

# GCMS 法测定皮革及其制品中乙二醇二甲醚等 5 种溶剂含量

## GCMS-297

**摘要：** 本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了皮革及其制品中乙二醇二甲醚等 5 种溶剂的测定方法。在 0.1 mg/L~5.0 mg/L 浓度范围内，校准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。对浓度为 0.1 mg/L 的混合标准溶液连续 5 次进样，考察仪器重复性，各组分峰面积重复性良好，峰面积相对标准偏差均小于 2.0%。对样品进行不同浓度加标回收实验，加标回收在 90.0~120.0% 之间，均能满足日常检测的要求。

**关键词：** 气相色谱 - 质谱联用仪 皮革 溶剂

乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三甘醇二甲醚和 1- 甲基 -2- 吡咯烷酮是优良的有机溶剂，常用于皮革着色剂、乳化剂、乳液稳定剂、油墨溶剂，皮革及纤维的均染剂等。

如果使用残留量较高的这类溶剂的皮革制品，可能会引起巨红血球症和贫血症，出现新生颗粒性白血球，引起呼吸器官、肾脏和血管系统以及中枢神经障碍病变，严重影响人的生育能力。因此，各国纷纷立法限制其使用。REACH 法规第五批、第六批、第七批和第八批将这五种物质列为高度关注物（SVHC），根据欧盟 REACH 法规的要求，乙二醇醚类溶剂的最大允

许使用限量为 0.1%，1- 甲基 -2- 吡咯烷酮的最大允许使用限量不得超过 0.3%，凡在欧盟市场上销售的产品，其 SVHC 限量均需满足相关指令的要求，不能满足要求的产品均被要求召回。因此建立一种快速有效的分析皮革及其制品中乙二醇二甲醚等 5 种溶剂的方法具有十分重要的意义。

本文采用气相色谱 - 质谱联用仪测定皮革及其制品中 5 种溶剂残留量，方法简单、方便，能够有效的监控皮革及其制品中乙二醇二甲醚等 5 种溶剂的残留量。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-Wax，30 m×0.32 mm×1.0 μm

柱温程序：40℃ (1 min) \_10℃ /min\_190℃ \_20℃ /min\_230℃ (2 min)

进样方式：不分流

载气控制方式：恒线速度，51 cm/sec

离子源温度：230℃

色谱质谱接口温度：250℃

采集模式：SIM&SCAN 采集模式。

各组分选择离子见表 1。

## 样品前处理

准确称取 1.0 g 的样品于 20 mL 的样品瓶中，加入 10 mL 的乙酸乙酯，拧紧瓶盖，超声提取 30 min，取上清液过有机滤膜，待测。

## 结果讨论

### 3.1 标准溶液色谱图

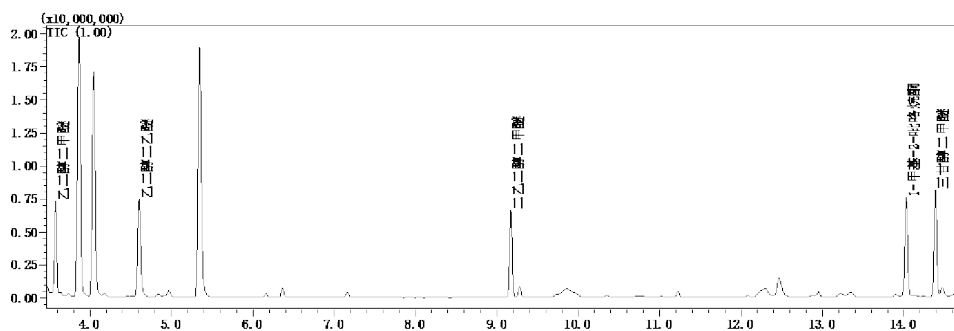


图 1 5 种溶剂标准溶液色谱图 (100 mg/L)

表 1 化合物的中英文名称、CAS 号、保留时间和选择离子

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	乙二醇二甲醚	1,2-Dimethoxyethane	110-71-4	3.589	90	60、74
2	乙二醇二乙醚	Ethylene glycol diethyl ether	629-14-1	4.603	74	59、45
3	二乙二醇二甲醚	Diethylene glycol dimethyl ether	111-96-6	9.161	59	58、89
4	1-甲基-2-吡咯烷酮	1-Methyl-2-pyrrolidinone	872-50-4	14.020	99	98、44
5	三甘醇二甲醚	Triethylene glycol dimethyl ether	112-49-2	14.380	59	58、103

