



中华人民共和国国家标准

GB/T 32440.1—2023

代替 GB/T 32440—2015

鞋类 化学试验方法 邻苯二甲酸酯的测定 第 1 部分：溶剂萃取法

Footwear—Chemical tests—Determination of phthalate—
Part 1: Solvent extraction

(ISO 16181-1:2021, Footwear—Critical substances potentially present in
footwear and footwear components—Part 1: Determination of phthalate with
solvent extraction, MOD)

2023-12-28 发布

2024-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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。

本文件是 GB/T 32440《鞋类 化学试验方法 邻苯二甲酸酯的测定》的第1部分。GB/T 32440已经发布了以下部分：

——第1部分：溶剂萃取法。

本文件代替 GB/T 32440—2015《鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质 邻苯二甲酸酯的测定》，与 GB/T 32440—2015 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了范围(见第1章,2015年版的第1章)；
- b) 增加了术语和定义(见第3章)；
- c) 更改了原理(见第4章,2015年版的第2章)；
- d) 更改了试剂的要求(见第5章,2015年版的3.2、5.1)；
- e) 更改了仪器设备的要求(见第6章,2015年版的3.1)；
- f) 更改了取样的要求(见第7章,2015年版的第4章)；
- g) 更改了试验步骤(见第8章,2015年版的第5章)；
- h) 更改了结果表达,并增加了校准曲线的要求(见第9章,2015年版的5.3)；
- i) 更改了试验报告的要求(见第10章,2015年版的第6章)。

本文件修改采用 ISO 16181-1:2021《鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质 邻苯二甲酸酯的测定 第1部分：溶剂萃取法》。

本文件与 ISO 16181-1:2021 相比做了下述结构调整：

——将 ISO 16181-1:2021 第4章原理中“不同方法的分析结果说明”调整到第1章(见第1章和第4章)；

——将 ISO 16181-1:2021 中第6章悬置段调整为6.1,其后同级条编号自动顺延(见第6章)；

——附录C、附录D和附录F分别对应 ISO 16181-1:2021 中附录F、附录C和附录D。

本文件与 ISO 16181-1:2021 的技术差异及其原因如下：

——用规范性引用的 GB/T 12810—2021 替换了 ISO 4787:2010(见第6章),以适应我国的技术条件,增加可操作性；

——增加了聚氯乙烯样品试验结果有效性的判定(见8.1.2),以提高判定的可操作性,消除歧义。

本文件做了下列编辑性改动：

——为与现有标准协调,将标准名称改为《鞋类 化学试验方法 邻苯二甲酸酯的测定 第1部分：溶剂萃取法》；

——用资料性引用的 ISO 21061:2021 替换了 ISO/TR 16178:2012(见第1章)；

——将特氟隆的表述改为聚四氟乙烯(见6.3、8.1.1和8.1.2)；

——公式(2)存在错误,更改了试样溶液中每种邻苯二甲酸酯的浓度计算公式(见9.1)。

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。

本文件由中国轻工业联合会提出。

本文件由全国制鞋标准化技术委员会(SAC/TC 305)归口。

本文件起草单位：广州检验检测认证集团有限公司、丽荣鞋业(深圳)有限公司、广州佳途科技股份有限公司、台州足友体育用品有限公司、温岭市东钰鞋材有限公司、福建石狮市福盛鞋业有限公司、通标

GB/T 32440.1—2023

标准技术服务(上海)有限公司、中国皮革制鞋研究院有限公司、中轻检验认证有限公司。

本文件主要起草人:杨锋波、任蕾、冯伟钊、蔡建跃、江良富、张筱其、苏健、梁纪宇、李佳、李文杰。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为:

——2015 年首次发布为 GB/T 32440—2015;

——本次为第一次修订,标准编号调整为 GB/T 32440.1—2023。

引 言

邻苯二甲酸酯是邻苯二甲酸形成的酯的统称。邻苯二甲酸酯主要用于聚氯乙烯材料,起到增塑作用。邻苯二甲酸酯被吸收进入体内后,干扰内分泌系统和生殖系统,从而有可能对人体造成潜在危险。鞋中邻苯二甲酸酯的含量越来越成为消费者关注的重点。GB/T 32440《鞋类 化学试验方法 邻苯二甲酸酯的测定》旨在为鞋类和鞋类部件中存在的邻苯二甲酸酯的测定提供依据,拟由两个部分构成。

- 第1部分:溶剂萃取法。目的在于测定鞋类和鞋类部件中存在的邻苯二甲酸酯含量的溶剂萃取法,确立可操作性、可追溯、可证实的程序。
- 第2部分:非溶剂萃取法。目的在于测定鞋类和鞋类部件中存在的邻苯二甲酸酯含量的非溶剂萃取法,确立可操作性、可追溯、可证实的程序。

