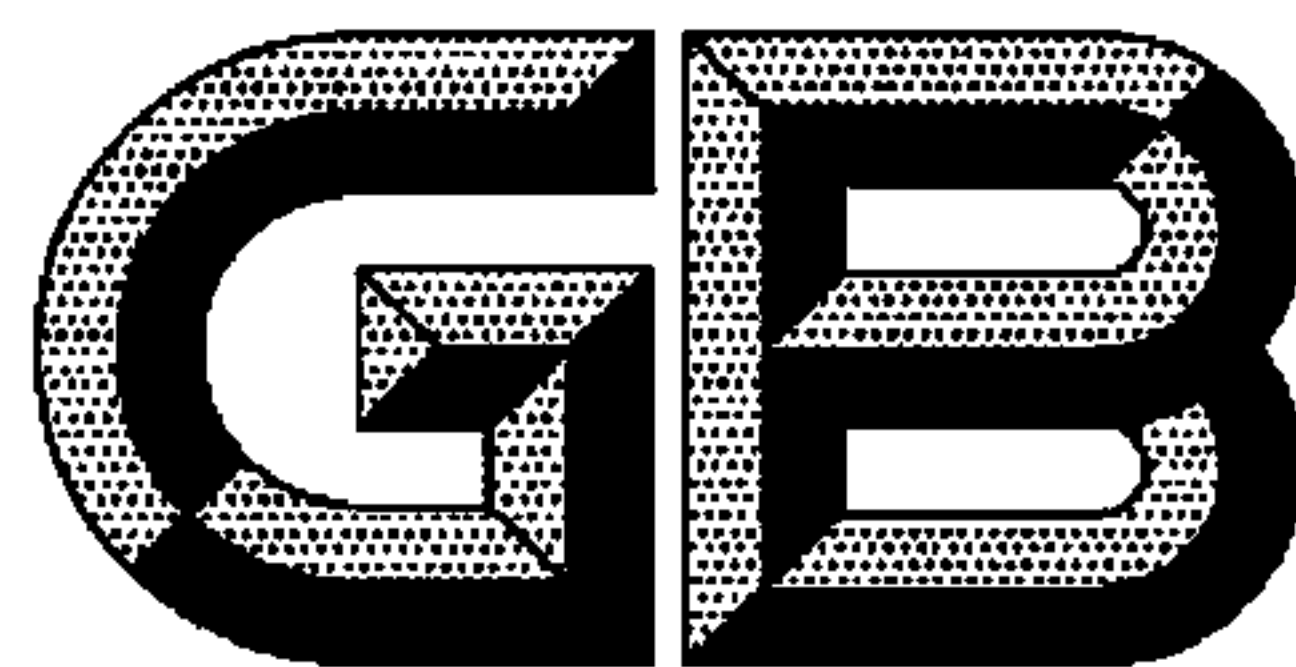




中华人民共和国国家标准

GB 24613—2009

玩具用涂料中有害物质限量

Limit of harmful substances of coatings for toys

2009-11-15 发布

2010-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 要求	1
5 试验方法	2
6 检验规则	2
7 包装标志	3
附录 A (规范性附录) 铅含量的测定	4
附录 B (规范性附录) 可溶性元素含量的测定	7
附录 C (规范性附录) 邻苯二甲酸酯类的测定——气质联用法	10
附录 D (规范性附录) 挥发性有机化合物(VOC)含量的测定	15
附录 E (规范性附录) 苯、甲苯、乙苯和二甲苯含量的测定	19

前 言

本标准全部技术内容为强制性。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 为规范性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：中海油常州涂料化工研究院、中华制漆(深圳)有限公司、深圳松辉化工有限公司、恒昌石油化工有限公司、浙江环达漆业集团有限公司、广东嘉宝莉化工有限公司、杭州油漆有限公司、江苏长江涂料有限公司、上海富臣化工有限公司、巴斯夫(中国)有限公司、昆山市世名科技开发有限公司、常州市苏磊涂料有限公司。

本标准主要起草人：黄宁、季军宏、王智、张定德、胡光辉、邱玉清、许有为、姜方群、张浩君、陈寿生、俞云表、吕仕铭、韦素琴。

玩具用涂料中有害物质限量

1 范围

本标准规定了玩具用涂料中对人体和环境有害的物质容许限量的要求、试验方法、检验规则和包装标志等内容。

本标准适用于各类玩具用涂料。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 1725—2007 色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定(ISO 3251:2003, IDT)

GB/T 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样(GB/T 3186—2006, ISO 15528:2000, IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

GB/T 6750—2007 色漆和清漆 密度的测定 比重瓶法(ISO 2811-1:1997, Paints and varnishes—Determination of density—Part 1: Pycnometer method, IDT)

GB/T 9750 涂料产品包装标志

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

玩具用涂料 coatings for toys

涂覆在玩具表面能形成涂膜的液体或固体涂料的总称。

3.2

挥发性有机化合物 volatile organic compound; VOC

在 101.3 kPa 标准大气压下,任何初沸点低于或等于 250 ℃ 的有机化合物。

3.3

挥发性有机化合物含量 volatile organic compound content; VOC content

按规定的测试方法测试产品所得到的挥发性有机化合物的含量。

4 要求

产品中有害物质限量应符合表 1 的要求。

表 1 有害物质限量的要求

项 目		要 求
铅含量*/(mg/kg)	≤	600
可溶性元素含量*/(mg/kg)	≤	60
	≤	25
	≤	1 000

表 1 (续)

项 目		要 求
可溶性元素含量 ^a /(mg/kg)	≤ 镉(Cd)	75
	铬(Cr)	60
	铅(Pb)	90
	汞(Hg)	60
	硒(Se)	500
邻苯二甲酸酯含量 ^b /%	≤ 邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)、 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和 邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)总和	0.1
	≤ 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、 邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)和 邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)总和	0.1
挥发性有机化合物(VOC)含量 ^c /(g/L)		≤ 720
苯含量 ^c /%		≤ 0.3
甲苯、乙苯和二甲苯含量总和 ^c /%		≤ 30
^a 按产品明示的施工配比(稀释剂无须加入)制备混合试样,并制备厚度适宜的涂膜。在产品说明书规定的干燥条件下,待涂膜完全干燥后,对干涂膜进行测定。粉末状涂料直接进行测定。 ^b 液体样品,按产品明示的施工配比制备混合试样,先按规定的方法测定其含量,再折算至干涂膜中的含量。粉末状样品或干涂膜样品,按规定的方法测定其含量。 ^c 仅适用于溶剂型涂料。按产品明示的施工配比混合后测定。如稀释剂的使用量为某一范围时,应按照推荐的最大稀释量稀释后进行测定。		

5 试验方法

5.1 取样

产品取样应按 GB/T 3186 的规定进行。

5.2 检验方法

- 5.2.1 铅含量的测定按本标准中附录 A 的规定进行。
- 5.2.2 可溶性元素的测定按本标准中附录 B 的规定进行。
- 5.2.3 邻苯二甲酸酯类的测定按本标准中附录 C 的规定进行。
- 5.2.4 挥发性有机化合物的测定按本标准中附录 D 的规定进行。
- 5.2.5 苯及甲苯、乙苯和二甲苯总和的测定按本标准中附录 E 的规定进行。

6 检验规则

- 6.1 本标准所列的全部要求均为型式检验项目。
 - 6.1.1 在正常生产情况下,每年至少进行一次型式检验。
 - 6.1.2 有下列情况之一时应随时进行型式检验:
 - 新产品最初定型时;
 - 产品异地生产时;
 - 生产配方、工艺、关键原材料来源及产品施工配比有较大改变时;
 - 停产三个月后又恢复生产时。

6.2 检验结果的判定

6.2.1 检验结果的判定按 GB/T 1250 中修约值比较法进行。当修约后检验结果为 0、0.0 时,结果以一位有效数字报出。

6.2.2 报出检验结果时应同时注明产品明示的施工配比。

6.2.3 所有项目的检验结果均达到本标准的要求时,产品为符合本标准要求。

7 包装标志

7.1 产品包装标志除应符合 GB/T 9750 的规定外,按本标准检验合格的产品可在包装标志上明示。

7.2 对于由双组分或多组分配套组成的涂料,包装标志上或产品说明书中应明确各组分的施工配比。对于施工时需要稀释的涂料,包装标志上或产品说明书中应明确稀释比例。

附 录 A
(规范性附录)
铅含量的测定

A.1 原理

干燥后的涂膜,采用适宜的方法除去所有的有机物质,然后采用合适的分析仪器测定试验溶液中的铅含量。

A.2 试剂

分析测试中仅使用确认为分析纯的试剂,所用水符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

A.2.1 硝酸:约为 65%(质量分数),密度约为 1.40 g/mL,不应使用已经变黄的硝酸。

A.2.2 过氧化氢:约为 30%(质量分数),密度约为 1.10 g/mL。

A.2.3 碳酸镁。

A.2.4 硝酸溶液:1:1(体积比)。

A.2.5 硝酸溶液:2:98(体积比)。

A.2.6 铅标准贮备溶液:浓度为 100 mg/L 或 1 000 mg/L。

A.3 仪器和设备

普通实验室仪器设备以及下列一些仪器设备:

