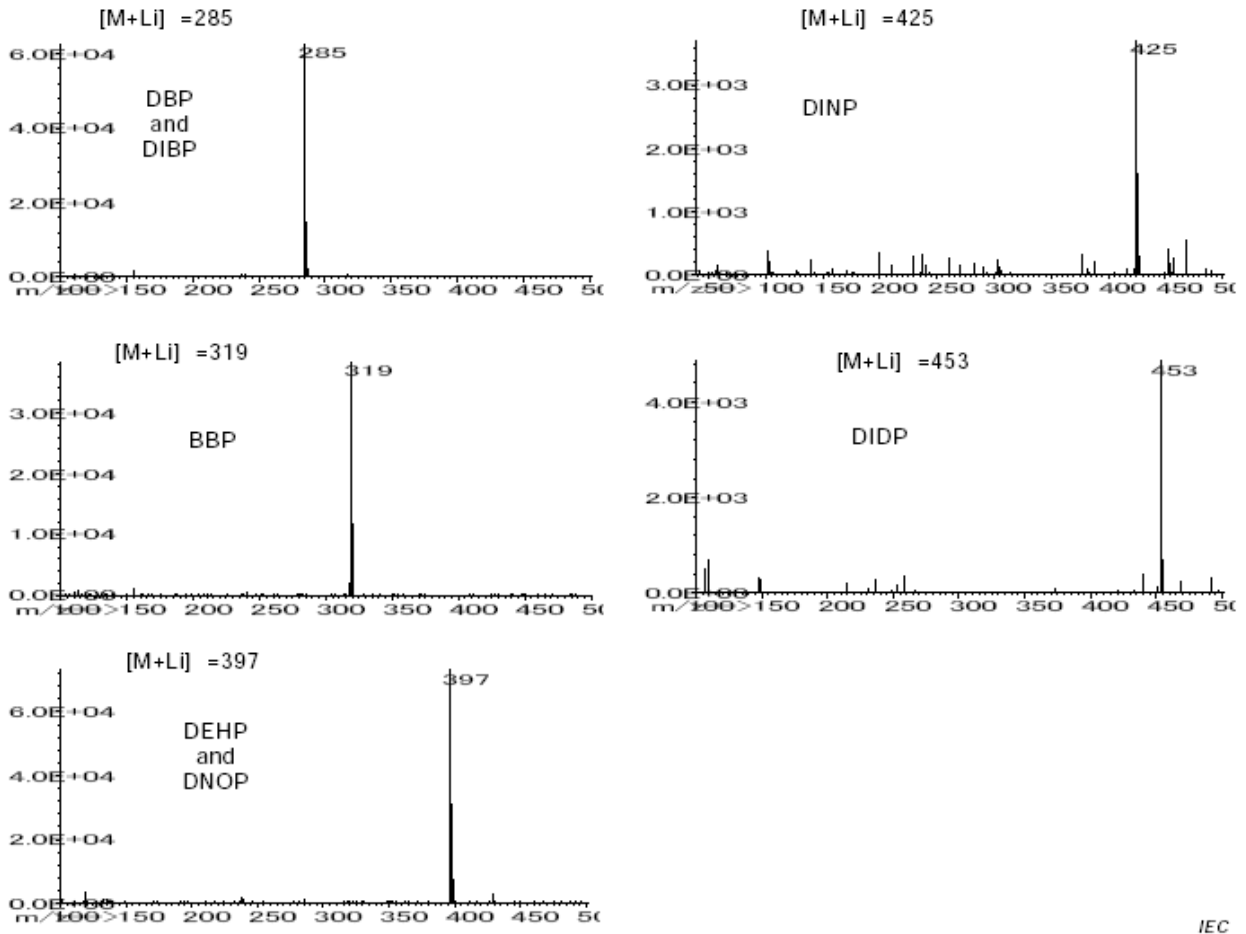


Figure C.6 – Mass spectrum of each phthalate by IAMS

图C.6—使用IAMS分析每种邻苯二甲酸酯的质谱图

以英文为准

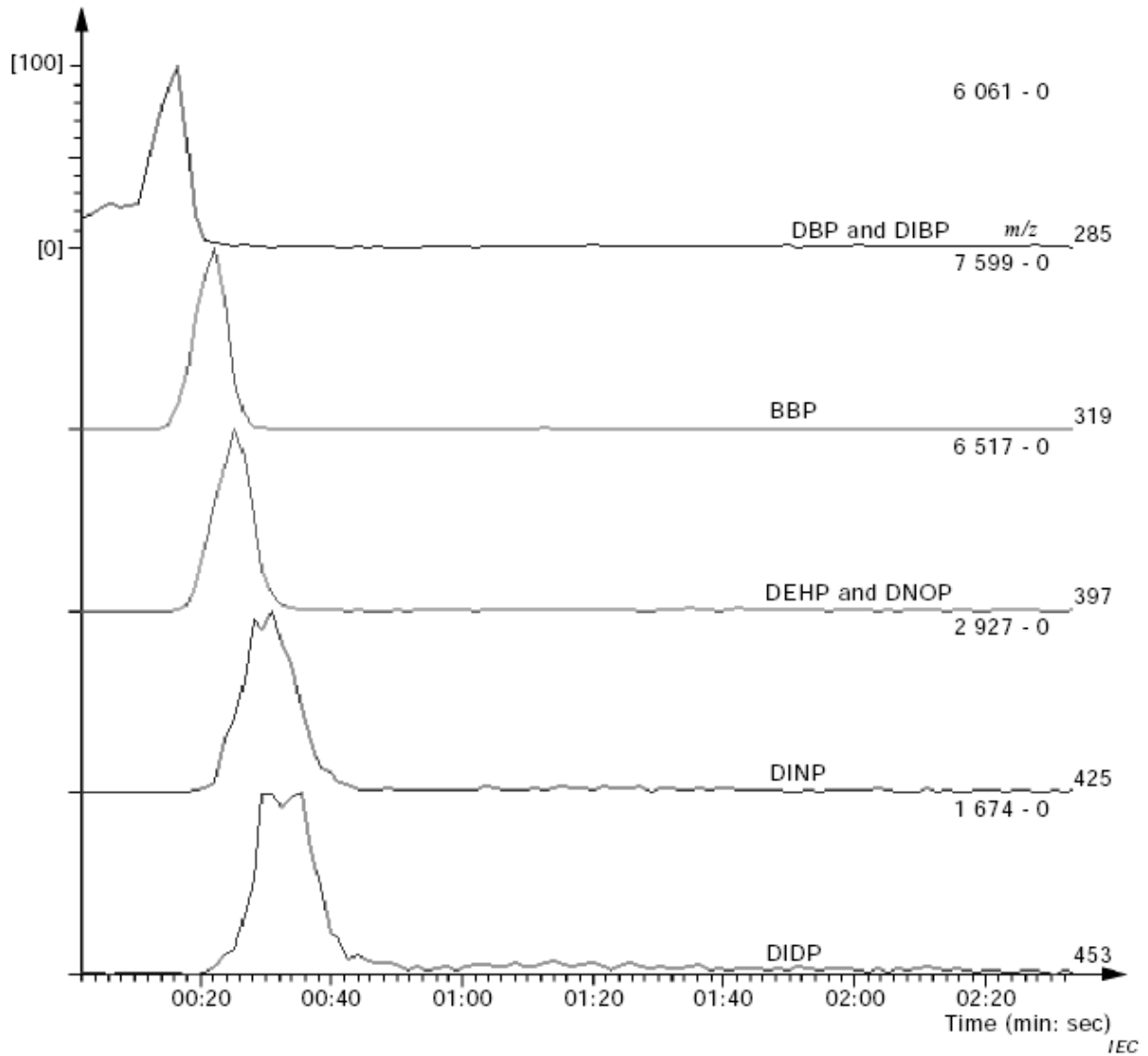


Figure C.7 – Total ion current chromatogram of each absolute amount (0,08 μg) of phthalate mixture by IAMS

