



中华人民共和国国家标准

GB 6675.13—201×

玩具安全 第 13 部分：除实验玩具外的化学套装玩具

Safety of toys- Part 13:

Chemical toys (sets) other than experimental sets

(报批稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中华人民共和国国家标准化管理委员会 发布

目次

前言	III
引言	VI
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 熟石膏（石膏）模具套装	2
5 小型作坊套装中所提供的陶瓷和玻璃质上釉材料	3
6 烤炉固化可塑 PVC 模型粘土套装	3
7 塑料模具套装	4
8 照相显影套装	5
9 模型套装中所提供或推荐的胶粘剂、油漆、漆、清漆、稀释剂及清洗剂（溶剂）	6
10 标识	11
11 使用说明	11
12 测试方法	13
附录 A（资料性附录）不同基体中的溶剂含量和所允许的最高浓度	67
附录 B（资料性附录）测量陶瓷和玻璃质上釉材料上元素的预测试方法	68
附录 C（资料性附录）测试方法的确认	69
附录 D（资料性附录）相关的欧盟指令	70
附录 E（资料性附录）本部分与 EN71-5:1993+A1:2006 的技术性差异及其原因	71
参考文献	74

前言

本部分的全部技术内容为强制性。

GB 6675是玩具安全系列标准，包括以下部分：

- 基本规范（GB 6675.1）；
- 通用要求，包括但不限于机械与物理性能（GB 6675.2）、易燃性能（GB 6675.3）、特定元素的迁移（GB 6675.4）；
- 特定要求，是针对特定产品的要求。

本部分是玩具安全系列标准中除实验玩具外的化学套装玩具的特定要求（GB 6675.13），与GB 6675.1、GB 6675.2、GB 6675.3、GB 6675.4、GB 19865（适用于电玩具）结合使用。

本部分按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本部分使用重新起草法修改采用EN 71-5:1993+A1:2006《玩具安全 第五部分：除实验玩具外的化学套装玩具》（英文）。

考虑到我国国情，在采用EN 71-5:1993+A1:2006时，本部分做了一些修改。有关技术性差异已编入正文中，在附录E中给出了这些技术性差异及其原因的一览表以供参考。

为了便于使用，本部分还做了下列编辑性修改：

- a) 表的脚注用a、b等代替a)、b)；
- b) 用“本部分”代替“EN 71本部分标准”和“EN 71-5”；
- c) 用“GB 6675 《玩具安全》”代替“EN 71-1、EN 71-2和EN 71-3”以及用“GB 6675”代替“EN 71-3”；
- d) 删除了EN 71-5:1993+A1:2006的“书名页”、“前言”、“A1修订版前言”和“附录ZA”，修改了EN 71-5:1993+A1:2006的“引言”；
- e) 给原文标题7.2、9.2.1、9.2.1.1、9.2.1.2、9.2.2、9.3、9.4、10、12.6.3下的悬置段分别加入下列标题：7.2.1 一般要求、9.2.1.1 一般要求、9.2.1.2.1一般要求、9.2.1.3.1一般要求、9.2.2.1一般要求、9.3.1一般要求、9.4.1一般要求、10.1一般要求和12.6.3.1一般要求
- f) 增加了资料性“附录D”和“附录E”
- g) 改正了下述印刷错误：
 - 表4中“N-(4-羟基苯基)-氨基-乙酸”的CAS号“2298-36-4”应改为“122-87-2”；EINECS号“218-947-5”应改为“204-580-8”；“对甲氨基苯酚及其盐”改成“对甲氨基苯酚硫酸盐”；
 - 9.2.1原文第三行“表6和表8中的特殊材料”改为“表6至表8中的特殊材料”；
 - 9.2.1.2表7中聚甲基丙烯酸的CAS号“25087-27-7”应改为“25087-26-7”；
 - 12.2.9.1原文公式(2)中的“ M_m ”与原文公式(1)的符号重复了，应改为另一个符号如“ M_M ”；公式(2)后的说明“ M_m 是样品中金属的含量，用%(质量比)表示”应改为“ M_M 是样品中化合物的含量，用%(质量比)表示。”；最后一行“个别金属的折算系数 f 见表19。”中的“ f ”应改为“ f_m ”。
 - 12.3.2.1注中提到的“表17”应改成“表2”；
 - 12.3.2.1表22所列化学物质“乙酰柠檬酸三丁酯”的CAS No. “77-89-4”应改为“77-90-7”；
 - 12.3.3.14图2中的DEHP和BBP的名称对调了。
 - 12.3.4.1表25“烷基磺酸酯”名称后漏了个“4”字。
 - 12.3.7.5中第一行中的“12.3.7.1”应改为“12.3.7.3”。
 - 12.3.7.6中第一行中的“12.3.7.2”应改为“12.3.7.3”。
 - 12.3.8.1.3注中提到的“表17”应改成“表2”；

——12.3.8.2.1中“记录12.3.7.5和12.3.7.6鉴别的增塑剂。”改成“记录12.3.7.5鉴别的增塑剂。”；

——12.3.8.2.2.1原文公式(19)中 c_{e1} 的说明“为萃取溶液的浓度，用 $\mu\text{g/mL}$ 表示；”应改为“为邻苯二甲酸酯的浓度，用 $\mu\text{g/mL}$ 表示；”；原文公式(20)“ $c_{e1} = (W_{A+E}) - W_A$ ”是多余的，删除；

——12.3.8.2.2.2原文公式(21)中 c_{e2} 的说明“为萃取溶液的浓度，用 $\mu\text{g/mL}$ 表示；”应改为“为柠檬酸酯的的浓度，用 $\mu\text{g/mL}$ 表示；”；原文公式(22)“ $c_{e2} = (W_{B+E}) - W_B$ ”是多余的，删除；

——12.3.8.2.2.3原文公式(23)中 c_e 的说明“为萃取溶液的浓度，用 $\mu\text{g/mL}$ 表示；”应改为“为烷基磺酸酯的浓度，用 $\mu\text{g/mL}$ 表示；”；

——12.5.7倒数第二行苯乙烯浓度“(mg/ml)”应改为“(mg/L)”；

——12.5.8第一行苯乙烯浓度“(mg/ml)”应改为“(mg/L)”；

——12.5.8原文公式(24)“ $M_{st} = \frac{c_{st} \times 15}{(W_s \times 10000)}$ ”应改为“ $M_{st} = \frac{c_{st} \times 15}{W_s}$ ”

——12.6.2.4.2.2表40的表题“标准物质”应改为“试剂”；

——12.6.2.6.1中“当进行12.6.2.6的测试时”应改成“当进行12.6.2.5的测试时”；

——12.6.2.6.4中的图3题目“焦亚硫酸钠 Na_2SO_3 的IR谱图”应改成“焦亚硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的IR谱图”；

——12.6.2.9中提到的“表35”应改为“表32”；

——12.6.3.6原文12.6.3.5公式(26)中 W_c 的说明“是称到坩埚中的物质的质量，用g表示。”应改为“是称到坩埚中的盐的质量，用g表示。”；

——12.6.4.1表49中的“对甲氨基苯酚及其盐”改成“对甲氨基苯酚硫酸盐”；分子式“ $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ ”应改为“ $(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ”；

——12.6.4.2.7中图5的x轴上数值标注“0、2、4、6、8、1”应改成：“0、2、4、6、8、10”；

——12.6.4.3标题“对甲氨基苯酚及其盐”应改成“对甲氨基苯酚硫酸盐”；

——12.6.4.3.1.1表53中的“对甲氨基苯基硫酸盐”应改成“对甲氨基苯酚硫酸盐”；

——12.6.4.3.3中的“对甲氨基苯酚”改成“对甲氨基苯酚硫酸盐”；

——12.6.4.3.7中图6的x轴上数值标注“5、1、1、2、2”应改成：“5、10、15、20、25”；

——12.6.4.4.6中“色谱图见图6”应改成“色谱图见图5”；

——12.6.4.4.7中原文公式(28)有错，分母“ $10000 \times d_{\text{乙酸}}$ ”应改为“ $100 \times d_{\text{乙酸}} \times 2$ ”；

——12.7.1.1表60的表题“溶剂”应改为“标准”；

——12.7.4.12的柱名“50%苯基甲基聚硅氧烷”应改为“50%苯基-50%二甲基聚硅氧烷”。

——12.7.5.1中的原文公式(29)“ $V_s = \frac{V_f \times d_s}{c_{sst}}$ ”应改为“ $V_s = \frac{V_f \times c_{sst}}{1000 \times d_s}$ ”；

——12.7.5.1中“ d_s ——溶剂的密度，用 mg/mL 表示”改成“ d_s ——溶剂的密度，用 g/mL 表示”。

——12.7.5.4.4标题中的“鉴别”应改为“定量”；

——12.7.5.4.4表73第二栏表头中的“工作溶液”应改为“储备液”；

——12.7.5.4.6原文第一行的“表76”应改为“表76至79”；第三行中的“3-甲基-2,4-戊二醇”应改为“2-甲基-2,4-戊二醇”；表76和79第二列最后一数字“0.005”应改为“0.050”；表76、77、78和79注a)中所引用的条款号“12.7.5.4.1”应改为“12.7.7.4”；

——12.7.5.4.7表80注a)中所引用的条款号“12.7.5.4.1”应改为“12.7.7.4”；

——12.7.7.4原文第三行中的“3-甲基-2,4-戊二醇”应改为“2-甲基-2,4-戊二醇”；

——12.7.7.5原文第二行中的“12.7.7.2”应改为“12.7.7.3”；

——12.7.8.1表82第五列第三行的溶剂名称“3-甲基-2-丁醇”应改为“3-甲基-2-丁酮”；

——12.7.8.3原文第四行所引用的条款号“12.7.5.4.5”应改为“12.7.5.4.4”；

- 12.7.8.4原文第四行所引用的条款号“12.7.5.4.5”应改为“12.7.5.4.6”；
- 12.7.9.1原文第一行的溶剂浓度“(mg/mL)”应改为“(mg/每瓶)”；
- 12.7.9.2原文公式(31)中 W_s 的说明“溶剂的质量，用mg表示”，应改成“溶剂的浓度，用mg/mL表示”；
- 12.8.4.1中第一行“增塑剂的测量用12.3所描述的GC-MS方法来进行。”，删除其中的“GC-MS”；
- 12.8.4.5原文第二行中所引用的条款号“12.8.2.6”应改为“12.8.2.5”；
- 12.8.5.3.4.1图11中的横坐标“Y”应改为“X”；
- 12.8.5.3.4.2图12中的横坐标“Y”应改为“X”；
- 12.8.5.7“ C_{std} ——所加入标准的浓度，用mg/L表示。”应改成“ C_{std} ——所加入标准的浓度换算成定容后的浓度，用mg/L表示。”；

——12.8.5.7原文公式(35)“ $M_{fa} = \frac{C_{fa} \times 2 \times 100}{1000 \times 1000 \times W} \times \frac{100}{rec}$ ”应改为“ $M_{fa} = \frac{C_{fa} \times 50 \times 100}{1000 \times 1000 \times W} \times \frac{100}{rec}$ ”。

本部分由中国轻工业联合会提出。

本部分由全国玩具标准化技术委员会(SAC/TC 253)归口。

本部分起草单位：深圳出入境检验检疫局玩具检测技术中心、广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心玩具实验室、北京中轻联认证中心、宁波出入境检验检疫局轻工产品检测中心、广州威凯检测技术研究所。

本部分主要起草人：董夫银、刘斌斌、黄理纳、蚁乐洲、阮建苗。

引言

本部分是关于除实验玩具外的化学套装玩具的国家玩具安全标准。

考虑到儿童的正常行为，当化学套装玩具按规定的用途或可预见的方式使用时，本部分试图降低对儿童的健康可能造成的伤害危险。

当使用这些化学套装玩具时，通过加入要对有关可能危害、危险和其它问题引起特别注意的信息，将潜在的危险降低到最少。

玩具安全 第13部分：除实验玩具外的化学套装玩具

1 范围

本部分规定了使用在除实验玩具外的化学套装玩具中的物质和材料的要求和测试方法。规定了：

- 危险物质和配制品的最高含量；
- 儿童过量使用可能会伤害其健康的物质和配制品的最高含量；以及
- 玩具附带的其它物质和配制品的最高含量。

除此之外，还规定了标识、警告、安全规则、物品清单、使用说明及急救信息的要求。

本部分适用于：

- 熟石膏模具套装；
- 小型作坊套装中所提供的陶瓷和玻璃质上釉材料；
- 烤炉固化可塑PVC模型粘土套装；
- 塑料模具套装；
- 包埋套装；
- 照相显影套装；
- 模型套装中所提供或推荐的胶粘剂、油漆、漆、清漆、稀释剂及清洗剂（溶剂）。

2 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 2760-2011 食品添加剂使用标准

GB 6675 玩具安全

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

GB 13690-2009 化学品分类和危险性公示 通则

EN 14517: 2004 液化石油产品 — 石油中烃类和氧化物的测定 — 多维气相色谱法（EN 14517:2004, Liquid petroleum products — Determination of hydrocarbon types and oxygenates in petrol — Multidimensional gas chromatography method）

《化妆品卫生规范》（中华人民共和国卫生部2007年1月）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

熟石膏(石膏)模具套装 plaster of Paris (gypsum) moulding set

含有模具的玩具，在模具中可倒入水和石膏（主要为半水硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ）的混合物使之硬化，如用来制作图形和图版。

3.2

小型作坊套装中所提供的陶瓷和玻璃质上釉材料 ceramic and vitreous enamelling materials supplied in miniature workshop set

含有陶瓷和玻璃质上釉材料（透明，不透明或彩色的）的玩具，上述材料在加入水后可涂在陶瓷和金属物体的表面上，然后干燥并在700℃以上烧制后可形成光滑的涂层。

3.3

烤炉固化可塑 PVC 模型粘土套装 oven hardening plasticized PVC-modelling clay set

用来制造各种类型的图形、胸针、流行珠宝等的玩具，其制备是通过在温度介于100 °C 和130 °C 之间的烤炉固化来达到的。

3.4

塑料模具套装 plastic moulding set

用来替代陶瓷材料以制造装饰品或模型的玩具，其制备是通过在最高温度不超过180 °C的烤炉中加热使聚合物融合来达到的。

3.5

包埋套装 embedding set

用来在透明材料中保存某些产品的玩具。

3.6

照相显影套装 photographic developing set

含有化学品(显影剂，停显液，定影液)来处理黑白照相胶卷及相片并设计来传授摄影基本原理的玩具。

3.7

模型套装中所提供或推荐的胶粘剂、油漆、漆、清漆、稀释剂及清洗剂 adhesives, paints, lacquers, varnishes, thinners and cleaning agents supplied or recommended in model sets (原文是这样写的)

用来组装和涂膜模型(如汽车，飞机，房子，轮船)的产品。

3.7.1

胶粘剂 adhesive

一种能通过表面粘接(粘连)和具有一定内力(内聚力)的粘接力将材料结合在一起的非金属物质。

3.7.2

水性油漆 water-based paint

一种加有颜料的材料，以液体的形式涂膜到表面时，一段时间后形成一个干燥的胶粘膜。

3.7.3

含有溶剂的油漆和漆 paint and lacquers containing solvents

以胶粘剂、溶剂、染料和颜料(着色物质)、填料和调节剂为材料的涂层。

3.7.4

清漆 varnishes

低粘性的漆。

3.7.5

稀释剂和清洗剂(溶剂) thinners and cleaning agents (solvents)

供获得所需粘度的油漆和漆以及清洗工具和刷子的产品。

3.8

配制品 preparations

由两种或以上物质组成的混合物或溶液。

4 熟石膏(石膏) 模具套装

注：一般来说熟石膏(石膏)不是有害的材料，但是假如吸入或吞入该粉末，可以在肺或胃形成硬块。

4.1 标识

除10.2的标识要求外，外包装还要有下面的内容：

注意！仅供5岁以上儿童使用。

在成人的监督下使用。

在使用前要阅读说明书，并严格依照说明使用，保存好说明书以备。

4.2 安全规则

使用说明除了11.4所要求的规则外，还要有下面的安全规则：

不要将材料放入口内。

不要吸入灰尘或粉末。

不要用到身体上。

5 小型作坊套装中所提供的陶瓷和玻璃质上釉材料

5.1 化学配制品

这些陶瓷和玻璃质上釉材料是硅酸盐釉料加上表1中所给出的金属氧化物以及其它化合物的混合配制品。

一个套装中每一配制品的最大质量不能超过50 g。

注：陶瓷釉料是一种玻璃化的无机硅酸盐材料。陶瓷熔块一种玻璃化的添加有颜料的无机硅酸盐材料。

5.2 标识

除10.2的标识要求外，外包装还要有下面的警告内容：

警告！仅供5岁以上儿童使用。

在成人的监督下使用。

注意！在使用前要阅读说明书，并严格依照说明使用，保存好说明书以备。

5.3 安全规则

使用说明除了11.4所要求的规则外，还要有下面的安全规则：

不要吸入粉末。

不要将粉末放入口内。

不要施加到供与食品和饮料接触的物品上。

将套装远离食品和饮料。

烧制过程不属于玩具功能的部分，因此在烧制过程中儿童不要靠近，不要吸入所散发的气体。

表 1 化学配制品

化学物质/配制品	CAS号	EINECS号
水化硅酸钙（粘土）	1344-96-3	—
高岭土（瓷土）	1332-58-7	—
微溶硅酸盐釉料，如搪瓷和陶瓷熔块。	65997-18-4	266-047-6
在这些釉料中仅使用下面的颜料：		
氧化铜 ≤ 0.25%	1317-38-0	215-269-1
三氧化二铁 ≤ 5%	1309-37-1	215-168-2
硅酸锆铁 ≤ 5%	68412-79-3	270-210-7
二氧化锡 ≤ 10%	18282-10-5	242-159-0
硅酸锆钒 ≤ 5%	68186-95-8	269-057-9
氧化钴铝 ≤ 3%	1333-88-6	—
硅酸锆 ≤ 15%	10101-52-7	—
硅酸锆镨 ≤ 5%	68187-15-5	269-075-7

6 烤炉固化可塑 PVC 模型粘土套装

6.1 化学物质

这些模型粘土套装应由PVC（聚氯乙烯）、增塑剂、填料（如瓷土、氢氧化铝）以及着色剂组成。只使用表2给出的增塑剂。

在配制品中增塑剂的最高含量不超过30%。

氯乙烯单体的含量要低于1 mg/kg。

表 2 增塑剂

化学物质	CAS号	EINECS号
己二酸聚酯	—	—
苯酚的烷基磺酸酯 (C ₁₂ 至C ₂₀)	—	—
直链脂肪醇 (C ₆ 以上) 的邻苯二甲酸酯以及这类酯的混合物	—	—
乙酰柠檬酸三丁酯	77-90-7	201-067-0
乙酰柠檬酸三(2-乙基己基)酯	144-15-0	205-617-0

6.2 标识

除10.2的标识要求外，外包装还要有下面的警告内容：

警告！仅供8岁以上儿童使用。

在成人的监督下使用。

注意！在使用前要阅读说明书，并严格依照说明使用，保存好说明书以备。

6.3 安全规则

使用说明除了11.4所要求的规则外，还要有下面的安全规则：

不要将材料放入口内。

不要超过130°C的温度，否则有害的气体将产生。

不要超过30 min的硬化时间。

硬化过程不属于玩具功能的部分，应由负责监督的成人来进行。

使用家用烤炉温度计，如双金属的，来测量温度。

不要使用玻璃温度计。

不要使用微波炉。

7 塑料模具套装

7.1 聚苯乙烯颗粒

7.1.1 化学物质

这类套装应含有符合表3要求的带颜色和不带颜色的聚苯乙烯颗粒。

表 3 聚苯乙烯

化学物质	CAS号	EINECS号
含有苯乙烯单体含量为≤#500 mg/kg的聚苯乙烯	9003-53-6	—

7.1.2 标识

除10.2的标识要求外，外包装还要有下面的警告内容：

警告！仅供10岁以上儿童使用。

在成人的监督下使用。

注意！在使用前要阅读说明书，并严格依照说明使用，保存好说明书以备。

7.1.3 安全规则

使用说明除了11.4所要求的规则外，还要有下面的安全规则：

不要超过180°C的温度。

熔化过程不属于玩具功能的部分，应由负责监督的成人来进行。

使用家用烤炉温度计，如双金属的，来测量温度。

不要吞入材料。

不要同时在家用烤炉内加热材料和煮食。

不要使用玻璃温度计。

不要超过最高推荐的处理时间。

不要使用微波炉。

7.2 包埋套装

7.2.1 一般要求

GB 13690-2009所列出的物质不能使用在包埋套装中。

注：诸如明胶或琼脂等物质在适当的防腐下可使用。

除了短期使用外，只有GB 2760-2011和《化妆品卫生规范》所定义的在食品和化妆品中允许的防腐剂才能使用。所使用的防腐剂名称要按照《化妆品卫生规范》的要求标识。

7.2.2 包装

所使用的任何防腐剂均应在外包装上明示。

7.2.3 标识

除10.2的标识要求外，外包装还要有下面的警告内容：

警告！仅供5岁以上儿童使用。

注意！在使用前要阅读说明书，并严格依照说明使用，保存好说明书以备。

7.2.4 安全规则

使用说明除了11.4所要求的规则外，还要有下面的安全规则：

不要将加有防腐剂的材料放入口中。

8 照相显影套装

8.1 化学物质和配制品

在黑白照相套装中只能使用表4所给出的物质和配制品，并且不能超过规定的最高量。这些量是基于套装可分别配四批溶液，每批为0.5 L，而得出的。

表 4 化学物质的最高含量

物质	最高含量/每套	CAS号	EINECS号
乙酸 7% (V/V)	100 mL	64-19-7	200-580-7
硫代硫酸铵	4× 75 g	7783-18-8	231-982-0
抗坏血酸	4× 10 g	50-81-7	200-066-2
柠檬酸	5 g	77-92-9	201-069-1
焦亚硫酸钠	4× 10 g	7681-57-4	231-673-0
N-(4-羟基苯基)-氨基-乙酸	4× 5 g	122-87-2	204-580-8
对甲氨基苯酚硫酸盐	4× 5 g	55-55-0	200-237-1
菲尼酮	4× 1 g	92-43-3	202-155-1
溴化钾	4×0.5 g	7758-02-3	231-830-3
碳酸钠	4× 20 g	497-19-8	207-838-8
亚硫酸钠	4× 20 g	7757-83-7	231-821-4
硫代硫酸钠	4× 75 g	7772-98-7	231-867-5

注：所给的量是指无水化学品。等当量的含水化学品或它的盐（适用时），可能具有不同的CAS和EINECS号，可代替该无水化学品。

8.2 包装

用作显影液和定影液的化学品可配成混合的配制品并包装好，以防洒出。

套装中要含有护目镜、手套和镊子。

8.3 标识

8.3.1 外包装的标识

除10.2.1的标识要求外，外包装还要有下面警告的内容：

警告！仅供12岁以上儿童使用。

在成人监督下使用。

注意！套装含有有害的化学品。

在使用前要阅读说明书，并严格依照说明使用，保存好说明书以备将来使用。

8.3.2 独立包装的标识

每个包装容器应按10.3的要求标识。

8.4 安全规则

当用这些套装进行实验时，应小心并严格按照说明书使用。必须遵守包装容器的安全说明。

使用说明除了11.4所要求的规则外，还要有下面的安全规则：

始终戴护目镜。

始终戴保护手套和使用镊子。

不要将显影溶液放入口中。

不要在处理食品或饮料的地方混合化学品。

不要让化学品与皮肤和眼睛接触。

不要吞入化学品。

不要吸入灰尘。

9 模型套装中所提供或推荐的胶粘剂、油漆、漆、清漆、稀释剂及清洗剂（溶剂）（原文是如此）

9.1 一般要求

模型套装中所提供的胶粘剂、油漆、漆、清漆、稀释剂及清洗剂（溶剂）应符合条款9的相关要求。套装中所附带的说明书只提及符合条款9要求的胶粘剂、油漆、漆、清漆、稀释剂及清洗剂（溶剂）。