两种方法都适用于测定鞋类和鞋类部件中存在的一定浓度的邻苯二甲酸酯。与非溶剂萃取法相比,溶剂萃取法具有更高的准确度和更广的应用范围。

鞋类 化学试验方法

邻苯二甲酸酯的测定

第 1 部分：溶剂萃取法

警示——本文件的使用可能涉及危险材料、操作和设备。其目的并非解决与其使用相关的所有安全或环境问题。本文件使用者有责任在应用本文件之前采取适当措施，确保人员和环境的安全和健康，并确定监管限量的适用性。

1 范围

本文件描述了鞋类和鞋类部件中邻苯二甲酸酯(附录 A)的定性和定量检测方法。

本文件适用于鞋类和鞋类部件中邻苯二甲酸酯的测定。

注 1：ISO 21061:2021 的附录 C 或 CEN/TR 16417 给出了相关材料清单。

注 2：除附录 A 列出的邻苯二甲酸酯外，本试验方法用于其他邻苯二甲酸酯测定前进行验证。

与 ISO 16181-2 相比，这两种方法的分析结果具有相似的趋势但不一定绝对相同。因此，在有争议的情况下，本文件优先于 ISO 16181-2。

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/T 12810—2021 实验室玻璃仪器 玻璃量器的容量校准和使用方法(ISO 4787:2010, NEQ)

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

将试样用甲苯在 60 °C 的超声波浴中萃取 1 h，然后使用带有质量选择检测器的气相色谱仪分析试样。

附录 A 给出了适用的所有邻苯二甲酸酯的缩写。

5 试剂

5.1 化学品

除非特别规定，所用试剂均为分析纯。

5.1.1 甲苯, CAS 号: 108-88-3。

5.1.2 内标物, 以下任意一种化合物可用作内标物:

——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯-3,4,5,6-D4 (CAS 号: 93951-87-2);

——邻苯二甲酸二苯酯 (CAS 号: 84-62-8)。

注 1: 当邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP) < 1% 时, 检测到的邻苯二甲酸二苯酯会得到适当的结果。当 DEHP > 1% 时, 由于 DEHP 和邻苯二甲酸二苯酯之间难以有效分离, 所有其他邻苯二甲酸酯都会受到影响。

注 2: 已发现其他内标物如邻苯二甲酸二正丙酯-3,4,5,6-D4 (CAS 号: 358731-29-0) 也适用。

5.1.3 邻苯二甲酸酯, 见附录 A 和附录 B。

5.1.4 丙酮, CAS 号: 67-64-1。

5.1.5 甲醇, CAS 号: 67-56-1。

5.1.6 环己烷, CAS 号: 110-82-7。

5.1.7 四氢呋喃 (THF), CAS 号: 109-99-9。

5.1.8 正己烷, CAS 号: 110-54-3。

5.2 标准溶液

5.2.1 目标邻苯二甲酸酯储备溶液

实验室应根据具体测试要求确定需测定的邻苯二甲酸酯种类, 可测定的邻苯二甲酸酯见表 A.1。

每种邻苯二甲酸酯的标准储备溶液应为市售有证混标溶液、单标溶液, 或者实验室自行用甲苯配制的单标溶液。

示例: 制备质量浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备溶液, 根据每种邻苯二甲酸酯 (见表 A.1) 纯度称取 50.0 mg 放入 50 mL 容量瓶中, 加入甲苯使其完全溶解并定容。

5.2.2 内标物储备溶液

根据 5.2.1 将内标物 (5.1.2) 溶解在甲苯 (5.1.1) 中制备储备溶液, 浓度范围与目标邻苯二甲酸酯储备溶液 (5.2.1) 相同。

5.2.3 校准溶液

制备至少 5 种适当的邻苯二甲酸酯校准溶液, 甲苯 (5.1.1) 和正己烷 (5.1.8) 中分别含有等量的内标物 (5.1.2) 和一定量的目标邻苯二甲酸酯 (5.1.3)。

校准溶液的示例见表 1 和表 2。

表 1 校准溶液的示例 (8.1.1)

标准	L1	L2	L3	L4	L5
邻苯二甲酸酯质量浓度 / ($\mu\text{g/mL}$)	2.5	25	50	75	100
目标邻苯二甲酸酯储备溶液 (5.2.1) 体积 / μL	25	250	500	750	1 000
内标物储备溶液 (5.2.2) 体积 / μL	500				
内标物质量浓度 / ($\mu\text{g/mL}$)	50				
甲苯 (5.1.1) 体积 (至 10 mL) / μL	9 475	9 250	9 000	8 750	8 500

表 2 校准溶液的示例(8.1.2)

标准	L1	L2	L3	L4	L5
邻苯二甲酸酯质量浓度/($\mu\text{g/mL}$)	1.0	3.0	15	30	90
目标邻苯二甲酸酯储备溶液(5.2.1)体积/ μL	10	30	150	300	900
内标物储备溶液(5.2.2)体积/ μL	500				
内标物质量浓度/($\mu\text{g/mL}$)	50				
正己烷(5.1.8)体积(至 10 mL)/ μL	9 490	9 470	9 350	9 200	8 600

5.2.4 含内标萃取溶剂(可选)