A.3.1 合适的分析仪器:如火焰原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪等。

A.3.2 粉碎设备:粉碎机,剪刀或其他合适的粉碎设备。

A.3.3 电热板。温度可控。

A.3.4 马弗炉:温度能控制在 $(475 \pm 25)^\circ\text{C}$ 。

A.3.5 微波消解仪。

A.3.6 天平:精度 0.1 mg。

A.3.7 坩埚;50 mL。

A.3.8 烧杯;50 mL。

A.3.9 滤膜(适用于水溶液):孔径 0.45 μm 。

A.3.10 容量瓶;50 mL、100 mL 等。

A.3.11 移液管;1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、25 mL 等。

A.3.12 玻璃板或聚四氟乙烯板。

所有的玻璃器皿、样品容器、玻璃板或聚四氟乙烯板等在使用前都需用硝酸溶液(A.2.4)浸泡 24 h,然后用水彻底清洗并干燥。

A.4 试验步骤

A.4.1 涂膜的制备

将待测样品搅拌均匀。按产品明示的施工配比(稀释剂无须加入)制备混合试样,搅拌均匀后,在玻璃板或聚四氟乙烯板(A.3.12)上制备厚度适宜的涂膜。在产品说明书规定的干燥条件下,待涂膜完全干燥[自干漆若烘干,温度不得超过 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$]后,取下涂膜,在室温下用粉碎设备(A.3.2)将其粉碎,使涂膜的尺寸小于 5 mm。

注 1:对不能被粉碎的涂膜(如弹性或塑性涂膜),可用干净的剪刀(A.3.2)将涂膜剪碎,使涂膜的尺寸小于 5 mm。

注 2:粉末状样品,直接进行样品处理。

A.4.2 样品处理

对制备的试样进行二次平行测试。

本标准提供了下列三种消解样品的方法,实验室可根据条件选用其中一种。

A.4.2.1 干灰化法

称取粉碎后的试样约 0.2 g~0.3 g (精确至 0.1 mg)放入坩埚(A.3.7)内,将约 0.5 g 碳酸镁(A.2.3)覆盖在坩埚内的试样上。将坩埚置于通风橱内的电热板(A.3.3)上,逐渐升高电热板的温度(不超过 475℃)至样品被消解成一个焦块,且挥发的消解产物已被充分排出,只留下干的碳质残渣。然后将坩埚放入(475±25)℃的马弗炉(A.3.4)内,保温直至完全灰化。

在灰化期间应供给足够的空气氧化,但不允许坩埚内的物质在任何阶段发生燃烧。

待盛有灰化物的坩埚冷却至室温后,加入 5 mL 硝酸(A.2.1),然后将坩埚内的溶液用滤膜(A.3.9)过滤并转移至 50 mL 容量瓶(A.3.10)中,用水冲洗坩埚和滤膜,所得到的溶液全部收集于同一容量瓶内,然后用水稀释至刻度。同时做试剂空白试验。

注:本方法不适用于氟碳涂料。

A.4.2.2 湿酸消解法

称取粉碎后的试样约 0.1 g~0.3 g(精确至 0.1 mg)置于 50 mL 烧杯(A.3.8)中,加入 7 mL 硝酸(A.2.1),在烧杯口上加盖一块表面皿,在电热板(A.3.3)上加热使溶液保持微沸 15 min 左右,继续加热直到产生白烟。将烧杯从电热板上取下,冷却约 5 min,缓慢滴加 1 mL~2 mL 过氧化氢(A.2.2)三次。每次加入后均需等反应平静后再加入。再次将烧杯放置在电热板上加热,至样品消解完全。如样品消解不完全,取下稍冷,再加入适量浓硝酸(A.2.1)和过氧化氢(A.2.2)1~2 次,继续加热使样品消解完全。至残余溶液约 1 mL 左右时,取下烧杯冷却至室温。用约 10 mL 水稀释,然后用滤膜(A.3.9)将溶液过滤并转移至 50 mL 容量瓶(A.3.10)中。用水冲洗烧杯和滤膜,所得到的溶液全部收集于同一容量瓶中,然后用水稀释至刻度。同时做试剂空白试验。

A.4.2.3 微波消解法

称取粉碎后的试样约 0.1 g~0.2 g(精确至 0.1 mg)置于微波消解罐中,分别加入 5 mL 硝酸(A.2.1)和 2 mL 过氧化氢(A.2.2),然后将消解罐封闭。按以下温度程序进行消解:约 10 min 内升至(180±5)℃,维持该温度 30 min 后降温。消解罐冷却至室温后,打开消解罐,将消解溶液用滤膜(A.3.9)过滤并转移至 50 mL 的容量瓶(A.3.10)中。用水冲洗消解内罐和内盖,将洗涤液收集于同一容量瓶中,同时用水冲洗滤膜,所得到的溶液全部收集于同一容量瓶中,然后用水稀释至刻度。同时做试剂空白试验。

采用上述各种方法消解样品时,可根据样品的实际状况确定适宜的消解条件,确保试样中的有机化合物全部被除去,而被测元素全部溶出。如果处理后的样品有残渣,残渣应用合适的测量手段[例如 X 射线荧光光谱仪(XRF)]测定,确保无被测元素存在。否则应改变消解条件使被测元素完全溶出。

所得到的消解溶液应在 24 h 内完成测试,否则应用硝酸(A.2.1)加以稳定,使保存的溶液浓度 $c(\text{HNO}_3)$ 约为 1 mol/L。

A.4.3 测试

按 A.4.2 制备的试验溶液采用合适的分析仪器(A.3.1)测定铅含量。

使用任一种分析仪器进行测定时,分析者都应按照仪器说明书或操作手册的规定对其进行操作和测试,并在试验报告中注明采用的分析仪器。

A.5 结果的计算

按式(A.1)计算试样中的铅含量:

$$w = \frac{(\rho - \rho_0)V \times F}{m} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

w ——试样中的铅含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——试验溶液中的铅浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——空白溶液中的铅浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试验溶液的体积,单位为毫升(mL);

F ——试验溶液的稀释倍数;

m ——称取的试样质量,单位为克(g)。

A.6 精密度

A.6.1 重复性

同一操作者二次测试结果的相对偏差应小于10%。

A.6.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于20%。

附 录 B
(规范性附录)
可溶性元素含量的测定

B.1 原理

用 0.07 mol/L 盐酸溶液处理干燥后的涂膜,采用检出限适当的分析仪器测定试验溶液中可溶性元素的含量。

B.2 试剂

分析测试中仅使用确认为分析纯的试剂,所用水符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

B.2.1 盐酸:约为 37%(质量分数),密度约为 1.18 g/mL。

B.2.2 盐酸溶液:0.07 mol/L。

B.2.3 盐酸溶液:约为 2 mol/L。

B.2.4 硝酸溶液:1:1(体积比)。

B.2.5 锑、砷、钡、镉、铬、铅、汞、硒标准贮备溶液:浓度为 100 mg/L 或 1 000 mg/L。

B.3 仪器和设备

普通实验室仪器设备以及下列一些仪器设备:

B.3.1 检出限适当(见 B.6)的分析仪器(如原子吸收光谱仪、电感耦合等离子体原子发射光谱仪等)。

B.3.2 粉碎设备:粉碎机,剪刀等。

B.3.3 不锈钢金属筛:孔径 0.5 mm。

B.3.4 天平:精度 0.1 mg。

B.3.5 加热搅拌装置:该装置应能恒温在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 并连续自动搅拌,搅拌子外层应为聚四氟乙烯或玻璃。也可使用能恒温在 $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的振荡水浴锅。

