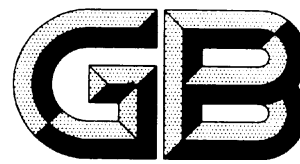


ICS 97.200.50
CCS Y57



中华人民共和国国家标准

GB/T XXX—20××

玩具及儿童用品中苯酚的测定 高效液相色谱法

Determination of phenol in toys, child use and care articles - high performance liquid chromatography method

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2020给出的规则起草。

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这些专利的责任。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国玩具标准化技术委员会（SAC/TC253）和全国婴童用品标准化工作组（SAC/SWG18）归口。

本标准起草单位：

本标准主要起草人：

本标准系首次发布的国家标准。

玩具及儿童用品中苯酚的测定 高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了玩具及儿童用品材料中防腐剂苯酚含量的高效液相色谱的测定方法。

本标准适用于以下玩具及儿童用品材料中的防腐剂苯酚含量的测定。

- 液体材料，如泡泡水、指画颜料、墨水、涂料等；
- 柔韧造型材料，如造型粘土、水晶泥、超轻粘土等；
- 黏合剂，如液体胶、固体胶；
- 皮革。

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 6675.1 玩具安全 第1部分：基本规范

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 41530-2022 玩具及儿童用品术语和定义

3 术语和定义

GB 6675.1 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

玩具 toy

设计或预定供 14 岁以下儿童玩耍时使用的所有产品或材料。

[来源：GB 6675.1-2014，3.1]

3.2

儿童用品 child use and care articles

设计或预定供 14 岁以下儿童使用、玩耍、穿戴等的所有产品及材料。

注：包括但不限于学生文具、儿童呵护用品、儿童餐饮具、儿童纺织产品、儿童鞋、儿童家具、儿童安全护具、童车和儿童首饰等。

[来源：GB/T 41530-2022，3.1]

3.3

方法空白 method blank

测试时除了不加样品外，使用的玻璃器皿、仪器等其他测试条件均与样品测试时一致，用于评估实验室环境的污染情况。

[来源：GB/T 41530-2022，6.3.11]

3.4

方法定量限 limit of quantification; LOQ

采用与样品分析相同的方法时，能够定量检测到目标物的最低浓度。

[来源：GB/T 41530-2022，6.3.10]

4 原理

以甲醇作为提取液，采用振荡或超声的方式提取玩具及儿童用品材料中的苯酚，提取液经过滤后，采用高效液相色谱法进行测定。根据苯酚保留时间定性，外标法定量。

5 试剂和材料

5.1 水，GB/T 6682，1级。

5.2 甲醇：色谱纯。

5.3 苯酚标准物质：纯度≥99%，参见附录A的表A.1。

5.4 苯酚标准储备溶液：准确称取适量苯酚标准物质（5.3），以甲醇（5.2）配制成浓度为100 mg/L的标准储备溶液。

注：标准储备溶液宜0℃~8℃避光保存，有效期3个月。

5.5 苯酚中间标准溶液：准确移取适量的苯酚标准储备溶液（5.4），用甲醇（5.2）配制成浓度为10 mg/L的中间标准溶液。

注：中间标准溶液宜0℃~8℃避光保存，有效期1个月。

5.6 苯酚标准工作溶液：分别移取适量的苯酚中间标准溶液（5.5），用甲醇（5.2）逐级稀释，配制成浓度分别为0.1 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、5 mg/L的系列标准工作溶液。

