

塑胶玩具中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量 的测定 气相色谱-质谱法

Determination of migration of phthalate esters in plastic toys—
Gas chromatography–mass spectrometry

2025 - 10- 18 发布

2025 - 11- 18 实施

浙江省分析测试协会发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由浙江省分析测试协会提出并归口。

本文件主要起草单位：浙江省质量科学研究院。

本文件参加起草单位：浙江公正检验中心有限公司、常山县检验检测研究院、浙江科技大学。

本文件主要起草人：曹慧、杨阳、秦芸桦、徐炆、谢俊、张慧、王潇、王瑾、王京、陈小丽、童小娟、王静、杨春、马钰清、王倩、刘晓政、王梓杭、周学军、姜侃、来肖京、苏敏、黄南、曹铿。

塑胶玩具中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定

气相色谱-质谱法

1 范围

本文件描述了模拟汗液和模拟唾液测试塑胶玩具中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丙酯(DIPrP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)、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(DHXP)、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)、邻苯二甲酸二庚酯(DHP)、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)、邻苯二甲酸二苄酯(DBzP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、邻苯二甲酸二癸酯(DnDP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸正戊基异戊酯(DnIPP)、邻苯二甲酸二异戊酯(DIPP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)等26种邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的气相色谱-质谱测定方法。

本文件适用于塑胶玩具中26种邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6675.1—2025 玩具安全 第1部分：基本规范

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

GB 6675.1—2025界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

玩具 toy

设计或预定供14岁以下儿童玩耍时使用的所有产品和材料。

[来源：GB 6675.1—2025，3.1]

3.2

汗液迁移 sweat migration

玩具与人体皮肤汗液接触中，塑胶材料中的邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移进入汗液的过程。

3.3

唾液迁移 saliva migration

玩具被儿童吮吸、舔食、咀嚼，塑胶材料中的邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移进入唾液的过程。

4 原理

样品裁剪后采用模拟汗液或模拟唾液浸泡，邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移至模拟液中，模拟液经固相萃取柱富集净化，采用选择离子监测模式（SIM）扫描，以保留时间和碎片的丰度比定性，基质外标法定量。

注1：汗液迁移试验以特定浓度的氯化钠、尿素和乳酸混合物（ $\text{pH}=4.4\pm 0.1$ ）作为模拟汗液，在（ 37 ± 2 ） $^{\circ}\text{C}$ 条件下振荡一段时间对试样进行处理。

注2：唾液迁移试验以特定浓度的氯化镁、氯化钙、磷酸氢二钾、碳酸钾、氯化钠和氯化钾混合物（ $\text{pH}=6.8\pm 0.1$ ）作为模拟唾液，在（ 37 ± 2 ） $^{\circ}\text{C}$ 条件下对试样振荡一段时间进行处理。

5 试剂或材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。试验中所用容器及转移器具应避免使用塑料材质。

5.1 试剂

- 5.1.1 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。
- 5.1.2 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。
- 5.1.3 丙酮（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ）：色谱纯。
- 5.1.4 尿素[$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]。
- 5.1.5 氯化钠（ NaCl ）。
- 5.1.6 DL-乳酸（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ）：质量分数不小于 88%， $\rho=1.21\text{ g/mL}$ 。
- 5.1.7 氨水（ NH_4OH ）：质量分数 25%， $\rho=0.91\text{ g/mL}$ 。
- 5.1.8 六水合氯化镁（ $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）。
- 5.1.9 二水合氯化钙（ $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。
- 5.1.10 三水合磷酸氢二钾（ $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）。
- 5.1.11 碳酸钾（ K_2CO_3 ）。
- 5.1.12 氯化钾（ KCl ）。
- 5.1.13 盐酸（ HCl ）：质量分数 37%， $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。
- 5.1.14 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）。
- 5.1.15 微孔滤膜：有机系， $0.22\ \mu\text{m}$ 。