9.2 胶粘剂

9.2.1 水基型胶粘剂

9.2.1.1 一般要求

水基型胶粘剂应由水、表5中的基础材料、表6至表8中的特殊材料、防腐剂、填料和调节剂组成。

除了短期使用外，只有GB 2760-2011和《化妆品卫生规范》所定义的在食品和化妆品中允许的防腐剂才能使用。所使用的防腐剂名称要按照《化妆品卫生规范》的要求进行标识。

水基型胶粘剂的基础材料要符合表5的要求。

表 5 水基型胶粘剂以及水性油漆和漆的基础材料

化学物质	CAS号	EINECS号
丙烯酸类聚合物	—	—
既不含游离的异氰酸酯基团也不含芳香族氨基化合物的亲水性聚氨酯	—	—
含有允许作为供与食品接触的材料的单体的聚合物和共聚物	—	—
聚醋酸乙烯酯	9003-20-7	—
聚乙烯醇	9002-89-5	209-183-3

基础材料应符合“供与食品接触的塑料材料和物品”的法律法规和国家标准的要求。

迁移溶剂应为三级水（见GB/T 6682-2008）。在40℃的接触时间应为1 h。

9.2.1.2 纸张和木材的液体胶粘剂

9.2.1.2.1 一般要求

纸张和木材的液体胶粘剂的特殊材料要符合表6的要求。

表 6 纸张和木材胶粘剂以及水性油漆和漆的特殊材料

化学物质	CAS号	EINECS号
纤维素醚（例如：羧甲基纤维素、甲基纤维素）	9004-67-5	—
糊精	9004-53-9	232-675-4
阿拉伯胶	9000-01-5	232-519-5
淀粉或改性淀粉	9005-25-8	232-679-6

纸张和木材胶粘剂的特殊添加剂要符合表7的要求。

表 7 纸张和木材液体胶粘剂的特殊添加剂

化学物质	CAS号	EINECS号
乙醇酸丁酯< 3%	7397-62-8	230-991-7
己内酰胺< 5%	105-60-2	203-313-2
甘油	56-81-5	200-289-5
聚丙烯酰胺	9003-05-8	—
聚丙烯酸	9003-01-4	—
聚乙二醇	25322-68-3	—
聚甲基丙烯酸	25087-26-7	—
聚丙烯醇	25322-69-4	—
脂肪酸 (C ₁₄ 以上) 钠盐	—	—
山梨(糖)醇	50-70-4	200-061-5
二乙二醇丁醚醋酸酯< 3%	124-17-4	204-685-9
木糖醇	87-99-0	201-788-0

表7给出的聚合物应该符合“供与食品接触的塑料材料和物品”的法律法规和国家标准的要求。迁移溶剂应为三级水（见GB/T 6682-2008）。在40℃的接触时间应为1 h。

纸张和木材液体胶粘剂不应含有三者总量超过10%的乙醇酸丁酯、己内酰胺和二乙二醇丁醚醋酸酯。

9.2.1.2.2 包装

一个套装中水基型胶粘剂的包装容器的容量不应超过100 mL。所使用的任何防腐剂均应在外包装上注明。

9.2.1.2.3 标识

除10.2的标识要求外，胶粘剂的包装容器上还要有下面警告的内容：

警告！仅供3岁以上儿童使用。

在成人监督下使用。

9.2.1.3 用于纸张的粘性胶棒

9.2.1.3.1 一般要求

纸张粘性胶棒的特殊材料应符合表6、表7和表8的要求。

表 8 纸张粘性胶棒的特殊材料

化学物质	CAS号	EINECS号
聚乙烯吡咯烷酮	9003-39-8	—

特殊材料应该符合“供与食品接触的塑料材料和物品”的法律法规和国家标准的要求。迁移溶剂应为三级水（见GB/T 6682-2008）。在40℃的接触时间应为1 h。

9.2.1.3.2 包装

一个套装中粘性胶棒的质量不应超过50 g。

9.2.1.3.3 标识

除10.2的标识要求外，包装（如有时）或粘性胶棒的包装容器还要有下面警告的内容：

警告！仅供3岁以上儿童使用。

在成人监督下使用。

9.2.2 溶剂型胶粘剂

9.2.2.1 一般要求

溶剂型胶粘剂应由表5至表12的物质组成，另外还可含有其他物质包括填料、调节剂和增塑剂。增塑剂应该符合“供与食品接触的塑料材料和物品”的法律法规和国家标准的要求。

在这些胶粘剂中增塑剂的含量不应超过8%；调节剂的含量不应超过3%。

9.2.2.2 多用途胶粘剂

多用途胶粘剂的基础材料应符合表9的要求。

表 9 多用途胶粘剂的基础材料

化学物质	CAS号	EINECS号
丙烯酸类聚合物	9003-01-4	—
硝酸纤维素	9004-70-0	—
聚醋酸乙烯酯	9003-20-7	—
醋酸乙烯共聚物	—	—

9.2.2.3 接触型胶粘剂

接触型胶粘剂的基础材料应符合表10的要求。

表 10 接触型胶粘剂的基础材料

化学物质	CAS号码	EINECS号码
含有允许作为与食品接触材料的单体的聚合物和共聚物	—	—
氯丁橡胶	9010-98-4	—
聚氨酯	73561-64-5	—

9.2.2.4 专用胶粘剂

专用胶粘剂的基础材料应符合表11的要求。

表9至表11给出的基础材料应该符合“供与食品接触的塑料材料和物品”的法律法规和国家标准的要求。

迁移溶剂应为三级水（见GB/T 6682-2008）。在40℃的接触时间应为1 h。

表 11 专用胶粘剂的基础材料

化学物质	CAS号	EINECS号
丙烯酸类聚合物	—	—
含有允许作为与食品接触材料的单体的聚合物和共聚物	—	—
聚苯乙烯	9003-53-6	—
聚氯乙烯共聚物	—	—

表 12 溶剂

化学物质/配制品	CAS号	EINECS号
丙酮	67-64-1	200-662-2
环己烷	110-82-7	203-806-2
3-戊酮	96-22-0	202-490-3
乙酸乙酯	141-78-6	205-500-4
乙醇	64-17-5	200-578-6
醋酸异丙酯	108-21-4	203-561-1
异丙醇	67-63-0	200-661-7
乙酸甲酯	79-20-9	201-185-2
甲乙酮	78-93-3	201-159-0

甲基异丙基酮	563-80-4	209-264-3
乙酸正丁酯	123-86-4	204-658-1
乙酸正丙酯	109-60-4	203-686-1
1-甲氧基-2-丙醇	107-98-2	203-539-1
1,1-二甲氧基乙烷	534-15-6	208-589-8
石油馏分(60 至 140)℃ (正己烷的最大含量为5%)	64742-89-8	265-192-2
石油馏分(135 至 210)℃ (正己烷的最大含量为5%)	64742-88-7	265-191-7

1-甲氧基-2-丙醇的最大含量不应超过20%。

9.2.2.5 包装

在一个套装中包装容器的容量不应超过15 g。

9.2.2.6 标识

除10.2的标识要求外，套装的外包装还要有下面警告的内容：

警告！仅供8岁以上儿童使用。

在成人监督下使用。

注意！在使用前要阅读说明书，并严格依照说明使用，保存好说明书以备用。

独立的包装容器应按10.3的要求标识。

9.2.2.7 安全规则

使用说明除了11.4所要求的规则外，还要有下面的安全规则：

远离火源。

皮肤、眼睛和嘴不能接触胶粘剂。

不要吞入材料。

不要吸入气体。

9.3 水性油漆和漆

9.3.1 一般要求

水性油漆和漆应由水、着色剂、填料、防腐剂、调节剂、表5的基础材料、表6的特殊材料以及表13的有机溶剂和成膜剂组成。

有机溶剂和成膜剂的含量不要超过10%。除了短期使用外，只有GB 2760-2011和《化妆品卫生规范》所规定的在食品和化妆品中允许使用的防腐剂才能使用。所使用的防腐剂的名称要按照《化妆品卫生规范》要求进行标识。

表 13 有机溶剂和成膜剂

化学物质/配制品	CAS号码	EINECS号码
脂肪二酸(C ₂₀ 至 C ₃₃) 二(2-甲基丙基)酯 (作为成膜剂最大含量为 2 %)	—	—
乙醇	64-17-5	200-578-6
脂肪酸酯和醇的混合物 (C ₁₂ 至C ₁₄) (作为成膜剂最大含量为2%)	—	—
1-甲氧基-2-丙醇	107-98-2	203-539-1
1,2-丙二醇	57-55-6	200-338-0
2-甲基-2,4-戊二醇	107-41-5	203-489-0
2-丙醇	67-63-0	200-661-7
石油馏分(60 至 140)℃	64742-89-8	265-192-2

(正己烷的最大含量为5%) 石油馏分(135 至 210)℃ (正己烷的最大含量为5%)	64742-88-7	265-191-7
--	------------	-----------

所使用的材料的可迁移元素的最大限量要求应符合GB 6675的限量规定。

9.3.2 包装

在一个套装中包装容器的含量不应超过100 mL。所使用的任何防腐剂均应在外包装上注明。

9.3.3 标识

除10.2的标识要求外，包装或包装容器还要有下面警告的内容：

警告！仅供8岁以上儿童使用。

在成人监督下使用。

注意！在使用前要阅读说明书，并严格依照说明使用，保存好说明书以备用。

9.3.4 安全规则

使用说明除了11.4所要求的规则外，还要有下面的安全规则：

不要让材料接触到眼睛。

不要将材料放入口中。

不要吸入有机气体。

9.4 溶剂型油漆、漆、稀释剂及清洗剂

9.4.1 一般要求

溶剂型油漆和漆应包括着色剂、填料、调节剂、表14的基础材料以及表13和表15的溶剂。调节剂的含量不应超过3%。

对于用硝化纤维素制造的溶剂型油漆和漆，增塑剂的含量不应超过5%。

稀释剂和清洗剂只能含有除成膜剂外的表13和表15所列出的物质和配制品。油漆和漆不能含有超过2%的异丁醇或正丁醇以及超过20%的1-甲氧基-2-丙醇。异丁醇，正丁醇和1-甲氧基-2-丙醇不能用在稀释剂和清洗剂中。

压力罐包装（喷雾剂瓶）不能用于盛装油漆、漆、稀释剂或清洗剂。

所使用的材料的可迁移元素的最大限量要求应符合GB 6675的限量规定。

表 14 基础材料

化学物质	CAS号	EINECS号
丙烯酸类聚合物	—	—
醇酸树脂聚合物	—	—
硝化纤维素	9004-70-0	—

表 15 溶剂

化学物质/配制品	CAS号	EINECS号
三乙酸甘油酯	102-76-1	203-051-9
异丁醇	78-83-1	201-148-0
甲乙酮（2-丁酮）	78-93-3	201-159-0
1-甲氧基-2-丙醇（PM）	107-98-2	203-539-1
1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯（MPA）	108-65-6	203-603-9
正丁醇	71-36-3	200-751-6
醋酸3-甲氧基正丁酯	4435-53-4	224-644-9

9.4.2 包装

在一件套装中包装容器的最大容量不应超过：

——对于闪点不超过55℃的配制品为15 mL。

——对于闪点超过55℃的配制品为50 mL。

危险配制品的包装应配有防儿童打开的装置。

9.4.3 标识

除10.2的标识要求外，外包装还要有下面警告的内容：

警告！仅供8岁以上儿童使用。

在成人监督下使用。

注意！在使用前要阅读说明书，并严格依照说明使用，保存好说明书以备用。

9.4.4 安全规则

使用说明除了11.4所要求的规则外，还要有下面的安全规则：

远离火源。

皮肤和眼睛不能接触产品。

不要将材料放入口中。

不要吸入气体。

10 标识

10.1 一般要求

标识必须是明显的、易读和难擦掉的，并且要用销售国的官方语言书写。

“警告！”和“注意！”两个词字母的最小高度为7 mm。

假如包装容器太小而放不下所有必需的信息，随同包装要另外提供一份说明宣传单。

所推荐的任何GB 13690-2009物质如不包含在本玩具中则应在外包装上注明。

在使用说明书中应给出详细的安全信息资料。

10.2 外包装的标识

10.2.1 制造商的识别

外包装应有制造商或其授权代理或进口商的名称和/或商号和/或标识和地址。

制造商或其授权代理或进口商的名称和地址可以缩写，假如缩写后可识别的话。

10.2.2 警告和注意用语

外包装上应有条款4至9提到的警告和注意用语。

10.3 独立的包装容器及包装的标识

相关时，独立的包装容器及包装应标有下面的内容：

- a) 相关表格和条款中所给出的化学物质或配制品的名称，如按 GB13690-2009 规定有必要时则适用于每一个具体物质。
- b) GB 13690-2009 所规定的必需的危險符号和所必需的危險/安全用语。

11 使用说明

11.1 总则

使用说明应用销售国的语言书写。

应在使用说明书的封面重复10.2要求的外包装标识。

某些说明和内容用语不适用于条款4至9的要求。在这些情况下，要将例外写入文件中和/或给出修改后的用语。

11.2 物品清单

物品清单应包括下面内容：

- a) 相关时，所提供的化学品；
- b) 相关时，按GB13690-2009规定所适用的每一个具体物质的危險/安全用语；
- c) 相关时以及假如按照11.2 b)所提到的指令的规定是危險的物质/配制品时，留出空余的位置，在其上尽可能写上当地中毒处理中心（急救信息中央办公室）或医院的电话，以防不

小心时吸入危险的物质；

d) 总的急救说明如下：

在皮肤接触和烧伤的情况：用大量的水冲洗受影响区域至少15分钟并征询医生的意见。

用语不适用于的条款：4、5、6、7.2。

适用于条款8经修改后的版本：

在皮肤接触的情况：用大量的水冲洗受影响区域至少15分钟。

适用于条款9.2.1、9.2.2、9.3、9.4经修改后的版本：

在皮肤接触的情况：用大量的水冲洗受影响区域。

在眼睛接触的情况：将眼睛张开，用大量的水冲洗眼睛，并立即征询医生的意见。

用语不适用的条款：6、7.1、7.2。

假如吞入：用水洗口，喝新鲜的水。勿催吐，并立即征询医生的意见。

用语不适用的条款：5、6、7.1、9.2.1、9.2.2、9.3。

在吸入的情况：将人转移到空气新鲜的地方。

用语不适用的条款：4、5、7.2、9.2.1.2、9.2.1.3。

适用于条款6经修改后的版本：

在意外过热和吸入有毒气体的情况：将人转移到空气新鲜的地方，并立即征询医生的意见。

在有疑问时，立即征询医生的意见。并带上化学品和/或产品和包装容器。

在受伤时总是征询医生的意见。

注：急救内容也可在指导该项活动的说明书中找到。

e) 适用时，特殊的急救说明。

11.3 成人监督的建议

适用时，对成人的建议包括以下内容：

- a) 该化学套装玩具仅供……岁以上儿童使用(适用时)；
- b) 阅读并依照使用说明书、安全规则以及急救说明执行，保存它们以备；
- c) 不正确使用化学品将导致受伤和对健康的损害。只进行说明书上列出的活动项目；
- d) 因为儿童的能力差别很大，即使在同一年龄组，负责监督的成人要辨别哪些活动项目对他们适合以及安全的。说明书应该能使负责监督的人员评估所列出的活动项目，以决定其是否适合于某一类儿童；
- e) 在开始活动前，负责监督的成人应与该儿童或所有儿童讨论警告、安全信息以及可能的危害。特别要注意碱、酸及可燃性液体的安全处理；
- f) 活动区域要没有障碍物以及远离食品贮藏室。光线要明亮、通风要好以及近水源。要使用带有抗热面的结实桌子；
- g) 工作区域在活动结束后要立即清理干净。

11.4 安全规则

要给出下面的安全规则：

- 指定年龄限以下的儿童和动物要远离活动区域。
- 将化学套装玩具贮藏在较小儿童拿不到的地方。
- 活动结束后要洗手。
- 使用后把所有的仪器清理干净。
- 套装中没有配带的或者说明书上没有推荐的仪器不要使用。
- 在活动区域不要吃、喝或抽烟。

以及合适时：

条款4至9中的特定安全规则。

11.5 实施具体活动的说明

要给出如何进行每一个活动的详细内容。

注 1：相关时，制造商要对活动进行评估。

注 2: 细述使用该玩具产生的各种危害。

11.6 化学品的溢出及处理

相关时, 要给出处理溢出和已用化学品的说明。

处理说明书要考虑到所在国处理该化学品的相关法规。

12 测试方法

警告——使用本部分的人员应注意环境、健康和安全隐患。在制定本部分时, 已考虑到使用本方法对环境所造成的影响, 并最大限度地减少它。

分析员有责任使用安全和合适的技术来处理本部分中所规定的分析方法中的材料。

—— 就具体细节咨询制造商, 如关于化学品安全技术说明书 (MSDS) 以及其它建议。

—— 在所有的实验区域穿戴保护性的眼镜和外套。

—— 对于有毒的和/或致癌的物质要小心。

—— 在制备有机溶剂的过程中要使用通风橱。

—— 处置溶剂要符合环境要求。

12.1 总则

用作分析的所有化学品应为分析纯(分析用)或不能获取时, 最高技术级。水应为GB/T 6682-2008的三级水或同等质量的, 并证明没有被分析物的存在。

玻璃量具的精度应为A级。

12.2 陶瓷和玻璃质上釉材料中的元素的测量

12.2.1 原理

陶瓷或搪瓷样品使用四硼酸二锂进行熔化消解, 分解后熔融的产品通过稀盐酸萃取。用原子发射光谱法测量各个金属元素。

12.2.2 标准溶液和试剂

12.2.2.1 标准溶液

见表16

注: 市面上可购得元素的标准溶液。

表 16 标准溶液

化学品	浓度 mg/L
铜	1000
铁	1000
镉	1000
钴	1000
锆	1000
钒	1000
锡	1000

12.2.2.2 试剂

见表17

表 17 试剂

化学品	浓度
四硼酸二锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	
盐酸	$\rho(\text{HCl}) = 1.12 \text{ g/mL}$

12.2.3 仪器

注: 因为市面上没有标准化的仪器, 只能提供较详细的使用说明。

12.2.3.1 铂坩埚

12.2.3.2 马弗炉或类似的仪器，温度范围：可达到 $(1\ 000 \pm 50)^\circ\text{C}$ 。

12.2.3.3 分析天平，精度为 0.1 mg。

12.2.3.4 玻璃器皿（烧杯、漏斗、容量瓶和移液管）

在使用之前，所有的玻璃应用10%盐酸（体积比）清洗干净。

12.2.3.5 原子发射光谱仪**12.2.4 标准溶液的制备****12.2.4.1 多元素标准溶液 I**

$c(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pr}, \text{Co}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Sn}) = 10 \text{ mg/L}$

用移液管将浓度为1 000 mg/L的标准溶液（12.2.2.1）各移取 (1.0 ± 0.01) mL到100 mL的容量瓶中。加10 mL的盐酸（12.2.2.2），混合并用水定容。

注：多元素标准溶液I在 $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的冰箱中可保存一个月。

12.2.4.2 多元素标准溶液 II

$c(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pr}, \text{Co}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Sn}) = 5.0 \text{ mg/L}$

用移液管移取 (50 ± 0.05) mL多元素标准溶液 I到100 mL的容量瓶中。加10 mL的盐酸，混合并用水定容。

该溶液必须现用现配。

12.2.4.3 多元素标准溶液 III

$c(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pr}, \text{Co}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Sn}) = 1.0 \text{ mg/L}$

用移液管移取 (10 ± 0.02) mL多元素标准溶液 I到100 mL的容量瓶中。加10 mL的盐酸，混合并用水定容。

该溶液必须现用现配。

12.2.5 空白溶液

加10 mL盐酸到用聚乙烯或聚四氟乙烯（PTFE）瓶装的90 mL水中。

12.2.6 取样

从每一种颜色的材料上获取三个测试组份，并分别处理。

注：测试组份的均匀化不是必要的，因为这些材料已经熔化并且是磨得很细。

12.2.7 样品制备

每一测试组份称取 (0.1 ± 0.05) g到铂坩埚中，精确到0.001 g。加1 g四硼酸二锂到铂坩埚并小心混合。将铂坩埚放到马弗炉中在温度为 $(1\ 000 \pm 50)^\circ\text{C}$ 下加热120 min。

冷却至约 500°C 后，将铂坩埚从马弗炉中取出，转移到一杯水中。加20 mL盐酸。加热该溶液到沸点，继续沸腾直到样品完全分解。转移该溶液到250 mL的容量瓶中并定容。假如出现二氧化硅沉淀，用过滤去除。

12.2.8 步骤

使用表18的波长测量元素浓度。在光谱干扰时，选择其它合适的波长。

表 18 波长

元素	波长 nm
铜(Cu)	324 752
铁(Fe)	259 942
镨(Pr)	422 285
钴(Co)	228 616
锆(Zr)	339 198
钒(V)	292 399
锡(Sn)	189 932

对校准函数进行验证后，开始测量样品。

在分析溶液前测量空白溶液。

要经常重新校准分析仪器。为避免记忆效应，也用空白溶液进行检查。

12.2.9 结果的评估

12.2.9.1 总则

要给出三个测试组份的平均值。

金属含量按下式(1)计算：

$$M_m = \frac{(c_{\text{样品}} - c_{\text{空白}}) \times V \times f}{W \times 10000} \quad \dots \dots \dots (1)$$

式中：

M_m ——是样品中金属的含量，用%（质量比）表示；

$C_{\text{样品}}$ ——为分析溶液中金属的浓度，用mg/L表示；

$C_{\text{空白}}$ ——为空白溶液中金属的浓度，用mg/L表示；

V ——为样品溶液的体积，用mL表示；

f ——为稀释系数；

W ——为样品称量部分的重量，用g表示。

将元素含量的计算结果与附录B表B.1给出的化合物中最高允许元素浓度进行比较。假如这些浓度没有超出，则满足本部分的要求。

假如这些浓度超出了，必须按照公式(2)和12.2.9.2计算化合物的浓度：

$$M_M = \frac{(c_{\text{样品}} - c_{\text{空白}}) \times V \times f \times f_m}{W \times 10000} \quad \dots \dots \dots (2)$$

式中：

M_M ——是样品中化合物的含量，用%(质量比)表示；

$C_{\text{样品}}$ ——为分析溶液中金属的浓度，用mg/L表示；

$C_{\text{空白}}$ ——为空白溶液中金属的浓度，用mg/L表示；

V ——为样品溶液的体积，用mL表示；

f ——为稀释系数；

W ——为样品称量部分的重量，用g表示；

f_m ——为金属至金属氧化物的折算系数。

个别金属的折算系数 f_m 见表19。

表 19 折算系数

化合物	元素	折算系数
氧化铜 (CuO)	Cu	1.2518
三氧化二铁 (Fe ₂ O ₃)	Fe	1.4297
三氧化二镨 (Pr ₂ O ₃)	Pr	1.1703
氧化钴 (CoO)	Co	1.2715
二氧化锆 (ZrO ₂)	Zr	1.3508
五氧化二钒 (V ₂ O ₅)	V	1.7852
二氧化锡 (SnO ₂)	Sn	1.2696

12.2.9.2 搪瓷样品中颜料的计算

12.2.9.2.1 氧化铜 (CuO)和二氧化锡 (SnO₂)浓度的计算

按照公式(2)计算氧化铜 (CuO)和二氧化锡 (SnO₂)的浓度。

12.2.9.2.2 氧化铝钴(CoO·Al₂O₃)的浓度计算

氧化铝钴的浓度的计算, 将按公式(2)所计算的CoO的量乘以折算系数2.3607:

$$\text{CoO} \times 2.3607 = \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \dots\dots\dots (3)$$

12.2.9.2.3 硅酸锆错(Pr₂O₃+ ZrSiO₄)的浓度计算

硅酸锆错的浓度的计算, 将按照公式(2)所计算的Pr₂O₃的量乘以折算系数1.5558:

$$\text{Pr}_2\text{O}_3 \times 1.5558 = \text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{ZrSiO}_4 \quad \dots\dots\dots (4)$$

12.2.9.2.4 硅酸锆钒(V₂O₄+ ZrSiO₄)的浓度计算

硅酸锆钒的量的计算, 将按照公式(2)所计算的V₂O₅的量乘以折算系数1.9198:

$$\text{V}_2\text{O}_5 \times 1.9198 = \text{V}_2\text{O}_4 + \text{ZrSiO}_4 \quad \dots\dots\dots (5)$$