用甲苯(5.1.1)稀释内标物储备溶液(5.2.2),制备与校准溶液内标物质量浓度相同的萃取溶液(例如 50 $\mu\text{g/mL}$)。

6 设备

- 6.1 除下列各项外,还应使用符合 GB/T 12810—2021 规定的常用实验室仪器和实验室玻璃器皿。
玻璃器皿清洗后,宜用 0.1 N 硝酸溶液冲洗,最后用丙酮、丙酮/甲醇和(或)环己烷冲洗。
- 6.2 分析天平,精确度至少为 0.1 mg。
- 6.3 带聚四氟乙烯塞子的反应容器,例如 50 mL。
- 6.4 温度可调的超声波浴槽,可在 60 $^{\circ}\text{C}$ 操作。
- 6.5 聚四氟乙烯膜过滤器,孔径 0.45 μm 。
- 6.6 容量瓶。
- 6.7 气相色谱(GC)样品瓶,例如 2 mL。
- 6.8 带有质量选择检测器的气相色谱仪(GC-MS)。

7 取样

试样从鞋上的单一材料中制取,如涂层皮革、纺织品、聚合物、涂层材料或其他材料。
每种材料剪成长度为 3 mm~5 mm 的试样。
为避免交叉污染,切割任何材料后,应使用丙酮清洁切割装置。
考虑定量限和国内外相关限值规定给出的限值,最多 3 个等质量且同材料类型的测试样可合并测试。

8 试验步骤

8.1 萃取

8.1.1 超声波萃取

准确称取(1.0 $\pm$ 0.1)g 试样(第 7 章),放入反应瓶(6.3)中,记录质量(m),精确至 10 mg。加入 10 mL 含内标萃取溶剂(5.2.4)润湿全部试样,并用聚四氟乙烯塞子密封反应容器。如果试样未充分浸

入萃取溶剂中,则添加更多溶剂并报告最终体积(V),以计算邻苯二甲酸酯的量。

或用甲苯(5.1.1)萃取。在这种情况下,应添加适量的内标物储备溶液(5.2.2),以获得与校准溶液相同的内标浓度。

在 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的超声波水浴中萃取邻苯二甲酸酯 $(60 \pm 5)\text{min}$ 。

冷却至室温后,用聚四氟乙烯膜过滤器(6.5)过滤溶液。

8.1.2 聚氯乙烯材料的可选萃取步骤

对于聚氯乙烯(PVC)样品,也可用 THF 作萃取溶剂,当发生争议时,以内标萃取溶剂或甲苯作萃取剂的测试结果为准。用 THF 作萃取溶剂时,采取以下可选萃取步骤。

- 准确称取 $(0.5 \pm 0.01)\text{g}$ 的试样(第7章),放入带聚四氟乙烯塞子的 50 mL 玻璃反应容器中,加入 10 mL 的 THF 润湿全部试样。
- 在 $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的超声波水浴中萃取邻苯二甲酸酯 $(60 \pm 5)\text{min}$ 。此时对于没有完全溶解的试样,萃取延长至 $(120 \pm 5)\text{min}$,然后继续。
- 加入 20 mL 正己烷使样品基质沉淀,然后过滤或离心得到透明的萃取液。
- 将萃取液转移至 50 mL 容量瓶中,用 1:2 体积比的 THF 和正己烷混合物定容。
- 将已知体积的有机相转移至适当的 GC 样品瓶中,加入适量的内标物正己烷溶液,进行 GC-MS 分析。

注:附录 C 给出了用 THF 和甲苯萃取邻苯二甲酸酯的比对结果。

8.1.3 空白样制备

对于每个批次的试验都要制备空白样。用一个不加试样的 20 mL 带聚四氟乙烯塞子的反应容器(6.3)完成整个试样制备过程[萃取(8.1.1 或 8.1.2)和 GC-MS 分析(8.2)],得到空白样。

8.2 气相色谱-质谱法测定

将一小份含内标物的试样萃取液转移至合适的 GC 样品瓶(6.7)中,盖上盖子。

用 GC-MS(6.8)测定 8.1 中萃取的邻苯二甲酸酯。目标邻苯二甲酸酯 GC-MS 分析的色谱条件示例见附录 D。色谱分析示例见附录 E。

如果邻苯二甲酸酯含量很高时,将原始溶液进一步稀释后重复分析。只用甲苯(5.1.1)稀释时,添加适当体积的内标溶液。

9 结果表达

9.1 校准曲线

根据式(1)利用比值 (A_s/A_{is}) 和 (C_s/C_{is}) 建立线性回归函数:

$$\frac{A_s}{A_{is}} = a \times \left(\frac{C_s}{C_{is}} \right) + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A_s —— 基于目标离子的目标邻苯二甲酸酯峰面积;

A_{is} —— 基于目标离子的内标峰面积;

a —— 线性函数的斜率;

C_s ——校准液中目标邻苯二甲酸酯的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

C_{is} ——校准液中内标物的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

b ——校准曲线的纵坐标截距,单位取决于计算值。

按式(2)计算试样溶液中每种邻苯二甲酸酯的浓度 C_{ss} :

$$C_{ss} = \frac{C_{is}}{a} \times \left[\left(\frac{A_s}{A_{is}} \right) - b \right] \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C_{ss} ——试样溶液中每种邻苯二甲酸酯的质量浓度,经过稀释校正,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