5.2 试剂配制

- 5.2.1 氨水溶液（1%）：称取 5 g 氨水（5.1.7）于 150 mL 烧杯中，加入 120 g 水，混匀。

5.2.2 盐酸溶液（1%）：称取 5 g 盐酸（5.1.13）于 250 mL 烧杯中，加入 180 g 水，混匀。

5.2.3 模拟汗液：取 900 mL 水置于 1000 mL 的烧杯中，加入 1g 尿素（5.1.4）、5g 氯化钠（5.1.5）和 1g DL-乳酸（5.1.6），搅拌至所有试剂完全溶解，用氨水溶液（5.2.1）调节 pH 值至（4.4±0.1）。将溶液转移至 1000 mL 容量瓶，加水定容至 1000 mL。

5.2.4 模拟唾液：取 900 mL 水置于 1000 mL 的烧杯中，加入 0.76g 三水合磷酸氢二钾（5.1.10）、0.53g 碳酸钾（5.1.11）、0.75g 氯化钾（5.1.12）和 0.33g 氯化钠（5.1.5），然后加入 0.17g 六水合氯化镁（5.1.8）和 0.15g 二水合氯化钙（5.1.9），搅拌至所有试剂完全溶解，用盐酸溶液（5.2.2）调节 pH 值至（6.8±0.1）。将溶液转移至 1000 mL 容量瓶，加水定容至 1000 mL。

5.3 邻苯二甲酸酯标准品

26 种邻苯二甲酸酯纯度不低于 95%，见附录 A。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 标准储备溶液（5000 mg/L）：分别称取 26 种邻苯二甲酸酯（5.3）各 50 mg（精确至 0.1 mg），分别用正己烷（5.1.1）溶解并定容至 10 mL。0~4 °C 下避光保存，有效期 6 个月。

5.4.2 混合标准中间溶液：分别吸取邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)标准储备溶液（5.4.1）2.5 mL。其他 24 种邻苯二甲酸酯标准储备溶液（5.4.1）0.5 mL 于 50 mL 容量瓶中，正己烷（5.1.1）定容至刻度。邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)的浓度为 250 mg/L，其他 24 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的浓度为 50 mg/L。0~4 °C 下避光保存，有效期 3 个月。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱仪：配有电子轰击源（EI）。

6.2 电子天平：感量 0.01 g 和 0.1 mg。

6.3 pH 计：精度不低于±0.1 pH 单位。

6.4 恒温振荡器：振荡时温度范围为 25-100°C，振荡频率范围为 40-300 rpm。

6.5 涡旋混合器。

6.6 不锈钢镊子：表面洁净无锈迹。

6.7 提取瓶：容量为 250 mL 的具塞平底三角锥瓶。

7 分析步骤

7.1 试样制备

宜选择实验样品薄的部位，使用合适的工具裁剪（10±1）cm² 的测试样品。如果测试样品厚度超过 1mm，在计算测试样品表面积时应把厚度的表面积计算在内。

当实验样品表面积小于 10 cm² 时，不应裁剪，整个样品作为测试样品。

7.2 试样提取

模拟汗液：采用不锈钢镊子（6.6）将测试样品（7.1）放入提取瓶（6.7），加入 100 mL 的模拟汗液（5.2.3），盖紧瓶盖，将提取液放入恒温振荡器（6.4）中，在（37±2）℃下以（60±5）次/min 频率振荡（60±5）min，提取液备用。

模拟唾液：采用不锈钢镊子（6.6）将测试样品（7.1）放入提取瓶（6.7），加入 100 mL 的模拟唾液（5.2.4），盖紧瓶盖，将提取瓶放入恒温振荡器（6.4）中，在（37±2）℃下以（60±5）次/min 频率振荡（120±5）min，提取液备用。

取全部提取液，加入 25.0 mL 正己烷（5.1.1）振荡提取 3 min，静置后取上层液，再加入 25.0 mL 正己烷（5.1.1）重复提取 1 次，合并上层液，过 0.22 μm 微孔滤膜，供气相色谱-质谱仪分析。

7.3 基质匹配标准曲线的制备

在不添加测试样品的情况下，按照 7.2 的步骤进行操作，获得空白基质液。分别吸取混合标准中间溶液（5.4.2），用空白基质液逐级稀释成标准系列溶液，邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)的浓度分别为 0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、7.50 mg/L、10.00 mg/L，其他 24 种邻苯二甲酸酯的浓度分别为 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L。临用前现配。