图C.7—使用IAMS分析每种邻苯二甲酸酯混合物(绝对量0,08 μg)的总离子流色谱图

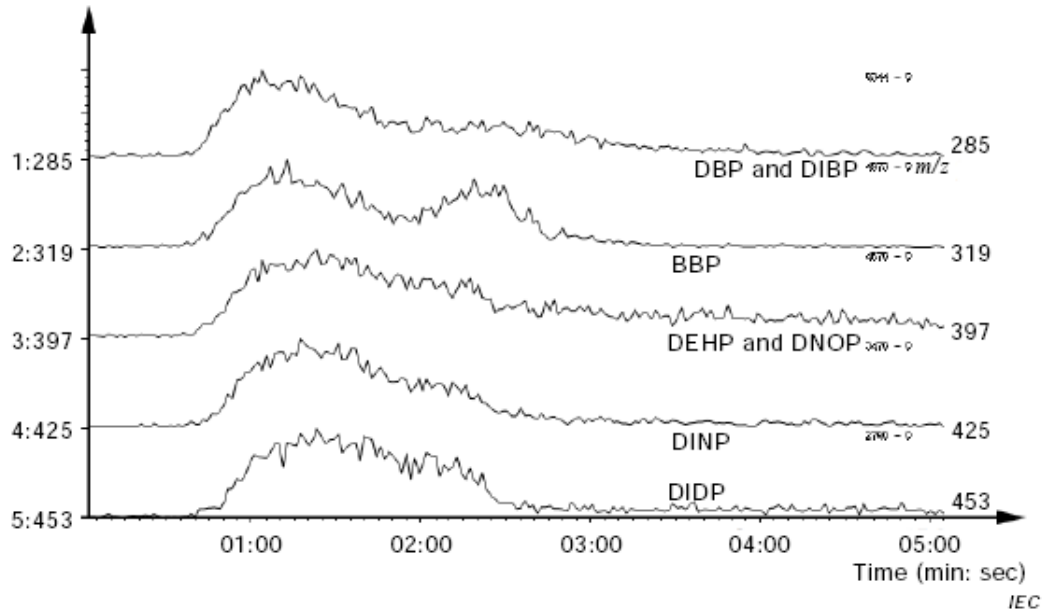


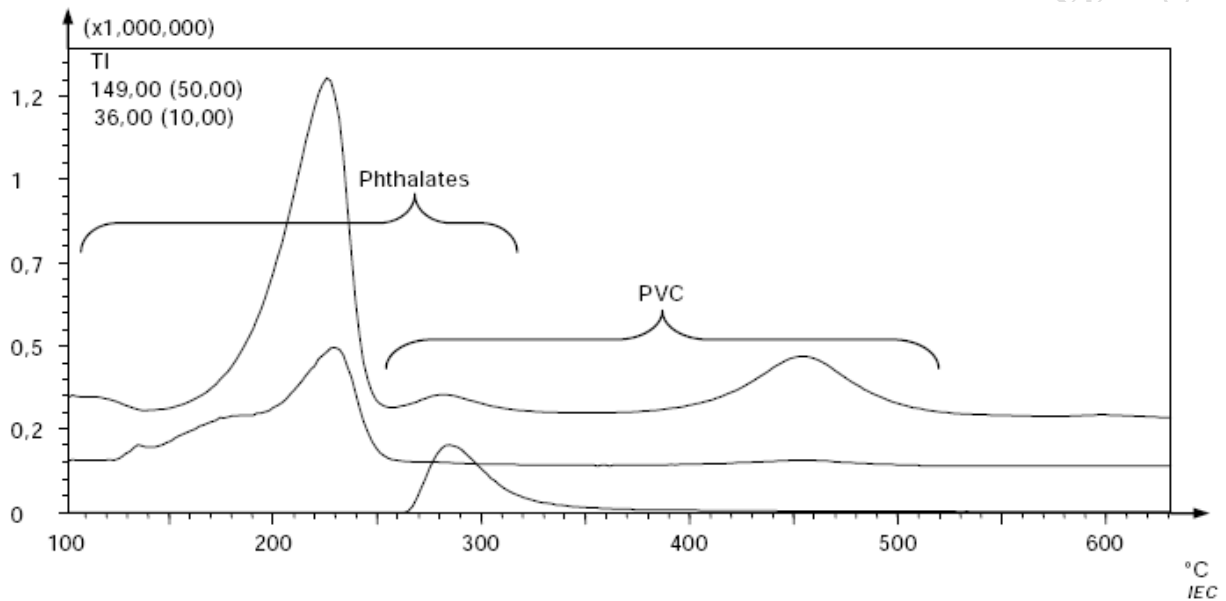
Figure C.8 – Total ion current chromatogram of approximately 0,3 mg of PVC which contains 300 mg/kg of each phthalate mixture by IAMS (Absolute amount: 0,09 μ g)

图C.8—使用IAMS分析约0,3 mg的含有每种邻苯二甲酸酯混合物300 mg/kg的PVC的总离子流色谱图（绝对量：0,09 μ g）

附录D
(资料性附录)
EGA热解析区验证

8.3.2中引用的邻苯二甲酸酯的热解析区似乎与PVC配方中使用的增塑剂无关。热解析区可以通过分析释放的气体(EGA)来确定。

在操作条件下典型的PVC样品的EGA温谱图如下(见图D.1)。



注释

分析条件：热解器炉度100°C→20°C/分→700°C；热解器接口温度，300°C；GC柱，去活化的SS管(长2.5m；内径0.25mm I.D.)；进样口温度320°C；柱温箱温度，320°C；载气100kPa(恒压)；分流比，1/50。

图D.1—含有邻苯二甲酸酯的PVC样品的EGA温谱图

附录E

(资料性附录)