C_{is} ——校准液中内标物的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

a ——线性函数的斜率;

A_s ——基于目标离子的目标邻苯二甲酸酯峰面积;

A_{is} ——基于目标离子的内标峰面积;

b ——校准曲线的纵坐标截距,单位取决于计算值。

9.2 邻苯二甲酸酯含量的测定

9.2.1 每种邻苯二甲酸酯校准溶液

根据校准曲线,经内标峰面积校正和经稀释校正的邻苯二甲酸酯质量浓度($\mu\text{g/mL}$),确定每种邻苯二甲酸酯的含量。从试样浓度中减去空白浓度。

邻苯二甲酸酯的含量 P 按式(3)计算,以百分比表示:

$$P = \frac{V \times (C_{ss} - C_b)}{m \times 10\,000} \quad \dots\dots\dots (3)$$

或按式(4)计算邻苯二甲酸酯的含量 W ,单位为毫克每千克(mg/kg):

$$W = \frac{V}{m} \times (C_{ss} - C_b) \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V ——最终体积,单位为毫升(mL),见 8.1.1 或 8.1.2 d);

C_{ss} ——试样溶液中每种邻苯二甲酸酯的质量浓度,经过稀释校正,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$),按式(2)计算所得;

C_b ——空白溶液中每种邻苯二甲酸酯的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——试样质量,单位为克(g),见 8.1.1 或 8.1.2 a)。

9.2.2 邻苯二甲酸酯总量要求

在某些情况下,最终要求的结果能表示为各种邻苯二甲酸酯含量的总和。

应清楚标明总和中包含的所有邻苯二甲酸酯。

各邻苯二甲酸酯含量的测定结果(9.2.1 中获得的)相加得到总和。如果某个邻苯二甲酸酯的结果低于试验方法的定量限(见 9.3),该结果视为零,且不计入总和中。

9.3 试验方法的性能

实验室间比对试验结果见附录 F。

该方法能定量检测表 A.1 邻苯二甲酸酯,定量限(LOQ)为:

——50 mg/kg ,甲苯萃取(8.1.1);

——100 mg/kg, THF 萃取(8.1.2)。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 待测样品所需的所有细节；
- b) 本文件编号；
- c) 所用方法(萃取溶剂)；
- d) 被测材料中每种邻苯二甲酸酯含量测定值(mg/kg)或质量分数；
- e) 与本方法的任何偏差或不符合规定的程序；
- f) 观察到的任何异常情况；
- g) 试验日期。

附 录 A

(资料性)

已检测验证的邻苯二甲酸酯信息

已检测验证的邻苯二甲酸酯信息见表 A.1。

表 A.1 已检测验证的邻苯二甲酸酯列表

序号	物质*	缩写	CAS 号
1	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2
2	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	85-68-7
3	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	DEHP	117-81-7
4	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0
5	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	28553-12-0 68515-48-0
6	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	26761-40-0 89-16-7 68515-49-1
7	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5
8	邻苯二甲酸双(2-甲氧基乙基)酯	DMEP	117-82-8
9	邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	605-50-5
10	邻苯二甲酸正戊基异戊基酯	PIPP	776297-69-9
11	邻苯二甲酸二戊酯	DNPP	131-18-0
12	邻苯二甲酸二异己基酯	DIHxP	71850-09-4
13	邻苯二甲酸二己酯	DNHP	84-75-3
14	邻苯二甲酸丁辛酯*	BOP	84-78-6
15	1,2-苯二甲酸二-C6-8 支链烷基酯,富含 C7	DIHP	71888-89-6
16	邻苯二甲酸二异辛酯*	DIOP	27554-26-3
17	邻苯二甲酸双十一烷基酯*	DUP	3648-20-2
18	1,2-苯二甲酸二戊酯,支链和直链	DPP	84777-06-0
19	1,2-苯二甲酸二己酯,支链和直链	DHP	68515-50-4
20	1,2-苯二甲酸二-C7-11 支链和直链烷基酯	DHNUP	68515-42-4
21	1,2-苯二甲酸二-C6-10 烷基酯;1,2-苯二甲酸二癸基、二己基和二辛基酯混合物,其中邻苯二甲酸二己酯含量 $\geq 0.3\%$	—	68515-51-5 68648-93-1

表 A.1 已检测验证的邻苯二甲酸酯列表（续）

序号	物质 ^a	缩写	CAS 号
22	邻苯二甲酸二乙酯 [*]	DEP	84-66-2
23	邻苯二甲酸二甲酯 [*]	DMP	131-11-3
24	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7
25	邻苯二甲酸二丙酯 [*]	DPRP	131-16-8
26	邻苯二甲酸二壬酯 [*]	DNP	84-76-4
[*] 这些物质未被法规禁止,但可做限量要求。			
^a 详细信息见 ISO/TR 16178、CEN/TR 16417。			

附 录 B

(资料性)

