

# PVC 玩具中邻苯二甲酸酯类增塑剂分析方法初探

刘振华<sup>1</sup> 丁卓平<sup>1\*</sup> 杨勇<sup>2</sup> 杨小燕<sup>1</sup> 金小兵<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>上海水产大学食品学院 上海 200090 <sup>2</sup>上海出入境检验检疫局 上海 200135)

E-mail: zpding@shfu.edu.cn

**摘要** 在 PVC 玩具中通常添加一些增塑剂,来增加玩具的弹性和韧性。邻苯二甲酸酯类物质就是增塑剂中的一类。这类物质具有毒性,会诱导癌症。欧盟指令中规定 PVC 塑料玩具中邻苯二甲酸酯类物质的总含量不超过 0.1%。因此确立一种准确、有效的检测方法十分有必要。本文先将塑料样品进行粉碎、用正己烷溶剂抽提,然后采用气相色谱法(GC),选用氢火焰电离检测器(FID),采取程序升温进行检测,用内标法对其进行定量分析。测定的结果精密度较好,变异系数为 4.2%,回收率在 52% 到 69% 之间。

**关键词** 增塑剂;邻苯二甲酸酯类;邻苯二甲酸二丁酯;邻苯二甲酸丁二酯;邻苯二甲酸正辛酯  
中图分类号 O657

## The Determination of the Plasticizer in PVC and the Study

Liu Zhenhua<sup>1</sup>, Ding Zhuoping<sup>\*1</sup>, Yang Yong<sup>2</sup>, Yang Xiaoyan<sup>1</sup>, Jin Xiaobing<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>College of Food Science Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

(<sup>2</sup>Shanghai entry - Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China)

**Abstract** In order to determine qualitatively and quantitatively PVC toys, usually some plasticizer are added into the PVC toys. This kind of plasticizer have virulence. The virulence can cause cancer. Europe Union regulate the general content of the plasticizer in PVC toy should not exceed 0.1%. So it is very necessary that a nicety and effective method be established to determine the plasticizer. First, the PVC toy is crushed up, taken up by the alkyl to crank out fathomable solution of the muster. Secondly, we adopt gas chromatogram. The detector is flame ionization detector(FID). Finally, we use inner mark to confirm the quantity. The results measured has a preferably precision value. The variation coefficient is 4.2%, the recovery ratio is 52% ~ 69%.

**Key words** Plasticizer; phthalic acid esters; DBP; BBP; DNOP

## 1 引言

PVC 儿童玩具是由聚氯乙烯的聚合体制成的玩具。为了增加玩具的弹性和韧性,通常在塑料中添加增塑剂,邻苯二甲酸酯类物质(DEHP、DNOP、DBP、BBP、DINP、DIDP)就属于增塑剂中的一类。增塑剂可能对人体产生不良影响,欧盟于 1999 年 12 月 7 日正式决定(1999/815/EC 指令)在欧盟成员国内,对三岁以下儿童使用的与口接触的玩具(如:婴儿奶嘴、出牙器等)中的塑料增塑剂含量进行限制,要求这类增塑剂总含量不超过 0.1%。

邻苯二甲酸酯类物质能引起所谓肺部休克现象。在 PVC 塑料中,增塑剂易挥发、抽提和迁移,因此对其毒性要予以足够的重视。关于软质聚氯乙烯塑料制成的玩具,其中增塑剂等助剂的毒性问题,日本国立卫生

科学研究所报导,软质聚氯乙烯塑料中的某些增塑剂(如 DBP、BBP 等)具有毒性,这类毒性会诱导癌症。芬兰:1999 年 9 月 23 日颁布法令,在三岁以下儿童使用的与口接触的玩具及儿童用品中,禁止含有 DINP、DEHP、DBP、DIDP、BBP,总限量 0.05%;1999 年 10 月 19 日生效。意大利:1999 年 9 月 30 日颁布法令,在三岁以下儿童使用的与口接触的玩具及儿童用品中,禁止含有 DIDP、DEHP、DBP、DNOP、BBP,总限量 0.05%;1999 年 10 月 19 日生效。丹麦:1999 年 4 月 1 日起,对于三岁以下儿童使用的玩具及儿童用品,禁售其中含有 DIDP、DINP、DEHP、DBP、DNOP、BBP 的产品,总限量 0.05%。还有挪威、德国、法国、奥地利、希腊等国家都明文禁止使用含邻苯二甲酸酯类物质增塑剂的儿童玩具及儿童用品的使用。