IAMS和Py/TD-GC-MS设备示例

见图E.1和E.2。

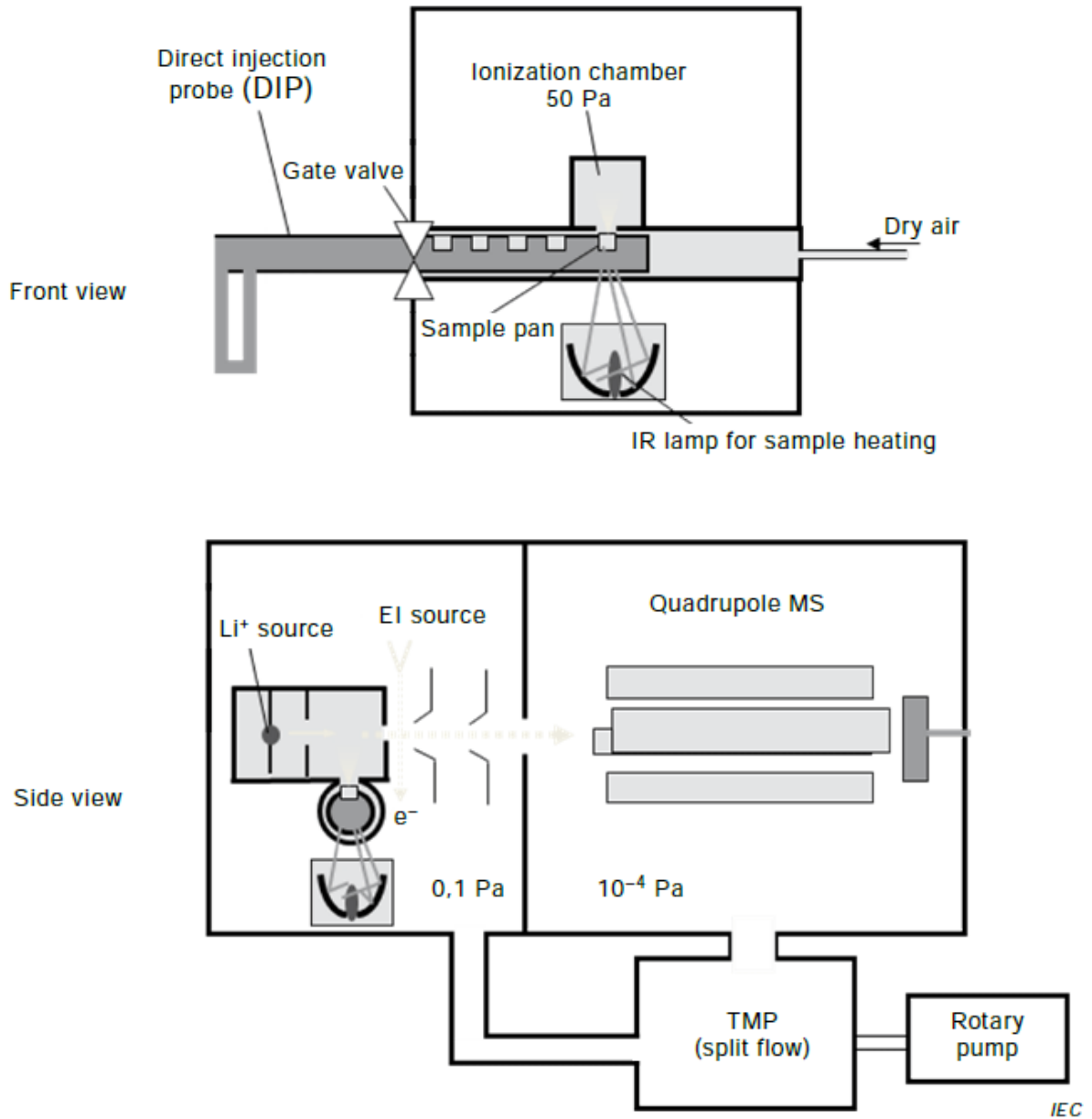
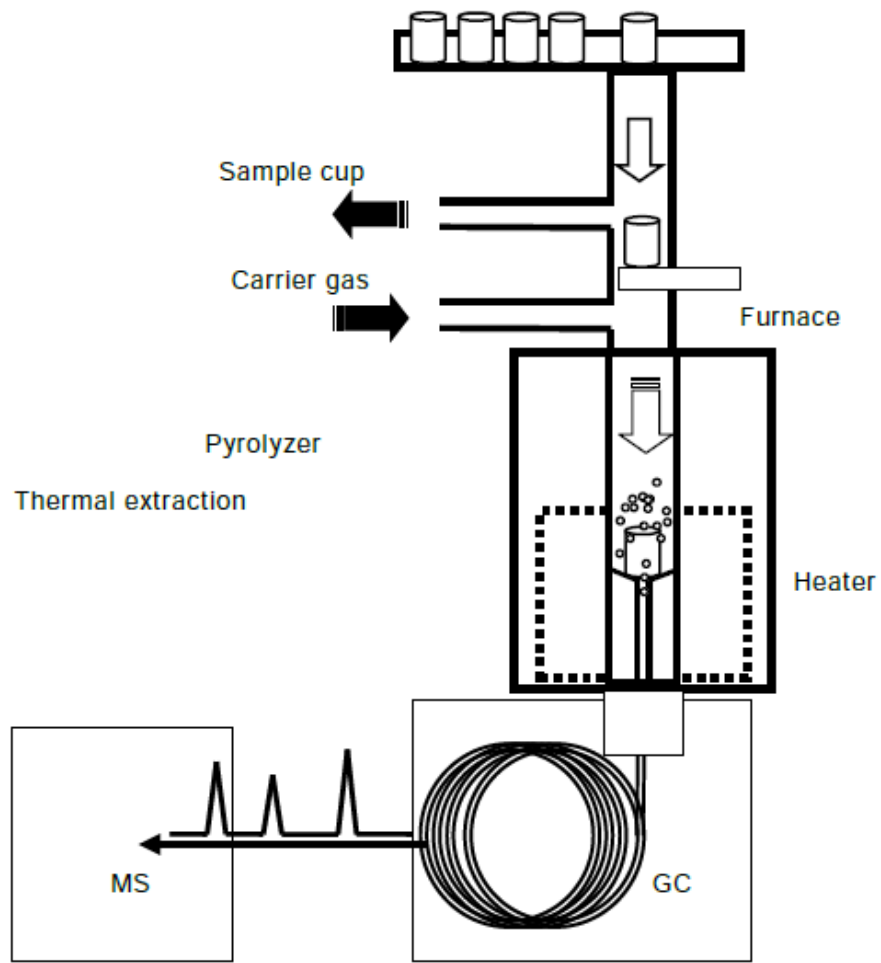


Figure E.1 – Example of IAMS instrument

图E.1— IAMS设备示例



IEC

Figure E.2 – Example of Py/TD-GC-MS instrument

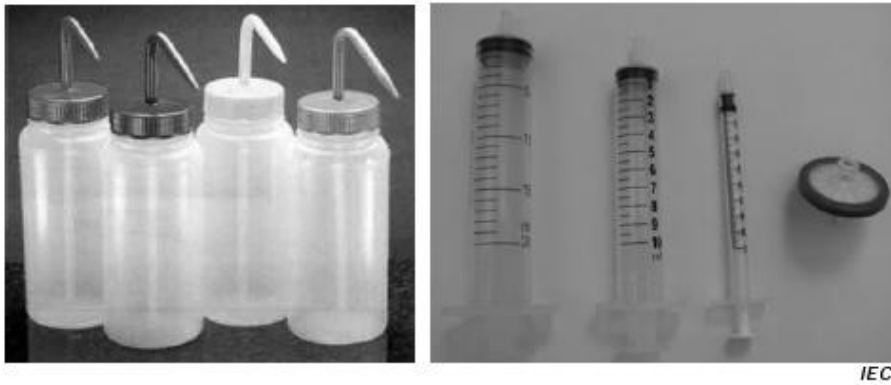
以英文為準

附录F

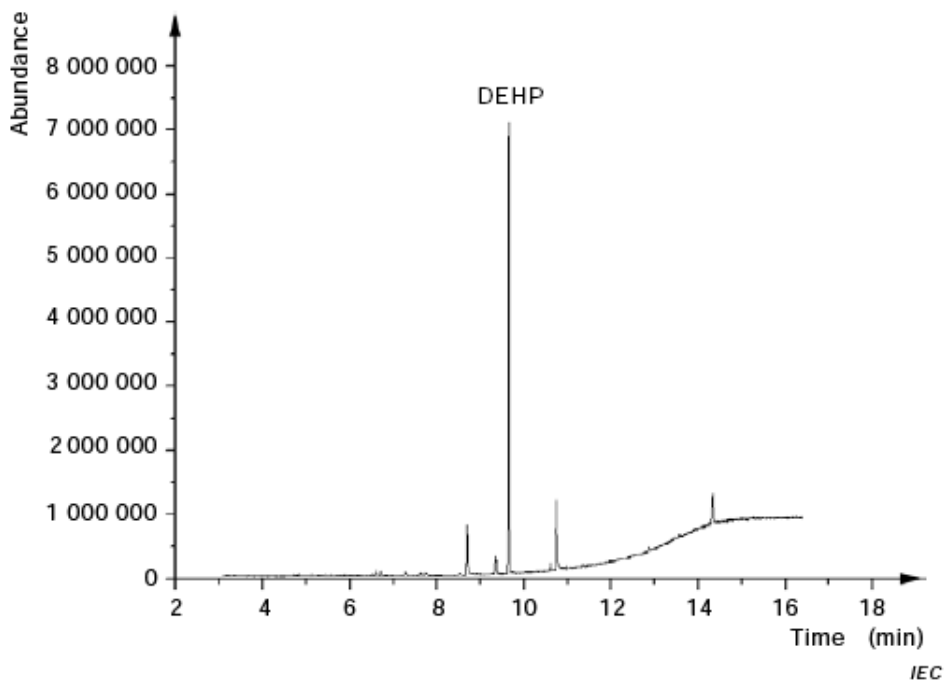
(资料性附录)