一些已检测验证的邻苯二甲酸酯信息

B.1 DPP

DPP 是一组支链和直链的邻苯二甲酸二戊酯,包含 DIPP、PIPP 和 DNPP。只有 DIPP、PIPP 和 DNPP 的 3 个峰在同一样品中共存时,这些邻苯二甲酸酯的总和才报告为 DPP;否则,分别报告 DIPP、PIPP 和 DNPP。

B.2 DHP

DHP 是包括 DNHP 和 DIHxP 的邻苯二甲酸酯混合物,在 GC-MS 色谱图中有多个峰。如果发现单峰,确定分析物为 DNHP 或 DIHxP,并使用常规方法对 DNHP 或 DIHxP 进行定量。如果发现多个峰,确定分析物为 DHP。通过 DNHP 半定量报告 DHP,用 DNHP 校准曲线半定量 DHP 的结果。

B.3 DHNUP

DHNUP 是一组主要含有 3 种邻苯二甲酸酯(BOP、DNOP 和 DUP)的物质。已发现 DNOP 和 DUP 是 DHNUP 的主要峰,因此将其作为标记物,以便于识别。如果一个试样同时包含 DNOP 和 DUP,那么可将其确定为 DHNUP。如果样品中还含有 BOP,宜记录在报告中(见表 B.1 中说明)。

表 B.1 DHNUP 说明

举例	邻苯二甲酸酯的量 μg			DHNUP
	BOP	DNOP	DUP	
样品 1	2	2	2	6 μg DHNUP(存在 DNOP 和 DUP,然后加入 BOP)
样品 2	2	1	2	5 μg DHNUP(存在 DNOP 和 DUP,然后加入 BOP)
样品 3	1	0	5	未发现 DNOP 则无 DHNUP,故单独报告 BOP 和 DUP
样品 4	0	1	5	6 μg DHNUP(DNOP 和 DUP 都存在)

B.4 1,2-苯二甲酸二-C6-10 烷基酯;1,2-苯二甲酸二癸基、二己基和二辛基酯混合物,其中邻苯二甲酸二己酯含量 $\geq 0.3\%$

1,2-苯二甲酸二-C6-10 烷基酯;1,2-苯二甲酸二癸基、二己基和二辛基酯混合物[邻苯二甲酸二己酯(DNHP)的含量大于或等于 0.3%]是由 C6-C10 烷基酯组成的一组邻苯二甲酸酯。邻苯二甲酸二己酯(C6)、1,2-苯二甲酸二-C6-8 支链烷基酯(富含 C7)、邻苯二甲酸二异辛酯(C8)、邻苯二甲酸二异壬酯(C9)和邻苯二甲酸二异癸酯(C10)用作识别物。如果在试样中发现了所有识别物,且邻苯二甲酸二己酯的含量占有所有识别物总量的比例大于或等于 0.3% ,则报告为 1,2-苯二甲酸二-C6-10 烷基酯或 1,2-苯二甲酸二癸基、二己基和二辛基酯混合物[邻苯二甲酸二己酯(DNHP)大于或等于识别物总量的 0.3%]。如果没有检测到任何一个识别物,或者邻苯二甲酸二己酯含量小于所有识别物总量的

0.3%，则单独报告(见表 B.2)。

表 B.2 条款 B.4 说明

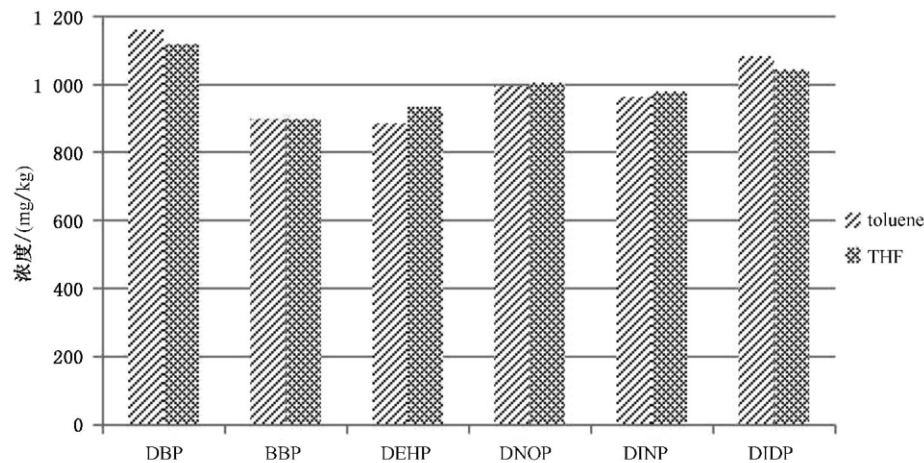
举例	邻苯二甲酸酯的量 <i>μg</i>					1,2-苯二甲酸二- C6-10 烷基酯;1,2-苯二甲酸 癸基、己基和辛基二酯混合物(其中邻苯二甲酸 二己酯含量≥0.3%)相关说明
	DHP (C6)	DIHP (C7)	DIOP (C8)	DINP (C9)	DIDP (C10)	
样品 1	4	8	17	22	3	54 <i>μg</i> 总量中 DHP 占比=7.4%，例如：≥0.3%
样品 2	2	16	21	34	19	92 <i>μg</i> 总量中 DHP 占比=2.2%，例如：≥0.3%
样品 3	1	312	188	256	144	分别记录 DHP、DIHP、DIOP、DINP 和 DIDP， 总量中 DHP 占比=0.1%，例如<0.3%
样品 4	1	20	55	27	0	分别记录 DHP、DIHP、DIOP 和 DINP， 试样中没有发现 DIDP