B.3.6 酸度计:精度为 ± 0.2 pH 单位。

B.3.7 滤膜(适用于水溶液):孔径 0.45 μm 。

B.3.8 容量瓶:25 mL、50 mL、100 mL 等。

B.3.9 移液管:1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、25 mL、50 mL 等。

B.3.10 系列化学容器:总容量为盐酸溶液(B.2.2)提取剂体积的 1.6 倍~5.0 倍。

B.3.11 玻璃板或聚四氟乙烯板。

所有的玻璃器皿、样品容器、搅拌子、玻璃板或聚四氟乙烯板等在使用前都需用硝酸溶液(B.2.4)浸泡 24 h,然后用水清洗并干燥。

B.4 试验步骤**B.4.1 涂膜的制备**

将待测样品搅拌均匀。按产品明示的施工配比(稀释剂无须加入)制备混合试样,搅拌均匀后,在玻璃板或聚四氟乙烯板(B.3.11)上制备厚度适宜的涂膜。在产品说明书规定的干燥条件下,待涂膜完全干燥[自干漆若烘干,温度不得超过 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$]后,取下涂膜,在室温下用粉碎设备(B.3.2)将其粉碎,并用不锈钢金属筛(B.3.3)过筛后待处理。

注 1:对不能被粉碎的涂膜(如弹性或塑性涂膜),可用干净的剪刀(B.3.2)将涂膜尽可能剪碎,无须过筛直接进行样品处理。

注 2:粉末状样品,直接进行样品处理。

B.4.2 样品处理

对制备的试样进行二次平行测试。

使用合适的化学容器(B.3.10),用合适的移液管(B.3.9)将相当于测试试样质量50倍、温度为 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的盐酸溶液(B.2.2)与测试试样混合。在搅拌装置(B.3.5)上搅拌1 min后,用酸度计(B.3.6)测其酸度。如果pH值 >1.5 ,一边搅拌混合液,一边逐滴加入盐酸溶液(B.2.3)[如果测试试样含有大量碳酸盐类碱性化合物,可采用逐滴加入盐酸(B.2.1)]调节pH值在1.0~1.5之间。将混合物避光,再在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下连续搅拌1 h,然后在 $(37\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下放置1 h,接着立即用滤膜(B.3.7)过滤。过滤后的滤液应避光保存并应在24 h内完成元素分析测试。若滤液在进行元素分析测试前的保存时间超过24 h,应使用盐酸(B.2.1)加以稳定,使保存的溶液浓度 $c(\text{HCl})$ 约为1 mol/L。

注:在整个提取期间,应调节搅拌器的速度,以保持试样始终处于悬浮状态,同时应尽量避免溅出。

B.4.3 测试

按B.4.2制备的试验溶液采用检出限适当(见B.6)的分析仪器(B.3.1)测定可溶性有害元素的含量。

使用任一种分析仪器进行测定时,分析者都应按照仪器说明书或操作手册的规定对其进行操作和测试,并在试验报告中注明采用的分析仪器。

B.5 结果的计算

B.5.1 按式(B.1)分别计算试样中各种可溶性元素的含量:

$$w = \frac{(\rho - \rho_0)V \times F}{m} \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

式中:

- w ——试样中可溶性元素的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- ρ ——试验溶液的测定浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——空白溶液(A.2.2)的测定浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——试验溶液的定容体积,单位为毫升(mL);
- F ——试验溶液的稀释倍数;
- m ——试样质量,单位为克(g)。

B.5.2 结果的校正

由于本测试方法精确度的原因,在考虑实验室之间测试结果时,需经校正得出最终的分析结果。即式(B.1)中的计算结果应减去该结果乘以表B.1中相应元素的分析校正系数的值,作为该元素最终的分析结果报出。

表 B.1 各元素分析校正系数

元素	锑(Sb)	砷(As)	钡(Ba)	镉(Cd)	铬(Cr)	铅(Pb)	汞(Hg)	硒(Se)
分析校正系数/%	60	60	30	30	30	30	50	60

示例:铅的计算结果为120 mg/kg,表1中铅的分析校正系数为30%,则最终分析结果 $= (120 - 120 \times 30\%) \text{mg/kg} = 84 \text{mg/kg}$ 。

B.6 测试方法的检出限

按上述分析方法测定可溶性元素的含量,其检出限不应大于该元素限量的十分之一。分析测试方法的检出限一般被认为是空白样测试值标准偏差的3倍。上述空白样测试值由实验室测定。

B.7 精密度

B.7.1 重复性

同一操作者 2 次测试结果的相对偏差应小于 20%。

B.7.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 33%。

附录 C

(规范性附录)

邻苯二甲酸酯类的测定——气质联用法

C.1 原理

用丁酮溶剂对试样中的邻苯二甲酸酯类进行超声波提取。对提取液定容后,用气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)测定。采用全扫描的总离子流色谱图(TIC)和质谱图(MS)进行定性,选择离子检测(SIM)和外标法进行定量。

C.2 材料和试剂

C.2.1 载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$ 。

C.2.2 稀释溶剂:丁酮,纯度(质量分数) $\geq 99\%$ 或已知纯度。

C.2.3 校准化合物:邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP),纯度(质量分数) $\geq 98\%$ 或已知纯度。

C.2.4 标准储备溶液:分别准确称取适量的邻苯二甲酸酯类校准化合物(C.2.3),用丁酮(C.2.2)配制成浓度为 5 000 mg/L 的标准储备溶液。

注:标准储备溶液在(0~4)℃冰箱中保存,有效期 6 个月。

C.2.5 混合标准工作溶液:采用逐级稀释的方法,用丁酮(C.2.2)稀释标准储备溶液(C.2.4)成适用浓度的混合标准工作溶液。

注:标准工作溶液在(0~4)℃冰箱中保存,有效期 3 个月。

C.3 仪器和设备

C.3.1 气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)。

C.3.2 进样器:容量至少应为进样量的二倍。

C.3.3 样品瓶:约 10 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

C.3.4 离心机:离心力约为 $(5\,000 \pm 500)g$ ($g = 9.806\,65\text{ m/s}^2$)。

C.3.5 容量瓶:50 mL,100 mL 等。

C.3.6 具塞锥形瓶:50 mL 等。

C.3.7 粉碎设备:粉碎机、剪刀或其他合适的粉碎设备。

C.3.8 超声波发生器:功率 500 W。

C.3.9 滤膜(适用于有机溶剂):孔径 0.45 μm 。

C.3.10 天平:精度 0.1 mg。

注:邻苯二甲酸酯类是实验室内常见的污染物,试剂、溶剂和玻璃器皿等均可能被邻苯二甲酸酯类污染,而造成干扰。因此分析过程中,避免使用塑料器皿。此外,玻璃器皿于使用前,必须放在高温炉中以 400℃烘烤 2 h~4 h,或以分析纯溶剂冲洗。

C.4 气相色谱-质谱测试条件

色谱柱:5%二苯基/95%二甲基聚硅氧烷毛细管柱,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm ,例如:DB-5MS 毛细管柱。

柱温:起始温度 60℃保持 0.75 min,然后以 30℃/min 升至 180℃,保持 1 min,再以 15℃/min 升至 280℃,保持 7 min;

进样口温度:280 ℃;

色谱-质谱接口温度:280 ℃;

离子源温度:230 ℃;

载气流速:1.0 mL/min;

进样方式:不分流进样,0.75 min 后开阀;

进样量:1.0 μ L;

电离方式:EI;

电离能量:70 eV;

测定方式:全扫描的总离子流色谱图(TIC)和质谱图(MS)进行定性,选择离子检测(SIM)和外标法进行定量。

注1:在C.4的气相色谱-质谱测试条件下,6种邻苯二甲酸酯类的参考保留时间和选择离子及其丰度比参见表C.1;总离子流色谱图和选择离子色谱图参见图C.1、C.2、C.3、C.4、C.5。

注2:也可根据所用气相色谱-质谱联用仪的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱-质谱测试条件。

C.5 测试步骤

C.5.1 气相色谱-质谱联用仪的参数优化

参照C.4的气相色谱-质谱测试条件,每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

C.5.2 定性分析

C.5.2.1 将待测样品搅拌均匀。按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,称取约1 g试样置于样品瓶(C.3.3)中,加入适量的丁酮(C.2.2)稀释试样,于超声波发生器(C.3.8)中提取10 min。放置5 min左右,使不溶物沉淀。也可使用离心机(C.3.4)离心分离,使不溶物沉淀,供GC-MS分析。

C.5.2.2 用进样器(C.3.2)取1.0 μ L经C.5.2.1处理后的试验溶液的上层清液注入GC-MS(C.3.1)中,记录总离子流质谱图和选择离子色谱图,定性鉴定试样中有无C.2.3中的校准化合物。如果试样中无C.2.3中的校准化合物,就无需进行下列步骤的测试。若待测试验溶液和标准工作溶液的总离子流质谱图或选择离子色谱图中,在相同的保留时间有色谱峰出现,则根据每种邻苯二甲酸酯类的种类和丰度比进行确证。