邻苯二甲酸酯假阳性检测示例

许多实验室塑料工具和容器所含的邻苯二甲酸酯都超过 $0.1\text{mg}/\text{kg}$ 。在8.2描述的样品制备过程中可能引起邻苯二甲酸酯污染的典型实验室工具和容器如下(见图F.1)。



图F.1 - 可能引起邻苯二甲酸酯污染的典型实验室塑料器皿



图F.2 - 塑料瓶中出现DEHP污染的空白试剂(THF)的色谱图示例

如图F.2所示,为了防止样品中邻苯二甲酸酯的假阳性检测或不准确定量,应避免使用实验室物品,如塑料瓶,注射器和过滤器,或在确认不含邻苯二甲酸酯后方可使用。

附录G

(资料性附录)

使用GC-MS定量分析邻苯二甲酸酯的样品前处理示例

G.1 总述

比较现有的聚合物材料中邻苯二甲酸酯国家检测标准[1]至[8]时，可以观察到两种用于GC-MS或LC-MS定量分析的样品前处理方法（使用合适的有机溶剂进行索氏萃取，聚合物样品在THF中溶解，聚合物沉淀并过滤）。通过GC-MS对不同样品预处理（包括8.2.1.3和8.2.1.4）制备的样品进行分析，附录G提供了该过程中邻苯二甲酸酯回收率的实验数据。

G.2 使用合适的有机溶剂进行索氏萃取

表G.1验证了8.2.1.3中提到的索氏萃取时间6小时。图G.1验证了正己烷作为索氏萃取的合适有机溶剂的用途。使用乙醚，或正己烷，或丙酮和正己烷（3:7）的混合物在40℃的水浴中过夜进行索氏萃取，获得可接受的相似范围的回收率，如图G.2所示。根据此数据，建议在正己烷中制备标准溶液，并使用正己烷进行索式萃取6小时，特别是考虑到在储存和处理过程中与溶剂蒸发相关的标准溶液和样品溶液的稳定性时。

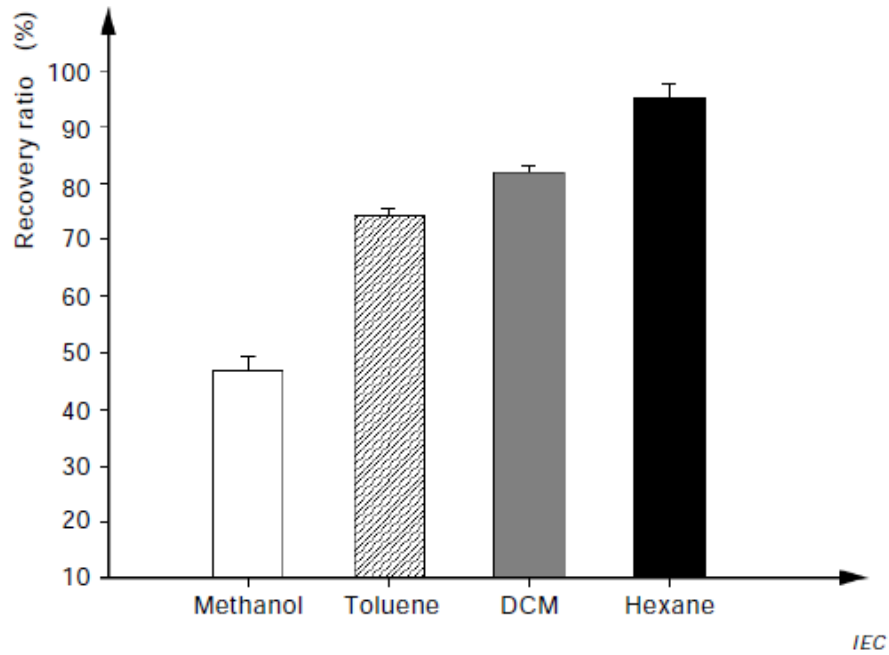
表G.1 - 不同索式萃取时间下邻苯二甲酸酯的回收率（萃取溶剂：正己烷）

Extraction time	Substance	Average concentration ^b mg/kg	SD	RSD %	Recovery ratio ^a %
2 h	DIBP	4 057	49,04	1,21	81,14
	DBP	4 067	5,59	0,14	81,34
	BBP	4 087	20,57	0,50	81,74
	DEHP	4 097	5,57	0,14	81,94
4 h	DIBP	4 450	46,35	1,04	89,00
	DBP	4 377	21,26	0,49	87,54
	BBP	4 417	29,70	0,67	88,34
	DEHP	4 490	25,84	0,58	89,80
6 h	DIBP	4 941	20,60	0,42	98,82
	DBP	4 937	27,52	0,56	98,74
	BBP	4 954	16,47	0,33	99,06
	DEHP	4 934	21,75	0,44	98,66
8 h	DIBP	4 946	5,54	0,11	98,92
	DBP	4 942	16,80	0,34	98,84
	BBP	4 959	7,33	0,15	99,16
	DEHP	4 949	9,65	0,18	98,98
10 h	DIBP	4 960	2,00	0,04	99,20
	DBP	4 937	15,72	0,32	98,74
	BBP	4 960	10,86	0,22	99,20
	DEHP	4 944	11,39	0,23	98,86
12 h	DIBP	4 967	4,74	0,10	99,34
	DBP	4 947	5,23	0,11	98,94
	BBP	4 958	8,75	0,18	99,14
	DEHP	4 963	8,06	0,16	99,26

^a Sample used: EPDM (ethylene propylene diene monomer) rubber with each phthalate of 5 000 mg/kg.
^b $n = 3$ (from sampling to GC-MS analysis).

a 使用的样品：含有5 000 mg/kg每种邻苯二甲酸酯的EPDM（三元乙丙橡胶）橡胶

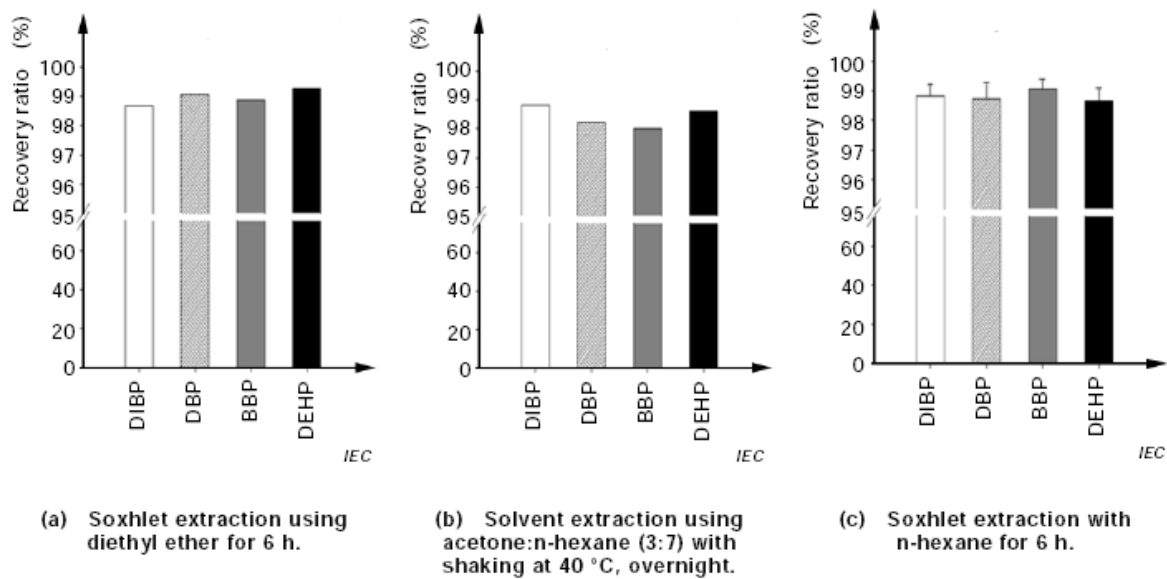
b $n = 3$ （从取样到GC-MS分析）。



注释

在PVC中使用含有138 000 mg/kg DEHP的参考物质。萃取时间为6 h。

图G.1 - 使用不同有机溶剂进行索式萃取获得的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的回收率



