

塑胶玩具中双酚类和烷基酚类物质迁移量的测定 液相色谱-串联质谱法

Determination of migration of bisphenol and alkyl phenol in plastic toys—Liquid chromatography—tandem 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：杭州华测检测技术有限公司、浙江公正检验中心有限公司、浙江科技大学、常山县检验检测研究院。

本文件主要起草人：曹慧、秦芸桦、车方萍、张慧、徐炆、钟世欢、王丽萍、王京、程莉双、吴彤、刘鑫、王芳、谢俊、杨阳、姜侃、王静、王瑾、童小娟、杨春、吴骏、刘晓政、万晓辉、曹铨。

塑胶玩具中双酚类和烷基酚类物质迁移量的测定

液相色谱-串联质谱法

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双酚A、双酚E、双酚F、双酚AP、双酚B、双酚Z、双酚S、四溴双酚A、四氯双酚A、壬基酚、4-正壬基酚、辛基酚和4-正辛基酚等13种物质迁移量的液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于塑胶玩具中13种双酚类和烷基酚类物质迁移量的测定。

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，塑胶材料中的双酚类和烷基酚类内分泌干扰物质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，塑胶材料中的双酚类和烷基酚类内分泌干扰物质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，双酚类和烷基酚类物质迁移至模拟液中，模

拟液经固相萃取柱富集净化，液相色谱-串联质谱法测定，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。

5.1 试剂

- 5.1.1 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。
- 5.1.2 乙腈（ CH_3CN ）：色谱纯。
- 5.1.3 尿素[$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]。
- 5.1.4 氯化钠（ NaCl ）。
- 5.1.5 DL-乳酸（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ）：质量分数不小于 88%， $\rho=1.21\text{ g/mL}$ 。
- 5.1.6 氨水（ NH_4OH ）：质量分数 25%， $\rho=0.91\text{ g/mL}$ 。
- 5.1.7 六水合氯化镁（ $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）。
- 5.1.8 二水合氯化钙（ $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。
- 5.1.9 三水合磷酸氢二钾（ $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）。
- 5.1.10 碳酸钾（ K_2CO_3 ）。
- 5.1.11 氯化钾（ KCl ）。
- 5.1.12 盐酸（ HCl ）：质量分数 37%， $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。
- 5.1.13 固相萃取柱：200 mg/6 mL，水可浸润性的强亲水性聚合物填料，或性能相当者。
- 5.1.14 微孔滤膜：有机系，0.22 μm 。

5.2 试剂配制

- 5.2.1 氨水溶液（1%）：称取 5 g 氨水（5.1.6）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（5.1.12）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（5.1.3）、5 g 氯化钠（5.1.4）和 1 g DL-乳酸（5.1.5），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 0.76 g 三水合磷酸氢二钾（5.1.9）、0.53 g 碳酸钾（5.1.10）、0.75 g 氯化钾（5.1.11）和 0.33 g 氯化钠（5.1.4），然后加入 0.17 g 六水合氯化镁（5.1.7）和 0.15 g 二水合氯化钙（5.1.8），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 标准品

双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 AP、双酚 B、双酚 Z、双酚 S、四溴双酚 A、四氯双酚 A、壬基酚、4-正壬基酚、辛基酚和 4-正辛基酚纯度大于或等于 98%，见附录 A。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 标准储备溶液（1000 mg/L）：分别称取双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 AP、双酚 B、双酚 Z、双酚 S、四溴双酚 A、四氯双酚 A、壬基酚、4-正壬基酚、辛基酚和 4-正辛基酚标准品（5.3）各 10 mg（精确至 0.1 mg），用甲醇（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：分别吸取双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 AP、双酚 B、双酚 Z、四溴双酚 A、壬基酚、4-正壬基酚、辛基酚、4-正辛基酚标准储备溶液（5.4.1）0.5 mL，双酚 S、四氯双酚 A 标准储备溶液（5.4.1）0.1 mL 于 50 mL 容量瓶中，甲醇（5.1.1）定容。双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 AP、双酚 B、双酚 Z、四溴双酚 A、壬基酚、4-正壬基酚、辛基酚、4-正辛基酚的浓度为 10 mg/L，双酚 S、四氯双酚 A 的浓度为 2 mg/L。0~4 °C 下避光保存，有效期 3 个月。

6 仪器设备

- 6.1 液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源（ESI）。
- 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 固相萃取仪。
- 6.5 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。
- 6.6 涡旋混合器。
- 6.7 不锈钢镊子：表面洁净无锈迹。
- 6.8 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

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（6.7）将测试样品（7.1）放入提取瓶（6.8），加入 100 mL

的模拟汗液（5.2.3），盖紧瓶盖，将提取瓶放入恒温振荡器（6.5）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（6.7）将测试样品（7.1）放入提取瓶（6.8），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（6.5）中，在（37±2）℃下以（60±5）次/min 频率振荡（120±5）min，提取液备用。