注:粉末状样品、固态样品[应先用粉碎设备(C.3.7)将其粉碎,使颗粒尺寸的直径小于5 mm]直接加入20 mL丁酮(C.2.2)进行超声提取处理。

C.5.3 试验溶液的制备

所有的试验进行二次平行测试。

C.5.3.1 液态样品的制备

将待测样品搅拌均匀。按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,称取试样约1 g(精确至0.1 mg)置于50 mL具塞锥形瓶(C.3.6)中,加入20 mL丁酮(C.2.2)稀释试样,于超声波发生器(C.3.8)中提取10 min,冷却后,用滤膜(C.3.9)过滤提取液置于50 mL容量瓶(C.3.5)中。残渣再用20 mL丁酮(C.2.2)超声提取5 min,合并滤液于同一容量瓶中,然后用丁酮稀释至刻度,供GC-MS分析。

C.5.3.2 固态样品的制备

在室温下用粉碎设备(C.3.7)将其粉碎,使颗粒尺寸的直径小于5 mm。称取粉碎后的试样约1 g(精确至0.1 mg),置于50 mL具塞锥形瓶(C.3.6)中,加入20 mL丁酮(C.2.2),于超声波发生器(C.3.8)中提取20 min,冷却后,用滤膜(C.3.9)过滤提取液置于50 mL容量瓶(C.3.5)中。残渣再用20 mL丁酮(C.2.2)超声提取5 min,合并滤液于同一容量瓶中,然后用丁酮稀释至刻度,供GC-MS分析。

注:粉末状样品,直接进行样品处理。

C.5.4 标准工作曲线的绘制

C.5.4.1 系列标准工作溶液峰面积的测定

在与测试试样相同的气相色谱-质谱测试条件下,按 C.5.1 的规定优化仪器参数。用进样器(C.3.2)分别取 1.0 μL 系列标准工作溶液(C.2.5)注入 GC-MS 中,对定量选择离子(参见表 C.1)进行峰面积积分,DINP 和 DIDP 应分别将其所有同分异构体的色谱峰组的基线拉平后积分,计算其峰面积的总和。

每一种标准工作溶液进样 2 次,取平均值,其相对偏差应 ≤5%。

C.5.4.2 绘制标准工作曲线

以峰面积 A 为纵坐标,相应浓度 $c(\text{mg/L})$ 为横坐标,绘制标准工作曲线。标准工作曲线应至少包括一个空白样品和三个标准工作溶液,其相关系数应 ≥0.995,否则应重新制作新的标准工作曲线。

C.5.5 定量测定

按测试标准工作溶液时的最优化条件设置仪器参数。用进样器(C.3.2)取经 C.5.3.1 或 C.5.3.2 处理后的滤液 1.0 μL 注入 GC-MS(C.3.1)中,记录总离子流质谱图和选择离子色谱图。根据待测试验溶液中被测化合物含量情况,对待测试验溶液的定量选择离子(参见表 C.1)进行峰面积积分,按式(C.1)采用外标法定量。

标准工作溶液和待测试验溶液中每种邻苯二甲酸酯类的响应值均应在仪器检测的线性范围内。若待测试验溶液中被测化合物的含量超出线性范围,应适当稀释后再测定。

C.5.6 结果计算

直接从标准工作曲线上读取待测试验溶液中每种邻苯二甲酸酯类的浓度。

按式(C.1)分别计算试样中每种邻苯二甲酸酯的含量:

$$w_i = \frac{\rho_i \times V \times F}{m \times S \times 10\,000} \dots\dots\dots (\text{C.1})$$

式中:

w_i ——试样中邻苯二甲酸酯 i 的含量,%;

ρ_i ——从标准工作曲线上读取的邻苯二甲酸酯 i 的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试验溶液的定容体积,单位为毫升(mL);

F ——试验溶液的稀释因子;

m ——试样的质量,单位为克(g);

S ——试样的不挥发物含量,以质量分数表示,单位为克每克(g/g);

10 000——转换因子。

注 1: 试样的不挥发物含量按 GB/T 1725—2007 中的规定进行测定。测试时按产品明示的配比混合各组分样品,搅拌均匀后,称取试样量(1±0.1)g,试验条件:(105±2)℃/1 h。

注 2: 粉末状样品和固态样品的不挥发物含量按质量分数为 1[单位为克每克(g/g)]计算。

C.5.7 测试方法检出限

DBP、BBP、DEHP、DNOP:0.002%;

DINP、DIDP:0.01%。

C.6 精密度

C.6.1 重复性

同一操作者二次测试结果的相对偏差应小于 20%。

C.6.2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 33%。

表 C.1 6 种邻苯二甲酸酯的测定参数

组 别	邻苯二甲酸酯名称	保留时间/min	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
1	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	9.6	149	150、205、223
	邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	12.0	149	150、206、238
	邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)	13.0	149	150、167、279
2	邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)	14.4	279	261、390
	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	13.2~17.0	293	347、418
	邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	13.8~18.0	307	321、446

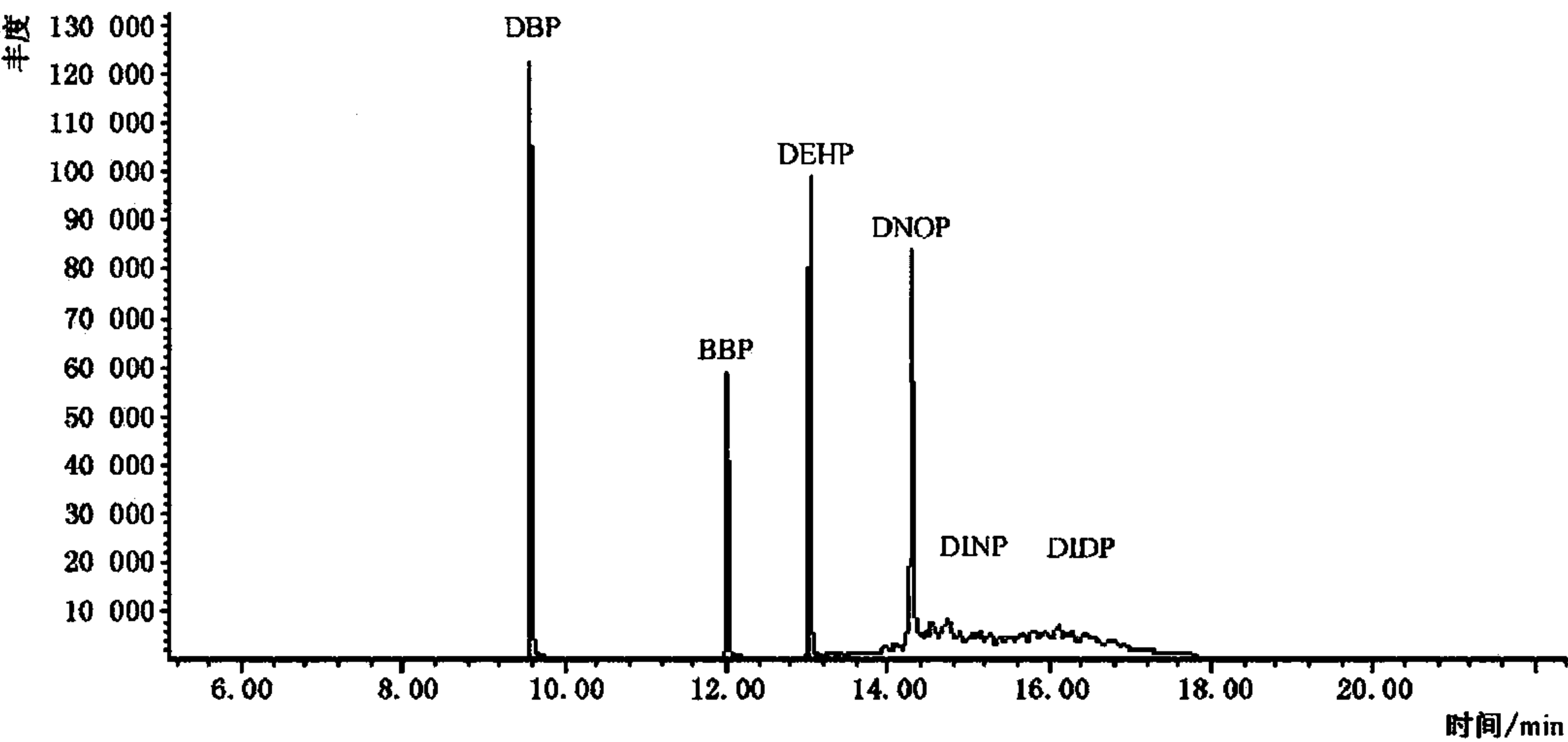


图 C.1 六种邻苯二甲酸酯的 GC-MS 总离子流色谱图(TIC)