12.2.9.2.5 三氧化二铁(Fe₂O₃)、硅酸锆铁(Fe₂O₃+ ZrSiO₄)和硅酸锆(ZrSiO₄)的浓度计算

按照公式(2)计算Fe₂O₃总浓度、V₂O₅总浓度、Pr₂O₃总浓度和ZrO₂总浓度。

假如有Pr₂O₃存在, 则按照公式(4)计算(Pr₂O₃+ ZrSiO₄)的浓度。

ZrO₂(a)量的计算, 将(Pr₂O₃+ ZrSiO₄)的浓度乘以折算系数0.2401:

$$(\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{ZrSiO}_4) \times 0.2401 = \text{ZrO}_2(a) \quad \dots\dots\dots (6)$$

假如有V₂O₅存在, 则按照公式(5)计算(V₂O₄+ ZrSiO₄)的浓度。

ZrO₂(b)量的计算, 将(V₂O₄+ ZrSiO₄)的浓度乘以折算系数0.3529:

$$(\text{V}_2\text{O}_4 + \text{ZrSiO}_4) \times 0.3529 = \text{ZrO}_2(b) \quad \dots\dots\dots (7)$$

总的ZrO₂减去ZrO₂(a)与ZrO₂(b)之和。

$$\text{ZrO}_2\text{总} - (\text{ZrO}_2(a) + \text{ZrO}_2(b)) = \text{ZrO}_2(c) \quad \dots\dots\dots (8)$$

硅酸锆铁(Fe₂O₃+ ZrSiO₄)浓度, 由按照公式(2)所计算的Fe₂O₃量计算得到。

Fe₂O₃的量应该乘以2.1478:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 2.1478 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrSiO}_4 \quad \dots\dots\dots (9)$$

ZrO₂(d)量的计算, 将(Fe₂O₃+ ZrSiO₄)的浓度乘以折算系数0.3593:

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrSiO}_4) \times 0.3593 = \text{ZrO}_2(d) \quad \dots\dots\dots (10)$$

假如ZrO₂(c) > ZrO₂(d), 则两者之差ZrO₂(c) - ZrO₂(d)用来计算ZrO₂(e):

$$\text{ZrO}_2(c) - \text{ZrO}_2(d) = \text{ZrO}_2(e) \quad \dots\dots\dots (11)$$

ZrSiO₄纯的量的计算等于ZrO₂(e)浓度乘以折算系数1.4876:

$$\text{ZrO}_2(e) \times 1.4876 = \text{ZrSiO}_{4\text{纯}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

假如ZrO₂(c) < ZrO₂(d), (Fe₂O₃+ ZrSiO₄)浓度的计算等于ZrO₂(c)浓度乘以折算系数2.7836:

$$\text{ZrO}_2(c) \times 2.7836 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrSiO}_4 \quad \dots\dots\dots (13)$$

Fe₂O₃(a)的量的计算等于(Fe₂O₃+ ZrSiO₄)浓度乘以折算系数0.4656:

$$(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrSiO}_4) \times 0.4656 = \text{Fe}_2\text{O}_3(a) \quad \dots\dots\dots (14)$$

纯的三氧化二铁(Fe₂O₃纯)的浓度等于(Fe₂O₃)_总减去Fe₂O₃(a):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{总} - \text{Fe}_2\text{O}_3(a) = \text{Fe}_2\text{O}_3\text{纯} \quad \dots\dots\dots (15)$$

12.2.10 测试报告

分析报告至少应包括下列内容:

- a) 所测试的产品和/或材料的类型和识别;
- b) 提及本部分;

- c) 测试结果以 X% (m/m) 表示, 颜料含量取舍至 0.01% (m/m), 不要大于三位有效数字;
 d) 与规定测试程序的任何偏离;
 e) 测试日期。

12.3 测量烤炉固化聚氯乙烯 (PVC) 模型粘土套装中的增塑剂

12.3.1 原理

增塑剂的测量是通过溶剂萃取, 使用索氏抽提器从已知重量的PVC材料中定量提取增塑剂。正己烷用来萃取邻苯二甲酸酯、柠檬酸酯和烷基磺酸酯。甲醇用来提取己二酸聚酯。增塑剂的定性测量, 可通过溶剂蒸发、称量溶剂残留和用衰减全反射傅里叶变换红外 (ATR-FT-IR) 光谱来确定。通过气质联用仪 (GC-MS) 来测量邻苯二甲酸酯、烷基磺酸苯酯及柠檬酸酯增塑剂的含量。通过重量法定量测量己二酸聚酯。

该方法也部分被用来测量溶剂型胶粘剂以及溶剂型油漆和漆中的增塑剂 (见12.8.4)。

12.3.2 标准物质和试剂

12.3.2.1 标准物质

见表20、表21、表22和表23。

注: 所给出的物质 (除柠檬酸酯外) 是表2要求的具体实例。

表 20 邻苯二甲酸酯

化学品	CAS 号
邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)	117-81-7
邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	28553-12-0
邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	26761-40-0
邻苯二甲酸丁苯酯 (BBP)	85-68-7
邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP)	84-74-2
邻苯二甲酸二正己酯 (DNHP)	84-75-3
邻苯二甲酸二正庚酯 (DNHpP)	3648-21-3
邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	117-84-0
邻苯二甲酸二正壬酯 (DNP)	84-76-4
邻苯二甲酸二正癸酯 (DDP)	84-77-5

注 1: 化学品DEHP, DINP, DIDP, BBP 和 DBP可用于分析造型粘土的用途, 不允许用在PVC造型粘土中。然而, 它们是9.2.2和9.4要求的增塑剂的具体实例。
 注 2: 技术级的DINP和DIDP典型的是异构体和同系物的混合物。

表 21 己二酸聚酯

化学品	商标	CAS 号
己二酸与1,2-丙二醇的聚合物的乙酸酯	Palamoll ^a 632 & 636	55799-38-7
己二酸与1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的聚合物的乙酸酯	Palamoll ^a 646	150923-12-9
己二酸与2,2-二甲基1,3-丙二醇和1,2-丙二醇的聚合物的异壬酯	Palamoll ^a 652	208945-13-5
己二酸与1,4-丁二醇和2,2-二甲基1,3-丙二醇的聚合物的异壬酯	Palamoll ^a 654 & 656	208945-12-4
己二酸与2,2-二甲基1,3-丙二醇和3-羟基2,2-二甲基丙酸的聚合物的异壬酯	Palamoll ^a 858	208945-11-3
未获得化学清单名	Paraplex ^b G-40	39363-92-3

注: 己二酸聚酯的商标名是这类增塑剂的具体实例。
^a 从己二酸和多元醇衍生的高分子型增塑剂。
^b 己二酸聚酯。

表 22 柠檬酸酯

化学品	CAS 号
乙酰柠檬酸三丁酯	77-90-7
乙酰柠檬酸三(2-乙基己基)酯	144-15-0

表 23 烷基磺酸酯

化学品	CAS 号
烷基磺酸苯酯	91082-17-6

12.3.2.2 试剂

见表24。

表 24 溶剂

化学品	CAS 号
正己烷, 分析纯	110-54-3
甲醇, 分析纯	67-56-1

12.3.3 仪器

12.3.3.1 分析天平, 精度 0.1 mg。

12.3.3.2 防火花加热套/水浴锅

12.3.3.3 烘箱, 可维持温度在 (105 ± 5) °C。

12.3.3.4 干燥器

12.3.3.5 150 mL 或 250 mL 的磨口平底玻璃烧瓶。

12.3.3.6 带有虹吸杯的索氏玻璃抽提器

12.3.3.7 用于索氏萃取的纤维素滤纸筒 (Whatman 或同等)

12.3.3.8 水冷式玻璃冷凝管

12.3.3.9 原棉

12.3.3.10 玻璃容量瓶

12.3.3.11 普通的玻璃量具

12.3.3.12 不锈钢刀片

12.3.3.13 衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪 (ATR- FT-IR)

12.3.3.14 气质联用仪 (GC-MS)

色谱柱: 50%苯基-50%二甲基聚硅氧烷 (ZB-50), 30 m×0.25 mm(内径) ×0.25 μm(膜厚)。

载气: 氦气

流量: 0.8 mL/min

进样口温度: 290°C

进样量: 2 μL

进样方式: 不分流进样

传输线温度: 280°C

检测器扫描范围: 50 m/z 至 550 m/z

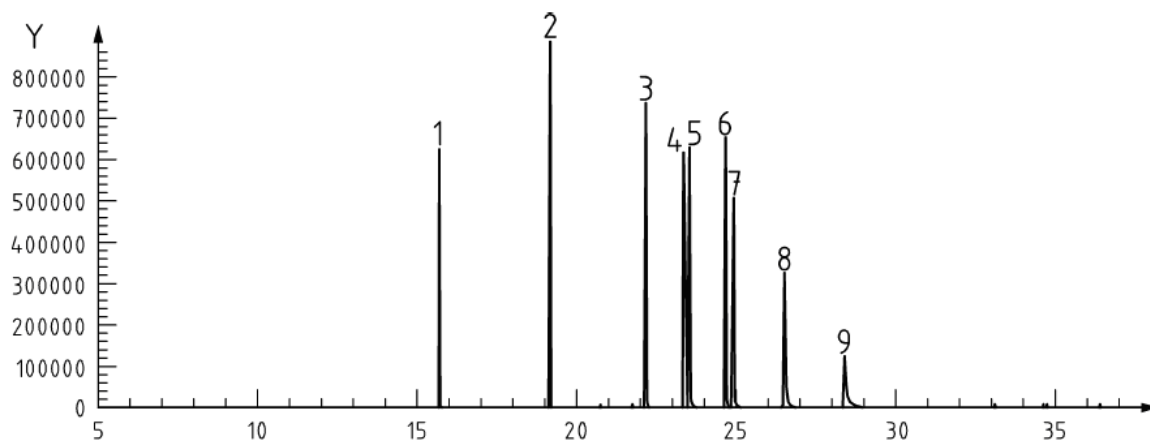
运行时间: 37 min。

柱箱升温程序:

升温阶次	起始温度 ° C	保持时间 min	速率 ° C/min	最终温度 ° C	恒温时间 min
1	60	1	10	290	
2	200	5	5	320	5

定量离子:	主要目的物离子 (特征选择离子) m/z
邻苯二甲酸酯	149
柠檬酸酯	157
烷基磺酸酯	94

邻苯二甲酸酯的典型色谱图见图1和图2。



关键词

Y 响应值

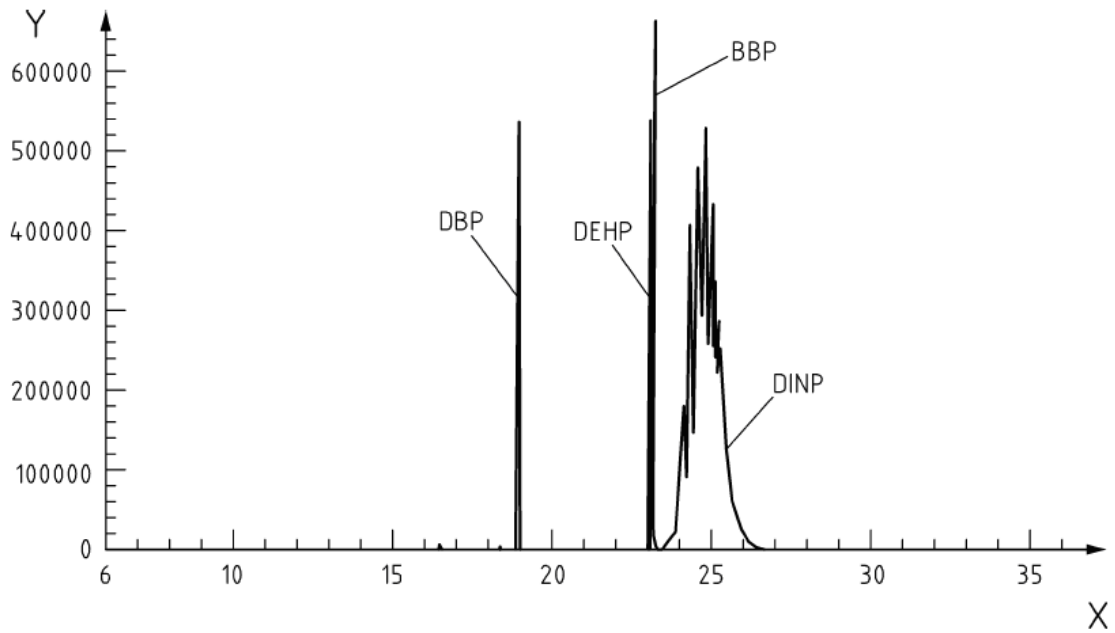
X 时间, 分。

混合物 1 (10 μg/mL)

- | | |
|-----------------------------|--------------|
| 1. 邻苯二甲酸二乙酯 | 6. 邻苯二甲酸二环己酯 |
| 2. 邻苯二甲酸二正丁酯 | 7. 邻苯二甲酸二正辛酯 |
| 3. 邻苯二甲酸二正己酯 | 8. 邻苯二甲酸二正壬酯 |
| 4. 邻苯二甲酸丁苄酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 | 9. 邻苯二甲酸二正癸酯 |
| 5. 邻苯二甲酸二正庚酯 | |

注: 1、2、4 和 6 是禁用物质。

图 1 一组邻苯二甲酸酯混合物的总离子流图



关键词

Y 响应值

X 时间, 分。

混合物 2 (10 μg/mL)

DBP 邻苯二甲酸二正丁酯

DEHP 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯

BBP 邻苯二甲酸丁苄酯

DINP 邻苯二甲酸二异壬酯

图 2 一组邻苯二甲酸酯混合物的总离子流图

12.3.4 标准溶液的制备

12.3.4.1 储备液

用正己烷配制邻苯二甲酸酯、柠檬酸酯和烷基磺酸酯的储备液。见表25。

表 25 储备液 I

储备液	溶剂	酯	浓度 μg/mL		
邻苯二甲酸酯 1a	正己烷	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	5 000		
邻苯二甲酸酯 1b	正己烷	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	5 000		
邻苯二甲酸酯 1c	正己烷	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	500		
		邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	500		
		邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	500		
		邻苯二甲酸二己酯 (DNHP)	500		
		邻苯二甲酸二正庚酯 (DNHpP)	500		
		邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	500		
		邻苯二甲酸二正壬酯 (DNP)	500		
		邻苯二甲酸二正癸酯 (DDP)	500		
		柠檬酸酯 3a	正己烷	乙酰柠檬酸三丁酯	500
		柠檬酸酯 3b	正己烷	乙酰柠檬酸三(2-乙基己基)酯	1 000
烷基磺酸酯 4	正己烷	烷基磺酸苯酯	5 000		

用甲醇配制己二酸聚酯的储备液。见表26。

表 26 储备液 II

储备液	溶剂	酯	浓度 μg/mL
己二酸聚酯 2a	甲醇	Palamoll 632 或 636	5000
己二酸聚酯 2b	甲醇	Palamoll 646	5000
己二酸聚酯 2c	甲醇	Palamoll 652	5000
己二酸聚酯 2d	甲醇	Palamoll 654 或 656	5000
己二酸聚酯 2e	甲醇	Palamoll 858	5000
己二酸聚酯 2f	甲醇	Paraplex G-40	5000

注：己二酸聚酯的储备液主要用于定性。

12.3.4.2 校准溶液

通过适当的溶剂稀释，从储备液制备得到含有这些储备液组分混合物的校准溶液（Std 1 至 Std 5）。具体做法是：用移液管转移到100 mL的玻璃容量瓶中，并用正己烷定容。表27给出了在该校准溶液中每一个被分析物的浓度。

表 27 校准溶液

储备液	浓度 μg/mL				
	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5
储备液 1a	50	125	250	375	500
储备液 1b	50	125	250	375	500
储备液 1c	10	15	20	25	30
储备液 3 (a)	10	15	20	25	30
储备液 3 (b)	50	100	150	200	250
储备液 4	10	15	20	25	30

12.3.4.3 标准溶液的稳定性

稳定性实验表明，增塑剂储备液和该校准溶液可在(4 ± 2)°C的冰箱中存放6个月。

12.3.5 取样

市售的造型粘土通常以长方形块形式出现在零售包装中。从造型粘土中获取代表性的测试组分，无须进一步处理。

12.3.6 样品制备

对每一个样品，将两个平底烧瓶(12.3.3.5)做上标记A和B，并放入烘箱(12.3.3.3)在(105 ± 5) °C预热(30 ± 5) min。

将烧瓶从烘箱中取出，在干燥器中放置(30 ± 5) min使其冷却。

冷却后，精确称量烧瓶，并记录质量。

使用手术刀片或其它合适的剪切工具，从样品的中心和各个边缘切下代表性小片片(<5mm)。

称量(1 ± 0.2) g所切下的样品碎片，精确到0.1 mg，放到索氏抽提所使用的圆筒滤纸中，加入约0.2 g的原棉到滤纸的上面，以形成一个堵塞物，以防止任何无机填料从滤纸上溢出。

12.3.7 步骤

注：处理化学品和仪器设备时，要遵守所有的安全注意事项。记住要使用适当的空气抽气系统。

12.3.7.1 邻苯二甲酸酯、柠檬酸酯和烷基磺酸酯的萃取

加约(50 ± 1) mL正己烷到烧瓶A中。

注1：基于玻璃器具的大小，以及为了达到溢出和适当的回流，正己烷的体积可以调整。

将索氏抽提所使用的圆筒滤纸放到索氏抽提器中,并将烧瓶A、索氏抽提器和冷凝管连接在一起,放到加热套上。

慢慢回流6 h ± 30 min。

6 h后,关闭加热套,放置足够长时间使正己烷冷却下来。

轻轻地将索氏抽提器中多余的正己烷倒入烧瓶A中。

注2:建议收集蒸发出来的溶剂,以保护环境。

12.3.7.2 己二酸聚酯的萃取

使用预先称重的烧瓶B和约(50 ± 1) mL甲醇,重复12.3.7.1的过程。

注:基于玻璃器具的大小,以及为了达到溢出和适当的回流,甲醇的体积可以调整。

12.3.7.3 溶剂的蒸发和称重

将烧瓶A和烧瓶B两个放在蒸汽浴的上面,使正己烷和甲醇完全蒸发。

在正己烷和甲醇蒸发后,将烧瓶A和烧瓶B放入到(105 ± 5)°C的烘箱(12.3.3.3)中。

(30 ± 5) min后,将烧瓶A和烧瓶B两个从烘箱中取出,并放入到干燥器中冷却。

冷却(30 ± 5) min后,精确称重烧瓶A和烧瓶B,并记录它们的质量。

再将烧瓶放到烘箱中,干燥至恒重,使得同一烧瓶连续两次的称重之差不超过0.0005 g。记录该质量并得出正己烷和甲醇两者的溶剂可萃取量。

12.3.7.4 空白测量

通过在两个预先称重的烧瓶C和烧瓶D中,按照12.3.6(省去样品和萃取步骤)和12.3.7.1的步骤,分别蒸发50 mL正己烷和50 mL甲醇,来测量它们的溶剂空白残留。假如所计算的某个溶剂的空白残留值≥0.001 g,则使用不同批的溶剂来重复实验,直到该值<0.001 g。

12.3.7.5 邻苯二甲酸酯、柠檬酸酯和烷基磺酸酯的 GC-MSD 测量

完成12.3.7.3所述的称重后,加(50 ± 2) mL的正己烷到烧瓶A中。

塞住烧瓶A并充分旋转正己烷使增塑剂萃取物完全溶解。

将该溶液轻轻转移到250 mL的容量瓶中,并用正己烷反复冲洗烧瓶,并将冲洗液合并到该250 mL的容量瓶中,定容。

必要时,用正己烷进一步稀释溶液,以使溶液的最终浓度落在已知增塑剂校准浓度的线性范围。

转移一份该正己烷溶液到样品瓶中供GC-MS分析用(按12.3.3.14所述的条件)。

将所获得的GC-MS谱图与已知的酯标准谱图进行比较,以定性鉴别增塑剂或任何其它化合物。

画一条响应值对已知标准浓度的校准曲线。

从标准曲线得出空白/样品中所找到的酯的响应值,扣除任何稀释因素,内插推出酯的浓度,用μg/mL表示。

12.3.7.6 ATR-FT-IR 鉴别己二酸聚酯

完成12.3.7.3所述的称重后,加(50 ± 2) mL的甲醇到烧瓶B中。

塞住烧瓶B并充分旋转甲醇使增塑剂萃取物完全溶解。

将该溶液轻轻转移到250 mL的容量瓶中,并用甲醇反复冲洗烧瓶,并将冲洗液合并到该250 mL的容量瓶中,定容。

将所获得的红外光谱与合适的谱图类数据库比较。

12.3.8 结果的评估

12.3.8.1 含有增塑剂的溶剂可萃取量的计算

12.3.8.1.1 由 GC-MS 鉴别为邻苯二甲酸酯、柠檬酸酯和烷基磺酸酯等正己烷可萃取材料的量,用% (m/m) 表示。

$$M_{\text{正己烷}} = \frac{W_{A+E} - W_A}{W_S} \times 100 \quad \dots \dots \dots (16)$$

式中:

$M_{\text{正己烷}}$ ——为正己烷可萃取材料的量,用% (m/m) 表示;

W_{A+E} ——为烧瓶A和萃取物的质量，用g表示；

W_A ——为烧瓶A的质量，用g表示；

W_S ——为样品的质量，用g表示。

12.3.8.1.2 由 ATR-FT-IR 鉴别为已二酸聚酯的甲醇可萃取材料的量，用% (m/m) 表示。

$$M_{\text{甲醇}} = \frac{W_{B+E} - W_B}{W_S} \times 100 \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中：

$M_{\text{甲醇}}$ ——为甲醇可萃取材料的量，用% (m/m) 表示；

W_{B+E} ——为烧瓶B和萃取物的质量，用g表示；

W_B ——为烧瓶B的质量，用g表示；

W_S ——为样品的质量，用g表示。

12.3.8.1.3 合并（正己烷+甲醇）萃取材料的含量，用% (m/m) 表示

$$M_{te+p} = \text{公式(16)} + \text{公式(17)} \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中：

M_{te+p} ——是包含有增塑剂的总的可萃取材料量，用% (m/m) 表示。

注：假如能证明只使用表2中的增塑剂时，且合并（正己烷+甲醇）萃取材料的含量<30%时，不要求进一步确定每一个增塑剂，但要报告总的可萃取材料量，用% (m/m) 表示。

12.3.8.2 用 GC-MS 分析来计算和鉴别增塑剂含量

12.3.8.2.1 增塑剂的鉴别

记录12.3.7.5 和 12.3.7.6鉴别的增塑剂。

12.3.8.2.2 计算 GC-MS 分析所得的增塑剂含量

12.3.8.2.2.1 计算 GC-MS 分析所得的邻苯二甲酸酯的含量，用% (m/m) 表示

$$M_{PAE} = \frac{c_{e1} \times 250(\text{ml}) \times f}{W_S \times 10000} \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中：

M_{PAE} ——为邻苯二甲酸酯含量，用% (m/m) 表示；

c_{e1} ——为邻苯二甲酸酯的浓度，用 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 表示；

f ——为稀释系数；

W_S ——为样品的质量，用g表示。

12.3.8.2.2.2 计算 GC-MS 分析所得的柠檬酸酯的含量，用% (m/m) 表示

$$M_{CAE} = \frac{c_{e2} \times 250(\text{ml}) \times f}{W_S \times 10000} \quad \dots\dots\dots (20)$$

式中：

M_{CAE} ——为柠檬酸酯含量，用% (m/m) 表示；

c_{e2} ——为柠檬酸酯的浓度，用 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 表示；

f ——为稀释系数；

W_S ——为样品的质量，用g表示。

12.3.8.2.2.3 计算 GC-MS 分析所得的烷基磺酸酯的含量，用% (m/m) 表示

$$M_{AAE} = \frac{c_e \times 250(\text{ml}) \times f}{W_S \times 10000} \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中：