7.3 试样净化

依次用甲醇（5.1.1）、水各 5 mL 活化固相萃取柱（5.1.13），取 10.00 mL 提取液过柱，用 5 mL 水淋洗，抽干，用甲醇（5.1.1）洗脱并定容至 10 mL，用涡旋混合器（6.6）将洗脱液涡旋混匀，过 0.22 μm 微孔滤膜（5.1.14），供液相色谱-串联质谱仪分析。

7.4 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 和 7.3 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，双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 AP、双酚 B、双酚 Z、四溴双酚 A、壬基酚、4-正壬基酚、辛基酚、4-正辛基酚的浓度分别为 1.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、25.0 μg/L、50.0 μg/L、75.0 μg/L、100.0 μg/L，双酚 S、四氯双酚 A 的浓度为分别为 0.2 μg/L、1.0 μg/L、2.0 μg/L、5.0 μg/L、10.0 μg/L、15.0 μg/L、20.0 μg/L。临用前现配。

7.5 测定

7.5.1 液相色谱参考条件

由于测试结果与所使用的仪器有关，因此不可能给出液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：三官能 C₁₈ 键合反相色谱柱，150 mm×2.1 mm，3 μm，或性能相当者；
- b) 流动相：A 相为水，B 相为甲醇-乙腈（1:1，体积比）；
- c) 流速：0.4 mL/min；
- d) 柱温：40 °C；
- e) 进样量：5 μL；
- f) 流动相梯度洗脱程序见表 1。

表1 梯度洗脱程序

时间/min	甲醇乙腈（1:1，体积比）/%	水/%
0.00	20	80
1.00	20	80
4.00	95	5
8.00	95	5
8.20	20	80
10.00	20	80

7.5.2 串联质谱参考条件

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) 离子源：电喷雾离子源；
- b) 扫描方式：负离子扫描；
- c) 检测方式：多反应离子监测（MRM）；
- d) 电喷雾电压：-4500 V；
- e) 离子源温度：550 °C；
- f) 辅助气 1：50 psi；
- g) 辅助气 2：55 psi；
- h) 气帘气：35 psi；
- i) 碰撞气：Medium；
- j) 待测物质定性离子对、定量离子对、去簇电压和碰撞能量参考值见表 2。

表2 待测物质定性离子对、定量离子对、去簇电压和碰撞能量参考值

待测物质	定性离子对 m/z	定量离子对 m/z	去簇电压 V	碰撞能量 eV
双酚 S	249.0/92.1	249.0/108.0	-100	-33,-51
双酚 F	199.0/104.9	199.0/93.0	-95	-29,-27
双酚 E	213.0/119.0	213.0/197.0	-70	-40,-31
双酚 A	227.1/211.0	227.1/133.0	-100	-27,-36
双酚 B	241.1/147.0	241.1/211.0	-70	-19,-31
双酚 AP	334.8/197.0	334.8/265.0	-90	-40,-35
双酚 Z	289.0/195.0	289.0/273.0	-90	-35,-35
四氯双酚 A	364.9/286.0	364.9/314.0	-90	-37,-44
四溴双酚 A	542.7447.8	542.7/419.8	-100	-55,-44
辛基酚	205.2/134.0	205.2/132.9	-80	-30,-24
壬基酚	219.1/147.0	219.1/133.2	-70	-43,-38
4-正辛基酚	205.2/189.2	205.2/106.2	-80	-30,-37
4-正壬基酚	219.1/119.0	219.1/106.0	-70	-28,-45

7.5.3 标准曲线制作

将双酚A、双酚E、双酚F、双酚AP、双酚B、双酚Z、双酚S、四溴双酚A、四氯双酚A、壬基酚、4-正壬基酚、辛基酚和4-正辛基酚13种化合物系列标准工作溶液（5.4.3）分别注入液相色谱-串联质谱仪中，测定各种化合物相应的峰面积，以基质匹配标准工作溶液浓度为横坐标，各种化合物的定量离子峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

标准溶液总离子流色谱图见附录 B。

7.5.4 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，进行液相色谱-串联质谱分析，得到各种化合物定量离子的峰面积，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化合物的浓度。

7.5.5 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 $\pm 2.5\%$ 之内，试样溶液中的离子相对丰度与标准溶液中的离子相对丰度相比，符合表3的要求。

表3 定性离子相对离子丰度的允许偏差范围

相对离子丰度, %	>50	>20~50	>10~20	≤ 10
允许的相对偏差, %	± 20	± 25	± 30	± 50

7.5.6 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。

7.5.7 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

试样中各种化合物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各种化合物的迁移量，单位以 $(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ 表示，按公式(1)计算：

$$X = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V \times 10}{S \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X —— 试样中各种化合物的迁移量，单位为微克每平方米 $(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ ；