注释

使用含有5 000 mg/kg每种邻苯二甲酸酯的EPDM (三元乙丙橡胶) 橡胶的参考物质。

图G.2 - 不同萃取条件下邻苯二甲酸酯回收率对比图

附录H

(资料性附录)

使用超声波在THF中溶解以及沉淀聚合物萃取邻苯二甲酸酯

与索氏萃取相比，在THF中溶解的优点是预处理时间更短。使用超声波在THF中溶解30分钟，可溶于THF的PVC基质中邻苯二甲酸酯的回收率测定为97.4%至104.5%。类似地，使用索式萃取测定的回收率为97.6%至103.4%的，如表H.1所示。对于不溶于THF的样品，与索氏萃取相似的回收率需要较长的超声波处理时间，如表H.2所示。因此建议在THF中进行1小时的超声处理，为使不溶于THF的样品中邻苯二甲酸酯得到理想的回收率。

表H.1 - 对于可溶性样品，使用超声波在THF中溶解以及聚合物基质沉淀的样品制备方法与使用索式萃取的样品制备方法之间的效率比较

Sample preparation	Substance	Average concentration ^b	SD	RSD	Recovery ratio ^a
		mg/kg		%	%
Soxhlet extraction using n-hexane for 6 h	DBP	1 005	12,5	1,24	103,4
	BBP	959	2,25	0,24	99,7
	DEHP	965	3,41	0,35	97,6
	DNOP	956	2,75	0,29	98,9
Dissolution In THF using sonication for 30 min and precipitation of polymeric materials by adding n-hexane	DBP	1 011	4,56	0,45	104,0
	BBP	949	3,78	0,40	98,7
	DEHP	963	3,24	0,34	97,4
	DNOP	952	3,04	0,32	98,5

^a Sample used: KRISSE[®] CRM 113-03-006 (Table 8) with 0,1 % of individual phthalate in PVC.

^b n = 3 (from sampling to GC-MS analysis.)

a 使用的样品KRISSE[®] CRM113-03-006 (表8)，PVC中含有0.1%的各别邻苯二甲酸酯。

b n=3 (从取样到GC-MS分析)

表H.2 - 对于不可溶样品，使用超声波在THF中溶解以及聚合物基质沉淀的样品制备方法与使用索式萃取的样品制备方法之间的效率比较

Sample preparation	Substance	Average concentration ^b	SD	RSD	Recovery ratio ^a
		mg/kg			
Soxhlet extraction using n-hexane for 6 h	DIBP	23 589	718,7	3,05	94
	DBP	23 986	736,2	3,07	96
	BBP	23 207	581,1	2,50	93
	DEHP	23 830	486,6	2,04	95
Dissolution in THF using sonication for 15 min and precipitation with ACN	DIBP	21 783	767,5	3,52	87
	DBP	24 043	428,4	1,78	96
	BBP	21 395	1 422,7	6,65	86
	DEHP	20 702	1 085,2	5,24	83
Dissolution in THF using sonication for 30 min and precipitation with ACN	DIBP	22 091	227,3	1,03	88
	DBP	24 430	662,9	2,71	98
	BBP	23 953	1 374,1	5,74	96
	DEHP	21 034	1 255,6	5,97	84
Dissolution in THF using sonication for 45 min and precipitation with ACN	DIBP	22 689	1 235,9	5,45	91
	DBP	25 072	90,2	0,36	100
	BBP	24 504	732,4	2,99	98
	DEHP	23 204	421,5	1,82	93
Dissolution in THF using sonication for 1 h and precipitation with ACN	DIBP	22 513	423,5	1,88	90
	DBP	24 826	1 248,1	5,03	99
	BBP	24 048	486,5	2,02	96
	DEHP	23 299	712,2	3,06	93
Dissolution in THF using sonication for 1,5 h and precipitation with ACN	DIBP	22 810	572,3	2,51	91
	DBP	25 257	1 337,4	5,30	101
	BBP	25 086	537,3	2,14	100
	DEHP	23 206	564,0	2,43	93
Dissolution in THF using sonication for 2 h and precipitation with ACN	DIBP	22 919	609,2	2,66	92
	DBP	25 044	126,6	0,51	100
	BBP	24 686	1 055,4	4,28	99
	DEHP	23 381	912,8	3,90	94
Dissolution in THF using sonication for 3 h and precipitation with ACN	DIBP	22 646	942,9	4,16	91
	DBP	24 915	1 493,6	5,99	100
	BBP	25 122	312,8	1,24	100
	DEHP	23 324	467,9	2,01	93

^a Sample used: RM with 2,5 % of individual phthalate in chloroprene rubber.
^b n = 3 (from sampling to GC-MS analysis).

附录I

(资料性附录)

适用于GC-MS和Py/TD-GC-MS的商用标准物质

I.1 GC-MS

适用于GC-MS分析的标准溶液见表I.1

表I.1—适用于GC-MS的商用标准溶液列表

Compound name	CAS number	Product No.	Manufacturer
DBP-3,4,5,6-d ₄ ^a	93952-11-5	34169	Fluka
DEHP-3,4,5,6-d ₄ ^a	93951-87-2	617180	Aldrich
Anthracene-d ₁₀ ^a	1719-06-8	176591	Aldrich
Benzyl benzoate	120-51-4	B6630-250ML	SIGMA-ALDRICH [®]
DIBP	84-69-5	43540-100 MG	Fluka
DBP	84-74-2	48559	SIGMA-ALDRICH [®]
BBP	85-68-7	442503	SIGMA-ALDRICH [®]
DEHP	117-81-7	D201154-5ML	SIGMA-ALDRICH [®]
DNOP	117-84-0	48560-U	SIGMA-ALDRICH [®]
DINP	68515-48-0 28553-12-0	376663-1L	SIGMA-ALDRICH [®]
DIDP	26761-40-0	80135-10ML	SIGMA-ALDRICH [®]

^a Only considered suitable for GC-MS analysis.

使用技术校准混合物作为校准物。如下技术校准混合物适用于此分析：

邻苯二甲酸酯标准溶液III（丙酮中DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP和DIDP:100 μg/ml），产品批号:34109-43, KANTO CHEMICAL CO., INC.