M_{AAE} ——为烷基磺酸酯含量，用% (m/m) 表示；

c_e ——为烷基磺酸酯的浓度，用 $\mu\text{g/mL}$ 表示；

f ——为稀释系数；

W_s ——为样品的质量，用g表示。

12.3.9 测试报告

分析报告应包括下列内容：

- 所测试的产品和/或材料的类型和识别；
- 提及本部分；
- 测试结果的表达：
 - 所鉴别的增塑剂；
 - 正己烷可萃取材料的含量，用% (m/m) 表示；
 - 由 ATR-FT-IR 鉴别为已二酸聚酯的甲醇可萃取材料的含量，用% (m/m) 表示；
 - 合并（正己烷+甲醇）可萃取材料的含量，用% (m/m) 表示；
 - GC-MS 分析所得的邻苯二甲酸酯的含量，用% (m/m) 表示；
 - GC-MS 分析所得的柠檬酸酯的含量，用% (m/m) 表示；
 - GC-MS 分析所得的烷基磺酸酯的含量，用% (m/m) 表示；
- 与规定测试程序的任何偏离；
- 测试日期。

12.4 测量从烤炉固化可塑 PVC 模型粘土套装和塑料模具套装中挥发的苯、甲苯和二甲苯。

12.4.1 原理

测量从烤炉固化可塑PVC模型粘土套装和由聚苯乙烯制作的塑料模具套装中挥发的苯、甲苯和二甲苯，使用标准加入法，通过采用质谱检测器的顶空-气相色谱法来分析。

12.4.2 标准物质和试剂

见表28和表29。

表 28 标准物质

化学品	CAS 号
甲苯	108-88-3
苯	71-43-2

表 28 (续)

化学品	CAS 号
邻-二甲苯	95-47-6
间-二甲苯	108-38-3
对-二甲苯	106-42-3

表 29 溶剂

化学品	CAS 号
甲醇	67-56-1
注：也可使用高沸点的溶剂如十二烷（没有被分析物的存在）来代替甲醇，以降低顶空样品瓶的蒸气压。在顶空样品瓶不受压时尤其需要这样（见12.4.3.2的顶空条件）。	

12.4.3 仪器

12.4.3.1 气质联用仪(GC-MS)

测量苯、甲苯和二甲苯需要使用带分流/不分流进样系统的气质联用仪。

色谱柱：交联 5% 苯基甲基硅氧烷 (phenylmethylsiloxane)，95% 二甲基聚硅氧烷 (dimethylpolysiloxane) (DB-VRX¹)，30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm (膜厚)。

进样口温度：300℃

进样方式：分流，不分流进样时间，0 min至1.5 min。

接口温度：250℃

离子源温度：250℃

进样时间：2 min至22 min

质量范围：30 m/z 至 500 m/z

数据采集：1 scan/s

注：假如其它条件能给出更好或相当的结果，也可使用。

载气：氦气

升温阶次	起始温度 ° C	保持时间 min	速率 ° C/min	最终温度 ° C	恒温时间 min
1	35	10	7	150	
2	150	0	20	220	6

溶剂	典型保留时间 min	溶剂	典型保留时间 min
苯	3.4	间-二甲苯	10.5
甲苯	5.6	邻-二甲苯	12.3

测量苯、甲苯和二甲苯的检测器条件：

定量离子：	主要目标离子 m/z
苯	78
甲苯	91
二甲苯	91

¹⁾ DB-VRX是市售合适产品的实例。此信息只是方便本部分的使用者，不代表本国家标准认可了该产品。

12.4.3.2 顶空分析条件

平衡式加压系统(样品瓶用载气加压。达到平衡后，打开阀一段规定时间，将样品中的挥发物转移到柱中)。

定量环加压系统(样品瓶用载气加压。然后打开阀，定量环充满样品。再转阀将样品中的挥发物送到柱中)。

加压气体：He， 压力设在45 KPa

恒温箱温度：130℃ (对于测试基于PVC的材料)；180℃ (对于测试由聚苯乙烯制成的材料)。

取样针温度：140℃ (对于测试基于PVC的材料)；190℃ (对于测试由聚苯乙烯制成的材料)。

传输线温度：140℃ (对于测试基于PVC的材料)；190℃ (对于测试由聚苯乙烯制成的材料)。

进样时间：0.05 min

加压时间：4 min

恒温时间：30 min

延迟时间：0.2 min

12.4.3.3 其它实验室仪器

玻璃器具应该洗净，在使用前最好用几毫升二氯甲烷冲洗和干燥，以避免苯、甲苯和二甲苯的污染。

12.4.3.3.1 分析天平，精度为 0.1 mg。

12.4.3.3.2 冰箱，可达到 $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

12.4.3.3.3 顶空取样的棕色玻璃样品瓶

12.4.3.3.4 玻璃移液管：0.5 mL，1 mL，2 mL，10 mL 和 20 mL。

12.4.3.3.5 棕色玻璃容量瓶：10 mL，20 mL，50 mL 和 100 mL。

12.4.3.3.6 注射器：1 000 μL 。

12.4.4 标准溶液的制备

每一标准物质（苯、甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯、邻-二甲苯）准确称量约100 mg并溶在甲醇中，定容到100 mL的容量瓶中。用甲醇稀释该储备液制备浓度为5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液。

溶液应在 $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的玻璃容器（12.4.3.3.3 和 12.4.3.3.5）中储存。该储备液应在一个月内使用。标准溶液现用现配。

12.4.5 取样

本方法所适用的样品为PVC造型粘土和聚苯乙烯颗粒。取下代表性的材料组分无须进一步进行均匀化。在分析前，样品要贮存在密闭的容器中以挥发物的损失。

12.4.6 样品制备

没有具体的样品制备要求。

对于PVC材料，取一片同样形状和重量的作为一个组分。

可能时，从该材料的每一种颜色上取测试组分，并分别处理。

称取每一测试组分 (1 ± 0.05) g，精确到0.001 g，分别放到5个顶空样品瓶中。然后，加入500 μL 的不同标准溶液（12.4.4）以达到分别添加2.5 μg 、5 μg 、10 μg 、25 μg 和50 μg 的标准溶液。

迅速将每一个样品瓶密封并在室温下贮存1 h。

12.4.7 步骤

在进样前，在顶空GC系统中在 130°C （对于测试基于PVC的材料）或 180°C （对于测试由聚苯乙烯制成的材料）加热每一个测试组分，加热时间30 min整。

分析空的样品瓶作为空白以测试是否来自周围空气的污染。

使用12.4.3.1的GC条件来分析这些样品。

12.4.8 结果的评估

在图表上，画出个别组分的面积对照其所加入的溶液浓度。将直线外推到浓度轴，其绝对值，就是样品中被分析物的实际浓度。回归系数（r）应大于0.995。

12.4.9 测试报告

分析报告至少应包括下列内容：

- a) 所测试的产品和/或材料的类型和识别；
- b) 提及本部分；
- c) 测试结果的表达：
 - 从 PVC 或聚苯乙烯中挥发的苯，用 mg/kg 表示；
 - 从 PVC 或聚苯乙烯中挥发的甲苯，用 mg/kg 表示；
 - 从 PVC 或聚苯乙烯中挥发的二甲苯，用 mg/kg 表示。
- d) 与规定测试程序的任何偏离；
- e) 测试日期。

12.4.10 关键控制点

标准溶液的体积应加到样品瓶的下端表面。由于有机化合物的挥发性，样品瓶应立即完全密封。

玩具材料的加热时间对每一个测试组分应准确控制在30 min。顶空恒温室的温度必须准确控制在 130°C （对PVC造型粘土）和 180°C （对于聚苯乙烯颗粒）。

顶空样品瓶的隔膜应对结果没有任何影响（惰性的、不挥发、不吸附）。

12.5 测量聚苯乙烯颗粒中的苯乙烯含量

12.5.1 原理

聚苯乙烯颗粒中的苯乙烯含量是用以质谱作为检测系统的气相色谱来测量。通过苯乙烯单体外标法进行定量。

本方法适用于定量测量聚苯乙烯中被测物浓度范围约为50 mg/kg~3 000 mg/kg的苯乙烯。

12.5.2 标准物质和试剂

12.5.2.1 标准物质

见表30。

表 30 标准物质

化学品
苯乙烯, 在(4 ± 2)°C贮存

12.5.2.2 试剂

见表31。

表 31 试剂

化学品
二氯甲烷
甲醇

12.5.3 仪器

12.5.3.1 气相色谱, 装有分流/不分流进样器和质谱检测器, GC 柱可将苯乙烯从溶剂混合物中分离出来以及完全溶解聚苯乙烯中的添加剂, 例如:

色谱柱: 交联5% 聚苯基甲基硅氧烷 (phenylmethylsiloxane), 95% 聚二甲基硅氧烷 (dimethylpolysiloxane) (DB-VRX), 30 m×0.25 mm(内径) ×0.25 μm(膜厚)或同等。

载气: 氦气

使用这些条件, 苯乙烯典型的保留时间约为12.5 min。

升温阶次	起始温度 ° C	保持时间 min	速率 ° C/min	最终温度 ° C	恒温时间 min
1	35	10	7	150	
2	150	0	20	220	6

进样条件:

进样口温度: 250°C

进样量: 2 μL

进样方式: 不分流, 分流阀关闭时间: 0 min至1.5 min。

苯乙烯测量的检测器条件:

检测系统: 四极质谱仪

模式: 选择离子检测 (SIM), 目标离子: 104 m/z 和 78 m/z

接口温度: 250°C

离子源温度: 250°C

进样时间: 3 min至25 min

数据采集: 2 scan/s

12.5.3.2 实验室中的常用仪器和玻璃器具

12.5.3.3 分析天平, 精度为 0.1 mg。

12.5.3.4 离心机: 至少能维持 2 300 g

12.5.3.5 冰箱, 可达到(4 ± 2)°C。

12.5.3.6 配有玻璃塞的玻璃容器

避免使用塑料仪器，玻璃器具应该洗净，在使用前用几毫升混合溶剂（二氯甲烷和甲醇）冲洗并干燥。

12.5.3.7 容量瓶和移液管

12.5.4 标准溶液的制备

将80mg的苯乙烯溶解在甲醇中并定容至100 mL的容量瓶，制得标准储备液。用二氯甲烷和甲醇（2+1）（v/v）的混合物稀释该储备液，制备浓度为0.4 μg/mL、1 μg/mL、5 μg/mL、10 μg/mL和20 μg/mL的校准溶液。

标准溶液要在（4 ± 2）℃贮藏，并要在制备后的两周内使用。

12.5.5 取样

每种颜色的颗粒要分别测试。

12.5.6 样品制备

没有规定具体的制备要求。

12.5.7 步骤

称（1.5 ± 0.1）g的测试组分，精确到0.001 g，到50 mL有玻璃塞的锥形瓶中。加10.0 mL的二氯甲烷。轻轻摇动溶液直到聚合物完全溶解（可能最多要用24 h）。然后加入5.0 mL的甲醇并搅拌以使聚合物沉淀。为使不同的相间得到完全分离，在分析前用离心机分离溶液。

使用12.5.3.1规定的条件，用GC/MS来分析校准溶液。作一条五点的响应强度对应苯乙烯浓度（μg/mL）的曲线。用同样的条件分析测试组分。

12.5.8 结果评估

样品溶液中苯乙烯的浓度（μg/mL）直接从曲线上内推而来，样品中苯乙烯的含量（mg/kg）计算如下：

$$M_{st} = \frac{c_{st} \times 15}{W_s} \dots\dots\dots (22)$$

式中：

M_{st} ——在聚苯乙烯样品中的游离苯乙烯的含量，用mg/kg表示；

c_{st} ——从校准曲线上得出的苯乙烯浓度，用mg/L表示；

W_s ——为样品的质量，用g表示。

所报告的结果是两次或以上的测量值的平均值，用mg苯乙烯/kg聚苯乙烯来表示。

12.5.9 测试报告

分析报告至少应包括下列内容：

- a) 所测试的产品和/或材料的类型和识别；
- b) 提及本部分；
- c) 测试结果的表达：
 - 用 mg 苯乙烯/kg 聚苯乙烯来表示；
- d) 与规定测试程序的任何偏离；
- e) 测试日期。

12.6 照相显影套装中物质的鉴别和测量

12.6.1 总则

这些方法描述了鉴别和测量照相显影套装中物质的步骤，使用盐的简单定性测试、有机化合物的HPLC方法和照相显影套装容器中物质总量测定的重量分析法。

12.6.2 照相显影套装中无机物质的阳离子和阴离子的鉴别

所要测定的物质见表32。

表 32 照相显影套装中的无机物质

被分析物	CAS号	分子式
硫代硫酸铵	7783-18-8	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$
焦亚硫酸钠	7681-57-4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
溴化钾	7758-02-3	KBr
碳酸钠	497-19-8	Na_2CO_3
亚硫酸钠	7757-83-7	Na_2SO_3
硫代硫酸钠	7772-98-7	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

下面要求适用于12.6.2.1至12.6.2.8的测试方法:

- 对于取样, 测试组分取自照相显影套装的容器中;
- 不需要特别的样品制备;
- 结果评估见 12.6.2.9;
- 测试报告见 12.6.6。

注: 每种离子的方法检测限为0.05 g。

12.6.2.1 硫代硫酸铵中铵离子的鉴别方法

12.6.2.1.1 原理

氨的强刺激性气味给出了定性鉴别铵盐的简易方法。将铵盐用碱, 如氢氧化钠, 来处理将产生氨。湿的试纸显示出碱性的PH值。

12.6.2.1.2 标准物质和试剂

12.6.2.1.2.1 标准物质

见表33。

表 33 标准物质

化学品
硫代硫酸铵

12.6.2.1.2.2 试剂

见表34。

表 34 试剂

化学品	
氢氧化钠	颗粒
试纸	PH范围: 1-14

12.6.2.1.3 仪器

研钵

12.6.2.1.4 步骤

转移约50 mg的测试组分到研钵中, 与约四倍的氢氧化钠一起研磨, 并加几点水。放一张湿的试纸到研钵的边上。改变颜色(变成碱性PH值)显示有氨的存在。

12.6.2.2 碳酸钠或亚硫酸钠或硫代硫酸钠或焦亚硫酸钠中的钠离子的鉴别方法

12.6.2.2.1 原理

钠通过使用铂丝或氧化镁条和本生灯产生的火焰颜色来鉴别。有钠时会呈现耀明的深黄色火焰

12.6.2.2.2 标准物质和试剂

12.6.2.2.2.1 标准物质

见表35。

表 35 标准物质

化学品
碳酸钠
亚硫酸钠
硫酸钠
焦亚硫酸钠

12.6.2.2.2 试剂

见表36。

表 36 试剂

化学品
浓盐酸

12.6.2.2.3 仪器

12.6.2.2.3.1 本生灯

12.6.2.2.3.2 氧化镁条或铂丝

12.6.2.2.4 步骤

转移约50 mg的测试组分到滴试板上,与两滴浓盐酸混合。将灼烧过的氧化镁条或铂丝(没有Na⁺!)浸入该溶液中,并拿着放到本生灯的火焰上。耀明的深黄色火焰说明有钠的存在。

12.6.2.3 溴化钾中的钾离子的鉴别方法

12.6.2.3.1 原理

钾通过火焰颜色来鉴别。钾使火焰呈紫色,但微量的钠化合物会掩盖了钾火焰。通过钴玻璃观察该火焰,黄色的钠光被吸收,只看到红紫色的钾光。

12.6.2.3.2 标准物质和试剂

12.6.2.3.2.1 标准物质

见表37。

表 37 标准物质

化学品
溴化钾

12.6.2.3.2.2 试剂

见表38。

表 38 试剂

化学品
浓盐酸

12.6.2.3.3 仪器

12.6.2.3.3.1 本生灯

12.6.2.3.3.2 氧化镁条或铂丝

12.6.2.3.3.3 钴玻璃

12.6.2.3.4 步骤

转移约50 mg的测试组分到滴试板上,与两滴浓盐酸混合。将灼烧过的氧化镁条或铂丝(没有K⁺!)浸入该溶液中,并拿着放到本生灯的火焰上。通过钴玻璃观察该火焰。观察到耀明的红色火焰说明有钾的存在。

12.6.2.4 硫代硫酸钠/铵中的硫代硫酸根离子的鉴别方法

12.6.2.4.1 原理

银离子和硫代硫酸根形成一个白色不稳定的沉淀，其分解成硫化银。从白到黄、橙、棕和黑的颜色变化可用来鉴别硫代硫酸根。

12.6.2.4.2 标准物质和试剂

12.6.2.4.2.1 标准物质

见表39。

表 39 标准物质

化学品
硫代硫酸钠或 硫代硫酸铵

12.6.2.4.2.2 试剂

见表40。

表 40 试剂

化学品	浓度
盐酸	2.5 mol/L
硝酸银	2 mol/L

12.6.2.4.3 仪器

试管

12.6.2.4.4 步骤

将约50 mg的测试组分转移到试管中，用水溶解并用2.5 mol/L的盐酸酸化，与过量的2 mol/L硝酸银混合。有硫代硫酸根时，会出现白色的沉淀，它会分解，并在几分钟内变成黑色。

12.6.2.5 亚硫酸钠中的亚硫酸根离子的鉴别方法

12.6.2.5.1 原理

中性的亚硫酸溶液可破坏三苯甲烷染料（如：孔雀石绿、洋红）的chinoid结构，而使它们褪色。有亚硫酸根时，染料会由绿变为无色。硫代硫酸根不会干扰本反应。焦亚硫酸根呈现出与亚硫酸同样的反应。通过红外光谱鉴别亚硫酸根并与焦亚硫酸根区分开来。

12.6.2.5.2 标准物质和试剂

12.6.2.5.2.1 标准物质

见表41。

表 41 标准物质

化学品
亚硫酸钠

12.6.2.5.2.2 试剂

见表42。

表 42 试剂

化学品	浓度
孔雀石绿溶液	(25 mg/100 mL)
洋红水溶液	(25 mg/100 mL)

12.6.2.5.3 仪器

12.6.2.5.3.1 试管

12.6.2.5.3.2 滴试板

12.6.2.5.4 步骤

将约50 mg的测试组分转移到试管中，用水溶解，转移几滴该溶液到滴试板中。然后加入一滴孔雀石绿溶液或洋红溶液。褪色表明有亚硫酸存在。假如该定性测试亚硫酸根是阳性的，有必要用红外（见12.6.2.5.1）进行鉴别。

12.6.2.6 焦亚硫酸钠中的焦亚硫酸根的鉴别方法

12.6.2.6.1 原理

焦亚硫酸根出现在浓的亚硫酸氢盐溶液中。假如被稀释时，它转换成亚硫酸氢盐或在碱性溶液里变成亚硫酸盐。当进行12.6.2.5的测试时，焦亚硫酸盐呈现出与亚硫酸盐同样的反应。假如亚硫酸盐的定性测试是阳性的，有必要用红外进行鉴别。用红外鉴别焦亚硫酸盐并与亚硫酸盐区分开来。

12.6.2.6.2 标准物质和试剂

12.6.2.6.2.1 标准物质

见表43。

表 43 标准物质

化学品
焦亚硫酸钠

12.6.2.6.2.2 试剂

见表44。

表 44 试剂

化学品	浓度
溴化钾	干燥并存放在干燥器中

12.6.2.6.3 仪器

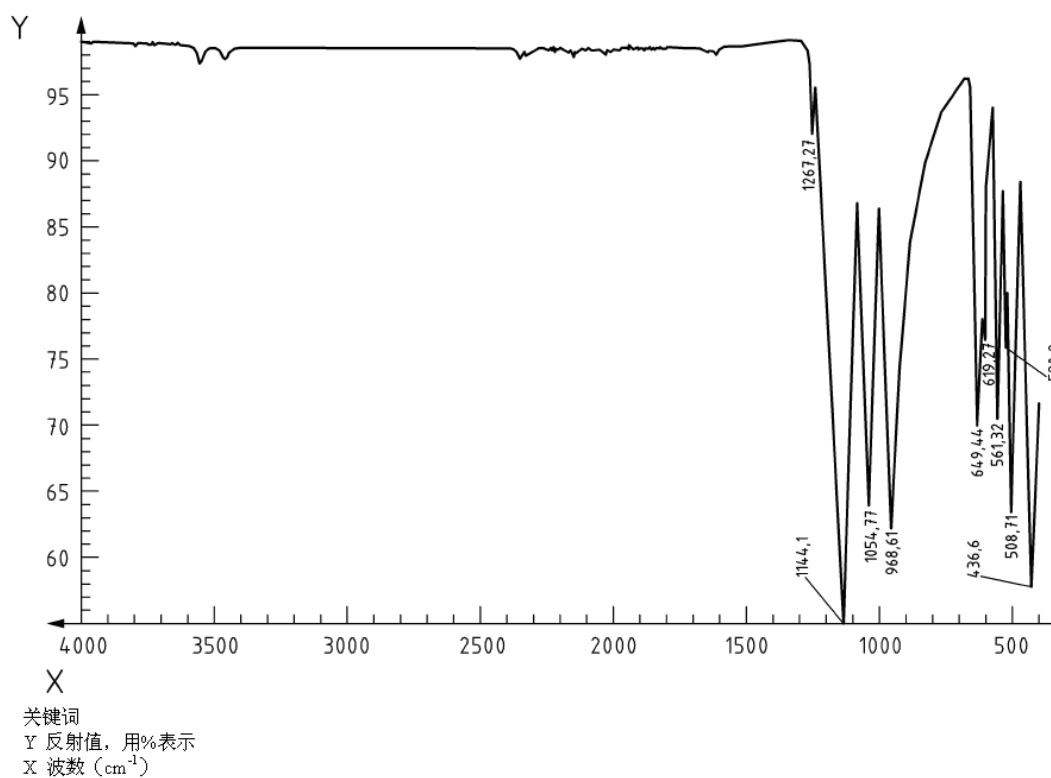
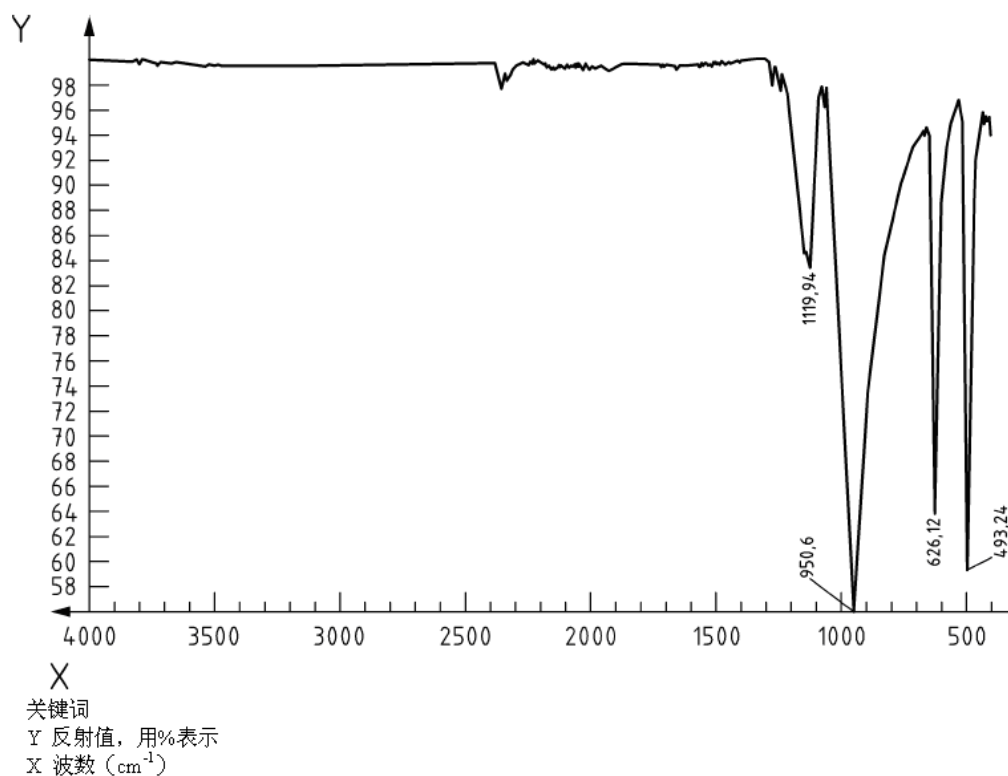
12.6.2.6.3.1 红外光谱(IR)，范围：4 000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1}

