ICS 31.020

L 10

团体标准

T/ XXXXX—2019

|  |
| --- |
|       |

电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯的测定

高效液相色谱法

Determination of four phthalates in electrical and electronic products

High performance liquid chromatography

|  |
| --- |
| (征求意见稿) |
| 完成时间：2019-6-30 |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

中国电子工业标准化技术协会 发布

前  言

本标准按照GB/T 1.1-2009“标准化工作导则”给出的规则起草。

本标准由中国电子工业标准化技术协会提出并归口。

本标准的附录A为规范性附录，附录B为资料性附录。

本标准起草单位：深圳市骏辉腾科技有限公司，中国电子技术标准化研究院，江西省天钊色谱科技有限公司、广东天鉴检测技术服务股份有限公司、富泰捷科技发展（深圳）有限公司、[易力声科技（深圳）有限公司](https://xin.baidu.com/detail/compinfo?pid=xlTM-TogKuTw9QXMaT1pQZ4rtbjwRJi1Rwmd&from=ps" \t "https://www.baidu.com/_blank)、东莞市迪卡实验科技有限公司

本标准主要起草人：占春泓、高坚、郭伟强、吴建发、雷衍东、蒋能强、曹富俭、吴兆文、周星星。

电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯的测定 高效液相色谱法

**警告-使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。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。**

**注意 使用本标准进行试验必须由经过培训的试验人员操作。**

1. 范围

本部分规定了电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯含量的高效液相色谱测定方法。

本部分适用于电子电气产品中四种邻苯二甲酸酯含量的测定。

1. 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 6682 分析实验室用水规格和实验方法

SJ/T 11692 电子电气产品中有害物质检测样品拆分指南

GB/T 26792-2011 高效液相色谱仪

1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

**四种邻苯二甲酸酯 Four Phthalates（PAEs）**

四种邻苯二甲酸酯是指表1中四种碳氢化合物。

**表1 四种邻苯二甲酸酯名称**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 中　文　名　称 | 英　文　名　称 | CAS No. |
| 1 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯  | Di（2-ethylhexyl)phthalate  | 117-81-7 |
| 2 | 邻苯二甲酸丁苄酯 | Butyl benzyl phthalate | 85-68-7 |
| 3 | 邻苯二甲酸二丁酯 | Dibutyl phthalate | 84-74-2 |
| 4 | 邻苯二甲酸二异丁酯 | Diisobutyl phthalate | 84-69-5 |

1. 方法提要

将分析试样破碎后，用有机溶剂提取，经可控温超声波清洗器超声，过滤洗涤后定容，用高效液相色谱（HPLC）测定，采用目标分析物的保留时间定性，外标法定量。

1. 试剂和材料
	1. 乙腈：色谱纯；
	2. 乙酸乙酯：分析纯；
	3. 滤膜：有机相针筒过滤膜，0.45 μm或相当者；
	4. 四种邻苯二甲酸酯标准物质：邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯（DEHP）纯度>98.0%；邻苯二甲酸丁苄酯（BBP） 纯度>98.0%；邻苯二甲酸二丁酯（DBP） 纯度>98.0%；邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP） 纯度98.0%；
	5. 四种邻苯二甲酸酯混合标准溶液：准确称取四种各0.1 g（精确至0.1 mg）邻苯二甲酸酯标准物质（5.4）于100 mL容量瓶中，用乙腈（5.1）溶解并定容作为标准储备液，其浓度为1 mg/mL。准确移取适量标准储备液用乙腈（5.1）稀释至所需浓度作为标准工作溶液。也可购买市售有证混合标准溶液；
	6. 水：符合GB/T 6682中一级水。
2. 仪器和装置

高效液相色谱仪：仪器性能要求详见附录A；

色谱柱：十八烷基硅烷键合硅胶填料（C18）柱(250 mm×4.6 mm×5.0 μm)或相当者；

粉碎机或等效设备；

分析天平：精度0.1 mg；

可控温超声波清洗器；

容量瓶：100 mL；

具塞试管：50 mL；

旋转蒸发仪。

1. 分析步骤
	1. 样品制备

用于电子电气产品的聚合物材料或根据SJ/T 11692拆分方法所取得的分析样品，先破碎至粒径约为1cm及以下，然后用粉碎机或等效设备（6.3）破碎至粒径约1 mm及以下的试样。

液体样品充分摇匀后直接取样。

* 1. 萃取

7.2.1 对于固体样品，称取已制好的样品1.0000 g（精确到0.1 mg），放至50mL具塞试管（6.7）中，加入30mL乙腈（5.1），超声提取70min，静置冷却至室温后，过滤至100mL容量瓶（6.6）中，用乙腈（5.1）分三次洗涤具塞试管及残渣，洗涤液合并到100mL容量瓶（6.6）中，最后用乙腈（5.1）定容至刻度。用滤膜（5.3）过滤供测定用。

7.2.2 对于液体样品，称取1.0000g样品（精确到0.1mg），置于50mL具塞试管（6.7）中，加入30mL乙酸乙酯（5.2），超声萃取20min。重复以上步骤，共提取3次，合并提取液，将提取液用旋转蒸发仪浓缩至约1mL，转移到10mL容量瓶中。用5mL乙酸乙酯（5.2）洗涤旋蒸瓶，洗涤液合并到容量瓶中，用乙酸乙酯（5.2）定容。用有机相过滤膜过滤后待测。