附 录 C

(资料性)

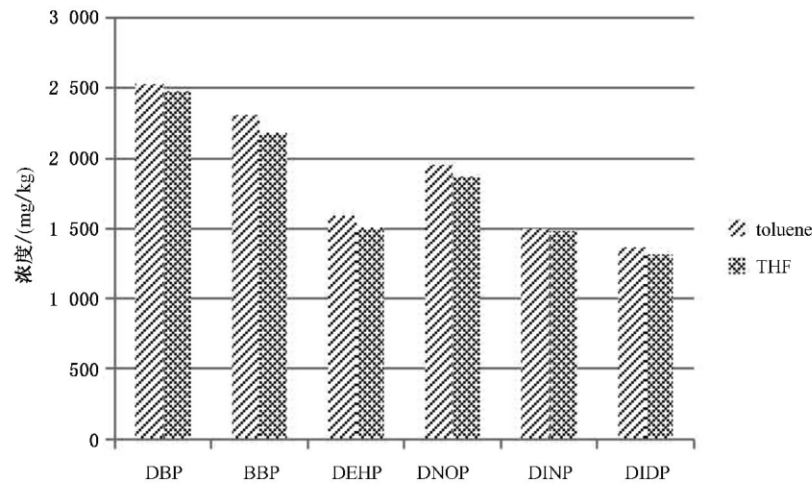
用甲苯和四氢呋喃萃取邻苯二甲酸酯比对

图 C.1 和图 C.2 验证了采用甲苯和四氢呋喃作为有机溶剂进行超声萃取的结果。



注：含有 1 000 mg/kg 邻苯二甲酸酯标准物质的 PVC 试样。

图 C.1 用甲苯和四氢呋喃萃取邻苯二甲酸酯的结果 1



注：含有 1 000 mg/kg~2 500 mg/kg 邻苯二甲酸酯标准物质的 PVC 试样。

图 C.2 用甲苯和四氢呋喃萃取邻苯二甲酸酯的结果 2

附 录 D

(资料性)

测定邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱设备条件和准确度数据

已证明下列设备、色谱柱和操作条件是适用的。

- a) 设备:气相色谱-质谱仪(GC-MS)。
- b) 色谱柱:用于 MS 的 5%苯基甲基硅氧烷柱,长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm 。
- c) 载气:氦气。
- d) 流速:1.5 mL/min。
- e) 进样口:温度 320 $^{\circ}\text{C}$,不分流或分流模式。
- f) 进样体积:1.0 μL 。
- g) 程序升温:150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min;以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 320 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。
- h) 传输线温度:320 $^{\circ}\text{C}$ 。
- i) MS 模式:电子轰击。

邻苯二甲酸酯的典型定量离子见表 D.1。

表 D.1 邻苯二甲酸酯的典型定量离子

邻苯二甲酸酯	定量离子 m/z	定性离子 1 m/z	定性离子 2 m/z
双(2-乙基己基酯)-3,4,5,6-D4	283	153	—
邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	149	223	205
邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)	149	206	238
邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯(DEHP)	149	167	279
邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)	149	279	261
邻苯二甲酸二异壬基酯(DINP)	293	149	127
邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)	307	149	141
邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	149	223	205
邻苯二甲酸二-(2-甲氧基乙基)酯(DMEP)	59	149	104
邻苯二甲酸二异戊酯(DIPP)	71	43	219
邻苯二甲酸正戊基异戊基酯(PIPP)	71	237	219
邻苯二甲酸二戊酯(DNPP)	150	237	219
邻苯二甲酸二异己酯(DIHxP)	85	251	43
邻苯二甲酸二己酯(DNHP)	43	251	41
邻苯二甲酸丁辛酯(BOP)	223	41	43
1,2-苯二甲酸二-C6-8 支链烷基酯,富含 C7 (DIHP)	99	265	—
邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)	279	149	167
邻苯二甲酸双十一烷基酯(DUP)	321	43	57

表 D.1 邻苯二甲酸酯的典型定量离子 (续)

邻苯二甲酸酯	定量离子 m/z	定性离子 1 m/z	定性离子 2 m/z
1,2-苯二甲酸二戊酯,支链和直链(DPP)	—	—	—
1,2-苯二甲酸二-C7-11 支链和直链烷基酯 (DHNUP)	—	—	—
1,2-苯二甲酸二己酯,支链和直链(DHP)	—	—	—
1,2-苯二甲酸二-C6-10 烷基酯;1,2-苯二甲酸, 二癸基、二己基和二辛基酯混合物,其中邻苯 二甲酸二己酯含量 $\geq 0.3\%$ (EC 号 201-559-5)	—	—	—
邻苯二甲酸二乙酯	177	149	105
邻苯二甲酸二甲酯	163	164	—
邻苯二甲酸二环己酯	249	149	—
邻苯二甲酸二丙酯	209	149	191
邻苯二甲酸二壬酯	293	149	167