7.4 测定

7.4.1 气相色谱参考条件

由于测试结果与所使用的仪器有关，因此不可能给出气相色谱分析的通用参数。设定参数的原则是在最短的时间内获得最好的分离效果，下面给出的参数已经试验证明是可行的：

- a) 色谱柱：5%苯甲基聚硅氧烷石英毛细管柱，30 m×0.25 mm(i.d)×0.25 μm，或相当者；
- b) 进样口温度：280 °C；
- c) 升温程序：初始柱温度 60 °C，保持 1min；以 15°C/min 升至 200°C，保持 1min；以 5°C/min 升至 235°C，保持 3min；以 5°C/min 升至 250°C，保持 2min；以 20°C/min 升至 300°C，保持 7min；
- d) 载气：氦气，纯度大于或等于 99.999%；
- e) 流速：1.0 mL/min；
- f) 进样方式：不分流进样；
- g) 进样量：1.0 μL；

7.4.2 质谱参考条件

由于测试结果与所使用的仪器有关，因此不可能给出质谱分析的通用参数。设定参数的原则是在最短的时间内获得最好的分离效果，下面给出的参数已经试验证明是可行的：

- a) 色谱与质谱接口温度：280 °C；
- b) 离子源温度：250 °C；
- c) 电离方式：电子轰击源 (EI)；
- d) 监测方式：选择离子监测模式 (SIM)；

- e) 电离能量：70 eV；
- f) 溶剂延迟：9 min；
- g) 邻苯二甲酸酯参考保留时间、定量和定性选择离子表见附录 B 的表 B.1。

7.4.3 标准曲线制作

将26种邻苯二甲酸酯的系列标准工作溶液分别注入气相色谱-质谱仪中，测定各种邻苯二甲酸酯相应的峰面积，以基质匹配标准工作溶液浓度为横坐标，各种邻苯二甲酸酯的定量离子峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

26种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱选择离子流图见附录 C。

7.4.4 试样溶液测定

在同样的测试条件下，将制备的试样溶液进样，进行气相色谱-质谱分析，得到各种邻苯二甲酸酯类增塑剂定量离子的峰面积，基质外标法定量，根据线性回归方程计算出试样溶液中各种邻苯二甲酸酯类增塑剂的浓度。

7.4.5 定性测定

在同样的测试条件下，试样溶液的保留时间与标准溶液保留时间的偏差应在±0.5%之内，并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致，其丰度比与标准品相比应符合表 1 的要求。

表1 定性离子相对离子丰度的允许偏差范围

相对丰度，%	>50	>20~50	>10~20	≤10
最大允许误差，%	±10	±15	±20	±50

7.4.6 定量测定

取试样溶液和标准工作溶液，作多点校准，采用基质外标法定量。系列标准工作溶液与试样溶液中目标物的响应值均应在仪器测定的线性范围内。

7.4.7 空白试验

除不加试样外，采用与试样测试相同步骤进行操作。

8 结果计算和表述

试样中各种邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量根据迁移试验中所使用的模拟物的提及和测试试样与模拟物的检出面积，通过数学换算计算出邻苯二甲酸酯类增塑剂的迁移量，单位以（mg/cm²）表示，按公式（1）计算：

$$X = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V}{S \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X—— 试样中各种邻苯二甲酸酯类增塑剂的迁移量，单位为毫克每平方厘米（mg/cm²）；
- ρ_i —— 试样提取液中各种邻苯二甲酸酯类增塑剂的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
- ρ_0 —— 空白试验中各种邻苯二甲酸酯类增塑剂的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；
- V—— 正己烷萃取液体积，单位为毫升（mL）；

S —— 测试试样的面积，单位为平方厘米（ cm^2 ）；
以重复条件下获得的两次独立测定结果的算数平均值表示，计算结果保留3位有效数字。

9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

10 回收率

邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)在 1.0 mg/L~10.0 mg/L 添加浓度水平上，其他 24 种邻苯二甲酸酯增塑剂在 0.2 mg/L~2.0 mg/L 添加浓度水平上的回收率为 70%~120%。