1. 测定
	1. 高效液相色谱参考条件

由于测试结果取决于所使用仪器配置，因此不可能给出仪器分析的通用参数。设定的参数应保证被测组分得到有效分离和测定。下面给出的参数经证明是可行的，在此条件下，四种PAEs色谱图见附录B。

1. 流动相：流动相A：乙腈（5.1），流动相B：水（5.6），梯度洗脱程序：见表 2；
2. 柱温：35℃；
3. 紫外-可见检测器检测波长：225 nm；
4. 进样量：20 μL；

表2高效液相色谱梯度洗脱程序

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 时间/min | 流速/（mL/min） | 流动相A，％ | 流动相B，％ |
| 1 | 0 | 1.80 | 58 | 42 |
| 2 | 18 | 1.80 | 58 | 42 |
| 3 | 25 | 1.80 | 83 | 17 |
| 4 | 35 | 1.80 | 83 | 17 |
| 5 | 40 | 1.80 | 100 | 0 |
| 6 | 45 | 1.80 | 52 | 48 |

* 1. 样品测试

分别移取适量的混合标准溶液（5.5）到10 mL的容量瓶中，用乙腈定容到10 mL，配制浓度为1.0、10.0、20.0、50.0 、100μg/mL的标准溶液，绘制标准曲线，根据色谱峰面积用外标法定量。

* 1. 空白实验

随同试样进行空白试验。

1. 结果计算

按公式（1）计算样品中邻苯二甲酸酯的含量

  (1)

式中：

*X* *——* 样品中邻苯二甲酸酯含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

*c* *——* 试样中邻苯二甲酸酯的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V* *——* 试样定容体积，单位为毫升（mL）；

*m ——* 样品质量，单位为克（g）。

计算结果取两次平行测定结果的平均值，保留三位有效数字。

1. 定量限

本标准四种邻苯二甲酸酯的定量限，对于固体样品，BBP、DIBP、DBP为10 mg/kg，DEHP为20 mg/kg，对于液体样品，BBP、DIBP、DBP为1.0 mg/kg，DEHP为2.0 mg/kg。

1. 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的10%。

附 录 A
（规范性附录）

HPLC测试四种PAEs增塑剂的性能指标要求

**A.1 HPLC仪器性能要求**

适用于测试四种PAEs增塑剂的HPLC性能指标见表A.1。

**表A.1 适用于测试四种PAEs增塑剂的HPLC性能指标**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 名称 | 技术要求 |
| 1 | 液相色谱仪 | 高压二元梯度，配UV-VIS紫外可见检测器 |
| 2 | 泵流量范围 | 0.001mL/min~10.000mL/min（压力：0~42Mpa） |
| 3 | 检测器波长范围 | 190nm~700nm，波长连续可变 |
| 4 | 梯度误差 | <±1% |
| 5 | PAEs重复性 | RSD≤5% |
| 6 | PAEs分离度 | >1.5% |
| 四种邻苯甲酯的仪器检测限 |
|  | 增塑剂名称 | 仪器检出限/（μg/mL） |
| 7 | 邻苯二甲酸丁苄酯（BBP） | 0.05 |
| 8 | 邻苯二甲酸二丁酯 | 0.05 |
| 9 | 邻苯二甲酸二异丁酯 | 0.05 |
| 10 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 | 0.1 |

**A.2 表A.1中1至3项指标评价**

可参考仪器说明书提供的指标。

**A.3 梯度误差评价**

按GB/T 26792-2011中4.3.3节规定执行。

**A.4 重复性评价**

使用本标准中四种邻苯二甲酸酯混合标准溶液（5.3），按本标准8.2方法配置每种PAEs浓度约为20μg/mL的标准溶液作为PAEs重复性评价待测液，参考本标准测试条件（8.1），平行测试至少6次，计算每种PAEs组分测试结果的相对标准偏差（RSD）即为该组分PAEs的重复性。

**A.5 仪器检出限评价**

按本标准8.2方法，配置每种PAEs浓度为0.5μg/mL的标准溶液，按本标准液相色谱仪条件（8.1），仪器开机稳定1小时后进行方法测定。本方法仪器检出限以3倍仪器噪声，通过公式A.1计算。

................................................................（A.1）

式中:

*C*min——PAEs的仪器检测限，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*H*N——噪声平均峰高

*C*s——待测标样的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*H*s——样品峰高度

**A.6 分离度评价**

两个相邻色谱峰的分离度R（resolution）通过公式A.2计算。

......................................................................（A.2）

式中:

*tR*1和*tR2——*分别为峰1和峰2的保留时间；

*w*1和w2*——*分别为峰1和峰2在峰底（基线）的峰宽，即通过色谱峰的变曲点（拐点）所作三角形的底边长度，如图A.1所示。



**图A.1 HPLC响应峰分离度示意图**

附录B

（资料性附录）
四种邻苯二甲酸酯典型液相色谱图



2

3

4

1

**图B.1 组份浓度均为 20μg/mL的四种邻苯二甲酸酯**

1-邻苯二甲酸丁苄酯（BBP）

2-邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）

3-邻苯二甲酸二丁酯（DBP）

4-邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯（DEHP）

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_