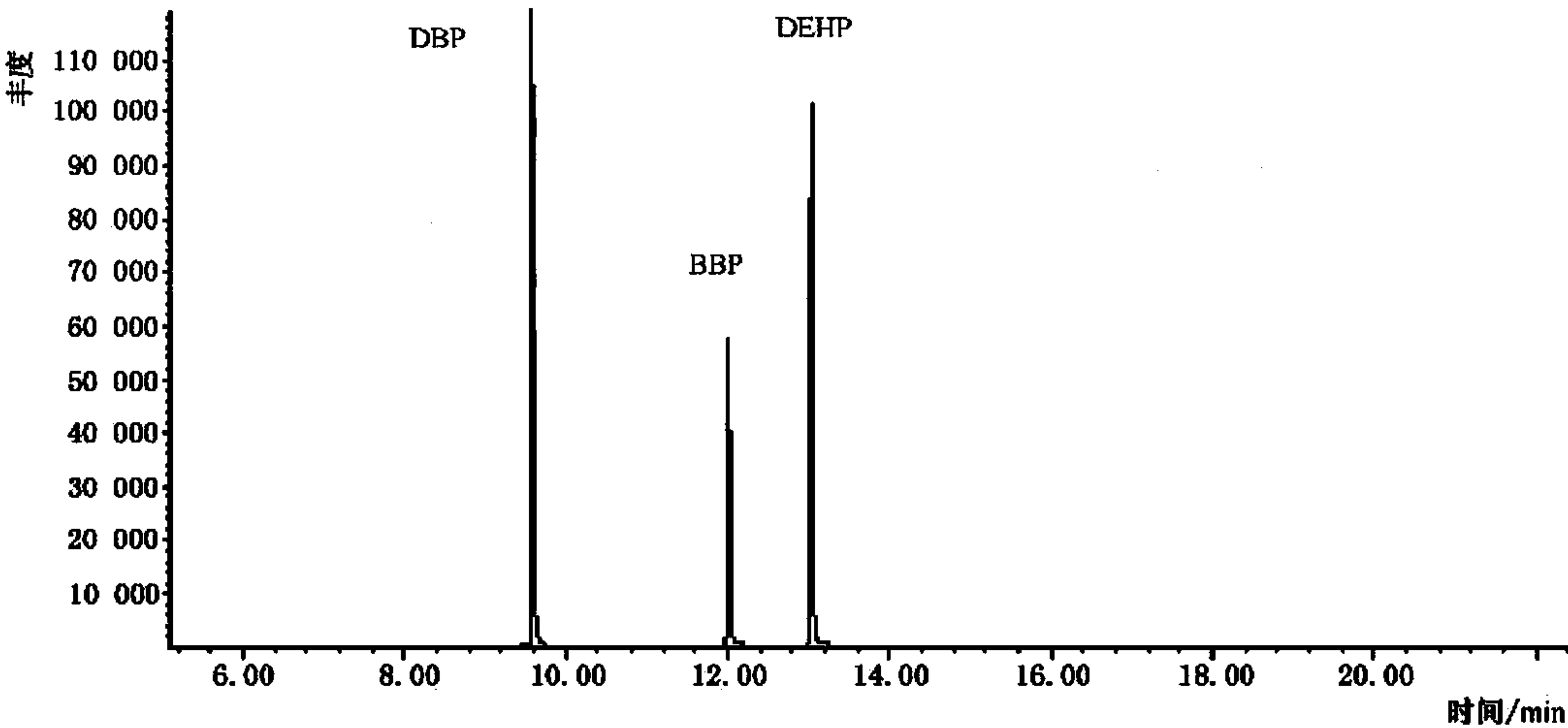


图 C.2 DBP、BBP、DEHP 的 GC-MS 选择离子色谱图(SIM)

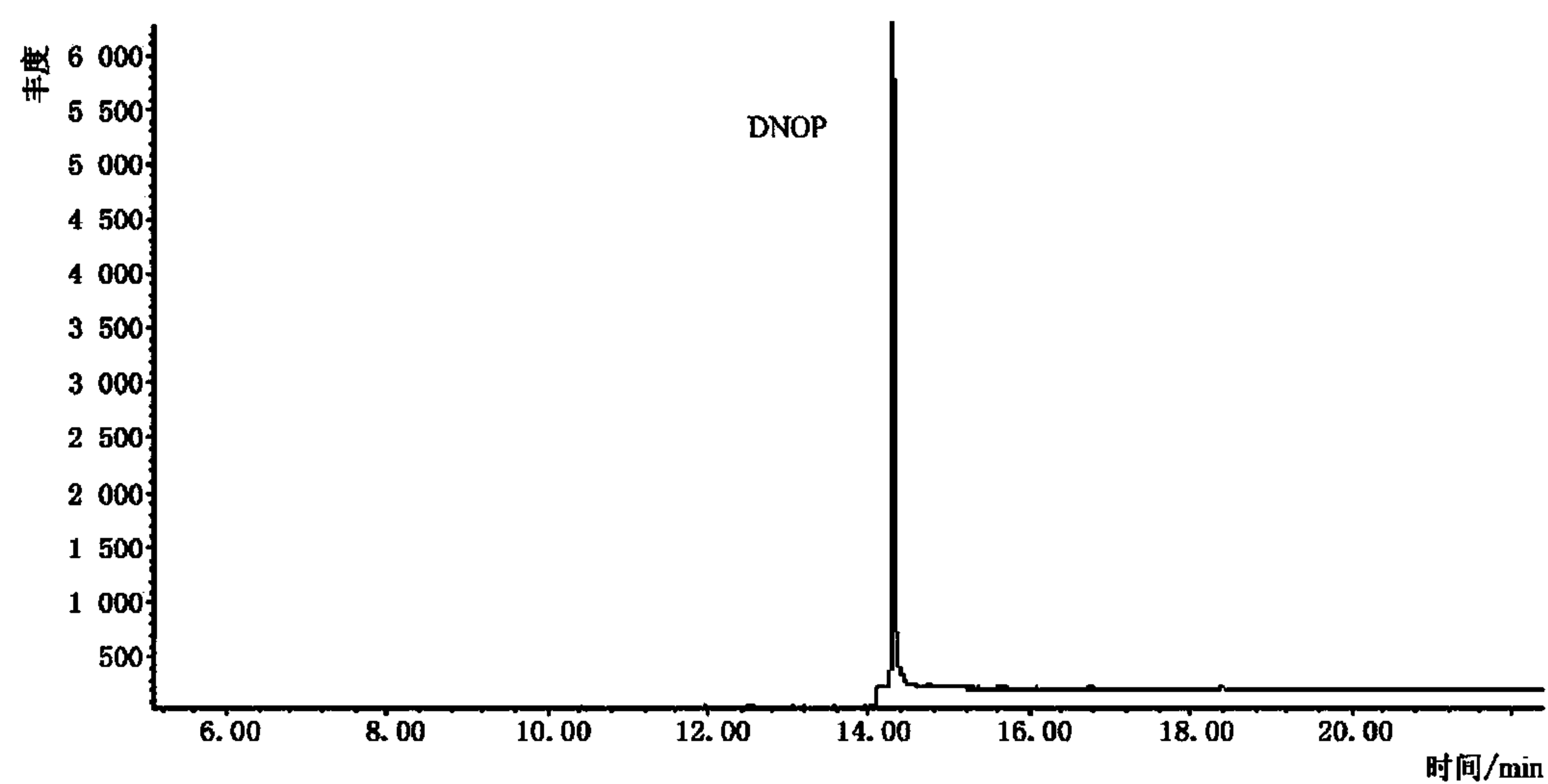


图 C.3 DNOP 的 GC-MS 选择离子色谱图(SIM)