随着我国经济的发展,人民群众的生活水平也日

收稿日期:2007-05-11

基金资助:上海市重点学科建设项目 编号:T1102。

作者简介:刘振华(1961-),工程师。\* 通讯作者:丁卓平,教授。

现代科学仪器 2007 4

益提高,儿童用品也随之增加,市场上出现了许多种供儿童使用的与口接触的玩具及其它儿童用品,如:婴儿奶嘴、出牙器等。因此确立一种准确、有效的检测方法十分有必要。

## 2 材料与方法

### 2.1 试剂

无水乙醚、正己烷、无水乙醇(分析纯);DBP、BBP、DNOP、DEHP、DINP、DIDP、苯甲酸卞酯(色谱级)。

### 2.2 主要仪器

气相色谱仪(HPGC6890 附 FID、ECD 检测器);炼塑机 SK-160B(上海橡胶机械厂)

### 2.3 方法

#### 2.3.1 PVC 样品的制作

精确称取 4 份 PVC 粉末,分别为 245.36g、243.62g、247.19g、230.07g,并标号。分别精确称取 0.2g 左右 4 种具有代表性的邻苯二甲酸酯类增塑剂于 4 个小烧杯中(①DBP:0.2157g、②BBP:0.2044g、③DNOP:0.2020g、④DEHP:0.2278g)。在每个小烧杯用 10mL 左右的正己烷溶解增塑剂。将 1 份 PVC 粉末倒入平底盘中平铺,将 1 份增塑剂用滴管均匀滴于粉末表面,混合均匀。用 30mL 左右的正己烷洗小烧杯约三次,并滴于粉末表面,混合均匀。用炼塑机反复炼塑 10 到 20 次,使物料混合均匀,粉碎,趁热将炼好的塑料掰成碎片状,装入原瓶。

#### 2.3.2 样品的处理

粉碎:将样品(PVC 儿童玩具)用剪刀剪成大小适当的块状(面积小于 0.5 平方厘米),取适当的样品置于粉碎机中,注入液氮进行冷却处理,待液氮挥发完全后,盖上粉碎机的盖子,并用手压紧,打开电源进行粉碎。

样品的抽提:称取 1 克的样品粉末,用滤纸包裹,放于配有 150mL 烧瓶的索氏抽提器中,然后将 120mL 的乙醚倒入烧瓶中,连续抽提 6 小时。将索氏抽提器烧瓶中的增塑剂用正己烷洗涤数次,转移到 50mL 容量瓶中,并用正己烷定容。

#### 2.3.3 气相色谱条件

载气:氮气(99.99%),45mL/min;色谱柱:HP-5,30m×0.5mm×1.5μm;进样口:280℃,压力 3.4Psi(45℃),恒流 5.0mL/min,线流速 361cm/sec;进样方式:手动进样,不分流,1min 后吹扫;进样量:1μL;柱温梯度:45℃ 保持 2min,二阶升温 35℃/min 到

220℃,然后三阶升温 5℃/min 到 300℃ 保持 20min;检测器:FID 检测器,温度 350℃。

#### 2.3.4 标准液的配制

标准液的配制:精确称取 0.05 克左右的标样(DBP、BBP、DNOP、DEHP、DINP、DIDP、苯甲酸卞酯内标)于 50mL 的容量瓶中,并用正己烷定容。储备液浓度见表 1。分别取 200μL 的标准储备液于 10mL 容量瓶中,用正己烷定容。标准工作液浓度见表 1。混合标准的浓度与 7 种标准工作液浓度相同。

表 1 标准液浓度表

编号	名称	标样的质量 (g)	储备液浓度 (mg/mL)	标准工作液浓度 (μg/mL)
1	DBP	0.0645	1.290	25.80
2	BBP	0.0516	1.032	20.64
3	DNOP	0.0510	1.020	20.40
4	DEHP	0.0519	1.038	20.76
5	DINP	0.0500	1.000	20.00
6	DIDP	0.0514	1.028	20.56
7	内标	0.0719	1.438	28.76

## 3 结果与讨论

### 3.1 检测器的选择

最初根据 EPA 美国环保测试法 8061<sup>[1,2]</sup>,选用电子俘获检测器(electron capture detector, ECD)来检测,所作出的色谱峰拖尾现象很严重,对分析结果的准确性有很大影响。