I.2 Py/TD-GC-MS

使用标准聚合物作为IAMS和Py/TD-GC-MS法的校准物。但是，如果标准聚合物不可用，使用标准混合溶液制备储备液。

注释 标准液参考表I.1

适用Py/TD-GC-MS分析的标准物质见表I.2。

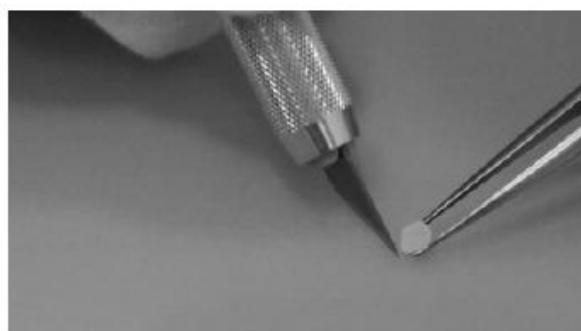
表I.2 - 适用于Py/TD-GC-MS的商用标准物质列表

Product name	Specification	Manufacturer
NMIJ [®] CRM 8152-a	Pellet of PVC resin containing DBP, BBP, DEHP, DEP (diethyl phthalate) and DCHP (dicyclohexyl phthalate). DMP (dimethyl phthalates), DIDP, DNOP and DEHA (di-(2-ethylhexyl adipate) are also contained with the informational values.	National Metrology Institute of Japan
KRISS [®] CRM 113-03-006	Pellet of PVC containing DBP, BBP, DEHP, and DNOP	Korean Research Institute for Standards and Science
CRM-PE001	Pellet of polyethylene containing DIDP, DINP, DEHP, BBP, DEP (Diethyl phthalate), DMP (Dimethyl phthalate), DBP and DNOP	SPEX CertiPrep [®] , US
CRM-PVCBLK	Poly(vinyl chloride) Purity 99%	SPEX CertiPrep [®] , US
S225-31003-91	Sheet of polyethylene containing DIBP, DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, and DIDP at 0 mg/kg, 100 mg/kg and 1000 mg/kg.	Shimadzu Corp.

图I.1显示了Py / TD-GC-MS标准样品制备的程序。通过打孔机进行冲压，片材可以使制备更加简单。有机溶剂不需要使用这些标准材料进行样品制备。



IEC



IEC

a) Sheet type punched twice using a micro-puncher

a使用微型打孔机打孔2次的片材

b) Pellet type cut off using a cutter to obtain approximately 0,5 mg

b使用割刀切割的约0.5mg的颗粒

图I.1 - 参考材料的样品制备

附录J

(资料性附录)

适用于GC-MS 和 Py-GC-MS的商用毛细管柱

适用于GC-MS和Py-GC-MS的毛细管柱见表J.1

表J.1—适用于GC-MS和Py-GC-MS的商用毛细管柱列表

Application		Product name (manufacturer)	Specification
GC-MS	Py-GC-MS		
○	○	Rtx [®] -5MS (RESTEK, US)	5 % Diphenyl/ 95 % dimethyl polysiloxane Length 30 m; inner diameter 0,25 mm; film thickness 0,25 μ m.
○	○	DB TM -5ms (Agilent J&W, US)	5 % Diphenyl/ 95 % dimethyl polysiloxane Length 30 m; inner diameter 0,25 mm; film thickness 0,25 μ m.
○	○	UA TM -5 (Frontier Lab, Japan)	5 % Diphenyl/ 95 % dimethyl polysiloxane Length 30 m; inner diameter 0,25 mm; film thickness 0,25 μ m.
	○	UA TM -PBDE (Frontier Lab, Japan)	100 % Dimethyl polysiloxane Length 15 m; inner diameter 0,25 mm; film thickness 0,05 μ m.

中文

以英文为准

附录K

(资料性附录)

邻苯二甲酸酯测试器皿清洗程序

K.1 使用高温炉（仅限于不带容量刻度的玻璃器皿）

- a) 在开始清洗程序之前，用水刷洗或摇晃（如果含有滤纸碎片），将明显松散的污染物从玻璃器皿中移除。如果溶剂离开玻璃器皿时有刺鼻味或异味，将玻璃器皿放在通风橱中，直到所有的气味消失。
- b) 将玻璃器皿完全浸入无皂洗涤剂的水溶液中（玻璃器皿的内部区域应充满无皂洗涤剂的水溶液）至少四小时以清除颗粒物。
- c) 用刷子轻轻擦洗玻璃器皿，并用溶液充分摇动。
- d) 用大量自来水冲洗玻璃器皿，除去所有洗涤剂，然后用丙酮淋洗。
- e) 有序地将不带容量刻度的玻璃器皿（例如烧杯，圆底/平底瓶，小瓶）按顺序放入高温炉中，然后打开炉子，并在400°C—500°C下加热玻璃器皿4小时或一整夜。（切勿将带容量刻度的玻璃器皿放入炉内）。
- f) 达到时间后，关掉炉子，冷却到室温（不要马上打开炉子，否则可能会烫伤皮肤）。
- g) 从炉子中取出玻璃器皿，并将玻璃器皿储存在干净，坚固和标识良好的柜子中，以减少不必要的暴露。
- h) 如果使用实验室玻璃器皿洗涤器，将合适的插入物装入不带容量刻度的玻璃器皿中，然后将玻璃器皿放在篮子中。将篮子放入洗涤器。在合适的洗涤器中使用合适的既定程序去除有机残留物，清洁玻璃器皿。如果残留物或粘附物仍然附着在玻璃器皿的表面，则重复步骤e)至g)。

K.2 不使用高温炉（玻璃器皿和塑料器皿）

- a) 在开始清洁程序之前，用水刷洗或摇晃（如果含有滤纸碎片），将明显松散的污染物从玻璃器皿中移除。如果溶剂离开玻璃器皿时有刺鼻味或异味，将玻璃器皿放在通风橱中，直到所有的气味都消失。
- b) 将实验室器皿完全浸入无皂洗涤剂的水溶液中（玻璃器皿的内部区域应充满无皂洗涤剂的水溶液）至少四小时以清除颗粒物。
- c) 用刷子轻轻擦洗实验室器皿，并用溶液充分摇动。
- d) 用大量自来水冲洗实验室器皿，除去所有洗涤剂，然后用丙酮淋洗。
- e) 将实验室器皿浸入酸槽（5%硝酸）完全干燥至少8小时或一整夜。
- f) 按步骤c)再次擦拭实验室器皿，并用反渗透水和丙酮淋洗。

- g) 将玻璃器皿—带容量刻度的玻璃器皿除外（例如容量瓶，移液管，滴管）放置在干燥箱中，直到完全干燥。（对于带容量刻度的玻璃器皿，空气干燥更合适）。
- h) 将器皿存放在干净，牢固且充分标记的橱柜或支架或架子中，以减少不必要的暴露。
- i) 如果使用实验室玻璃器皿洗涤器，将合适的插入物装入不带容量刻度的玻璃器皿中，然后将玻璃器皿放在篮子中。将篮子放入洗涤器。在洗涤器中使用合适的清洁程序去除有机残留物，清洁玻璃器皿。之后重复步骤b)到e)。
- j) 对于带容量刻度的玻璃器皿，应按K.3所述，确保容器壁足够干净。

K.3 带容量刻度的玻璃器皿内部的清洁评估

为了确认玻璃设备清洁程度，请在添加或移除液体时观察其性能。对于具有特定体积刻度的容器，缓慢倒入液体直到达到最高刻度。上升的液体弯液面不得变形（例如边缘应均匀）。同样地，在过量填充后抽出一点液体。上述玻璃的表面的润湿度应保持均匀，并且弯液面的边缘不得变形，而是逐渐合并到容器的壁上。根据经验，观察者能够识别相对于其直径的受污染弯月面的形状。

附录L

(资料性附录)