12.6.2.6.3.2 烘箱，能达到 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$

12.6.2.6.4 步骤

将测试组分在 105°C 的烘箱中干燥，然后将该测试组分放在干燥器中。将该测试组分与溴化钾一起研磨，并压成透明薄片。该KBr压片是用来进行4 000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} 范围内的红外测量。

下面的例图说明了透射模式的亚硫酸盐和焦亚硫酸盐的IR谱图（见图3和图4）。

图3 焦亚硫酸钠 Na₂S₂O₅ 的 IR 谱图图4 亚硫酸钠 Na₂SO₃ 的 IR 谱图

注：也可在反射模式下进行测量。

12.6.2.7 碳酸钠中的碳酸根离子的鉴别方法

12.6.2.7.1 原理

碳酸盐产生的二氧化碳可通过不溶解的碳酸钡来检测。

由于亚硫酸和硫代硫酸离子能产生干扰，要用过氧化氢将这些离子氧化成硫酸盐。

12.6.2.7.2 标准物质和试剂

12.6.2.7.2.1 标准物质

见表45。

表 45 标准物质

化学品
碳酸钠

12.6.2.7.2.2 试剂

见表46。

表 46 试剂

化学品	浓度
盐酸	3 mol/L(水溶液)
八水氢氧化钡	50 g/L(饱和溶液)
过氧化氢	2.5 mol/L

12.6.2.7.3 仪器

12.6.2.7.3.1 试管

12.6.2.7.3.2 水浴锅

12.6.2.7.3.3 单向通气的管

12.6.2.7.4 步骤

转移约50 mg的测试组分至小的试管中。加入几滴2.5 mol/L H₂O₂。然后加入2 mL的稀盐酸。将含有饱和氢氧化钡的单向通气管置于该试管上方。在沸水浴中加热试管。在单向通气管(12.6.2.7.3.3)中形成白色的沉淀表示有碳酸根存在。

12.6.2.8 溴化钾中的溴离子的鉴别方法

12.6.2.8.1 原理

有硝酸银存在时，溴离子形成不溶于硝酸的浅黄色的沉淀，但它们溶于浓的氨水中。

12.6.2.8.2 标准物质和试剂

12.6.2.8.2.1 标准物质

见表47。

表 47 标准物质

化学品
溴化钾

12.6.2.8.2.2 试剂

见表48。

表 48 试剂

化学品
浓盐酸
硝酸银水溶液 50g/L
注：溶液的稳定性：在暗处约4周
浓氨水溶液
硫代硫酸钠

12.6.2.8.3 仪器

试管

12.6.2.8.4 步骤

放约50 mg的测试组分到试管中，用水溶解并用几滴硝酸酸化。然后加入几滴的硝酸银溶液。浅黄色的沉淀证明有溴离子的存在。

加入浓氨水通过溶解沉淀来证实该反应。

干扰：

在中性和弱酸性的溶液中硫代硫酸盐与硝酸银产生白色的沉淀，其分解过程类似于12.6.2.4.4。最终的硫化银溶于热的稀硝酸中，而卤化银则不溶。硫代硫酸盐也与硝酸银生成沉淀，但可被过量的硫代硫酸盐溶解。

12.6.2.9 结果的评估

按照上面所述的阳离子和阴离子的定性测试，照相显影套装中每一瓶中的盐得到了鉴别并与表32进行了比较。

12.6.3 重量法测量无机物质

12.6.3.1 一般要求

下面要求适用于12.6.3.2的方法：

- 对于取样，测试组分取自照相显影套装的容器中；
- 不需要特别的样品制备；
- 测试报告见12.6.6。

12.6.3.2 原理

通过称重得出实际存在物质的量。

12.6.3.3 标准物质和试剂

无

12.6.3.4 仪器

12.6.3.4.1 分析天平，精度为0.1 mg。

12.6.3.4.2 坩埚

12.6.3.4.3 干燥器

12.6.3.4.4 马弗炉

12.6.3.4.5 烘箱，能达到 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$

12.6.3.5 步骤

假如12.6.2的定性测试能检测到表4的无机物质，则执行下面的定量测量。

称量容器，精确到毫克级。将容器内的所有内容物全部倒到一个合适的接收容器中并用水将容器洗净。将该容器放在烘箱中烘干并冷至室温，再一次称量该容器。两次质量之差即为容器中物质的量。

假如照相显影套装是由含有同种盐的几个容器组成，则按上面的同样方式分别称量每一个容器，将几个结果合并。

在某些情况下（碳酸钠或硫代硫酸钠），盐中可能含有结晶水。如果这些盐的量处在表4的量范围内，则无须去除结晶水。

为了除去碳酸钠和或/硫代硫酸钠中的结晶水，在马弗炉/烘箱中加热物质，条件如下：

碳酸钠 500°C 2 h

硫代硫酸钠 100°C 2 h

称1 g测试组分到已称过重并已预先处理的坩埚中，加热2 h。将坩埚放到干燥器中让其冷却大约1 h。然后再一次称坩埚的重量。

12.6.3.6 结果的评估

$$W_{sph} = \sum_1^x (W_1 - W_0) \dots\dots\dots (23)$$

式中：

W_{sph} ——是照相显影套装中盐的量，用g表示；

W_1 ——是含盐容器的质量，用g表示；

W_0 ——是空容器的质量，用g表示；

x ——是容器的数量。

计算除去结晶水后的碳酸钠和硫代硫酸钠的量：

$$M_{sub} = \frac{(W_a - W_b)}{W_c} \times 100 \dots\dots\dots (24)$$

式中

M_{sub} ——是盐中该物质的含量，用% (m/m) 表示；

W_a ——是含有该物质的坩埚的质量，用g表示；

W_b ——是空坩埚的质量，用g表示；

W_c ——是称到坩埚中的盐的质量，用g表示。

$$W_t = M_{sub} \times W_{sph} \dots\dots\dots (25)$$

式中：

W_t ——是照相显影套装中该物质的质量，用g表示；

M_{sub} ——是盐中该物质的含量，用% (m/m) 表示；

W_{sph} ——是照相显影套装中盐的质量，用g表示。

12.6.4 鉴别有机物质和测量乙酸

12.6.4.1 原理

鉴别表49所列的物质，此外用HPLC-DAD测量乙酸

表 49 照相显影套装中的有机物质

化学品	CAS号	分子式
乙酸	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂
抗坏血酸	50-81-7	C ₆ H ₈ O ₆
柠檬酸	77-92-9	C ₆ H ₈ O ₇
N-(4-羟基苯基)甘氨酸[N-(4-羟基苯基)-氨基-乙酸]	122-87-2	C ₈ H ₉ NO ₃
对氨基苯酚硫酸盐	55-55-0	(C ₇ H ₉ NO) ₂ · H ₂ SO ₄
菲尼酮	92-43-3	C ₉ H ₁₀ N ₂ O

测试报告见12.6.6

12.6.4.2 乙酸、抗坏血酸和柠檬酸的鉴别

12.6.4.2.1 标准物质和试剂

12.6.4.2.1.1 标准物质

见表50。

表 50 标准物质

化学品
乙酸
抗坏血酸
柠檬酸

12.6.4.2.1.2 试剂

见表51。

表 51 试剂

化学品	
甲醇	
去离子水	
硫酸溶液	0.005 mol/L

12.6.4.2.2 仪器

12.6.4.2.2.1 量筒 100 mL 和 1 000 mL

12.6.4.2.2.2 移液管

12.6.4.2.2.3 2 mL压盖式样品瓶

12.6.4.2.2.4 巴氏吸管

12.6.4.2.2.5 分析天平, 精度为0.1 mg

12.6.4.2.2.6 高效液相色谱 (HPLC), 采用紫外-二极管阵列检测器 (UV-DAD)

柱: Nucleosil 100-5-C18, 250 mm x 4 mm

柱温: 25°C

流动相: 洗脱液 A: 0.005 M 硫酸

洗脱液 B: 甲醇

洗脱液 A: B = 91%洗脱液 A: 9%洗脱液 B

等度洗脱

流量: 0.5 mL/min

注射量: 25 μ L

波长: 乙酸和柠檬酸: (204 \pm 4) nm

抗坏血酸: (240 \pm 4) nm

12.6.4.2.3 标准溶液的制备

12.6.4.2.3.1 储备液

乙酸, 水溶液, 1 000 mg/L

抗坏血酸, 水溶液, 1 000 mg/L

柠檬酸, 水溶液, 1 000 mg/L

12.6.4.2.3.2 稀释标准溶液

取10 mL的储备液, 用水稀释到100 mL, $c = 100$ mg/L。

乙酸和柠檬酸的储备液可在冰箱中贮藏一周, 而抗坏血酸溶液以及乙酸和柠檬酸的稀释标准溶液只能在使用当天现配。

12.6.4.2.4 取样

对于取样, 测试组分取自照相显影套装中的容器。

12.6.4.2.5 样品制备

取出约100 mg的测试组分 (如是固体), 溶解在水中, 转移到100 mL的容量瓶中, 用水定容。

假如容器含有溶液, 则用移液管移取2 mL到100 mL的容量瓶中, 用水定容。

12.6.4.2.6 步骤

将稀释的标准溶液注射到HPLC系统, 记录化合物的保留时间。

注射样品溶液和空白溶液, 将保留时间与标准溶液的保留时间进行比较。

12.6.4.2.7 结果评估

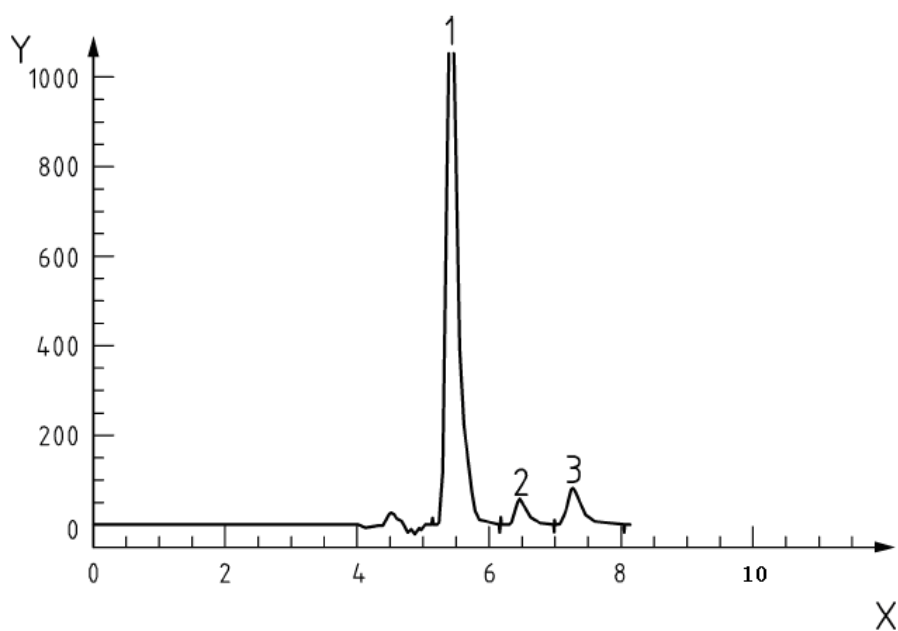
为了确认这些化合物, 将它们的UV谱图与标准溶液的UV谱图相比较。UV谱图的波长范围为: 200 nm 至 400 nm。

有机酸按下面的次序洗脱 (见图5和表52):

表 52 洗脱次序

洗脱次序	被分析物
1	抗坏血酸
2	乙酸
3	柠檬酸

DAD1 A, Sig=204,4 Ref=360,40 (CS261001\CITR0005.D)



关键词
 Y 面积
 X 分
 1. 5.375 抗坏血酸
 2. 6.424 乙酸
 3. 7.229 柠檬酸

图 5 有机酸的色谱图

12.6.4.3 N-(4-羟基苯基)甘氨酸、对甲氨基苯酚硫酸盐和菲尼酮的鉴别

12.6.4.3.1 标准物质和试剂

12.6.4.3.1.1 标准物质

见表53。

表 53 标准物质

化学品
N-(4-羟基苯基)甘氨酸
对甲氨基苯酚硫酸盐
菲尼酮

12.6.4.3.1.2 试剂

见表54。

表 54 试剂

化学品
甲醇 去离子水 磷酸盐缓冲液pH 7.0: 575 mg磷酸二氢铵和700 mg磷酸氢二钠溶于1 000 mL水中 磷酸盐缓冲液的稳定性: 假如贮藏在(4 ± 2)° C的冰箱中, 是4个星期

12.6.4.3.2 仪器

12.6.4.3.2.1 量筒 100 mL和1 000 mL

12.6.4.3.2.2 移液管

12.6.4.3.2.3 2 mL压盖式样品瓶

12.6.4.3.2.4 巴氏吸管

12.6.4.3.2.5 分析天平, 精度为0.1 mg

12.6.4.3.2.6 超声波浴

12.6.4.3.2.7 高效液相色谱 (HPLC), 采用紫外-二极管阵列检测器 (UV-DAD)

柱: Nucleosil 100-5-C18, 250 mm x 3 mm

柱温: 25°C

流动相: 洗脱液 A: 磷酸盐缓冲液 pH 7

洗脱液 B: 甲醇

梯度: 1 min 洗脱液 A 100%, 1 min至24 min 68%洗脱液 A/ 32%洗脱液 B

流量: 0.75 mL/min

注射量: 20 µL

检测波长: 238 nm

12.6.4.3.3 制备标准溶液

N-(4-羟基苯基)甘氨酸, 水溶液, 50 mg/L

对氨基苯酚硫酸盐, 水溶液, 50 mg/L

菲尼酮, 水溶液, 50 mg/L

注: 利用超声波浴, 将化合物溶在水中。

标准溶液要在使用当天现配。

12.6.4.3.4 取样

测试组分取自照相显影套装中的容器。

12.6.4.3.5 样品制备

将约200 mg的测试组分溶解在水中(超声波浴), 转移到100 mL的容量瓶中, 并用水定容。在使用当天配制测试组分溶液。

12.6.4.3.6 步骤

注射标准溶液到HPLC系统并记录这些化合物的保留时间。注射样品溶液, 并将保留时间与标准溶液的保留时间进行比较。

12.6.4.3.7 结果的评估

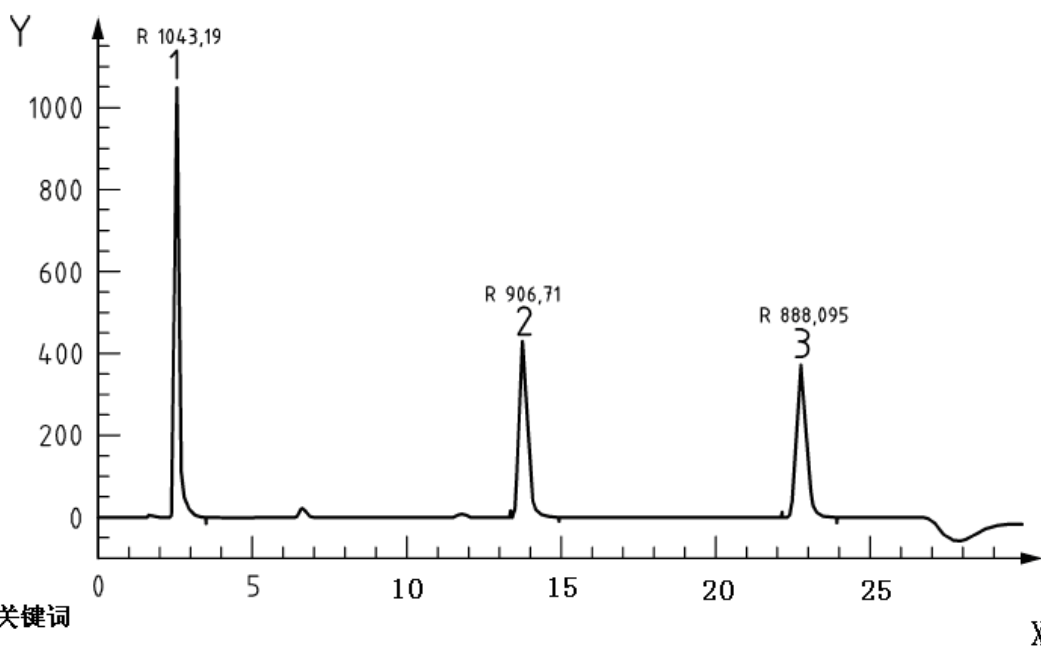
为确认单一化合物的身份, 将它们的UV谱图与标准溶液的UV谱图进行比较。UV谱图的波长范围: 200 nm 至 400 nm。

这些化合物按下面的次序洗脱(见图6和表55):

表 55 洗脱次序

洗脱次序	被分析物
1	N-(4-羟基苯基)甘氨酸
2	对氨基苯酚
3	菲尼酮

DAD1 A, Sig=238,4 Ref=550,100 (AP251002\P000001.D)



关键词

Y 面积

X 分

1. 2.565 N-(4-羟基苯基)甘氨酸
2. 13.762 对氨基苯酚
3. 22.825 菲尼酮

图6 N-(4-羟基苯基)甘氨酸、对氨基苯酚和菲尼酮的色谱图

12.6.4.4 测量乙酸

12.6.4.4.1 标准物质和试剂

12.6.4.4.1.1 标准物质

见表56。

表 56 标准物质

化学品
乙酸

12.6.4.4.1.2 试剂

见表57。

表 57 试剂

化学品
甲醇
去离子水
硫酸溶液 0.005 mol/L

12.6.4.4.2 仪器

12.6.4.4.2.1 量筒 100 mL和1 000 mL

12.6.4.4.2.2 移液管

12.6.4.4.2.3 2 mL压盖式样品瓶

12.6.4.4.2.4 巴氏吸管

12.6.4.4.2.5 分析天平, 精度为0.1 mg

12.6.4.4.2.6 高效液相色谱 (HPLC), 采用紫外-二极管阵列检测器 (UV-DAD)

柱: Nucleosil 100-5-C18, 250 mm x 4 mm

柱温: 25°C

流动相: 洗脱液 A: 0.005 M 硫酸

洗脱液 B: 甲醇

洗脱液 A: B =91% 洗脱液 A: 9%洗脱液 B

等度洗脱

流量: 0.5 mL/min

注射量: 25 μL

检测波长: 204 nm

12.6.4.4.3 标准溶液的制备

12.6.4.4.3.1 储备液

乙酸, 水溶液, $c = 2\,000\text{ mg/L}$

12.6.4.4.3.2 稀释标准溶液

溶液 1: 取0.5 mL储备液, 用水稀释至100 mL, $c = 10\text{ mg/L}$ 溶液 2: 取5 mL储备液, 用水稀释至100 mL, $c = 100\text{ mg/L}$ 溶液 3: 取20 mL储备液, 用水稀释至100 mL, $c = 400\text{ mg/L}$ 溶液 4: 取45 mL储备液, 用水稀释至100 mL, $c = 900\text{ mg/L}$ 溶液 5: 取60 mL储备液, 用水稀释至100 mL, $c = 1\,200\text{ mg/L}$

乙酸的储备液可在冰箱中贮藏一周, 而稀释标准溶液则要在使用当天现配。

12.6.4.4.4 取样

测试组分取自照相显影套装中的容器。

12.6.4.4.5 样品制备

转移2.0 mL的测试组分到100 mL的容量瓶中, 并用水定容。

该溶液必须在使用当天现配。

12.6.4.4.6 步骤

注射稀释的校准溶液到HPLC系统。制作峰面积和浓度的校准曲线。

注射样品溶液, 并从校准曲线上计算样品浓度, 以mg/L表示。

色谱图见图5。

12.6.4.4.7 结果的评估

$$C_{aa} = \frac{c_{ss}}{100 \times 2 \times d_{\text{乙酸}}} \dots\dots\dots (26)$$

式中:

 c_{aa} ——乙酸的浓度, 用% (V/V) 表示; c_{ss} ——样品溶液的浓度, 用mg/L表示; $d_{\text{乙酸}} = 1.049$ 。**12.6.5 重量法测量某些有机物质的含量 (见表 49)****12.6.5.1 原理**

通过重量法测量实际存在的化合物。

12.6.5.2 标准物质和试剂

无

12.6.5.3 仪器

12.6.5.3.1 分析天平，精度 0.1 mg

12.6.5.3.2 坩埚

12.6.5.3.3 量筒，100 mL 和 200 mL

12.6.5.3.4 干燥器

12.6.5.3.5 烘箱，能达到 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$

12.6.5.4 取样

测试组分取自照相显影套装中的容器。

12.6.5.5 样品制备

没有特别的样品制备要求。

12.6.5.6 步骤

假如所列的物质通过定性测试可检测到，则进行下列定量测试：

假如是结晶物质时，称量容器，精确至毫克。将容器的内容物全部倒入合适的接收器中，并用水清洗该容器。将容器放在烘箱中烘干并冷却至室温，再一次称量容器。两次质量之差得出了容器中物质的量。

假如在照相显影套装中同一种物质有几瓶，称量每一个容器，几个结果合并。

假如容器的内容物是溶液，则用量筒测量该溶液的体积。

12.6.5.7 结果的评估

结晶物质的量按照公式（23）进行计算。

乙酸的浓度按12.6.4.4.7进行计算，乙酸溶液的体积按12.6.5.6所描述的方式进行测量。

12.6.6 测试报告

分析报告至少应包括下列内容：

- a) 所测试的产品和/或材料的类型和识别；
- b) 提及本部分；
- c) 定性测试的结果：
 - 所鉴别的物质清单；
 - 除乙酸外，在套装中每一物质的总量，用 g 表示，取三位有效数字；
 - 乙酸溶液的浓度，用% (V/V) 表示，取到 0.1% (V/V)；
 - 乙酸溶液的体积，用 mL 表示，取三位有效数字。
- d) 与规定测试程序的任何偏离；
- e) 测试日期。

12.7 测量有机溶剂

12.7.1 总则

只有某些溶剂允许使用在化学套装玩具中，在某些情况下这些溶剂不能超出最高限量。表58所列出的27种溶剂需要鉴别，检测浓度至少为0.2%。

附录A表A.1给出了每一类样品和溶剂所需要技术的信息。

表 58 溶剂/鉴别

溶剂	条款及含有要求的相关表格
----	--------------

丙酮	9.2.2, 表12
环己烷	9.2.2, 表12
3-戊酮 (二乙基酮)	9.2.2, 表12
乙酸乙酯	9.2.2, 表12
乙醇	9.2.2, 表12; 9.3 和 9.4, 表13
乙酸异丙酯	9.2.2, 表12
2-丙醇 (异丙醇)	9.2.2, 表12; 9.3 和 9.4, 表13
乙酸甲酯	9.2.2, 表12
2-丁酮 (甲基乙基酮)	9.2.2, 表12; 9.4, 表15
3-甲基2-丁酮 (甲基异丙酮)	9.2.2, 表12
乙酸丁酯	9.2.2, 表12
乙酸丙酯	9.2.2, 表12
1-甲氧基2-丙醇	9.2.2, 表12; 9.3, 表13; 9.4, 表13和15
1,1-二甲氧基乙烷	9.2.2, 表12
正己烷 (n-己烷)	9.2.2, 表12; 9.3 和 9.4, 表13
石油馏分(沸点范围: 60°C至140°C)	9.2.2, 表12; 9.3 和 9.4, 表13
石油馏分(沸点范围: 135°C至210°C)	9.2.2, 表12; 9.3 和 9.4, 表13
1,2-丙二醇	9.3 和 9.4, 表13
2-甲基-2,4-戊二醇	9.3 和 9.4, 表13
1-丁醇	9.4, 表15
2-甲基1-丙醇 (异丁醇)	9.4, 表15
1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯	9.4, 表15
乙酸3-甲氧基丁酯	9.4, 表15
乙醇酸丁酯	9.2.1, 表7
ε-己内酰胺	9.2.1.2, 表7
二乙二醇丁醚醋酸酯	9.2.1.2, 表7
三乙酸甘油酯	9.4, 表15