6 仪器

6.1 高效液相色谱仪：配有荧光检测器（HPLC-FLD）。

6.2 分析天平：精确至0.1 mg。

6.3 提取瓶：容量为50 mL带螺纹盖的聚丙烯试管。

6.4 振荡器：转速不低于1000 r/min。

6.5 超声波水浴，可控温。

6.6 离心机：转速不低于10000 r/min。

GB/T ××××-200×

6.7 具塞塑料离心管：10 mL。

6.8 微孔滤膜：孔径 0.22 μm。

7 测试方法

7.1 样品制备

从样品中取代表性试样，不同颜色的材料应分别取样。

液体样品取样前应充分混匀。对于指画颜料、墨水等含有悬浊物的液体样品，应充分振摇，并在悬浊物均匀分布在溶液中的状态下取样。

固体样品应使用合适的工具将样品制成不大于 5 mm×5 mm×5 mm 尺寸的颗粒。

在甲醇溶液中无法均匀分散的柔韧造型材料应当成固体样品。

7.2 样品萃取

7.2.1 液体材料

采用分析天平（6.2）称取测试试样约 1 g（精确到 0.0001 g），置于 50 mL 提取瓶（6.3）中，加甲醇（5.2）至 15 mL。在室温条件下以 1000 r/min 的频率在振荡器（6.4）上提取 5 min，或（60 ± 5）℃条件下在超声波水浴（6.5）中超声 5 min。必要时，移取部分提取液至 10 mL 具塞塑料离心管（6.7）中，以 10000 r/min 的转速离心 10 min 去除杂质，取上清液。提取液经微孔滤膜（6.8）过滤，所得滤液供 HPLC-FLD（6.1）测定。

7.2.2 柔韧造型材料

采用分析天平（6.2）称取测试试样约 1 g（精确到 0.0001 g），置于 50 mL 提取瓶（6.3）中，准确加入 15 mL 甲醇（5.2），轻摇预混。必要时，用玻璃棒捣碎并搅拌辅助预混，为避免柔韧造型材料粘附在玻璃棒上，采用的玻璃棒宜细小光滑，当使用玻璃棒混匀时，可先加入 10 mL 甲醇（5.2），而后用 5 mL 甲醇（5.2）冲洗玻璃棒。在室温条件下以 1000 r/min 的频率在振荡器（6.4）上提取 5 min，或（60 ± 5）℃条件下在超声波水浴（6.5）中超声 5 min。必要时，移取部分提取液至 10 mL 具塞塑料离心管（6.7）中，以 10000 r/min 的转速离心 10 min 去除杂质，取上清液。提取液经微孔滤膜（6.8）过滤，所得滤液供 HPLC-FLD（6.1）测定。

7.2.3 固体材料

采用分析天平（6.2）称取测试试样约 1 g（精确到 0.0001 g），置于 50 mL 提取瓶（6.3）中，准确加入 15 mL 甲醇（5.2）。在室温条件下以 1000 r/min 的频率在振荡器（6.4）上提取 60 min，或（60 ± 5）℃条件下在超声波水浴（6.5）中超声 60 min。必要时，移取部分提取液至 10 mL 具塞塑料离心管（6.7）中，以 10000 r/min 的转速离心 10 min 去除杂质，取上清液。提取液经微孔滤膜（6.8）过滤，所得滤液供 HPLC-FLD（6.1）测定。

7.3 测定

7.3.1 仪器分析条件

由于测试仪器的条件取决于所使用的仪器，因此无法给出色谱分析的通用参数。

具体实例参见附录 B。

7.3.2 标准工作曲线绘制

按浓度由低到高的次序测定苯酚标准工作溶液（5.6），以苯酚浓度为横坐标，色谱峰的峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线。线性相关系数（ R^2 ）应 ≥ 0.995 。

标准溶液色谱图参见附录 B 的图 B.1。

7.3.3 样品测定

按色谱条件（7.3.1）进行测定，记录色谱峰的保留时间和峰面积。以外标法进行定量。

如果提取液中的苯酚含量超出标准工作溶液的最高浓度，可用适量甲醇（5.2）稀释后再进行测试。

7.4 方法空白试验

除不称取试样外，均按步骤 7.2~7.3 进行。

8 结果计算

玩具及儿童用品材料中苯酚含量按式（1）计算，计算结果精确到小数点后一位：

$$\omega = \frac{(c-c_0) \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ω – 试样中苯酚含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c – 试样提取液中苯酚的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c_0 – 方法空白试液中苯酚的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

V – 定容体积，单位为毫升（mL）；

f – 稀释倍数，无量纲；

m – 样品质量，单位为克（g）。

9 定量限

本方法的定量限为 0.1 mg/kg。

10 精密度

精密度数据参见附录 C。

11 测试报告

测试报告应至少包括以下信息内容：

- a) 试样信息；
- b) 使用的标准；
- c) 分析结果；
- d) 与规定的分析步骤的差异；
- e) 测定中观察到的异常现象；
- f) 试验日期。

附 录 A

(资料性附录)