11 方法检出限和定量限

邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)的检出限为 0.006 mg/cm²，定量限为 0.02 mg/cm²，其他 24 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的检出限为 0.001 mg/cm²，定量限为 0.004 mg/cm²。

附录 A

(资料性)

26 种邻苯二甲酸酯

26 种邻苯二甲酸酯的中文名称、英文名称、缩写、CAS 号、分子式和相对分子质量见表 A.1。

表A.1 26种邻苯二甲酸酯

序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS号	分子式	相对分子质量
1	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.18
2	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.24
3	邻苯二甲酸二异丙酯	Diisopropyl phthalate	DIPrP	605-45-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	250.29
4	邻苯二甲酸二烯丙酯	Diallyl phthalate	DAP	131-17-9	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	246.26
5	邻苯二甲酸二丙酯	Di-n-propyl phthalate	DPrP	131-16-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	250.29
6	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34
7	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34
8	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	Bis(2-methoxyethyl) phthalate	DMEP	117-82-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	282.29
9	邻苯二甲酸二异戊酯	Phthalic acid, bis-iso-pentyl ester	DIPP	605-50-5	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	306.40
10	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	Bis(4-methyl-2-pentyl)phthalate	BMPP	146-50-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45

表A.1 26种邻苯二甲酸酯（续1）

序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS号	分子式	相对分子质量
11	邻苯二甲酸正戊基异戊酯	Phthalic acid, n-pentyl-isopentyl ester	DnIPP	84777-06-0	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	306.40
12	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	DEEP	605-54-9	C ₁₆ H ₂₂ O ₆	310.34
13	邻苯二甲酸二戊酯	Dipentyl phthalate	DPP	131-18-0	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	306.40
14	邻苯二甲酸二己酯	Dihexyl phthalate	DHXP	84-75-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45
15	邻苯二甲酸丁基苄基酯	Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.36
16	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	Bis(2-butoxyethyl) phthalate	DBEP	117-83-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₆	366.45
17	邻苯二甲酸二环己酯	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	330.42
18	邻苯二甲酸二庚酯	Di-n-heptyl phthalate	DHP	3648-21-3	C ₂₄ H ₃₄ O ₄	362.50
19	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56
20	邻苯二甲酸二苯酯	Diphenyl phthalate	DPhP	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318.32
21	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	DNOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56
22	邻苯二甲酸二苄酯	Dibenzyl phthalate	DBzP	523-31-9	C ₂₂ H ₁₈ O ₄	346.38

表A.1 26种邻苯二甲酸酯（续2）

序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS号	分子式	相对分子质量
23	邻苯二甲酸二 异壬酯	Phthalic acid, bis-iso-nonyl ester	DINP	28553-12-0	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.61
24	邻苯二甲酸二 异癸酯	Phthalic acid, bis-iso-decyl ester	DIDP	26761-40-0	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	446.66
25	邻苯二甲酸二 壬酯	Di-n-nonyl phthalate	DNP	84-76-4	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.61
26	邻苯二甲酸二 癸酯	Di-n-decyl phthalate	DnDP	84-77-5	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	446.67

附录 B

(资料性)

邻苯二甲酸酯保留时间、定量和定性选择离子

邻苯二甲酸酯保留时间、定量和定性选择离子见表 B.1。

表 B.1 邻苯二甲酸酯保留时间、定量和定性选择离子

序号	名称	保留时间/min	定量离子	定性离子
1	邻苯二甲酸二甲酯	10.508	163	77, 194, 133
2	邻苯二甲酸二乙酯	11.830	149	177, 105, 222
3	邻苯二甲酸二异丙酯	12.500	149	104, 122, 76
4	邻苯二甲酸二烯丙酯	13.513	149	41, 132, 189
5	邻苯二甲酸二丙酯	13.836	149	104, 122, 76
6	邻苯二甲酸二异丁酯	15.009	149	223, 104, 167
7	邻苯二甲酸二丁酯	16.294	149	223, 205, 104
8	邻苯二甲酸二(2-甲 氧基)乙酯	16.843	59	149, 104, 176
9	邻苯二甲酸二异戊酯	17.863	149	71, 237, 104
10	邻苯二甲酸二(4-甲 基-2-戊基)酯	17.980	149	167, 85, 251
11	邻苯二甲酸正戊基异 戊酯	18.458	149	71, 237, 104
12	邻苯二甲酸二(2-乙 氧基)乙酯	18.525	149	104, 193
13	邻苯二甲酸二戊酯	19.095	149	237, 219, 104
14	邻苯二甲酸二己酯	22.782	149	251, 104, 233