国际实验室间研究结果5

见表L.1—L.4

表L.1 - Py/TD-GC-MS统计数据

Technique	Sample	Parameter	\bar{m} mg/kg	V mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	\bar{R} mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg	p	Outlier labs / remarks
Py-GC/MS	IIS5-A01	DIBP	below detection limit	not applicable	18	not applicable	not applicable	not applicable	not applicable	6	0
	IIS5-C03	DIBP	387,35	500	17	28,8	80,65	40,97	114,71	6	1
	IIS5-E05	DIBP	below detection limit	not applicable	18	not applicable	not applicable	not applicable	not applicable	6	0
	IIS5-A01	DBP	below detection limit	0	18	1,3	3,66	1,92	5,37	6	0
	IIS5-C03	DBP	414,76	500	17	34,2	95,68	42,48	118,94	6	1
	IIS5-E05	DBP	2 401,82	3 000	17	272,4	762,72	356,71	998,79	6	1
	IIS5-A01	BBP	below detection limit	not applicable	18	not applicable	not applicable	not applicable	not applicable	6	0
	IIS5-C03	BBP	482,24	500	17	58,0	162,42	57,57	161,19	6	1
	IIS5-E05	BBP	2 727,88	3 000	17	281,8	789,05	435,25	1 218,70	6	1
	IIS5-A01	DEHP	640,47	602	17	85,1	238,34	231,07	647,00	6	1
	IIS5-C03	DEHP	464,18	500	17	30,9	86,51	43,98	123,14	6	2
	IIS5-E05	DEHP	2 738,88	3 000	17	275,0	770,08	508,33	1 423,34	6	1
	IIS5-A01	DNOP	below detection limit	not applicable	18	not applicable	not applicable	not applicable	not applicable 0	6	0
	IIS5-C03	DNOP	498,71	500	17	23,7	66,41	75,93	212,60	6	1
	IIS5-E05	DNOP	2 840,82	3 000	17	163,1	456,66	326,63	914,56	6	1
	IIS5-A01	DINP	2 438,41	2 438	17	412,2	1 154,28	424,21	1 187,78	6	1
	IIS5-C03	DINP	481,18	500	17	25,4	71,05	50,01	140,04	6	1
	IIS5-E05	DINP	29 607,47	30 000	17	2 632,5	7 371,04	5 625,96	15 752,70	6	1
	IIS5-A01	DIDP	32 742,76	32 743	17	4 199,6	11 758,82	4 244,44	11 884,43	6	1
	IIS5-C03	DIDP	485,78	500	18	68,7	192,29	86,54	242,31	6	0
IIS5-E05	DIDP	29 802,06	30 000	17	1 744,0	4 883,32	2 637,81	7 385,87	6	1	

注释

 \bar{m} = 测试属性总平均值，单位mg/kg v = 预期值，单位mg/kg n = 参与计算的测试结果数量 $s(r)$ = 重复性标准偏差 r = 重复性 $s(R)$ = 再现性标准偏差

R =再现性

p =参与计算的实验室数量

表L.2 - GC-MS统计数据

Technique	Sample	Parameter	\bar{m} mg/kg	v mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg	p	Outlier labs / remarks
GC/MS	IIS5-A01	DIBP	0,00	0	18	0,0	0,00	0,00	0,00	6	0
	IIS5-B02	DIBP	0,00	0	15	0,0	0,00	0,00	0,00	5	0
	IIS5-F06	DIBP	0,00	0	15	0,0	0,00	0,00	0,00	5	0
	IIS5-C03	DIBP	463,33	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DIBP	0,00	0	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DBP	0,00	0	17	0,0	0,00	0,00	0,00	6	1
	IIS5-B02	DBP	0,00	0	14	0,0	0,00	0,00	0,00	5	1
	IIS5-F06	DBP	508,50	478	13	44,8	125,56	90,69	253,94	5	2
	IIS5-C03	DBP	470,00	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DBP	1 891,33	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	BBP	0,00	0	17	0,0	0,00	0,00	0,00	6	1
	IIS5-B02	BBP	0,00	0	14	0,0	0,00	0,00	0,00	5	1
	IIS5-F06	BBP	473,50	475	13	21,1	59,08	64,49	180,58	5	2
	IIS5-C03	BBP	451,67	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	BBP	1 699,00	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DEHP	439,00	439	18	48,8	136,74	174,92	489,77	6	0
	IIS5-B02	DEHP	558,87	559	15	44,3	123,94	225,99	632,77	5	0
	IIS5-F06	DEHP	460,50	503	13	64,0	179,25	71,65	200,61	5	2
	IIS5-C03	DEHP	507,33	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DEHP	1 765,67	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DNOP	0,00	0	17	0,0	0,00	0,00	0,00	6	1
	IIS5-B02	DNOP	0,00	0	14	0,0	0,00	0,00	0,00	5	1
	IIS5-F06	DNOP	480,93	484	13	25,5	71,37	63,09	176,65	5	2
	IIS5-C03	DNOP	504,00	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DNOP	1 842,00	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DINP	2 827,71	2 828	14	787,2	2 204,15	1 315,11	3 682,31	5	4
	IIS5-B02	DINP	1 450,80	0	15	¹ 304,7	3 653,16	1 739,50	4 870,59	5	no further evaluation
	IIS5-F06	DINP	0,00	0	10	0,0	0,00	0,00	0,00	4	5
	IIS5-C03	DINP	500,00	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DINP	¹⁶ 259,67	30 000	3					1	1 lab only
IIS5-A01	DIDP	²³ 414,59	24 326	16	⁶ 095,3	¹⁷ 066,87	6 871,27	19 239,57	6	2	
IIS5-B02	DIDP	6 658,00	6 709	13	572,7	1 603,58	1 566,97	4 387,52	5	2	
IIS5-F06	DIDP	0,00	0	3	0,0	0,00	0,00	0,00	1	12	
IIS5-C03	DIDP	507,00	500	3					1	1 lab only	
IIS5-E05	DIDP	¹⁵ 591,33	30 000	3					1	1 lab only	

注释

m = 测试属性总平均值，单位mg/kg

v = 预期值，单位mg/kg

n = 参与计算的测试结果数量

$s(r)$ = 重复性标准偏差

r = 重复性

$s(R)$ = 再现性标准偏差

R = 再现性

p = 参与计算的实验室数量

以英文為準，中文翻譯僅供參考。

表L.3 - IAMS统计数据

Technique	Sample	Parameter	m mg/kg	v mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg	p	Outlier labs / remarks
IAMS	IIS5-B02	DIBP/DBP	0,00	0	6	0,0	0,00	0,00	0,00	2	
	IIS5-D04	DIBP/DBP	1 013,33	972	6	83,0	232,46	182,74	511,68	2	
	IIS5-F06	DIBP/DBP	525,33	478	6	11,9	33,35	74,18	207,70	2	
	IIS5-B02	BBP	0,00	0	6	0,0	0,00	0,00	0,00	2	
	IIS5-D04	BBP	926,33	962	6	65,5	183,35	80,97	226,72	2	
	IIS5-F06	BBP	468,00	475	6	20,5	57,30	23,15	64,83	2	
	IIS5-B02	DEHP/DNOP	777,67		6	49,4	138,23	394,74	1 105,28	2	
	IIS5-D04	DEHP/DNOP	1 825,20	1 956	5	41,4	116,03	208,89	584,88	2	1
	IIS5-F06	DEHP/DNOP	936,17	987	6	58,8	164,51	60,59	169,64	2	
	IIS5-B02	DINP	452,67		6	36,6	102,43	89,07	249,39	2	
	IIS5-D04	DINP	0,00	0	6	0,0	0,00	0,00	0,00	2	
	IIS5-F06	DINP	0,00	0	6	0,0	0,00	0,00	0,00	2	
	IIS5-B02	DIDP	2 793,33		6	208,4	583,62	422,36	1 182,60	2	
	IIS5-D04	DIDP	866,83		6	121,9	341,42	122,25	342,31	2	no DIDP expected
	IIS5-F06	DIDP	464,83		6	80,3	224,70	91,51	256,22	2	no DIDP expected