ρ_i —— 试样提取液中各种化合物的质量浓度，单位为微克每升 $(\mu\text{g}/\text{L})$ ；

ρ_0 —— 空白试验中各种化合物的质量浓度，单位为微克每升 $(\mu\text{g}/\text{L})$ ；

V —— 定容体积，单位为毫升 (mL) ；

S —— 测试试样的面积，单位为平方厘米 (cm^2) ；

10—— 稀释倍数。

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

双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 AP、双酚 B、双酚 Z、四溴双酚 A、壬基酚、4-正壬基酚、辛基酚、4-正辛基酚在 $5 \mu\text{g}/\text{L} \sim 100 \mu\text{g}/\text{L}$ 添加浓度水平上，双酚 S、四氯双酚 A 在 $1 \mu\text{g}/\text{L} \sim 20 \mu\text{g}/\text{L}$ 添加浓度水平上的回收率为80%~120%。

11 检出限和定量限

双酚 A、双酚 E、双酚 F、双酚 AP、双酚 B、双酚 Z、四溴双酚 A、壬基酚、4-正壬基

酚、辛基酚、4-正辛基酚的检出限为 $0.003 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，定量限为 $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，双酚 S、四氯双酚 A 的检出限为 $0.0006 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，定量限为 $0.002 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

全国团体标准信息平台

附录 A

(资料性)

双酚类和烷基酚类物质

双酚类和烷基酚类物质中文名称、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 双酚类和烷基酚类物质

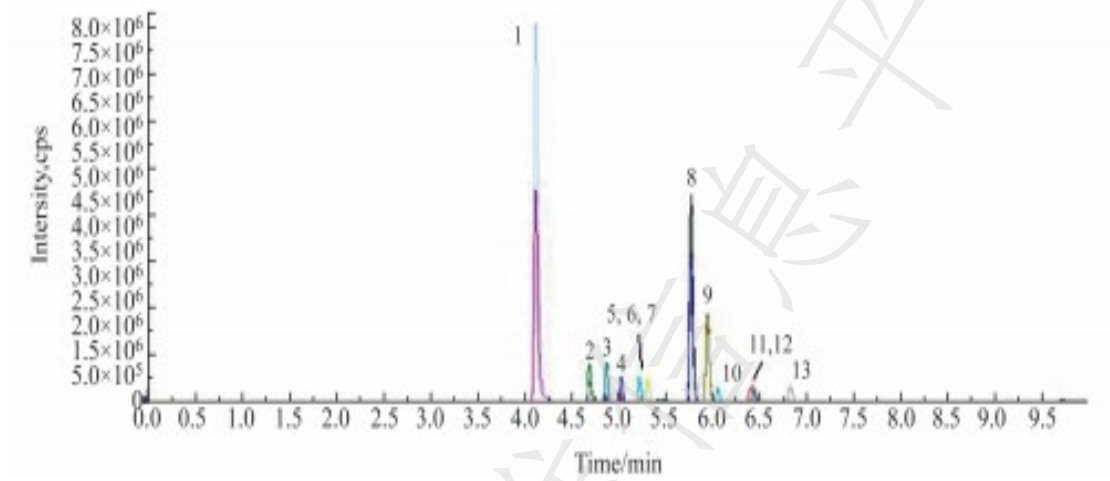
序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS号	分子式	相对分子质量
1	双酚S	Bisphenol S	BPS	80-09-1	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	250.27
2	双酚F	Bisphenol F	BPF	620-92-8	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	200.23
3	双酚E	Bisphenol E	BPE	2081-08-5	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	214.26
4	双酚A	Bisphenol A	BPA	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O	228.29
5	双酚B	Bisphenol B	BPB	77-40-7	C ₁₆ H ₁₈ O ₂	242.31
6	双酚AP	Bisphenol AP	BPAP	1571-75-1	C ₂₀ H ₁₈ O ₂	290.36
7	双酚Z	Bisphenol Z	BPZ	843-55-0	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	268.35
8	四氯双酚A	Tetrachlorobisphenol A	TCBPA	79-95-8	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₄ O ₂	366.07
9	四溴双酚A	Tetrabromobisphenol A	TBBPA	79-94-7	C ₂₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂	543.87
10	辛基酚	Octylphenol	OP	27193-28-8	C ₁₄ H ₂₂ O	206.32
11	壬基酚	Nonylphenol	NP	84852-15-3	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35
12	4-正辛基酚	4-n- Octylphenol	4-n-OP	1806-26-4	C ₁₄ H ₂₂ O	206.32
13	4-正壬基酚	4-n- Nonylphenol	4-n-NP	104-40-5	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35

附录 B

(资料性)

总离子流色谱图

双酚类和烷基酚类物质总离子流色谱图见图 B.1。



1.双酚S； 2.双酚F； 3.双酚E； 4.双酚A； 5.双酚B； 6.双酚AP； 7.双酚Z； 8.四氯双酚A；
9.四溴双酚A； 10.辛基酚； 11.壬基酚； 12.4-正辛基酚； 13.4-正壬基酚。

图 B.1 双酚类和烷基酚类物质标准品 (10 $\mu\text{g/L}$) 总离子流图