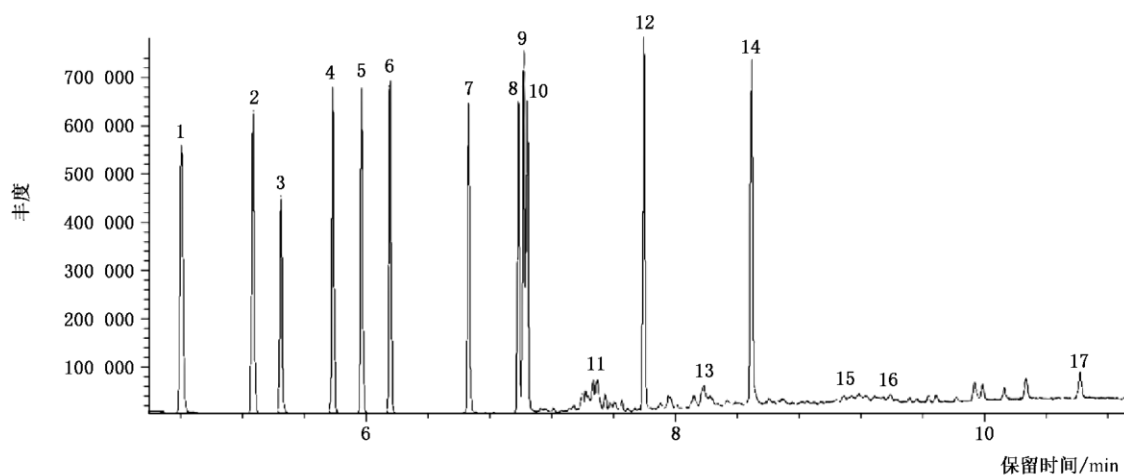
根据所用设备类型,可能需要建立适当的操作条件。

附录 E

(资料性)

选定邻苯二甲酸酯的色谱图示例

图 E.1 是通过使用附录 D 中描述的参数进行 GC-MS 分析获得的邻苯二甲酸酯色谱图。



标引序号说明：

- 1——邻苯二甲酸二异丁酯；
- 2——邻苯二甲酸二丁酯；
- 3——邻苯二甲酸双(2-甲氧基乙基)酯；
- 4——邻苯二甲酸二异戊酯；
- 5——邻苯二甲酸正戊酯；
- 6——邻苯二甲酸二戊酯；
- 7——邻苯二甲酸二异辛酯；
- 8——邻苯二甲酸二己酯；
- 9——邻苯二甲酸正辛酯；
- 10——邻苯二甲酸苄丁酯；
- 11——1,2-苯二甲酸二-C 6-8支链烷基酯, 富含 C7；
- 12——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯；
- 13——邻苯二甲酸二异辛酯；
- 14——邻苯二甲酸二辛酯；
- 15——邻苯二甲酸二异壬酯；
- 16——邻苯二甲酸二异癸酯；
- 17——邻苯二甲酸双十一烷基酯。

图 E.1 邻苯二甲酸酯色谱图示例

附 录 F

(资料性)

实验室间试验结果——甲苯萃取法(8.1.1)

F.1 样品 1-PVC

实验室间试验结果(PVC 样品)见表 F.1。

表 F.1 实验室间试验结果(PVC 样品)

邻苯二甲酸酯	实验 室 1	实验 室 2	实验 室 3	实验 室 4	实验 室 5	平均数 (av)	标准 偏差 (SD)	$\frac{SD}{av} \times 100$	z 比分数				
									实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
DnBP	1 160	1 176	963	1 101	1 090	1 098	84	8%	0.74	0.93	−1.61	0.04	−0.09
BBP	1 045	949	866	888	971	944	71	8%	1.43	0.07	−1.10	−0.79	0.38
DEHP	944	—	819	911	867	885	54	6%	1.08	—	−1.23	0.47	−0.33
DNOP	953.5	1 025	788	1 011	1 120	979	122	13%	−0.21	0.37	−1.56	0.26	1.15
DINP	778	—	836	1 039	1 030	921	133	14%	−1.07	—	−0.64	0.88	0.82
DIDP	936	—	854	1 050	754	899	126	14%	0.30	—	−0.35	1.21	−1.15
DIBP	983	—	881	894	902	915	46	5%	1.47	—	−0.74	−0.46	−0.28
DNPP	846.5	—	934	—	1 101	960	129	13%	−0.88	—	−0.21	—	1.09
DNHP	1 095	—	802	831	—	909	162	18%	1.15	—	−0.67	−0.48	−5.63
DCHP	929	991	846	—	—	922	73	8%	0.10	0.95	−1.05	—	—