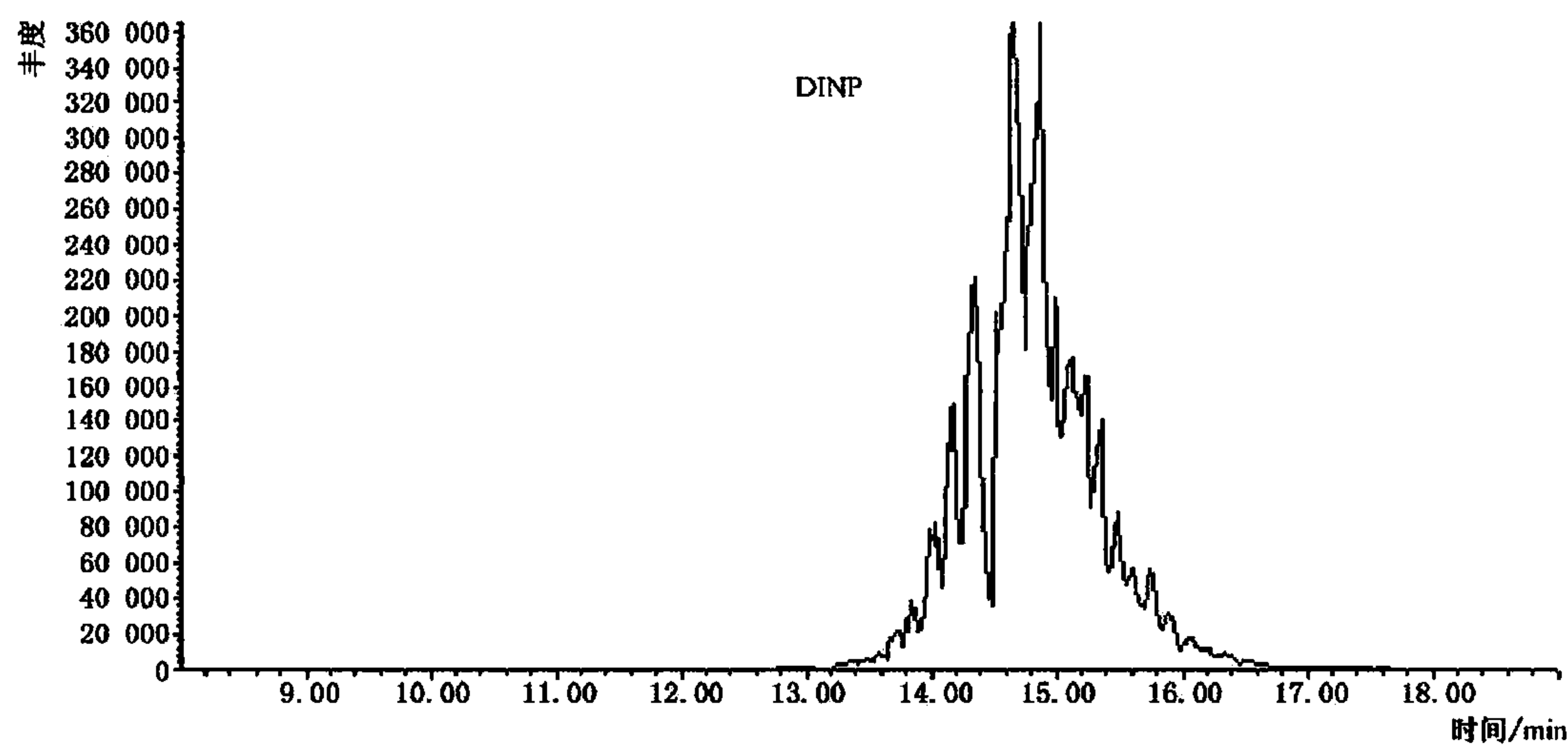


图 C.4 DINP 的 GC-MS 选择离子色谱图(SIM)

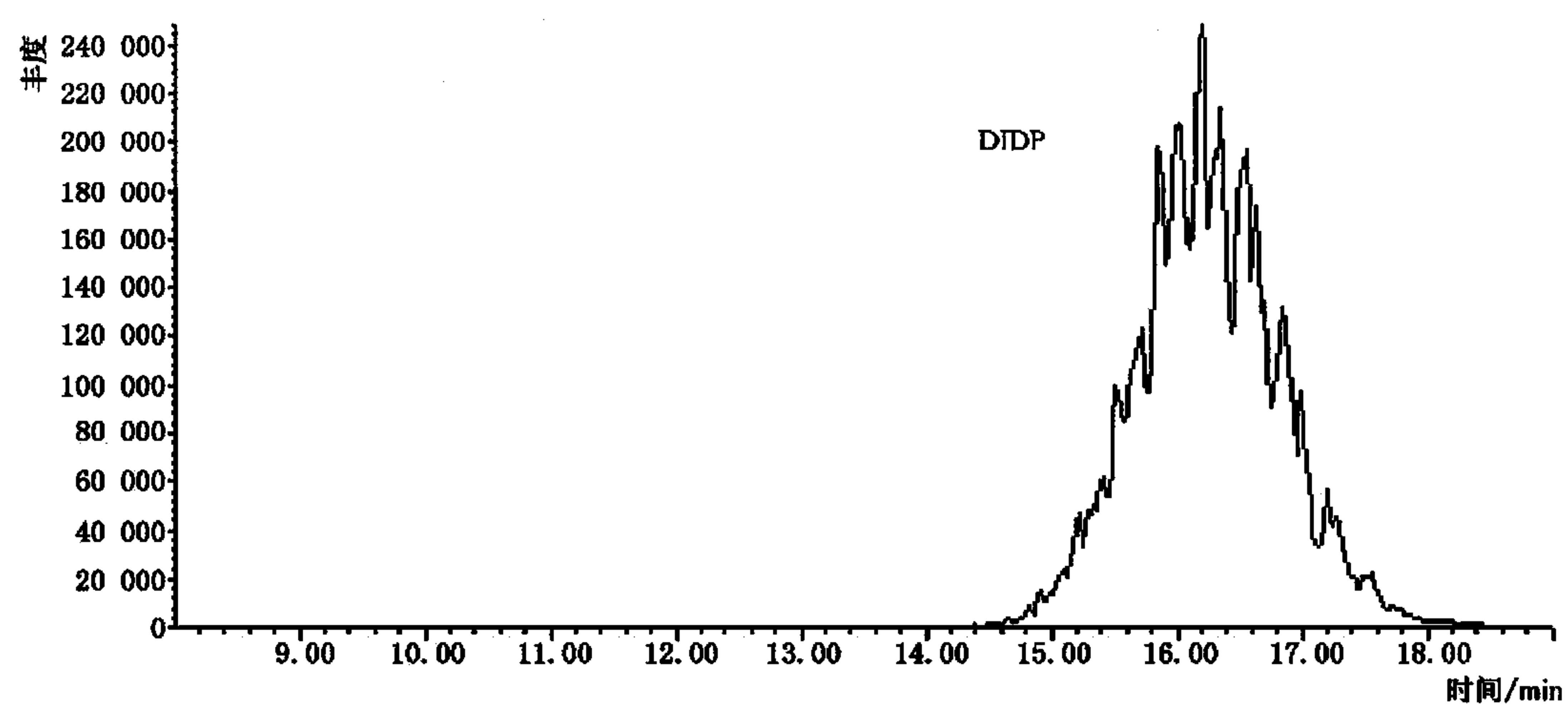


图 C.5 DIDP 的 GC-MS 选择离子色谱图(SIM)

附录 D

(规范性附录)

挥发性有机化合物(VOC)含量的测定

D.1 原理

试样经气相色谱法测试,如未检测出沸点大于 250 ℃的有机化合物,所测试的挥发物含量即为产品的 VOC 含量;如检测出沸点大于 250 ℃的有机化合物,则对试样中沸点大于 250 ℃的有机化合物进行定性鉴定和定量分析。从挥发物含量中扣除试样中沸点大于 250 ℃有机化合物的含量即为产品的 VOC 含量。

D.2 材料和试剂

D.2.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

D.2.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

D.2.3 助燃气:空气。

D.2.4 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气):与载气具有相同性质的氮气。

D.2.5 内标物:试样中不存在的化合物,且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离,纯度至少为 99%(质量分数)或已知纯度。例如:邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯等。

D.2.6 校准化合物:用于校准的化合物,其纯度至少为 99%(质量分数)或已知纯度。

D.2.7 稀释溶剂:用于稀释试样的有机溶剂,不含有任何干扰测试的物质,纯度至少为 99%(质量分数)或已知纯度。例如:乙酸乙酯等。

D.2.8 标记物:用于按 VOC 定义区分 VOC 组分与非 VOC 组分的化合物。本标准规定为己二酸二乙酯(沸点 251 ℃)。

D.3 仪器设备

D.3.1 气相色谱仪,具有以下配置:

D.3.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换。

D.3.1.2 程序升温控制器。

D.3.1.3 检测器

可以使用下列三种检测器中的任意一种:

D.3.1.3.1 火焰离子化检测器(FID)。

D.3.1.3.2 已校准并调谐过的质谱仪或其他质量选择检测器。

D.3.1.3.3 已校准过的傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR 光谱仪)。

注:如果选用 D.3.1.3.2 或 D.3.1.3.3 检测器对沸点大于 250 ℃的有机化合物进行定性鉴定,仪器应与气相色谱仪相连并根据仪器制造商的相关说明进行操作。

D.3.1.4 色谱柱:应能使被测化合物足够分离,如聚二甲基硅氧烷毛细管柱或相当型号。

D.3.2 进样器:容量至少应为进样量的 2 倍。

D.3.3 配样瓶:约 10 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

D.3.4 天平:精度 0.1 mg。

D.4 气相色谱测试条件

色谱柱:聚二甲基硅氧烷毛细管柱,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m;

进样口温度:300 ℃;

检测器:FID,温度:300 ℃;

柱温:起始温度 160 ℃保持 1 min,然后以 10 ℃/min 升至 290 ℃保持 15 min;

载气流速:1.2 mL/min;

分流比:分流进样,分流比可调;

进样量:1.0 μL。

注:也可根据所用仪器的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

D.5 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

D.5.1 密度

将待测样品搅拌均匀。按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,按 GB/T 6750—2007 的规定测定试样的密度。试验温度:(23±2)℃。

D.5.2 挥发物含量

将待测样品搅拌均匀。按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,按 GB/T 1725—2007 的规定测定试样的不挥发物含量,单位为克每克(g/g),以 1 减去不挥发物含量得出试样的挥发物含量,单位为克每克(g/g)。称取试样量(1±0.1)g,试验条件:(105±2)℃/1 h。

D.5.3 挥发性有机化合物(VOC)含量

D.5.3.1 试样中不含沸点大于 250 ℃有机化合物的 VOC 含量的测定

如果试样经 D.5.3.2.2 定性分析未发现沸点大于 250 ℃的有机化合物,按式(D.1)计算试样的 VOC 含量。

$$\rho(\text{VOC}) = w \times \rho_s \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (\text{D.1})$$

式中:

$\rho(\text{VOC})$ ——试样的 VOC 含量,单位为克每升(g/L);

w ——试样中挥发物含量的质量分数,单位为克每克(g/g);

ρ_s ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);

1 000——转换因子。

D.5.3.2 试样中含沸点大于 250 ℃有机化合物的 VOC 含量的测定

D.5.3.2.1 色谱仪参数优化

按 D.4 中的色谱测试条件,每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

进样量和分流比应相匹配,以免超出色谱柱的容量,并在仪器检测器的线性范围内。

D.5.3.2.2 定性分析

将标记物(D.2.8)注入色谱仪中,测定其在聚二甲基硅氧烷毛细柱上的保留时间,以便按 3.1 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分起点。

将待测样品搅拌均匀。按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,称取约 2 g 的样品,用适量的稀释溶剂(D.2.7)稀释试样,用进样器(D.3.2)取 1.0 μL 混合均匀的试样注入色谱仪,记录色谱图,并对每种保留时间高于标记物的化合物进行定性鉴定。优先选用的方法是气相色谱仪与质量选择检测器(D.3.1.3.2)或 FT-IR 光谱仪(D.3.1.3.3)联用,并使用 D.4 中给出的气相色谱测试条件。

D.5.3.2.3 校准

D.5.3.2.3.1 如果校准中用到的化合物都可以购买到,应使用下列方法测定其相对校正因子。

D.5.3.2.3.1.1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至 0.1 mg)经 D.5.3.2.2 鉴定出的各种校准化合物(D.2.6)于配样瓶(D.3.3)中,称取的质量与待测试样中所含的各种化合物的含量应在同一数量

级。再称取与待测化合物相同数量级的内标物(D. 2. 5)于同一配样瓶中,用适量稀释溶剂(D. 2. 7)稀释混合物,密封配样瓶并摇匀。

D. 5. 3. 2. 3. 1. 2 相对校正因子的测试:在与测试试样相同的气相色谱测试条件下按 D. 5. 3. 2. 1 的规定优化仪器参数。将适量的校准混合物注入气相色谱仪中,记录色谱图,按式(D. 2)分别计算每种化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \quad \dots\dots\dots (D. 2)$$

式中:

R_i ——化合物 i 的相对校正因子;
 m_{ci} ——校准混合物中化合物 i 的质量,单位为克(g);
 m_{is} ——校准混合物中内标物的质量,单位为克(g);
 A_{is} ——内标物的峰面积;
 A_{ci} ——化合物 i 的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

D. 5. 3. 2. 3. 2 若出现未能定性的色谱峰或者校准用的有机化合物未商品化,则假设其相对于邻苯二甲酸二甲酯的校正因子为 1.0。

D. 5. 3. 2. 4 试样的测试

D. 5. 3. 2. 4. 1 试样的制备:将待测样品搅拌均匀。按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,称取试样约 2 g(精确至 0.1 mg)以及与被测化合物相同数量级的内标物(D. 2. 5)于配样瓶(D. 3. 3)中,加入适量稀释溶剂(D. 2. 7)于同一配样瓶中稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

D. 5. 3. 2. 4. 2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

D. 5. 3. 2. 4. 3 将标记物(D. 2. 8)注入气相色谱仪中,记录其在聚二甲基硅氧烷毛细管柱上的保留时间,以便按 3.1 给出的 VOC 定义确定色谱图中的积分起点。

D. 5. 3. 2. 4. 4 将 1.0 μL 按 D. 5. 3. 2. 4. 1 制备的试样注入气相色谱仪,记录色谱图,并计算各种保留时间高于标记物的化合物峰面积,然后按式(D. 3)分别计算试样中所含的各种沸点大于 250℃有机化合物含量的质量分数:

$$w_{\text{沸}i} = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \quad \dots\dots\dots (D. 3)$$

式中:

$w_{\text{沸}i}$ ——试样中沸点大于 250℃有机化合物 i 含量的质量分数,单位为克每克(g/g);
 R_i ——被测化合物 i 的相对校正因子;
 m_{is} ——内标物的质量,单位为克(g);
 m_s ——试样的质量,单位为克(g);
 A_i ——被测化合物 i 的峰面积;
 A_{is} ——内标物的峰面积。

D. 5. 3. 2. 4. 5 试样中沸点大于 250℃有机化合物的含量按式(D. 4)计算:

$$w_{\text{沸}} = \sum_{i=1}^n w_{\text{沸}i} \quad \dots\dots\dots (D. 4)$$

式中:

$w_{\text{沸}}$ ——试样中沸点大于 250℃有机化合物含量的质量分数,单位为克每克(g/g)。

D. 5. 3. 2. 5 试样中沸点小于或等于 250℃VOC 的含量按式(D. 5)计算:

$$\rho(\text{VOC}) = (w - w_{\text{沸}}) \times \rho_s \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (D. 5)$$

式中:

$\rho(\text{VOC})$ ——试样中沸点小于或等于 250 °C 的 VOC 含量,单位为克每升(g/L);

w ——试样中挥发物含量的质量分数,单位为克每克(g/g);

$w_{\text{非}}$ ——试样中沸点大于 250 °C 有机化合物含量的质量分数,单位为克每克(g/g);

ρ_s ——试样的密度,单位为克每毫升(g/mL);

1 000——转换因子。

D.6 精密度

D.6.1 重复性

同一操作者二次测试结果的相对偏差应小于 5%。

D.6.2 再现性

不同的实验室间测试结果的相对偏差应小于 10%。

附录 E

(规范性附录)

苯、甲苯、乙苯和二甲苯含量的测定

E.1 原理

试样经稀释后注入气相色谱仪中,经色谱柱分离后,用氢火焰离子化检测器检测,以内标法定量。

E.2 材料和试剂

E.2.1 载气:氮气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

E.2.2 燃气:氢气,纯度 $\geq 99.995\%$ 。

E.2.3 助燃气:空气。

E.2.4 辅助气体(隔垫吹扫和尾吹气):与载气具有相同性质的氮气。

E.2.5 内标物:试样中不存在的化合物,且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离,纯度至少为 99%(质量分数)或已知纯度。例如:正庚烷、正戊烷等。

E.2.6 校准化合物:苯、甲苯、乙苯和二甲苯,纯度至少为 99%(质量分数)或已知纯度。

E.2.7 稀释溶剂:用于稀释试样的有机溶剂,不含有任何干扰测试的物质,纯度至少为 99%(质量分数)或已知纯度。例如:乙酸乙酯、正己烷等。

E.3 仪器设备

E.3.1 气相色谱仪,具有以下配置:

E.3.1.1 分流装置的进样口,并且汽化室内衬可更换。

E.3.1.2 程序升温控制器。

E.3.1.3 检测器:火焰离子化检测器(FID)。

E.3.1.4 色谱柱:应能使被测物足够分离,如聚二甲基硅氧烷毛细管柱、6%腈丙苯基/94%聚二甲基硅氧烷毛细管柱、聚乙二醇毛细管柱或相当型号。

E.3.2 进样器:容量至少应为进样量的 2 倍。

E.3.3 配样瓶:约 10 mL 的玻璃瓶,具有可密封的瓶盖。

E.3.4 天平:精度 0.1mg。

E.4 气相色谱测试条件

色谱柱:聚二甲基硅氧烷毛细管柱,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m;

进样口温度:240 $^{\circ}$ C;

检测器温度:280 $^{\circ}$ C;

柱温:初始温度 50 $^{\circ}$ C 保持 5 min,然后以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C 保持 5 min;

载气流速:1.0 mL/min;

分流比:分流进样,分流比可调;

进样量:0.2 μ L。

注:也可根据所用仪器的性能及待测试样的实际情况选择最佳的气相色谱测试条件。

E.5 测试步骤

所有试验进行二次平行测定。

E.5.1 色谱仪参数优化

按 E.4 中的色谱测试条件,每次都应该使用已知的校准化合物对仪器进行最优化处理,使仪器的灵敏度、稳定性和分离效果处于最佳状态。

进样量和分流比应相匹配,以免超出色谱柱的容量,并在仪器检测器的线性范围内。

E.5.2 定性分析

E.5.2.1 按 E.5.1 的规定使仪器参数最优化。

E.5.2.2 被测化合物保留时间的测定

将 0.2 μL 含 E.2.6 所示被测化合物的标准混合溶液注入色谱仪,记录各被测化合物的保留时间。

E.5.2.3 定性分析

将待测样品搅拌均匀。按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后,称取约 2 g 的样品,用适量的稀释剂(E.2.7)稀释试样,用进样器(E.3.2)取 0.2 μL 混合均匀的试样注入色谱仪,记录色谱图,并与经 E.5.2.2 测定的标准被测化合物的保留时间对比确定是否存在被测化合物。

E.5.3 校准

E.5.3.1 校准样品的配制:分别称取一定量(精确至 0.1 mg)E.2.6 中的各种校准化合物于配样瓶(E.3.3)中,称取的质量与待测试样中所含的各种化合物的含量应在同一数量级;再称取与待测化合物相同数量级的内标物(E.2.5)于同一配样瓶中,用适量稀释溶剂(E.2.7)稀释混合物,密封配样瓶并摇匀。

E.5.3.2 相对校正因子的测试:在与测试试样相同的色谱测试条件下按 E.5.1 的规定优化仪器参数。将适量的校准混合物注入气相色谱仪中,记录色谱图,按式(E.1)分别计算每种化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

R_i ——化合物 i 的相对校正因子;
 m_{ci} ——校准混合物中化合物 i 的质量,单位为克(g);
 m_{is} ——校准混合物中内标物的质量,单位为克(g);
 A_{is} ——内标物的峰面积;
 A_{ci} ——化合物 i 的峰面积。

测定结果保留三位有效数字。

E.5.4 试样的测试

E.5.4.1 试样的配制:将待测样品搅拌均匀。按产品明示的施工配比制备混合试样,搅拌均匀后称取试样约 2 g(精确至 0.1 mg)以及与被测化合物相同数量级的内标物(E.2.5)于配样瓶(E.3.3)中,加入适量稀释溶剂(E.2.7)于同一配样瓶中稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

E.5.4.2 按校准时的最优化条件设定仪器参数。

E.5.4.3 将 0.2 μL 按 E.5.4.1 配制的试样注入气相色谱仪中,记录色谱图,然后按式(E.2)分别计算试样中所含被测化合物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)的含量:

$$w_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \times 100 \dots\dots\dots (E.2)$$

式中:

w_i ——试样中被测化合物 i 含量的质量分数,%;
 R_i ——被测化合物 i 的相对校正因子;
 m_{is} ——内标物的质量,单位为克(g);
 m_s ——试样的质量,单位为克(g);

A_i ——被测化合物 i 的峰面积；

A_{is} ——内标物的峰面积。

注：如遇到采用 E. 4 中的色谱测试条件不能有效分离被测化合物而难以准确定量测定时，可换用其他类型的色谱柱（见 E. 3. 1. 4 所列）或色谱测试条件，使被测化合物有效分离后再定量测定。

E. 6 精密度

E. 6. 1 重复性

同一操作者 2 次测试结果的相对偏差应小于 5%。

E. 6. 2 再现性

不同实验室间测试结果的相对偏差应小于 10%。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
玩具用涂料中有害物质限量
GB 24613—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

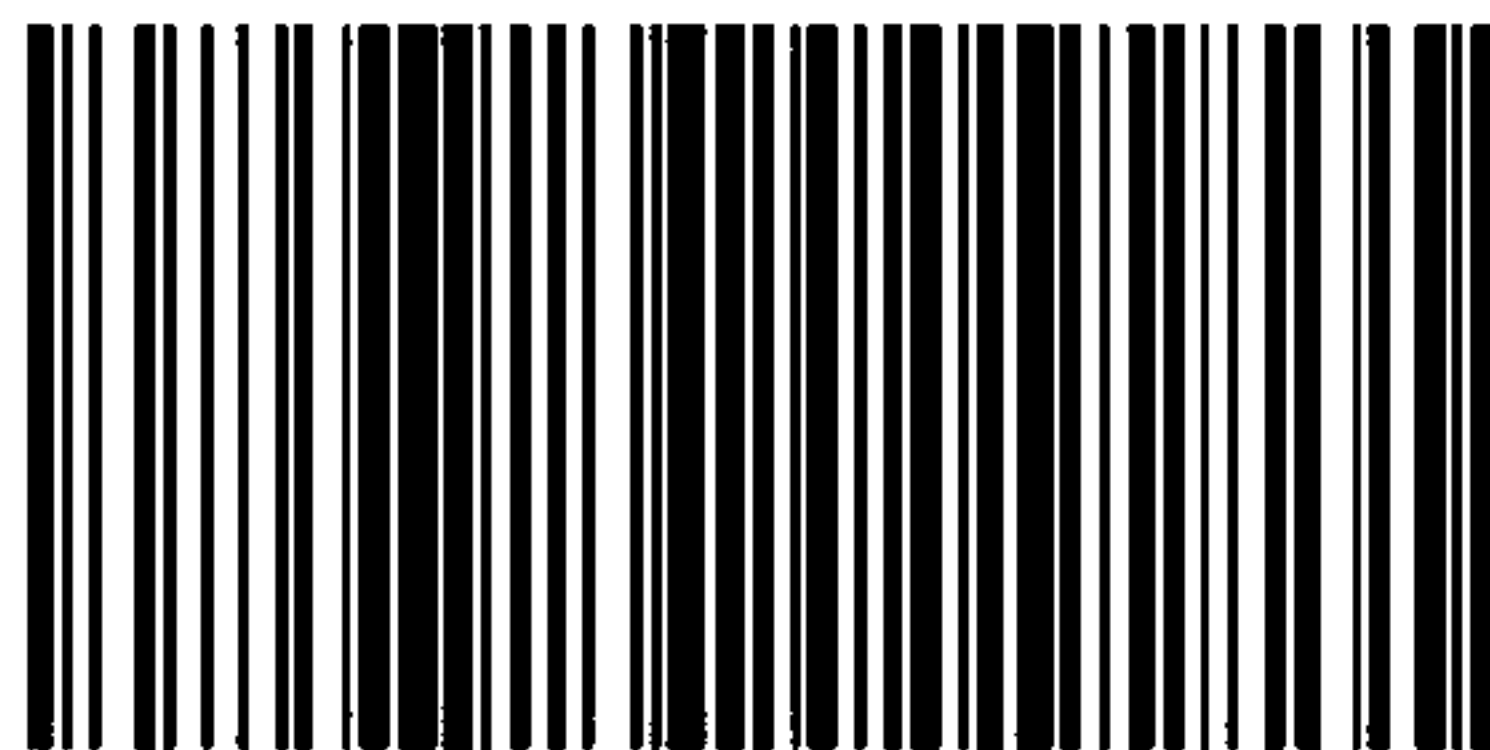
*

开本 880×1230 1/16 印张 1.75 字数 39 千字
2010 年 1 月第一版 2010 年 1 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-39628

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB 24613—2009