本标准测定的目标物（苯酚）资料

本标准测定的目标物（苯酚）资料如图 A.1 所示。

表 A.1 苯酚相关信息

中文名称	英文名称	CAS 登记号	相对分子质量	结构简式
苯酚	Phenol	108-95-2	94.11	

附录 B
(资料性附录)
苯酚的液相色谱分析

B.1 液相色谱测试条件

B.1.1 普遍参数

由于测试结果取决于所使用的仪器，因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的。

在下述测定条件下，苯酚的色谱图见图 B.1。

- a) 色谱柱：C18 柱，120 Å，粒径 5 μm，柱长 250 mm×内径 4 mm（Athena C₁₈ 或同等柱）；
- b) 柱温：30 °C；
- c) 流动相：甲醇:水=70:30；
- d) 流速：0.5 mL/min；
- e) 进样体积：10 μL；
- f) 检测波长：激发波长为 275 nm，发射波长为 313 nm。

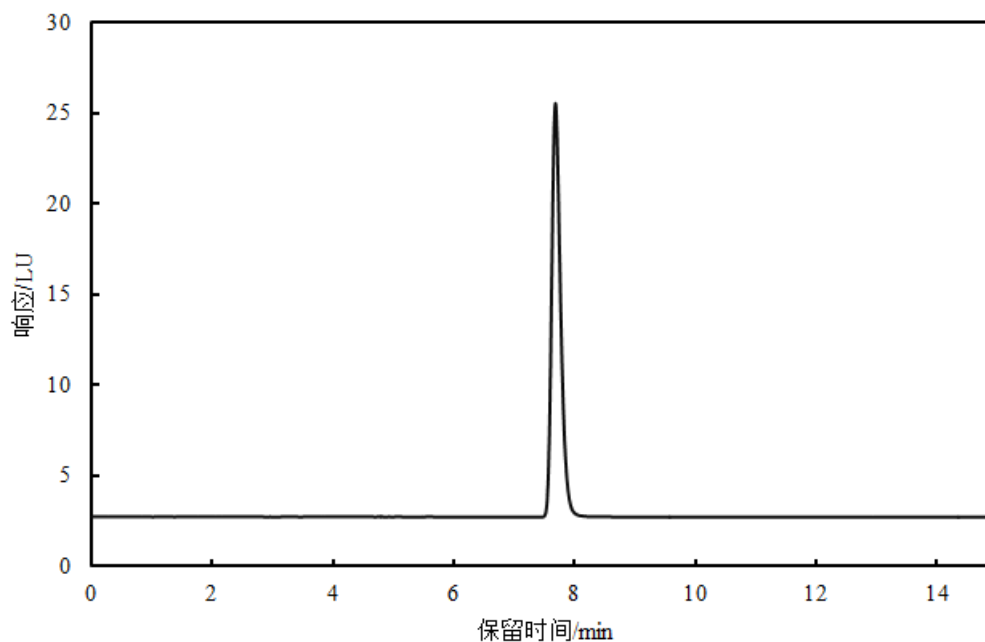


图 B.1 苯酚标准溶液色谱图

B.1.2 备选参数

本标准测试的对象包含了玩具及儿童用品的液体、柔韧造型材料、黏合剂，这类材料在萃取过程中很容易溶于甲醇，一些复杂的样品中本身含有的大量有机物，这些有机物会全部进入萃取液中，并进而干扰苯酚的测定。如遇特殊复杂样品中有杂峰干扰目标峰定量（见图 B.2 和图 B.3），测试可在下述测定条件下进行。

其中，梯度洗脱程序见表 B.1，样品色谱图见图 B.4 和图 B.5：

- a) 色谱柱：C18 柱，120 Å，粒径 5 μm，柱长 250 mm×内径 4 mm（Athena C₁₈ 或同等柱）；
- b) 柱温：40 °C；
- c) 流动相：流动相 A：水；流动相 B：甲醇；
- d) 流速：1 mL/min；
- e) 进样体积：10 μL；
- f) 检测波长：激发波长为 275 nm，发射波长为 313 nm。

表 B.1 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A（水）/%	流动相 B（甲醇）/%
0	90	10
7	90	10
10	60	40
17	60	40
18	50	50
25	50	50
26	90	10
30	90	10