表59所列的14种溶剂需要测量, 检测限至少为0.1%。

表 59 溶剂/测量

溶剂	最高允许浓度
乙醇酸丁酯	3%
ε-己内酰胺	5%
二乙二醇丁醚醋酸酯	3%
正己烷	5%; 0.5%在水性油漆和漆中 ^a
2-甲基1-丙醇 (异丁醇)	2%
1-丁醇	2%
乙醇	10% (总) 在水性油漆和漆中
2-丙醇 (异丙醇)	
1,2-丙二醇	
2-甲基-2,4-戊二醇	

石油馏分(沸点范围: 60°C至140°C)	
石油馏分(沸点范围: 135°C至210°C)	
1-甲氧基2-丙醇	20%在溶剂型油漆中
注: 所允许的最高浓度仅供参考。	
^a 限量是基于所允许使用石油馏分的最高值。	

12.7.2 原理

溶剂既可通过顶空气相色谱-火焰离子化检测器法(HS-GC-FID)来鉴别,并用两个柱作为相对比较,也可使用带有质谱检测器的气相色谱(GC-MS)来鉴别。

取决于溶剂的挥发性以及样品的基体,使用下面的技术之一来测量溶剂。

- 1) 顶空气相色谱-火焰离子化检测器法(HS-GC-FID)来测量挥发性溶剂(沸点 \leq 120°C);
- 2) 带有质谱检测器的气相色谱(GC-MS)来测量非挥发性的溶剂(沸点 $>$ 120°C);
- 3) 气相色谱-氢火焰离子化检测器法(GC-FID)来测量1,2-丙二醇。

石油馏份的测量基于EN 14517: 2004。

12.7.3 标准物质和试剂

12.7.3.1 标准物质

见表60。

表 60 标准

化学品	CAS号	密度 ^a g/mL
丙酮	67-64-1	0.791
环己烷	110-82-7	0.778
3-戊酮(二乙基酮)	96-22-0	0.853
乙酸乙酯	141-78-6	0.902
乙醇	64-17-5	0.785
乙酸异丙酯	108-21-4	0.872
2-丙醇(异丙醇)	67-63-0	0.785
乙酸甲酯	79-20-9	0.932
2-丁酮(甲基乙基酮)	78-93-3	0.806
3-甲基2-丁酮(甲基异丙酮)	563-80-4	0.805
乙酸丁酯	123-86-4	0.872
乙酸丙酯	109-60-4	0.888
1-甲氧基2-丙醇	107-98-2	0.922
1,1-二甲氧基乙烷	534-15-6	0.852
1,2-丙二醇	57-55-6	1.036
2-甲基-2,4-戊二醇	107-41-5	0.925
1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯	108-65-6	0.969
乙酸3-甲氧基丁酯	4435-53-4	0.960
2-甲基1-丙醇(异丁醇)	78-83-1	0.803
1-丁醇	71-36-3	0.810
正己烷	110-54-3	0.659
石油馏分(沸点范围: 80°C至 110°C) ^b	64742-89-8	— —

石油馏分(沸点范围: 150°C至190°C) ^b	64742-88-7	1.019
乙醇酸丁酯	7397-62-8	—
ε-己内酰胺	105-60-2	0.978
二乙二醇丁醚醋酸酯	124-17-4	1.155
三乙酸甘油酯	102-76-1	
^a 密度值是指纯物质的密度值。		
^b 相关的石油馏份没有市售, 参考最相近的。		

12.7.3.2 试剂

见表61。

表 61 试剂

化学品	CAS号
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)	68-12-2
氯化钠	7647-14-5
二氯甲烷	75-09-2

表 61 (续)

化学品	CAS号
甲醇	67-56-1
氯化钠, 10%水溶液 (盐)	—

12.7.4 仪器

12.7.4.1 分析天平, 精度 0.1 mg

12.7.4.2 顶空样品瓶, 玻璃, 卡口 22 mL

12.7.4.3 玻璃容量瓶, 20 mL

12.7.4.4 容量瓶, 50 mL

12.7.4.5 容量瓶, 100 mL

12.7.4.6 普通的玻璃量具

12.7.4.7 不同规格的正位移分液器 (范围: 0.02 mL 至 10.00 mL)

12.7.4.8 滤纸, 通用型的, 介质保留, 中/快速, 孔径: 11 μm

12.7.4.9 针筒过滤器, 尼龙膜, 0.45 μm

12.7.4.10 针筒过滤器, 没有表面活性剂的醋酸纤维素 (SFCA) 膜, 0.45 μm

12.7.4.11 顶空气相色谱-氢火焰离子化检测器法 (HS-GC-FID)

极性柱: 聚乙二醇 (Polyethylene glycol) (ZB-Wax), 60 m×0.32 mm(内径)×0.5 μm(膜厚)。

非极性柱: 二甲基聚硅氧烷 (Dimethylpolysiloxane) (ZB-1), 60 m×0.32 mm(内径)×1.0 μm(膜厚)。

载气: 氦气

分流排空流量: 18 mL/min (不带顶空的GC)

柱流量: 1.19 mL/min (在50°C), 小流量 (在220°C)

柱头压: 10.5 psi

密封垫吹扫: 4 mL/min

分流排空流量: 51 mL/min (带顶空的GC)

平衡时间: 45 min

平衡温度: 80°C

进样类型: 分流

传输线温度: 250°C

检测器温度: 250°C

运行时间：35 min

柱箱升温程序：

升温阶次	起始温度 ° C	保持时间 min	速率 ° C/min	最终温度 ° C	恒温时间 min
1	50	1	2.5	100	
2	100	0.5	10	220	5

12.7.4.12 带有质谱检测器的气相色谱 (GC-MS)

色谱柱：50%苯基(50%)二甲基聚硅氧烷 (ZB-50)，30 m×0.25 mm(内径) ×0.25 μm(膜厚)。

载气：氦气

流量：0.8 mL/min

进样口温度：290°C

进样量：2 μL

进样方式：不分流/不分流进样

传输线温度：280°C

检测器扫描范围：50 m/z至550 m/z

运行时间：25 min。

柱箱升温程序：

升温阶次	起始温度 ° C	保持时间 min	速率 ° C/min	最终温度 ° C	恒温时间 min
1	40	4	20	280	
2	280	4	20	300	2

12.7.4.13 气相色谱-火焰离子化检测器法 (GC-FID)

柱：聚乙二醇 (Polyethylene glycol) (ZB-Wax)，30 m×0.32 mm(内径) ×0.25 μm(膜厚)。

载气：氦气

流量：1.6 mL/min

进样口温度：250°C

进样方式：分流进样(分流比100:1)

进样量：0.2 μL

传输线温度：250°C

检测器温度：250°C

运行时间：35 min

柱箱升温程序：

升温阶次	起始温度 ° C	保持时间 min	速率 ° C/min	最终温度 ° C	恒温时间 min
1	50	0.55	7	75	
2	75	4	4	110	6

12.7.5 标准溶液的制备

注：稳定性测试证明，溶剂储备液 (>10mg/mL) 可在(4 ± 2)°C的冰箱中贮藏6个月。

12.7.5.1 使用 HS-GC-FID 鉴别和测量溶剂所使用的储备液

对表62的每一溶剂(除正己烷外)制备250 mg/mL(25% m/v)的储备液，使用不同规格的移液管(12.7.4.7)移取所计算的溶剂体积(相当于12.5 g溶剂)到50 mL的容量瓶(12.7.4.4)中并用DMF(12.7.3.2)定容。

移取到50 mL容量瓶所需要的每一挥发性有机溶剂的体积的计算如下：

$$V_s = \frac{V_f \times c_{sst}}{1000 \times d_s} \dots\dots\dots (27)$$

式中:

V_s ——为溶剂的体积, 用mL表示;

V_f ——为容量瓶的体积, 用mL表示;

c_{sst} ——储备液的浓度, 用mg/mL表示;

d_s ——溶剂的密度, 用g/mL表示。

对(正)己烷, 由于在DMF中较低的溶混性, 制备100 mg/mL的储备液。

表 62 用 HS-GC-FID 分析的有机试剂

有机试剂
丙酮
环己烷
3-戊酮
乙酸乙酯
乙醇
乙酸异丙酯
2-丙醇
乙酸甲酯
2-丁酮
3-甲基2-丁酮
乙酸丁酯
乙酸丙酯
1-甲氧基2-丙醇
1,1-二甲氧基乙烷
2-甲基1-丙醇
1-丁醇
(正)己烷

12.7.5.2 用 GC-MS 鉴别和测量溶剂时所使用的储备液

分别称取1.00 g表63中所列的溶剂到100 mL容量瓶(12.7.4.5), 用二氯甲烷定容, 配制成每种溶剂10 mg/mL的储备液。

表 63 用 GC-MS 分析的有机试剂

有机试剂
乙酸丁酯
1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯
2-甲基-2,4-戊二醇
乙酸3-甲氧基丁酯
乙醇酸丁酯
二乙二醇丁醚醋酸酯
ε-己内酰胺
三乙酸甘油酯
石油馏分(沸点范围: 80°C至110°C)
石油馏分(沸点范围: 150°C至190°C)

12.7.5.3 鉴别和测量 1,2-丙二醇所用的储备液

通过称取1.00 g的1,2-丙二醇到100 mL容量瓶并用二氯甲烷定容来制备10 mg/mL 1,2-丙二醇的储备液。

12.7.5.4 校准溶液

注：稳定性实验证明，在 (4 ± 2) °C的冰箱中工作溶液可保存6个月。

12.7.5.4.1 用 HS-GC-FID 鉴别溶剂的校准溶液

通过分别移取10.00 mL每一种合适的250 mg/mL储备液(12.7.5.1)到四个50 mL的容量瓶中并用DMF定容，制备表64至68所示成分的50 mg/mL工作溶液。

表 64 工作溶液 1

有机试剂	储备液	工作溶液 1
乙醇	250 mg/mL	50 mg/mL
2-丙醇	250 mg/mL	
1-甲氧基2-丙醇	250 mg/mL	

表 65 工作溶液 2

有机试剂	储备液	工作溶液 2
丙酮	250 mg/mL	50 mg/mL
乙酸乙酯	250 mg/mL	
3-甲基2-丁酮	250 mg/mL	
2-甲基1-丙醇	250 mg/mL	

表 66 工作溶液 3

有机试剂	储备液	工作溶液 3
1,1-二甲氧基乙烷	250 mg/mL	50 mg/mL
2-丁酮	250 mg/mL	
乙酸丙酯	250 mg/mL	
1-丁醇	250 mg/mL	

表 67 工作溶液 4

有机试剂	储备液	工作溶液 4
乙酸甲酯	250 mg/mL	50 mg/mL
环己烷	250 mg/mL	
乙酸丁酯	250 mg/mL	
3-戊酮	250 mg/mL	
乙酸异丙酯	250 mg/mL	

对于制备50 mg/mL的（正）己烷（见表68）工作溶液，移取100 mg/mL的（正）己烷储备液25.00 mL到50 mL的容量瓶中，并用DMF定容。

表 68 工作溶液 5

有机试剂	储备液	工作溶液 5
（正）己烷	100 mg/mL	50 mg/mL

12.7.5.4.2 用来鉴别水性材料中的溶剂所使用的校准溶液

使用不同规格的移液管，按照表69制备工作溶液1和5两者在顶空样品瓶（12.7.4.2）中的盐水（12.7.3.2）校准溶液（a和b）。紧紧夹压每一个顶空样品瓶以达到良好地密封，并摇动每一个瓶使溶液均匀。

注：盐水溶液是通过降低有机分子在水相中的可溶性，来增加检测的灵敏度（盐析效应）

表 69 分析水性材料的盐水校准溶液

	要加入的50 mg/mL工作溶液的体积 mL	要加入的10%盐水的体积 mL	工作溶液和盐水的总体积 mL	顶空瓶中溶剂的质量 mg	在样品中的同等浓度 %
a	0.40	4.60	5.00	20	2
b	0.04	4.96	5.00	2.0	0.2

12.7.5.4.3 用来鉴别溶剂型材料中的溶剂的校准溶液

使用不同规格的移液管，按照表70制备工作溶液1至5的每一种在顶空样品瓶中的DMF校准溶液（a和b）。紧紧夹压每一个顶空样品瓶以达到良好地密封，并摇动每一个瓶使溶液均匀。

表 70 分析溶剂型材料的DMF校准溶液

	要加入的50 mg/mL工作溶液的体积 mL	要加入的DMF的体积 mL	工作溶液和DMF的总体积 mL	顶空瓶中溶剂的质量 mg	在样品中的同等浓度 %
a	0.40	4.60	5.00	20	2
b	0.04	4.96	5.00	2.0	0.2

12.7.5.4.4 用于定量溶剂型材料中的溶剂的校准溶液

取决于基体及被测量的溶剂，制备1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、正己烷、1-甲氧基-2-丙醇、乙醇和2-丙醇的校准溶液（a至e），通过移取所要求的规定量（按照表71至74）DMF或盐水（12.7.3.2），和合适的工作溶液（12.7.5.4.1）或储备液（12.7.5.1）到顶空样品瓶中。紧紧夹压每一个顶空样品瓶以达到良好密封，并摇动每一个瓶使溶液均匀。

表 71 用HS-GC-FID测量溶剂的校准溶液

	要加入的工作溶液2或3的体积 mL	要加入的DMF的体积 mL	工作溶液和DMF的总体积 mL	顶空瓶中溶剂的质量 mg	在样品中的同等浓度 %
a	0.80	4.20	5.00	40	4.0
b	0.40	4.60	5.00	20	2.0
c	0.20	4.80	5.00	10	1.0
d	0.10	4.90	5.00	5.0	0.5
e	0.05	4.95	5.00	2.5	0.2

表 72 分析（正）己烷的DMF或盐水校准溶液

	要加入的100 mg/mL储备液的体积 mL	要加入的DMF或10%盐水的体积 mL	储备液和DMF或盐水的总体积 mL	顶空瓶中溶剂的质量 mg	在样品中的同等浓度 %
a	1.00	4.00	5.00	100	10
b	0.80	4.20	5.00	80	8
c	0.50	4.50	5.00	50	5

d	0.20	4.80	5.00	20	2
e	0.10	4.90	5.00	10	1

表 73 分析 1-甲氧基 2-丙醇的 DMF 校准溶液

	要加入的250 mg/mL储备液的体积 mL	要加入的DMF的 体积 mL	储备液和DMF的 总体积 mL	顶空瓶中溶剂 的质量 mg	在样品中的同 等浓度 %
a	1.20	3.80	5.00	300	30
b	1.00	4.00	5.00	250	25
c	0.60	4.40	5.00	150	15
d	0.40	4.60	5.00	100	10
e	0.20	4.80	5.00	50	5

表 74 分析 1-甲氧基 2-丙醇、乙醇和 2-丙醇的盐水校准溶液

	要加入的250 mg/mL储备液的体积 mL	要加入的10%盐 水的体积 mL	储备液和盐水 的总体积 mL	顶空瓶中溶剂 的质量 mg	在样品中的同 等浓度 %
a	0.80	4.20	5.00	200	20
b	0.40	4.60	5.00	100	10
c	0.20	4.80	5.00	50	5
d	0.08	4.92	5.00	20	2
e	0.04	4.96	5.00	10	1

12.7.5.4.5 用 GC-MS 鉴别溶剂的校准溶液

按表75所示制备每一组溶剂(A至E)的校准溶液(a和b),通过移取适当体积的相关10 mg/mL 储备液(12.7.5.2)到一系列的100 mL容量瓶中并用二氯甲烷定容。

表 75 用 GC-MS 鉴别溶剂的校准溶液

组	有机溶剂	校准溶液的浓度 (a) mg/mL	校准溶液的浓度 (b) mg/mL
A	1,2-丙二醇	1.00	0.05
B	乙酸丁酯 1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯 2-甲基-2,4-戊二醇 乙酸3-甲氧基丁酯	0.02	0.005
C	乙醇酸丁酯 二乙二醇丁醚醋酸酯	0.25	0.05
D	ϵ -己内酰胺 三乙酸甘油酯	0.02	0.005
E	石油馏分(沸点范围: 80 °C至 110 °C) 石油馏分(沸点范围: 150 °C至 190 °C)	0.25	0.05

12.7.5.4.6 用 GC-MS 测量溶剂的校准溶液

为二乙二醇丁醚醋酸酯、乙醇酸丁酯、 ϵ -己内酰胺和2-甲基-2,4-戊二醇制备表76至79所示的校准溶液（a至e），通过移取规定体积（按照表76至79）的相关10 mg/mL储备液（12.7.5.2）到一系列的100 mL的容量瓶中，并用二氯甲烷定容。

表 76 分析二乙二醇丁醚醋酸酯的校准溶液

	所需的10 mg/mL储备液的体积 mL	校准溶液的浓度 mg/mL	在样品中的同等浓度 (%) ^a (仅供参考)
a	0.50	0.050	15
b	0.25	0.025	7.5
c	0.10	0.010	3
d	0.075	0.0075	2.25
e	0.050	0.005	1.5

^a 假设用作分析的取样量为1.000 g并且使用了条款12.7.7.4的稀释系数。

表 77 分析乙醇酸丁酯的校准溶液

	所需的10 mg/mL储备液的体积 mL	校准溶液的浓度 mg/mL	在样品中的同等浓度 (%) ^a (仅供参考)
a	2.50	0.25	5
b	2.00	0.20	4
c	1.50	0.15	3
d	1.00	0.10	2
e	0.50	0.05	1

^a 假设用作分析的取样量为1.000 g并且使用了条款12.7.7.4的稀释系数。

表 78 分析 ϵ -己内酰胺的校准溶液

	所需的10 mg/mL储备液的体积 mL	校准溶液的浓度 mg/mL	在样品中的同等浓度 (%) ^a (仅供参考)
a	0.20	0.020	10
b	0.10	0.010	5
c	0.08	0.008	4
d	0.06	0.006	3
e	0.05	0.005	2.5

^a 假设用作分析的取样量为1.000 g并且使用了条款12.7.7.4的稀释系数。

表 79 分析 2-甲基-2,4-戊二醇的校准溶液

	所需的10 mg/mL储备液的体积 mL	校准溶液的浓度 mg/mL	在样品中的同等浓度 (%) ^a (仅供参考)
a	0.50	0.050	15

b	0.25	0.025	7.5
c	0.10	0.010	3
d	0.075	0.0075	2.25
e	0.050	0.005	1.5
^a 假设用作分析的取样量为1.000 g并且使用了条款12.7.7.4的稀释系数。			

12.7.5.4.7 用 GC-FID 测量 1,2-丙二醇的校准溶液

为1,2-丙二醇制备校准溶液（a至e），通过移取规定体积（按照表80）的10 mg/mL 1,2-丙二醇储备液（12.7.5.3）到一系列的100 mL的容量瓶中，并用二氯甲烷定容。

表 80 用 GC-FID 测量 1,2-丙二醇的校准溶液

	所需的10 mg/mL储备液的体积 mL	校准溶液的浓度 mg/mL	在1g样品中的同等浓度 (%) ^a (仅供参考)
a	5.00	0.50	20
b	4.00	0.40	16
c	3.00	0.30	12
d	2.00	0.20	8
e	1.00	0.10	4
^a 假设用作分析的取样量为1.000 g并且使用了条款12.7.7.4的稀释系数。			

12.7.6 取样

对于取样，测试组分取自容器。样品用不同的管和瓶子来包装，在打开时，会释放挥发性的组分到空气中。打开容器时，尽可能用玻璃棒搅拌样品以使样品均匀。对于≤1 g的样品，所有样品应立即转移到取样管或样品瓶中。

12.7.7 样品制备

12.7.7.1 总则

为了最大程度地减少样品的损失，在打开前，应将样品放在(4 ± 2)°C的冰箱中冷却1 h。

12.7.7.2 用 HS-GC-FID 鉴别和测量溶剂的样品制备

称取(1.0 ± 0.05) g测试组分，精确到0.001 g，到顶空样品瓶中，并记录质量。对于水样品，加入5 mL的盐水，对于非水样品，加入5 mL的DMF。立即夹压样品瓶，并摇动以使溶液均匀。

12.7.7.3 用 GC-MS 鉴别溶剂的样品制备

注：不建议直接进样到气相色谱中。需要对样品进行必要的净化。由于本技术所鉴别的溶剂具有低挥发性，估计只有很小的损失。

12.7.7.3.1 溶剂型的胶水、稀释剂和油漆样品

称取(1.0 ± 0.05) g测试组分，精确到0.001 g，到50 mL的烧杯中，并加入5 mL的二氯甲烷。轻轻的旋转使测试组分溶解，并用滤纸（12.7.4.8）过滤到20 mL的容量瓶中，用二氯甲烷定容。胶水和油漆样品溶液在进样到GC-MS前需要再用0.45 μm尼龙膜针筒过滤器（12.7.4.9）过滤。移取1 mL的样品溶液到压盖式样品瓶中。

12.7.7.3.2 水性胶水样品

称取(1.0 ± 0.05) g测试组分，精确到0.001 g，到50 mL的烧杯中，并加入5 mL的水。轻轻的旋转使测试组分溶解，并用滤纸过滤到20 mL的容量瓶中，用甲醇定容。某些样品在进样到GC-MS前需要再用0.45 μm没有表面活性剂的醋酸纤维素（SFCA）针筒过滤器（12.7.4.10）过滤。移取1 mL的样品溶液到压盖式样品瓶中。

12.7.7.3.3 水性油漆样品

称取(1.0 ± 0.05) g测试组分, 精确到0.001 g, 到50 mL的烧杯中, 并加入5 mL的甲醇。轻轻的旋转使测试组分溶解, 并用滤纸(12.7.4.8)过滤到20 mL的容量瓶中, 用甲醇定容。某些样品在进样到GC-MS前需要再用0.45 μm没有表面活性剂的醋酸纤维素(SFCA)针筒过滤器(12.7.4.10)过滤。移取1 mL的样品溶液到压盖式样品瓶中。

12.7.7.4 用GC-MS测量某些溶剂的样品制备

测量二乙二醇丁醚醋酸酯、乙醇酸丁酯、ε-己内酰胺和2-甲基-2,4-戊二醇时, 按12.7.7.3所制备的样品溶液需要用适合的溶剂, 如二氯甲烷或甲醇, 做进一步的稀释, 以保证被分析物的浓度在校准范围内。稀释情况见表81。移取1 mL的稀释样品溶液到压盖式样品瓶中, 供GC-MS分析。

表 81 用GC-MS和GC-FID定量测量溶剂的稀释系数

	稀释	稀释系数
二乙二醇丁醚醋酸酯	1 mL用二氯甲烷定容至150 mL	150
乙醇酸丁酯	1 mL用二氯甲烷定容至10 mL	10
ε-己内酰胺	1 mL用二氯甲烷定容至250 mL	250

表 81 (续)

	稀释	稀释系数
2-甲基-2,4-戊二醇	1 mL用二氯甲烷定容至150 mL	150
1,2-丙二醇	1 mL用二氯甲烷定容至20 mL	20

12.7.7.5 用GC-FID测量1,2-丙二醇的样品制备

测量1,2-丙二醇时, 按12.7.7.3所制备的样品溶液需要用合适的溶剂, 如二氯甲烷或甲醇, 做进一步的稀释, 以保证被分析物的浓度在校准范围内。稀释情况见表81。移取1 mL的稀释样品溶液到压盖式样品瓶中, 供GC-FID分析。

12.7.7.6 测量水性油漆和漆中的石油馏份的样品制备

称取(1.0 ± 0.05) g测试组分, 精确到0.001 g, 到50 mL的磨口玻璃瓶中, 并加入5 mL的甲醇。轻轻的旋转使测试组分溶解, 并用滤纸(12.7.4.8)过滤到20 mL的容量瓶中, 用甲醇定容。某些溶液在进样到GC-MS或GC-FID前需要再用0.45 μm没有表面活性剂的醋酸纤维素(SFCA)针筒过滤器(12.7.4.10)过滤。移取1 mL的样品溶液到20 mL的容量瓶中, 用二氯甲烷定容。