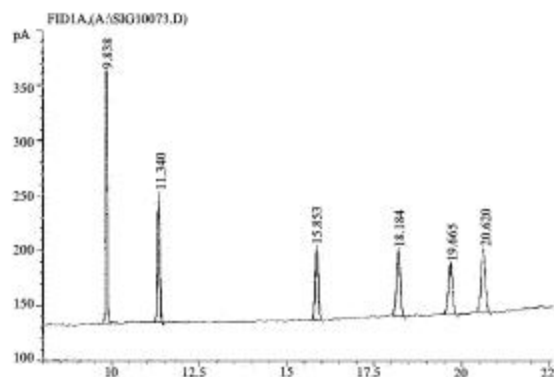


图 1 用 FID 检测器的色图谱

电子俘获检测器是灵敏度最高的气相色谱检测器,同时又是最早出现的选择性检测器。它仅对那些能俘获电子的化合物,如卤代烃、含 N、O、S 等杂原子的化合物有响应。它灵敏度高,选择性强,对邻苯二甲酸酯类不适合。另其不足之处就是线性范围窄,通常仅  $10^2 \sim 10^4$ 。线性范围窄对准确定量是不利的<sup>[3]</sup>。

FID 突出的优点是几乎对所有的有机物均有响应与碳原子数成正比。它对压力和温度变化不敏感,线性范围广<sup>[3]</sup>,结构简单,操作方便。鉴于 ECD、FID 的试验比较,选择氢火焰电离检测器,色图谱见图 1,与 ECD 色图谱相比无拖尾现象,分辨率高,对定量的准确性有利。

### 3.2 校正因子的计算

表 2 相对校正因子的计算表

保留时间 (min)	名称	浓度 C (μg/mL)	峰面积	A(1#, 2#)	相对校正因子	f(1#, 2#)	f 平均值	相对偏差%
10.024	内标	28.76	856.2	777.6	1	1	1	0
11.563	DBP	25.80	631.4	583.7	0.8221	0.8368	0.8295	0.89
16.148	BBP	20.64	526.3	483.2	0.8565	0.8659	0.8612	0.55
18.449	DEHP	20.76	553.2	490.7	0.8951	0.8742	0.8847	1.20
19.995	DNOP	20.40	462.7	425.8	0.7771	0.7874	0.7823	0.65
20.928	DIDP	20.56	591.4	579.6	0.9662	1.0426	1.0044	3.80

由表 2 可知,相对校正因子的测定结果说明重复性好。用以内标法定量计算。

### 3.3 精密度计算

表 3 精密度实验数据表

标号	I	II	III	IV	V	VI
内标峰面积	975.2	889.6	998.4	1043.5	984.5	946.3
BBP 峰面积	268.3	240.0	276.1	284.4	264.9	253.6
测定含量%	0.04688	0.04387	0.04712	0.04644	0.04584	0.04566

根据表 3 中的数据,得出 6 次平行实验求得②号 PVC 玩具中 BBP 增塑剂含量的平均值为 0.04597 标准偏差为 0.001977,相对标准偏差(变异系数) 4.2%。这表明实验具有较好的重现性,精密度良好。

### 3.4 回收率计算

表 4 样品回收率计算表

样品号	所含增塑剂	检测浓度%	理论含量%	回收率%
①	DBP	0.059	0.088	67.825
②	BBP	0.046	0.084	55.515
③	DNOP	0.049	0.082	59.980
④	DEHP	0.051	0.099	52.185

由表 4 可知样品的回收率在 52.19% ~ 67.83% 之间。影响回收率的几点因素:(1)在炼塑的过程中,有部分增塑剂挥发,或发生化学反应而转变成其他物质,造成在制作的 PVC 塑料中的增塑剂比加进去的量少。(2)粉碎后的颗粒大小不可能达到理想的要求(直径 0.1 微米),在用正己烷抽提过程中,塑料中的增塑剂不可能完全抽提出来,从而影响回收率。

## 4 结论

(1) 经过比较,测定 PVC 塑料玩具中邻苯二甲酸酯类增塑剂,选用 FID 检测器更好。

(2) 通过试验得出,四个 PVC 自制样品中增塑剂(DBP、BBP、DNOP、DEHP)含量分别为 0.059%、0.046%、0.049%、0.051%。

(3) 结果表明本测定方法的变异系数为 4.2%,精密度较好。回收率在 52.19% ~ 67.83% 之间。

(4) 与其他方法比较,该方法简单、速度快、分辨率高、重现性好。

## 参考文献

- [1] EPA 方法 8061,安捷伦科技色谱柱和易耗品手册 2000/2001,安捷伦科技有限公司版权所有 2000,447-448
- [2] EPA 方法 8061,分离时代 2001 年第 14 卷第 2 期,14-15
- [3] 吴烈钧 气相色谱检测方法,北京:化学工业出版社,2001,131-139,65-72