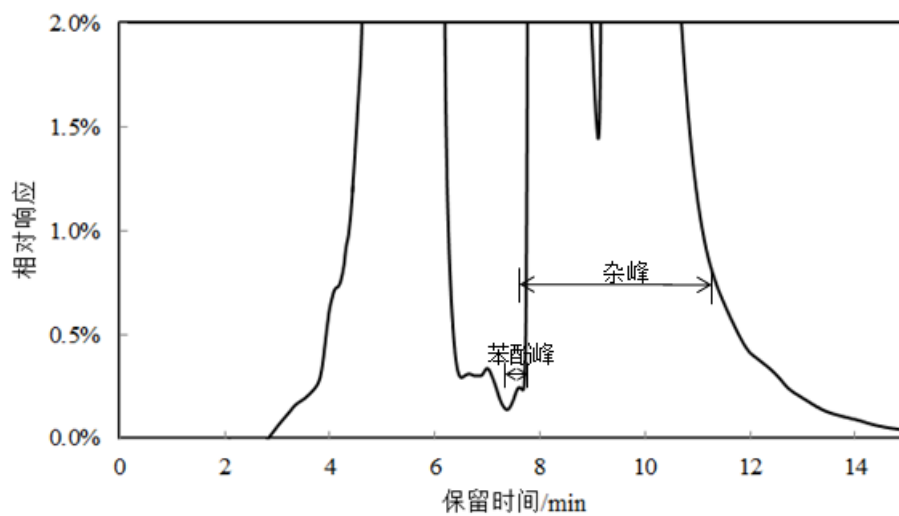


图 B.2 复杂样品 1 使用普遍参数 (B.1.1) 测试的色谱图

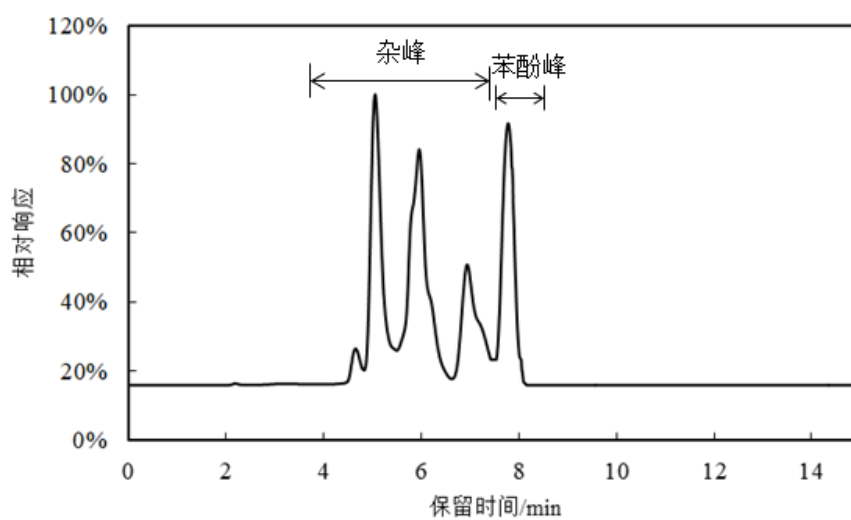


图 B.3 复杂样品 2 使用普遍参数 (B.1.1) 测试的色谱图

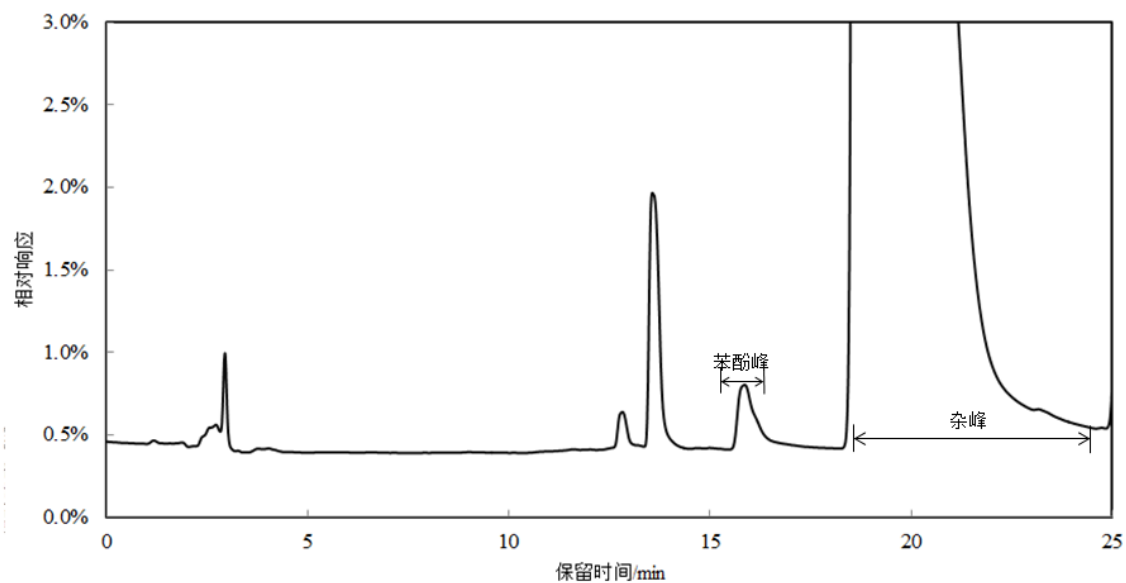


图 B.4 复杂样品 1 使用备选参数 (B.1.2) 测试的色谱图

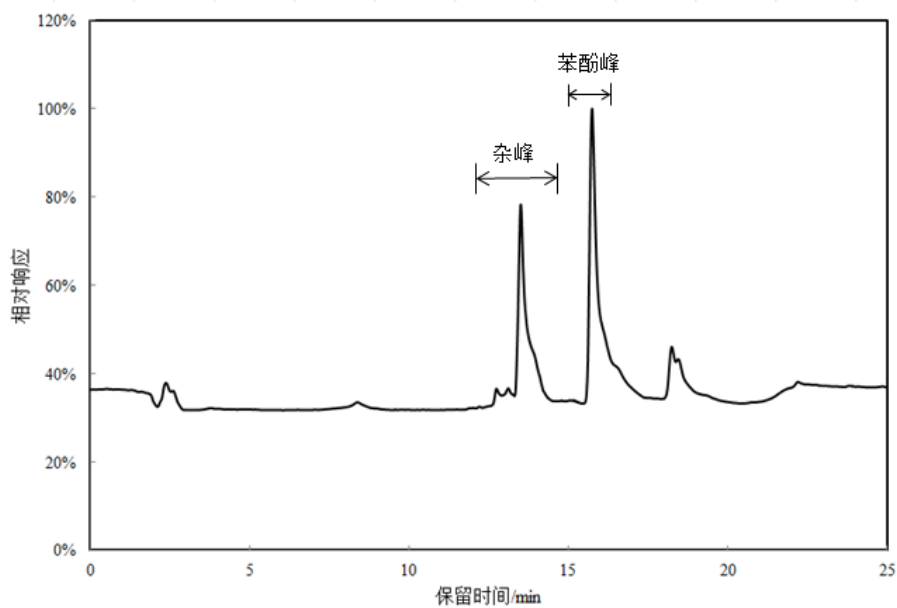


图 B.5 复杂样品 2 使用备选参数 (B.1.2) 测试的色谱图

附录 C
(资料性附录)

精密度

由 10 家实验室对 5 种玩具及儿童用品材料的 1 个水平的试样进行测试，样品为带基材的阳性样品，按 GB/T 6379.2 计算精密度，结果见表 C.1。

表C.1 方法精密度

样品	L	O (%)	M (mg/kg)	s_r (mg/kg)	CV_r (%)	r (mg/kg)	s_R (mg/kg)	CV_R (%)	R (mg/kg)
黏合剂	10	0	8.3	0.31	3.8	0.9	1.0	12.3	2.9
泡泡水	10	0	68.6	2.80	4.1	7.8	5.0	7.3	14.0
指画颜料	10	0	5.8	0.22	3.9	0.6	0.6	10.2	1.7
造型黏土	10	0	5.1	0.22	4.2	0.6	0.4	7.2	1.0
皮革	10	0	10.2	0.27	2.6	0.8	1.3	13.1	3.8

注： L —剔除离群值后的实验样本数；

O —离群值的比例；

M —结论平均值；

s_r —重复性标准差；

CV_r —重复性变异系数；

r —重复性限， $r=2.8 \times s_r$ ；

s_R —再现性标准差；

CV_R —再现性变异系数；

R —再现性限， $R=2.8 \times s_R$ 。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
 - [2] EN 71-9:2005 Safety of toys — Part 9: Organic chemical compounds — Requirements
 - [3] EN 71-10:2005 Safety of toys — Part 10: Organic chemical compounds — Sample preparation and extraction
 - [4] EN 71-11:2005 Safety of toys — Part 11: Organic chemical compounds — Methods of analysis
-