12.7.7.7 测量石油馏份

按照EN 14517: 2004第8条款分析测试组分。

12.7.8 步骤

12.7.8.1 用HS-GC-FID鉴别溶剂

对于鉴别水性材料中的溶剂, 使用12.7.5.4.2制备的校准溶液制作两点的校准曲线。

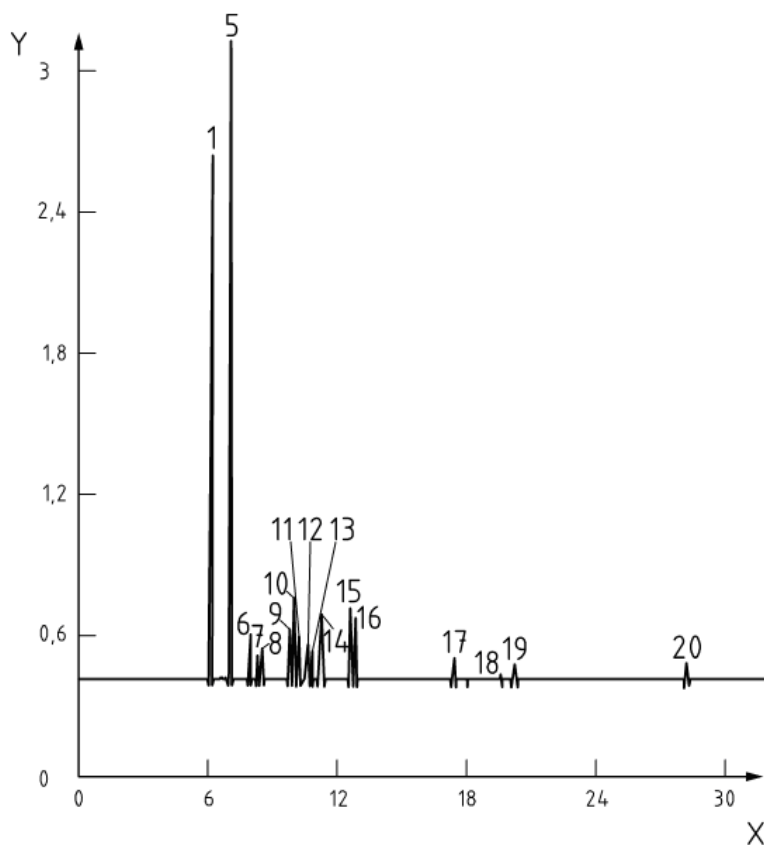
对于鉴别溶剂型材料中的溶剂, 使用12.7.5.4.3制备的校准溶液制作两点的校准曲线。

使用12.7.4.13的条件用HS-GC-FID分析校准溶液。在色谱中使用极性柱60 m×0.32 mm×0.50 μm(ZB-WAX), 溶剂的洗脱次序见图7和表82。

表 82 用极性柱(ZB-WAX)分析溶剂的典型保留时间

峰	溶剂	保留时间 min	峰	溶剂	保留时间 min
1	(正)己烷	6.18	13	乙醇	11.0
5	环己烷	7.07	14	3-甲基2-丁酮	11.1
6	1,1-二甲氧基乙烷	7.93	15	乙酸丙酯	12.5
7	丙酮	8.28	16	3-戊酮	12.7

8	乙酸甲酯	8.50	17	2-甲基1-丙醇	17.3
9	乙酸乙酯	9.75	18	1-甲氧基2-丙醇	19.5
10	乙酸异丙酯	10.0	19	1-丁醇	20.1
11	2-丁酮	10.2	20	N,N-二甲基甲酰胺	28.1
12	2-丙醇	10.7			

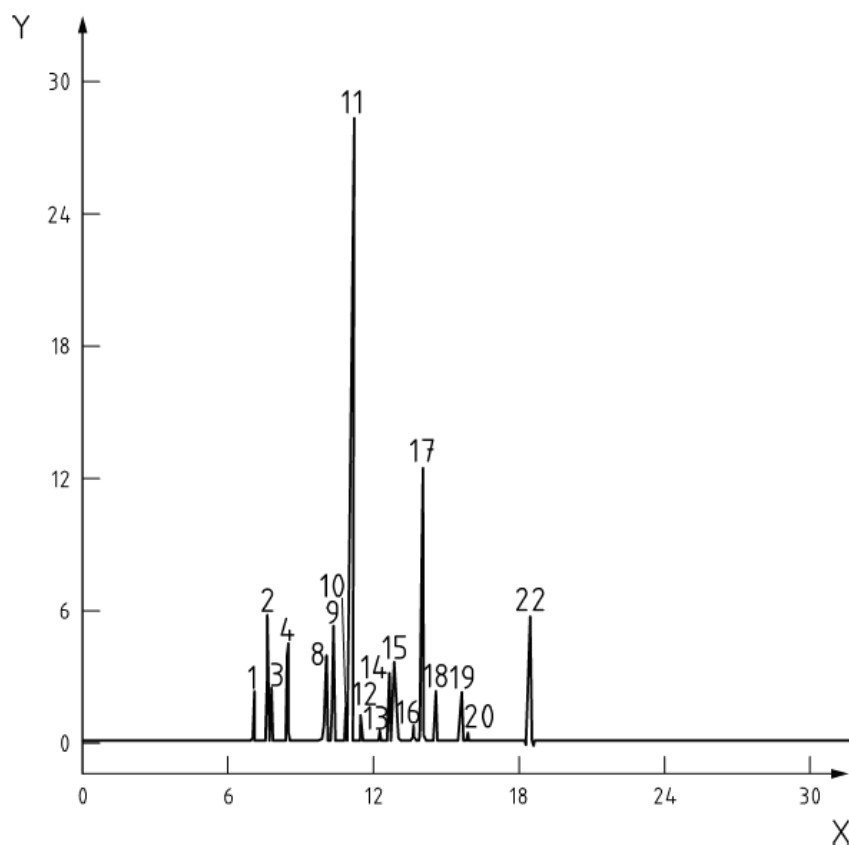


关键词
Y 响应值
X 时间, 分

图 7 用 HS-GC-FID 分析一组有机溶剂混合物的色谱图
(极性柱(ZB-Wax): 60m×0.32mm×0.5 μm)

使用与分析校准溶液同样的条件, 用HS-GC-FID分析按12.7.7.2制备的样品顶空瓶。将样品的色谱图与已知的标准物质的色谱图进行比较, 以鉴别溶剂或其它任何化合物。通过与在另一根非极性柱(ZB-1)上的保留时间进行比较, 来确定溶剂的身份。

在色谱中使用非极性柱60 m×0.32 mm×1.00 μm(ZB-1), 溶剂的洗脱次序见图8和表83。通过分别制备和直接分析250 mg/mL储备液(12.7.5.1)来确定保留时间和洗脱次序。



关键词
Y 响应值
X 时间, 分

图 8 用 HS-GC-FID 分析一组有机溶剂混合物的色谱图
(非极性柱(ZB-1): 60m×0.32mm×1.00 μm)

表 83 用非极性柱(ZB-1)分析溶剂的典型保留时间

峰	溶剂	保留时间 min	峰	溶剂	保留时间 min
1	乙醇	7.10	14	3-甲基-2-丁酮	12.8
2	丙酮	7.60	15	1-丁醇	13.0
3	2-丙醇	7.77	15	乙酸异丙酯	13.0
4	乙酸甲酯	8.45	16	1-甲氧基-2-丙醇	13.7
8	2-丁酮	10.1	17	环己烷	14.1
9	1,1-二甲氧基乙烷	10.4	18	3-戊酮	14.6
10	乙酸乙酯	10.9	19	乙酸丙酯	15.6
11	(正)己烷	11.1	22	N,N-二甲基甲酰胺	18.4
12	2-甲基-1-丙醇	11.5			

注: 在同一溶液中非极性柱不能将1-丁醇和乙酸异丙酯分开来。

12.7.8.2 用 GC-MS 鉴别溶剂

使用12.7.4.12规定的条件,用GC-MS分析12.7.5.4.5制备的每一组校准溶液(a和b),并作一条两点的校准曲线。在色谱中某些溶剂的洗脱次序见图9和表84。对于石油馏份(沸点范围:80°C至110°C)的鉴别,使用60 m的柱。

使用与分析校准溶液同样的条件，用GC-MS分析12.7.7.3制备的样品瓶。将样品的色谱图与已知标准物质的进行比较，以鉴别溶剂或其它任何化合物。

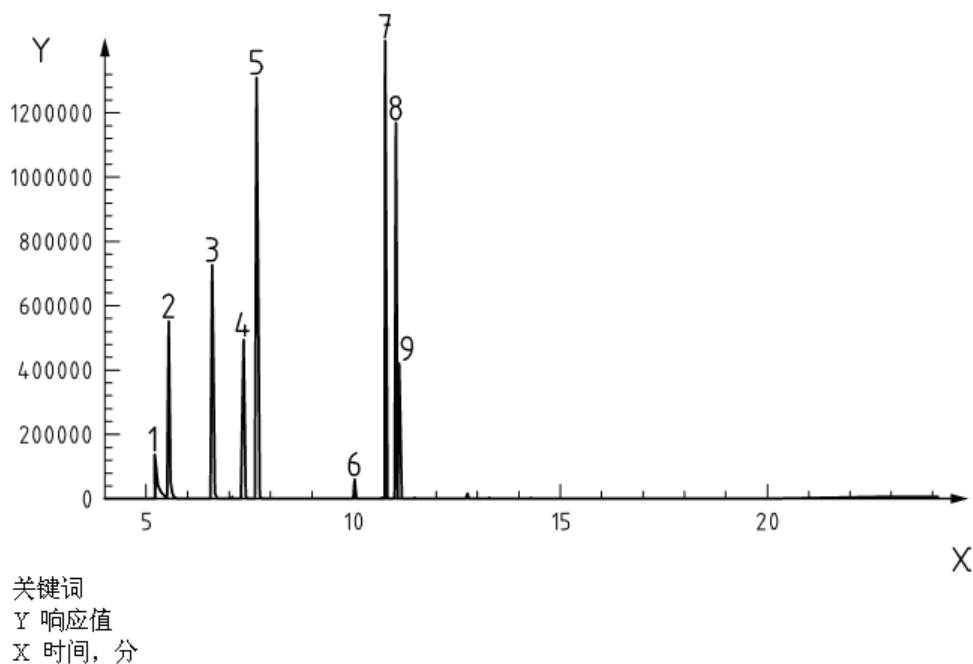


图 9 用 GC-MSD 分析一组有机溶剂混合物的总离子流图

表 84 用 GC-MS 分析某些溶剂的典型保留时间

峰	溶剂	保留时间 min	离子 m/z
1	1,2-丙二醇	5.29	45
2	乙酸丁酯	5.55	43
3	1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯	6.61	43
4	2-甲基-2,4-戊二醇	7.35	59/43
5	乙酸3-甲氧基丁酯	7.70	43/59
6	乙醇酸丁酯	10.0	57
7	二乙二醇丁醚醋酸酯	10.8	48/87/57
8	三乙酸甘油酯	11.0	53
9	ϵ -己内酰胺	11.2	113/55/85

12.7.8.3 用 HS-GC-FID 测量溶剂含量

对12.7.8.1所鉴别的并要求用HS-GC-FID定量的每一溶剂，使用12.7.4.11所规定的条件分析12.7.5.4.4所制备的相关校准溶液。对每一已鉴别的溶剂，做一条响应强度对溶剂浓度（mg/每瓶）的五点校准曲线。

使用与分析校准溶液相同的条件，用HS-GC-FID分析12.7.7.2制备的样品顶空瓶。从校准曲线上得出样品瓶中溶剂的浓度（mg/每瓶），并应用公式28计算样品中溶剂的百分比含量。

12.7.8.4 用 GC-MS 测量溶剂含量

对12.7.8.2所鉴别的并要求用GC-MS定量的每一溶剂（除石油馏份外），使用12.7.4.12规定的条件，分析12.7.5.4.6所制备的相关校准溶液。对每一已鉴别的溶剂，做一条响应强度对溶剂浓度（mg/mL）的五点校准曲线。

使用与分析校准溶液相同的条件，用GC-MS分析12.7.7.4制备的样品稀释溶液。从校准曲线上得出样品稀释溶液中溶剂的浓度（mg/mL），并应用公式29计算样品中溶剂的百分比含量。

12.7.8.5 用 GC-FID 测量 1,2-丙二醇

注：由于色谱的拖尾效应，1,2-丙二醇不能在非极性柱上用12.7.4.12规定的GC-MS条件定量。

使用12.7.4.13规定的条件，用GC-FID分析12.7.5.4.7所制备的校准溶液。做一条响应强度对溶剂浓度的五点校准曲线。

在这些条件下，1,2-丙二醇的典型保留时间为16.5 min。

使用与分析校准溶液相同的条件，用GC-FID分析12.7.7.5制备的样品稀释溶液。从校准曲线上得出样品稀释溶液中1,2-丙二醇的浓度（mg/mL），并应用公式29计算样品中1,2-丙二醇的百分比含量。

12.7.8.6 测量空白

12.7.8.6.1 用 HS-GC-FID 测量空白

对于每一个测试，按12.7.4.11规定的条件，用HS-GC-FID分析12.7.7.2制备的不含样品的空白溶液。

12.7.8.6.2 用 GC-MS 和 GC-FID 测量空白

对于每一个测试，选择所适用的12.7.4.12或12.7.4.13中规定的条件，用GC-MS分析按12.7.7.3制备的不含样品的空白溶液。

12.7.9 结果的评估

12.7.9.1 用 HS-GC-FID 测量的溶剂含量计算

从校准曲线上内插直接得出样品溶液中的每一种溶剂的浓度（mg/每瓶），按下式计算样品中每一种溶剂的百分比含量（%）：

$$M_{\text{溶剂}} = \frac{W_s}{W \times 10} \dots \dots \dots (28)$$

式中：

$M_{\text{溶剂}}$ ——溶剂的含量，用%（m/m）表示；

W_s ——溶剂的质量，用mg表示；

W ——样品的质量，用g表示。

12.7.9.2 用 GC-MS 或 GC-FID 测量的溶剂含量计算

从校准曲线上内插直接得出样品溶液中的每一种溶剂的浓度（mg/mL），按下式计算样品中每一种溶剂的百分比含量（%（m/m））：

$$M_{\text{溶剂}} = \frac{W_s \times f}{W \times 0.5} \dots \dots \dots (29)$$

式中：

$M_{\text{溶剂}}$ ——溶剂的含量，用%（m/m）表示；

W_s ——溶剂的浓度，用mg/mL表示；

w ——样品的质量，用g表示；

f ——稀释系数。

12.7.9.3 石油馏份含量的计算

使用EN 14517: 2004表1石蜡的响应因子，按照EN 14517: 2004的10.1计算石油馏份中的烃的量。通过将所测量的各个化合物的数量加在一起得到总量。

12.7.10 测试报告

分析报告至少应包括下列内容：

- a) 所测试的产品和/或材料的类型和识别；
- b) 提及本部分；
- c) 记录测试结果如下：

- 溶剂的鉴别，以及鉴别所用的技术，HS-GC-FID/GC-MS/GC-FID；
- 每一种已鉴别溶剂的含量，用% (m/m) 表示；
- 总的溶剂量，即各个溶剂的量的总和，用% (m/m) 表示。

- d) 与规定测试程序的任何偏离；
- e) 测试日期。

12.8 溶剂型胶粘剂以及溶剂型油漆和漆中的增塑剂、油漆和漆中的成膜剂以及溶剂型油漆和漆中的调节剂的测量方法总汇

12.8.1 原理

本方法所描述的测量步骤，适用于定量测量溶剂型胶粘剂和溶剂型油漆和漆中的不同的增塑剂、成膜剂和调节剂。

样品用乙醚萃取，总的萃取量用重量法来确定。萃取物中的增塑剂的含量按照12.3来测量（烤炉固化可塑PVC模型粘土套装中的增塑剂的测量）。成膜剂的测量使用带质谱检测器的气相色谱仪。调节剂的含量的计算，即为总的萃取量减去增塑剂的量和成膜剂的量。

用IR光谱鉴别溶剂型油漆和漆中的硝酸纤维素。

测试报告见12.8.7。

12.8.2 测量总的萃取量

12.8.2.1 标准物质和试剂

12.8.2.1.1 标准物质

无

12.8.2.1.2 试剂

见表85。

表 85 试剂

化学品	CAS号
乙醚	60-29-7
甲醇	67-56-1
碳酸氢钾	298-14-6
沙	—

12.8.2.2 仪器

- 12.8.2.2.1 离心机，至少 1 900 g
- 12.8.2.2.2 超声波浴或震动器
- 12.8.2.2.3 旋转蒸发器
- 12.8.2.2.4 烘箱，能维持温度(110 ± 2)°C
- 12.8.2.2.5 分析天平，精度 0.1 mg
- 12.8.2.2.6 50 mL 的磨口平底玻璃烧瓶
- 12.8.2.2.7 普通的玻璃量具
- 12.8.2.2.8 干燥器
- 12.8.2.2.9 离心管，至少 30 mL，带盖

12.8.2.3 取样

对于取样，测试组分取自容器。

12.8.2.4 样品制备

在萃取之前，用玻璃棒或抹刀搅拌，使油漆或漆样品均匀。胶粘剂无需处理即可分析。

12.8.2.5 步骤

称取(1.0 ± 0.1) g测试组分到离心管中，精确到0.001 g，加入少量的沙和10 mL的乙醚。盖好离心管并在超声波浴中放置15 min。

注：也可用其它萃取方法代替超声波浴。

将离心管离心5 min, 并将上层液体转移到第二支含有10 mL甲醇的离心管中。假如在几分钟内形成沉淀, 用离心机分离。转移上层液体到一个已称重的50 mL的磨口玻璃烧瓶中, 并用旋转蒸发器蒸发至干燥。将烧瓶在 $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干。烘干后, 将烧瓶放在干燥器中直至冷却。然后, 再称重, 得出残渣的量。

将残渣重新溶解到50 mL的乙醚中。

用该溶液来测量增塑剂和成膜剂。

12.8.2.6 结果评估

样品中的残渣含量的计算如下:

$$M_r = \frac{W_r \times 100}{1000 \times W} \dots\dots\dots (30)$$

式中:

M_r ——可萃取材料的含量, 用% (m/m) 表示;

W_r ——残渣的质量, 用mg表示;

W ——样品的质量, 用g表示。

12.8.3 硝酸纤维素的鉴别

12.8.3.1 原理

用IR光谱鉴别溶剂型油漆和漆中的硝酸纤维素。

12.8.3.2 试剂

见表86。

表 86 试剂

化学品	CAS号
IR用溴化钾	7758-02-3

12.8.3.3 仪器

12.8.3.3.1 烘箱, 温度能达到 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$

12.8.3.3.2 制作溴化钾压片的压片机

12.8.3.3.3 衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR)

测量范围: $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 至 $400\ \text{cm}^{-1}$

扫描: 32次

使用样品架在透射模式 (transmission mode) 测量。

使用ATR池在反射模式 (reflection mode) 测量。

12.8.3.4 取样

见 12.8.2.3

12.8.3.5 样品制备

在萃取之前, 用玻璃棒或抹刀搅拌, 使油漆或漆样品均匀。

12.8.3.6 步骤

在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干溶剂型油漆。使用残渣进行IR分析。

将烘干的残渣紧压在FTIR光谱仪的ATR仪器窗口上。

注: 鉴别也可透射模式 (transmission) 模式进行。

12.8.3.7 结果评估

将图10给出的硝酸纤维素IR谱图与样品的相关吸收进行比较。

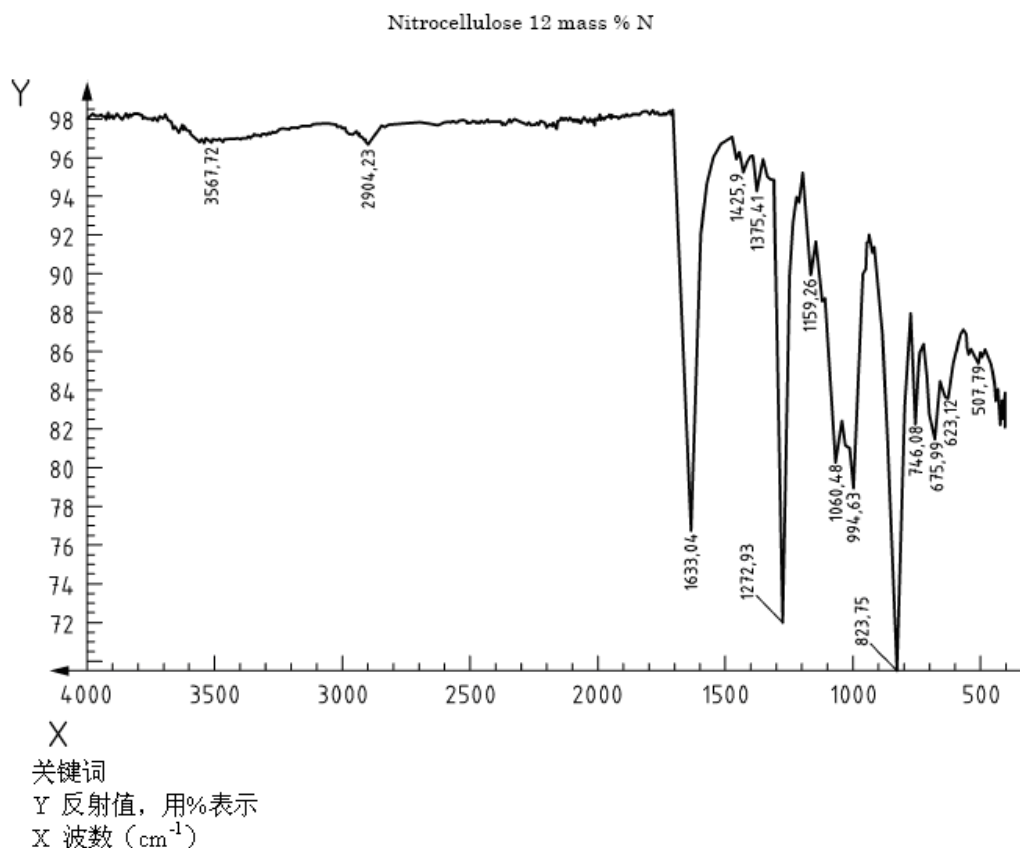


图 10 硝酸纤维素在反射模式下的 FTIR 谱图

12.8.4 增塑剂的测量

12.8.4.1 原理

增塑剂的测量用12.3所描述的方法来进行。

注：假如12.8.2的残渣<3%，则无需进行增塑剂的测量。在含有硝酸纤维素时，假如12.8.2的残渣<5%，则无需进行增塑剂的测量。

12.8.4.2 标准物质和试剂

见12.3.2。

12.8.4.3 仪器

见12.3.3。

12.8.4.4 标准溶液的制备

见12.3.4。

12.8.4.5 步骤

在20 mL的容量瓶中，加入5 mL的12.8.2.5的萃取残渣溶液，并用（正）己烷定容。

必要时，用（正）己烷进一步稀释溶液，使得溶液的最终浓度处在已知增塑剂的线性校准范围内。

转移一部分该溶液到压盖式样品瓶中供GC-MS分析用。

按照12.3.7.5和12.3.7.6来测量增塑剂的含量。

12.8.4.6 结果的评估

样品中增塑剂的含量计算如下：

$$M_p = \frac{C_p \times 20(\text{ml}) \times 10}{W \times 10000} \times f \dots \dots \dots (31)$$

式中：

M_p ——样品中增塑剂的含量，用% (m/m) 表示；

C_p ——样品溶液中增塑剂含量的浓度，用 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 表示；

W ——样品的质量，用g表示；

f ——稀释系数。

12.8.5 测量成膜剂

12.8.5.1 原理

用GC-MS测量12.8.2.5萃取物中的成膜剂。

12.8.5.2 标准物质和试剂

12.8.5.2.1 标准物质

见表87。

表 87 用于鉴别和测量成膜剂的标准物质

	化学品	CAS号
1	十三烷酸甲酯	1731-88-0
2	十一烷酸甲酯	1731-86-8
3	月桂酸甲酯	111-82-0
4	癸酸乙酯	110-38-3
5	乙酸十二醇酯	112-66-3
6	10-十一烯酸乙酯	692-86-4
7	十二醇	112-53-8
8	十三醇	112-70-9
9	十四醇	112-72-1
10	C ₂₀ -C ₃₀ 碳酸二醇酯 (Luwax E ^a)	
^a Luwax E 是商标名。		