表 B.1 邻苯二甲酸酯保留时间、定量和定性选择离子（续）

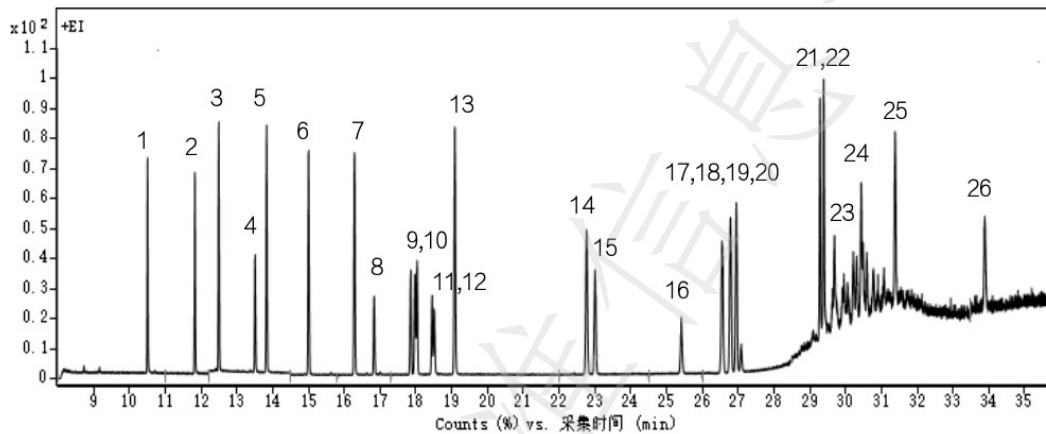
序号	名称	保留时间/min	定量离子	定性离子
15	邻苯二甲酸丁基苄基酯	23.017	149	91, 206, 104
16	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	25.433	149	101, 85, 193
17	邻苯二甲酸二环己酯	26.567	149	167, 249, 104
18	邻苯二甲酸二庚酯	26.805	149	57, 104, 122
19	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	26.964	149	167, 279, 113
20	邻苯二甲酸二苯酯	27.099	225	77, 104, 153
21	邻苯二甲酸二正辛酯	29.300	279	149, 104, 261
22	邻苯二甲酸二苄酯	29.704	107	149, 91, 207
23	邻苯二甲酸二异壬酯	29.012~31.312	293	127, 149, 167
24	邻苯二甲酸二异癸酯	30.024~32.504	307	149, 141, 150
25	邻苯二甲酸二壬酯	31.407	293	149, 167, 275
26	邻苯二甲酸二癸酯	33.911	149	307, 57, 71

附录 C

(资料性)

邻苯二甲酸酯标准品的气相色谱-质谱选择离子流图

邻苯二甲酸酯标准品的气相色谱-质谱选择离子流图见图 C.1。



1-DMP; 2-DEP; 3-DIPrP; 4-DAP; 5-DPrP; 6-DIBP; 7-DBP; 8-DMEP; 9-DIPP; 10-BMPP;
 11-DnIPP; 12-DEEP; 13-DPP; 14-DHXP; 15-BBP; 16-DBEP; 17-DCHP; 18-DHP; 19-DEHP;
 20-DPhP; 21-DNOP; 22-DBzP; 23-DINP; 24-DIDP; 25-DNP; 26-DnDP。

图 C.1 邻苯二甲酸酯标准品的气相色谱-质谱选择离子流图(邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)的浓度为 1.00 mg/L, 其余浓度为 0.20 mg/L。)