注释

m = 测试属性总平均值，单位mg/kg

v = 预期值，单位mg/kg

n = 参与计算的测试结果数量

$s(r)$ = 重复性标准偏差

r = 重复性

$s(R)$ = 再现性标准偏差

R = 再现性

p = 参与计算的实验室数量

表L.4 - LC-MS统计数据

Technique	Sample	Parameter	m mg/kg	v mg/kg	n	$s(r)$ mg/kg	r mg/kg	$s(R)$ mg/kg	R mg/kg	p	Outlier labs / remarks
LCMS	IIS5-A01	DIBP/BBP	0,00	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DIBP/BBP	815,00	1 000	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DIBP/BBP	2 113,00	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DBP	0,00	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DBP	409,67	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DBP	2 153,00	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DEHP	425,33	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DEHP	413,67	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DEHP	2 126,00	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DNOP	0,00	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DNOP	377,67	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DNOP	2 146,67	3 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DINP	540,67	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DINP	378,33	500	3					1	1 lab only
	IIS5-E05	DINP	25 522,67	30 000	3					1	1 lab only
	IIS5-A01	DIDP	13 783,00	0	3					1	1 lab only
	IIS5-C03	DIDP	394,00	500	3					1	1 lab only
IIS5-E05	DIDP	25 885,33	30 000	3					1	1 lab only	

注释

m = 测试属性总平均值，单位mg/kg

v = 预期值，单位mg/kg

n = 参与计算的测试结果数量

$s(r)$ = 重复性标准偏差

r = 重复性

$s(R)$ = 再现性标准偏差

R = 再现性

p = 参与计算的实验室数量

附录M
(资料性附录)
样品分析顺序

M.1 GC-MS

建议的GC-MS分析顺序见表M.1

表M.1—GC-MS样品分析顺序

No.	Sample	Purpose	Remarks
1	Calibration standard1	For calibration curve	Correlation coefficient of the calibration curve, $R \geq 0,995$ ($R^2 \geq 0,990$)
2	Calibration standard2		
3	Calibration standard3		
4	Calibration standard4		
5	QC(Quality control)	Check the reproducibility	Acceptance value is less than $\pm 20\%$ from stated value
6	Blank sample	Check any contamination and carry over	Analysed for minimum of 1 per every 20 samples. Acceptance value is less than method detection limit (\leq MDL)
7	Blank spike/ Matrix spike	Check the recovery	Analysed for minimum of 1 per every 20 samples. Acceptance value of recovery is less than $\pm 30\%$
8	Sample 1	Determinate concentration of sample	-
9	Sample 2		
10	to		
11	Sample 20		
12	Continuous calibration verification (CCV)	Check the reproducibility	Acceptance value is less than $\pm 20\%$ from stated value

M.2 Py/TD-GC-MS

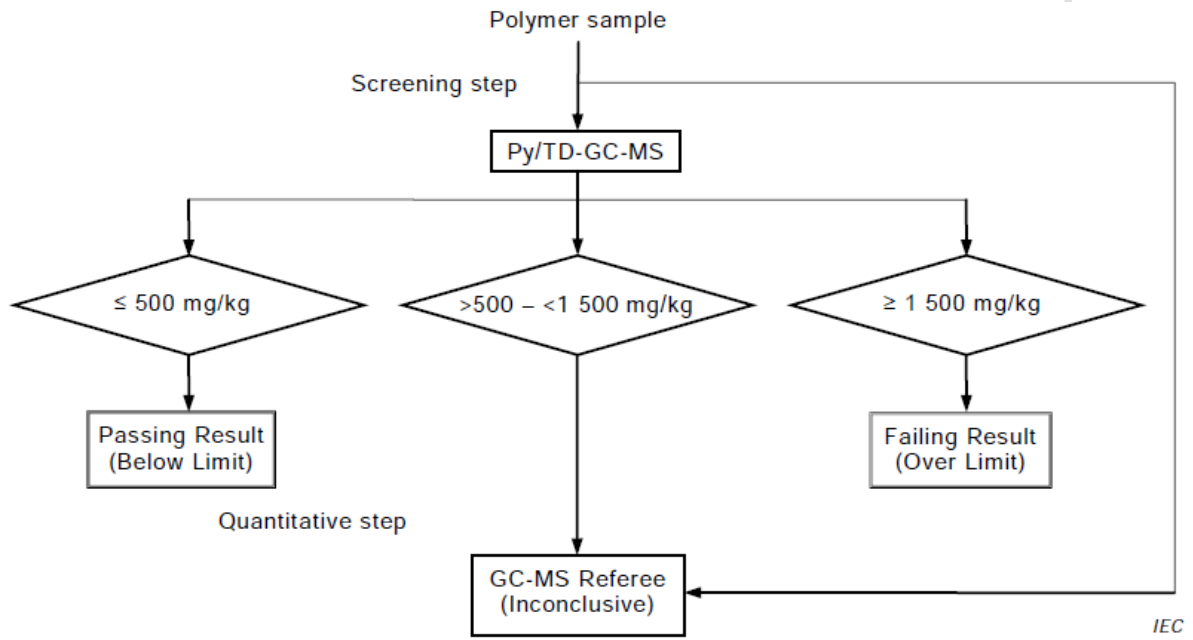
建议的Py/TD-GC-MS分析顺序见表M.2

表M.2—Py/TD-GC-MS样品分析顺序

No.	Sample	Purpose	Remarks
1	Blank sample	Check contamination and carry over	Refer 11.3.2
2	100 mg/kg reference material	Check the sensitivity	Refer 11.3.1
3	1 000 mg/kg reference material	Calibration	Refer 8.5.2
4	Real sample 1		
5	Real sample 2		
-			
N	Real sample N		

附录N
(资料性附录)
流程图

当每种DIBP，DBP，BBP，DEHP，DNOP，DINP和DIDP浓度的可接受的阈值设定为1000 mg / kg 时，如何使用规范的Py / TD-GC-MS和GCMS方法进行筛选的流程图见表N.1。



图N.1 - 筛选和定量步骤流程图

以英文为準

参考文献

- [1] KS M 1991-2011, 聚合物材料中邻苯二甲酸酯含量的测定
- [2] EN 14372, 儿童用品和护理产品—餐具和喂食器具—安全要求和测试, 2004/08
- [3] ASTM D 7083 - 04, 使用气相色谱法测定聚(氯乙烯)(PVC)中单体增塑剂的标准规范, 2004
- [4] ASTM D 2124 - 99 (2004年重新批准), 使用红外分光亮度技术分析聚(氯乙烯)合物成分的标准测试方法
- [5] 加拿大测试法C-34, 聚氯乙烯消费品中邻苯二甲酸酯的测定, 2006/12
- [6] CPSC-CH-C1001-09.1, 邻苯二甲酸酯检测的标准操作程序, 2009/03/03
- [7] EN 14372, 儿童用品和看护产品—餐具和喂食器具—安全要求和测试, 2004/08
- [8] 日本测试方法:MHLW 0906-4, 玩具塑化材料中6种邻苯二甲酸酯的检测方法, 2010
- [9] Song, M. H., Cho, Cho, Y. D., Choe, E. K., and Myoung, Y.C., 工业产品中邻苯二甲酸酯测试相关的各种国家标准验证研究, *Anal. Sci. Technol.*, 2012, 25(3), 178-189
- [10] ISO/IEC Guide 98-3, 测量不确定度—测量不确定度的ISO表示指南
- [11] ISO 3696, 分析实验室用水—规范和测试方法
- [12] ISO/IEC 17025, 测试和校准实验室能力的一般要求
- [13] Maruyama, F., Fujimaki, S., Sakamoto, Y., Kudo, Y., Miyagawa, H., 通过热解GC / MS筛选聚合物材料中的邻苯二甲酸酯, *Anal. Sci.*, 2015, 31, 3
- [14] IEC 62321-2:2013, 电子产品中某些物质的测定—第2部分:拆卸, 拆分及机械样品制备
- [15] IEC 62321-6:2015, 电子产品中某些物质的测定—第6部分:使用GC-MS测定聚合物中的多溴联苯及多溴联苯醚