12.8.5.2.2 试剂

见表88。

表 88 试剂

化学品	CAS号
乙醚	60-29-7
异丙醚	108-20-3
硫酸二甲酯	77-78-1
甲醇	67-56-1
碳酸氢钾	298-14-6
注：试剂溶液：0.5M的碳酸氢钾甲醇溶液。	

12.8.5.3 仪器

12.8.5.3.1 普通的玻璃量具

12.8.5.3.2 分析天平

12.8.5.3.3 烘箱，可达到 $(65 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

12.8.5.3.4 带质谱检测器的气相色谱 (GC-MS)

12.8.5.3.4.1 测试表 87 中物质 1 至 9 的 GC 条件

色谱柱：聚乙二醇 (Polyethylene glycol) (ZB-Wax)，30 m×0.32 mm (内径) ×0.25 μm (膜厚)。

载气：氦气

进样口温度：250 $^\circ\text{C}$

进样方式：不分流

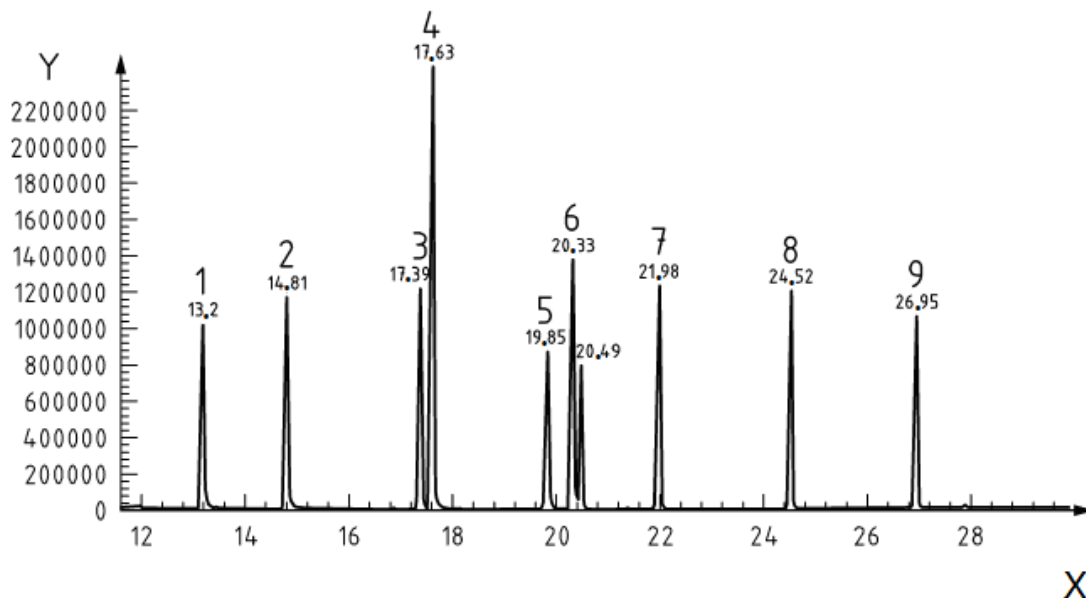
进样量：1 μL

检测器温度：320°C

柱箱升温程序：

升温阶次	起始温度 ° C	保持时间 min	速率 ° C/min	最终温度 ° C	恒温时间 min
1	40	5	5	260	11

成膜剂的典型色谱图见图11。



关键词
Y 响应值
X 时间, 分

图 11 成膜剂物质 1 至 9 的色谱图

12.8.5.3.4.2 测试 Luwax E 的 GC 条件

色谱柱：聚乙二醇 (Polyethylene glycol) (ZB-Wax)，30 m×0.32 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)。

载气：氦气

进样口温度：250°C

进样方式：不分流

进样量：1 μL

检测器温度：320°C

柱箱升温程序：

升温阶次	起始温度 ° C	保持时间 min	速率 ° C/min	最终温度 ° C	恒温时间 min
1	100	1	10	240	40

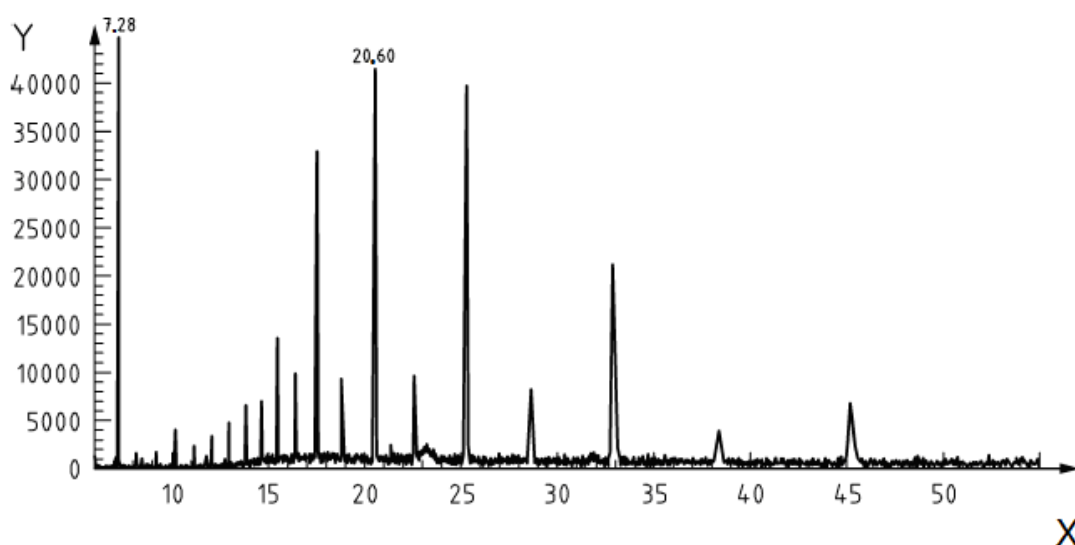
表89给出了SIM模式的不同物质的质量数。

表 89 SIM 模式的不同物质的质量数

被分析物	m/z
十三烷酸甲酯	74, 87, 143, 185
十一烷酸甲酯	55, 74, 87

月桂酸甲酯	74, 87
癸酸乙酯	88, 101, 155
乙酸十二醇酯	83, 97, 98, 111
10-十一烯酸乙酯	69, 88, 101, 166
十二醇	56, 70, 83, 97
十三醇	83, 85, 97
十四醇	83, 97, 125
Luwax E	143

成膜剂的典型色谱图见图12。



关键词
Y 响应值
X 时间, 分

图 12 成膜剂 Luwax E 的色谱图

12.8.5.4 标准溶液的制备

12.8.5.4.1 储备液

通过将表87中物质1至9的成膜剂物质各200 mg分别溶解100 mL的乙醚中, 制备各种成膜剂物质的储备液 ($c = 2\ 000\ \text{mg/L}$)。

通过将50 mg的Luwax E物质溶解在10 mL的0.5 M碳酸氢钾甲醇溶液中, 制备该物质的储备液 ($c = 5\ \mu\text{g}/\mu\text{L}$)。

12.8.5.4.2 校准溶液

12.8.5.4.2.1 表 87 中物质 1 至 9 的校准溶液

按适当的稀释比例, 用移液管将物质1至9的储备液移取到100 mL容量瓶中, 并用乙醚定容, 制备含有这些物质的混标校准溶液。

表90给出了校准溶液每一被分析物的浓度。

表 90 表 87 中物质 1 至 9 的校准溶液

X mL储备液/100 mL乙醚	浓度 mg/L
0.25	5
1	20
2.5	50
5	100
10	200

12.8.5.4.2.2 表 87 中物质 10 的校准溶液

采用适当的溶剂稀释，使用移液管从储备液中移取到20 mL样品瓶中制备Luwax E的校准溶液。通入氮气流将溶剂除去，然后加入2 g的碳酸钾和0.2 g的碳酸氢钾。

用4 mL的水将每一样品瓶中的内容物溶解。冷却至室温后，加2 mL的异丙醚和200 μ L的硫酸二甲酯。夹压样品瓶，并放在65°C的烘箱或水浴中1 h。每5 min摇动样品瓶。

用小的移液管将醚相转移到小样品瓶中供GC-MS分析。

表91给出了校准溶液Luwax E的浓度。

表 91 Luwax E 的校准溶液

X μ L储备液/2 mL异丙醚	浓度 mg/L
50	125
100	250
200	500
500	1250
1000	2500

12.8.5.4.3 标准溶液的稳定性

储备液可在(4 \pm 2)°C的冰箱中存放3个月。

稀释的标准溶液可在(4 \pm 2)°C的冰箱中存放一周。

12.8.5.5 取样

见12.8.2.3。

12.8.5.6 步骤

取1 mL12.8.2.5制备的萃取残渣溶液到100 mL的容量瓶中，并用乙醚稀释。

用GC-MS的全扫描模式“full-scan”（按12.8.5.3.4的条件）分析该样品溶液。

在每一组分的全扫描谱图的协助下，选择它们的特征质量数，以便定量哪些在SIM-模式（见表89）下最灵敏的组分。

假如检测到有成膜剂，则通过标准加入法进行回收率测试，见如下：

分析平行样。如上所述直接分析第一个测试组份。按照12.8.2.5和12.8.5.6加入已知含量被分析物(标准溶液)制备第二个测试组份，并对该测试组份进行分析。

注：为了方便，可在进行鉴别工作的同时回收率/标准加入工作。

12.8.5.7 结果评估

成膜剂含量的计算，可通过计算由校准溶液生成的校准曲线中各个组分的峰面积得到。

使用两测试组份中被分析物的浓度进行回收率的计算：

$$rec = \frac{(C_{fa+std} - C_{fa})}{C_{std}} \times 100 \dots\dots\dots (32)$$

式中:

rec ——回收率, 用% (m/m) 表示;

C_{fa+std} ——成膜剂加上标准加入的浓度, 用mg/L表示;

C_{fa} ——成膜剂的浓度, 用mg/L表示;

C_{std} ——所加入标准的浓度换算成定容后的浓度, 用mg/L表示。

经回收率修正后样品中的成膜剂的浓度计算如下:

$$M_{fa} = \frac{C_{fa} \times 50 \times 100}{1000 \times 1000 \times W} \times \frac{100}{rec} \dots\dots\dots (33)$$

式中:

M_{fa} ——成膜剂的含量, 用% (m/m) 表示;

C_{fa} ——成膜剂的浓度, 用mg/L表示;

W ——样品的质量, 用g表示;

rec ——回收率, 用% (m/m) 表示。

12.8.6 调节剂的测量

残渣含量、增塑剂含量和成膜剂含量的计算分别见12.8.2.6、12.8.4.6和12.8.5.7, 从它们计算出调节剂的含量。

溶剂型胶粘剂中调节剂含量的计算见下式:

$$M_{m,sha} = r - M_p \dots\dots\dots (34)$$

式中:

$M_{m,sha}$ ——溶剂型胶粘剂中调节剂的含量, 用% (m/m) 表示;

r ——残渣的含量, 用% (m/m) 表示;

M_p ——增塑剂的含量, 用% (m/m) 表示。

溶剂型油漆和漆中调节剂含量的计算见下式:

$$M_{m,sbpl} = M_r - M_{fa} - M_p \dots\dots\dots (35)$$

式中:

$M_{m,sbpl}$ ——溶剂型油漆和漆中调节剂的含量, 用% (m/m) 表示;

M_r ——残渣的含量, 用% (m/m) 表示;

M_{fa} ——成膜剂的含量, 用% (m/m) 表示;

M_p ——增塑剂的含量, 用% (m/m) 表示。

12.8.7 测试报告

分析报告至少应包括下列内容:

- a) 所测试的产品和/或材料的类型和识别;
- b) 提及本部分;
- c) 记录测试结果如下:
 - 已鉴别物质的列表;
 - 增塑剂、成膜剂和调节剂的总含量, 用% (m/m) 表示, 取到 0.1%;
- d) 与规定测试程序的任何偏离;

GB6675.13-2×××

e) 测试日期。

附录 A

(资料性附录)

不同基体中的溶剂含量和所允许的最高浓度

表 A.1 不同基体中的溶剂含量和所允许的最高浓度

溶剂	水基型胶剂	溶剂型胶剂	水性油漆和漆	溶剂型油漆和漆	溶剂型稀释剂和清洗剂	技术 (s)
丙酮		>0.1%				HS-GC-FID
环己烷		>0.1%				HS-GC-FID
3-戊酮		>0.1%				HS-GC-FID
乙酸乙酯		>0.1%				HS-GC-FID
乙醇		>0.1%	<10%	>0.1%	>0.1%	HS-GC-FID
乙酸异丙酯		>0.1%				HS-GC-FID
2-丙醇		>0.1%	<10%	>0.1%	>0.1%	HS-GC-FID
乙酸甲酯		>0.1%				HS-GC-FID
2-丁酮		>0.1%		>0.1%	>0.1%	HS-GC-FID
3-甲基-2-丁酮		>0.1%				HS-GC-FID
乙酸丁酯		>0.1%				GC-MS
乙酸丙酯		>0.1%				HS-GC-FID
1-甲氧基-2-丙醇		>0.1%	<10%	<20%	<0.1%	HS-GC-FID
1,1-二甲氧基乙烷		>0.1%				HS-GC-FID
1,2-丙二醇			<10%	>0.1%	>0.1%	GC-MS/GC-FID
2-甲基-2,4-戊二醇			<10%	>0.1%	>0.1%	GC-MS
2-甲基-1-丙醇				<2%	<0.1%	HS-GC-FID
1-丁醇				<2%	<0.1%	HS-GC-FID
1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯		<20%		>0.1%	>0.1%	GC-MS
乙酸-3-甲氧基丁酯				>0.1%	>0.1%	GC-MS
(正) 己烷		>0.1%	≤5%	≤5%	≤5%	HS-GC-FID
石油馏分(沸点范围: 60 ° C至 140 ° C)		>0.1%	>0.1%	>0.1%	>0.1%	GC-MS; EN14517:2004
石油馏分(沸点范围: 135 ° C至 210 ° C)		>0.1%	0.1%	>0.1%	>0.1%	GC-MS EN14517:2004
乙醇酸丁酯	≤3%	≤3%				GC-MS
ε-己内酰胺	≤5%	≤5%				GC-MS
二乙二醇丁醚醋酸酯	≤3%	≤3%				GC-MS
三乙酸甘油酯				>0.1%	>0.1%	GC-MS

附录 B

(资料性附录)

测量陶瓷和玻璃质上釉材料上元素的预测试方法

为测量单一元素在玩具中是否以及以多少含量存在，表B.1可用作预测试。假如超过限量值，使用12.2.9.1的总计算程序来定量单个组分。所测的某些化合物没有化学当量关系。

表 B.1 元素含量

化合物	按照本部分的最高含量 %	待测元素	计算化合物中元素含量的因子 ^a	化合物中元素所允许的最高浓度 %
SnO ₂	10	Sn	0.7876	7.88
CuO	0.25	Cu	0.7989	0.20
CoO, Al ₂ O ₃	3	Co	0.3332	1.00
ZrSiO ₄ + V ₂ O ₄	5	V	0.2918	1.46
ZrSiO ₄ + Pr ₂ O ₃	5	Pr	0.5492	2.75
ZrSiO ₄ + Fe ₂ O ₃	5	Fe	0.3256	1.63
Fe ₂ O ₃ ^b	5	Fe	0.6994	3.50
ZrSiO ₄ ^b	15	Zr	0.4976	7.46

^a 计算所基于假设是：该混合物或双氧化物的成分处于化学当量关系。
^b 多个化合物中含有同一元素(如 Fe 和 Zr)时，指最高含量。

附录 C

(资料性附录)

测试方法的确认

本部分所描述方法的开发和确认是使用基于AOAC所使用的规程基础上所建立的同行评议规程 (a peer-review protocol)。开发方法过程所获得的确认数据满足Horwitz基于实验统计数据所推导出的可接受的重复性限量值。

本同行评议系统考虑了参加实验室所使用的有限范围的样品、基体和仪器。使用这种方法的结果是，实验室额外实验所产生的数据没有用作方法确认。

附录 D

（资料性附录）

相关的欧盟指令

本部分修改采用EN 71-5，后者引用了下列的欧盟指令：

- a) 欧洲理事会指令 64/54/EEC — 在供人类食用的食品中准许使用的防腐剂（以及后续的修订和改动）。
- b) 欧洲理事会指令 67/548/EEC — 危险物质的分类、包装和标识（以及后续的修订和改动）。
- c) 欧洲理事会指令 76/768/EEC — 化妆用品（以及后续的修订和改动）。
- d) 欧洲理事会指令 78/142/EEC — 含有氯乙烯单体以及供与食品接触的材料和物品（以及后续的修订和改动）。
- e) 欧洲理事会指令 88/379/EEC — 危险配制品的分类、包装和标识（以及后续的修订和改动）。
- f) 欧洲理事会指令 90/128/EEC — 供与食品接触的塑料材料和物品（以及后续的修订和改动）。
- g) 欧盟委员会指令 91/442/EEC — 其包装必须配有防儿童打开紧固件的危险配制品（以及后续的修订和改动）。

附录 E

(资料性附录)

本部分与 EN71-5:1993+A1:2006 的技术性差异及其原因

表E.1给出了本部分与EN71-5:1993+A1:2006的技术性差异及其原因的一览表

表 E.1 本部分与 EN71-5:1993+A1:2006 的技术性差异及其原因

本部分的章条编号	技术性差异	原因
1	删除了原文第二段中的 “— 指令67/548/EEC (以及后续的修订和改动) 和88/379/EEC (以及后续的修订和改动) 的定义中归类为” 和 “— 上述指令未覆盖的”	我国没有等同的标准和法规, 并且删除后也不会影响整个标准的完整性和技术要求。
3.8	增加了“配制品”的定义。	在标准正文中要用到该名称, 但本国标在“规范性引用文件”中所引用的所有标准均没有配制品的定义。EN71-5:1993+A1:2006在“规范性引用文件”中所引用的欧盟指令中有配制品的定义。
5.1 表1	在允许使用的颜料百分比限量前加“≤”	使限量的意义更明确
6.1	删除原文“氯乙烯单体的含量要低于1 mg/kg (EEC 指令78/142/EEC)” 中的EEC指令。	考虑到我国国情, 不能出现欧盟指令, 而且国家标准GB 9681-1988《食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准》和GB 14944-1994《食品包装用聚氯乙烯瓶盖垫片及粒料卫生标准》对氯乙烯单体的限量也做了同样的规定, 因此同意采用该限量。
7.1.1 表3	在苯乙烯单体含量前加“≤”	使限量的意义更明确
7.4.1	用“危险配制品的包装应配有防儿童打开的装置。”代替“包装必须符合指令91/442/EEC”	考虑到我国国情, 不能出现欧盟指令, 因此将指令的内容直接写出来。
2、7.2、9.2.1、9.3	用“GB2760-2011《食品添加剂使用标准》”代替“欧洲理事会指令64/54/EEC — 在供人类食用的食品中准许使用的防腐剂 (以及后续的修订和改动)” 用“《化妆品卫生规范》(中华人民共和国卫生部2007年1月)”代替“欧洲理事会指令76/768/EEC — 化装用品 (以及后续的修订和改动)”	考虑到我国国情, 用国家标准代替相关的指令。

表 E.1 (续)

本部分的章条编号	技术性差异	原因
2、7.2、10、10.3、11.2	用“GB13690-2009《化学品分类和危险性公示 通则》”代替“欧洲理事会指令67/548/EEC — 危险物质的分类、包装和标识（以及后续的修订和改动）及欧洲理事会指令88/379/EEC — 危险配制品的分类、包装和标识（以及后续的修订和改动）”	考虑到我国国情，用国家标准代替相关的指令。
2、9.2.1、9.2.1.2、9.2.1.3、 9.2.2、9.2.2.4	除条款2“规范性引用文件”外，其余条款用“供与食品接触的塑料材料和物品”的法律法规和国家标准代替“欧洲理事会指令90/128/EEC — 供与食品接触的塑料材料和物品（以及后续的修订和改动）”。	考虑到我国国情，没有一个等同的法律法规和标准，但有针对指令中所提及的个别材料所制定的国家标准，由于材料较多无法全部列出，因此给了现在这个名称，以涵盖所有此类法规和标准。
2、9.2.1、9.2.1.2、9.2.1.3、 9.2.2.4、12.1	用“GB/T6682-2008”代替“EN ISO 3696: 1995”	考虑到我国国情，用国家标准代替相关的指令。
9.2.2、9.4	删除了“注：增塑剂和调节剂的其它参考资料见概要文件V，清单1，可从EEC获取。”	该注不是一个要求，而且是站在欧盟的角度来写的。
12.2.2.1、12.2.2.2、12.3.2.1、 12.3.2.2、12.3.4.1、12.4.2、 12.5.2.1、12.5.2.2、 12.6.2.1.2.1、12.6.2.1.2.2、 12.6.2.2.2.1、12.6.2.2.2.2、 12.6.2.3.2.1、12.6.2.3.2.2、 12.6.2.4.2.1、12.6.2.4.2.2、 12.6.2.5.2.1、12.6.2.5.2.2、 12.6.2.6.2.1、12.6.2.6.2.2、 12.6.2.7.2.1、12.6.2.7.2.2、 12.6.2.8.2.1、12.6.2.8.2.2、 12.6.4.2.1.1、12.6.4.2.1.2、 12.6.4.2.7、12.6.4.3.1.1、 12.6.4.3.1.2、12.6.4.3.7、 12.6.4.4.1.1、12.6.4.4.1.2、 12.7.3.1、12.7.3.2、 12.8.2.1.2、12.8.3.2、 12.8.5.2.1、12.8.5.2.2、 12.8.5.3.4.2	在相关条款的标准条文中加入“见表16”、“见表17”、“见表20”、“见表21”、“见表22”、“见表23”、“见表24”、“见表25”、“见表26”、“见表28”、“见表29”、“见表30”、“见表31”、“见表33”、“见表34”、“见表35”、“见表36”、“见表37”、“见表38”、“见表39”、“见表40”、“见表41”、“见表42”、“见表43”、“见表44”、“见表45”、“见表46”、“见表47”、“见表48”、“见表50”、“见表51”、“见表52”、“见表53”、“见表54”、“见表55”、“见表56”、“见表57”、“见表60”、“见表61”、“见表85”、“见表86”、“见表87”、“见表88”、“表89给出了SIM模式的不同物质的质量数”。	按照GB/T 1.1-2000标准6.6.5.1的要求，即每个表在条文中均应明确提及。
12.6.2.6.4、12.6.4.2.7、 12.6.4.3.7、	在相关条款的标准条文中加入“见图3”、“见图4”、“见图5”、“见图6”	按照GB/T 1.1-2000标准6.6.4.1的要求，即每幅图在条文中均应明确提及。

表 E.1 (续)

本部分的章条编号	技术性差异	原因
12.7.1总则	将原文的“表B.1”改成“表A.1”并在前面加“附录A”三个字。	原文附录A的内容移到了“12 测试方法”后面，原文附录B变成了附录A。加“附录A”三个字使条文的内容更加完整。
12.2.9.1总则	将原文的“表C.1”改成“表B.1”并在前面加“附录B”三个字。	原文附录A的内容移到了“12 测试方法”后面，原文附录C变成了附录B。加“附录B”三个字使条文的内容更加完整。
12.4.3.1脚注	用“本国家标准”代替“18) DB-VRX 是市售合适产品的实例。此信息只是方便本部分的使用者，不代表CEN认可了该产品。”中的“CEN”。	考虑到我国国情，用国家标准代替CEN。
附录 A	删除原文的附录A，并将其内容移到“12 测试方法”后，并加“警告”两个字。	按照GB/T 20001.4-2001 A.4的规定。

参考文献

- [1] W. Horwitz, "Evaluation of Analytical Methods for Regulation of Foods and Drugs", Anal. Chem. 1982, Nr. 54, 67A – 76A
 - [2] Identification and Analysis of Plastics by J. Haslam, H. A. Willis & D. C. M Squirrel 1981.
 - [3] ISO 2561:1974, Plastics; Determination of residual styrene monomer in polystyrene by gas chromatography
 - [4] EN ISO 11885:1997, Water quality — Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ISO 11885:1996)
-