F.2 样品 2-纺织品

实验室间试验结果(纺织品样品)见表 F.2。

表 F.2 实验室间试验结果(纺织品样品)

邻苯二甲酸酯	实验 室 1	实验 室 2	实验 室 3	实验 室 4	实验 室 5	平均数 (av)	标准 偏差 (SD)	$\frac{SD}{av} \times 100$	z 比分数				
									实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
DnBP	515	501	508	496	531	510	14	3%	0.32	−0.69	−0.18	−1.00	0.32
BBP	448	501	474	506	523	491	30	6%	−1.44	0.35	−0.55	0.54	−1.44
DEHP	552	678	615	611	588	609	46	8%	−1.24	1.50	0.13	0.05	−1.24
DNOP	462	439	451	518	613	497	72	14%	−0.48	−0.80	−0.64	0.30	−0.48
DINP	429	514	472	576	640	526	84	16%	−1.16	−0.14	−0.65	0.60	−1.16
DIDP	618	523	570	764	683	632	95	15%	−0.15	−1.14	−0.65	1.40	−0.15

F.3 样品 3-高浓度聚丙烯(PP)

实验室间试验结果(高浓度 PP 样品)见表 F.3。

表 F.3 实验室间试验结果(高浓度 PP 样品)

邻苯二甲酸酯	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	平均数 (av)	标准 偏差 (SD)	$\frac{SD}{av} \times 100$	z 比分数				
									实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
DnBP	938	896	794	911	1 004	908	76	8%	0.39	-0.17	-1.50	0.03	0.39
BBP	903	—	775	926	1 030	909	105	12%	-0.05	—	-1.27	0.16	-0.05
DEHP	930	718	—	916	999	891	120	14%	0.33	-1.43	—	0.21	0.33
DNOP	966	876	731	961	1 226	952	180	19%	0.08	-0.42	-1.23	0.05	0.08
DINP	1 048	1 142	856	983	1 274	1 061	158	15%	-0.08	0.51	-1.29	-0.49	-0.08
DIDP	911	862	824	885	836	864	36	4%	1.32	-0.03	-1.12	0.62	1.32
DIBP	930	—	865	899	1 015	927	64	7%	0.05	—	-0.97	-0.44	0.05
DMEP	901	—	800	935	—	879	71	8%	0.32	—	-1.12	0.80	—
DNPP	960	—	863	973	939	934	49	5%	0.54	—	-1.44	0.80	0.54
DNHP	929	—	—	927	—	928	1	0%	0.71	—	—	-0.71	—
DIHP	1 034	—	—	977	—	1 006	41	4%	—	—	—	—	—
DEP	891	—	840	944	—	891	52	6%	-0.01	—	-0.99	1.01	—
DCHP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

F.4 样品 4-低浓度 PP

实验室间试验结果(低浓度 PP 样品)见表 F.4。

表 F.4 实验室间试验结果(低浓度 PP 样品)

邻苯二甲酸酯	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	平均数 (av)	标准 偏差 (SD)	$\frac{SD}{av} \times 100$	z 比分数				
									实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
DnBP	103	73	89	101	—	91	13	15%	0.84	-1.34	-0.19	0.69	—
BBP	95	—	86	95	88	91	4	5%	0.81	—	-1.11	0.88	0.81
DEHP	96	97	—	95	80	92	8	9%	0.43	-0.66	—	0.40	0.43
DNOP	99	—	80	91	125	99	19	19%	0.03	—	-0.98	-0.41	0.03
DINP	111	81	92	102	126	102	17	17%	0.48	-1.23	-0.61	0.00	0.48
DIDP	93	—	87	91	100	93	5	6%	0.01	—	-1.02	-0.34	0.01
DIBP	101	—	95	93	—	96	4	4%	1.13	—	-0.35	-0.78	—
DMEP	104	—	91	104	—	100	8	8%	0.61	—	-1.15	0.55	—

表 F.4 实验室间试验结果(低浓度 PP 样品)(续)

邻苯二甲酸酯	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	平均数 (av)	标准 偏差 (SD)	$\frac{SD}{av} \times 100$	z 比分数				
									实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5
DNPP	99	—	95	98	98	98	2	2%	0.73	—	-1.47	0.28	0.73
DNHP	102	—	81	97	—	93	11	11%	0.77	—	-1.13	0.36	—
DIHP	106	—	—	101	—	104	3	3%	—	—	—	—	—
DEP	96	—	93	95	—	95	2	2%	0.74	—	-1.14	0.40	—
DCHP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

参 考 文 献

- [1] ISO 16181-2 Footwear—Critical substances potentially present in footwear and footwear components—Part 2: Determination of phthalate without solvent extraction
 - [2] ISO 21061:2021 Footwear—Chemical tests—General principles on the preparation of samples
 - [3] ISO/TR 16178 Footwear—Critical substances potentially present in footwear and footwear components—Lists of critical chemical substances
 - [4] CEN/TR 16417 Footwear—Footwear industry guideline for substances of very high concern (Annex X IV of REACH)
-