### 3.2 标准曲线

分别配制浓度为 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L 的混合标准溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，5 种溶剂的标准曲线如图 2 所示，各组标准曲线的线性方程及相关系数 (r) 如表 2 所示。

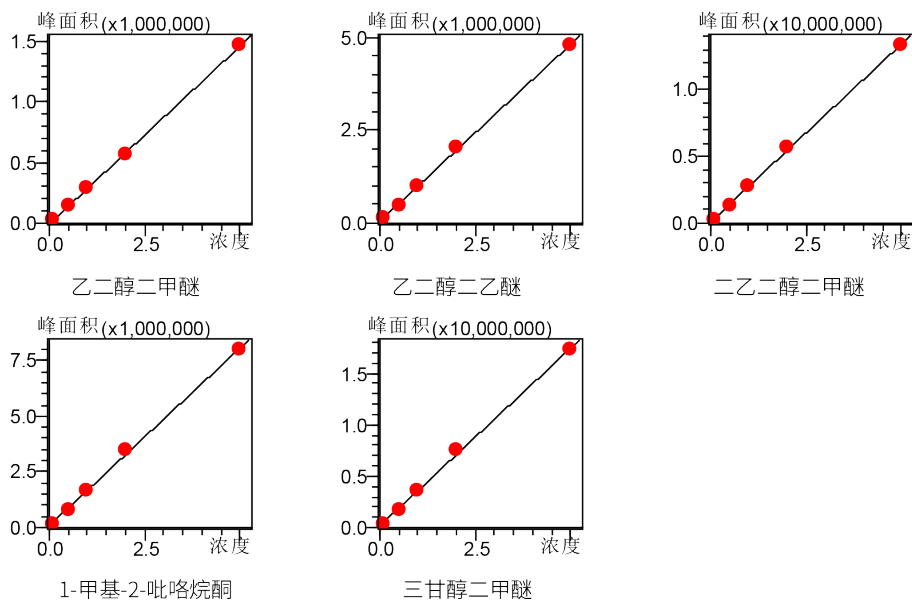


图 2 5 种溶剂标准曲线

表 2 5 种溶剂标准曲线相关系数 (r)、检出限 (LOD)、峰面积 RSD (n=5)

No.	化合物名称	相关系数 (r)	检出限 (mg/kg)	峰面积 RSD (%)
1	乙二醇二甲醚	0.9999	0.03	1.1
2	乙二醇二乙醚	0.9991	0.01	1.7
3	二乙二醇二甲醚	0.9994	0.004	0.8
4	1-甲基-2-吡咯烷酮	0.9991	0.006	1.6
5	三甘醇二甲醚	0.9991	0.003	1.4

### 3.3 重复性测试

取 0.1 mg/L 的标准样品连续 5 次进样, 重复性结果见表 2。

### 3.4 检出限

根据 0.1 mg/L 标样数据, 以 3 倍信噪比计算 5 种溶剂的检出限, 计算结果如表 2 所示。

### 3.5 样品测试结果及回收率

平行取 2 份皮革空白样品, 分别往这 2 份样品中添加适量的标准样品, 添加浓度分别为 1 mg/kg、10 mg/kg, 按上述前处理步骤进行处理, 取 1 $\mu$ L 进样, 考察方法的回收率, 样品添加回收结果如表 3 所示。

表 3 添加回收结果 (%)

No.	化合物名称	添加 1 (1 mg/kg)		添加 2 (10 mg/kg)	
		测试值 (mg/kg)	回收率 1 (%)	测试值 (mg/kg)	回收率 2 (%)
1	乙二醇二甲醚	1.060	106.0	9.565	95.7
2	乙二醇二乙醚	0.930	93.0	9.880	98.8
3	二乙二醇二甲醚	0.940	94.0	9.908	99.1
4	1-甲基-2-吡咯烷酮	1.185	118.5	9.827	98.3
5	三甘醇二甲醚	0.904	90.4	10.031	100.3

## 结论

本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪, 建立了皮革及其制品中 5 种有机溶剂的测定方法。在 0.1 mg/L~5.0 mg/L 浓度范围内各组分校准曲线线性良好, 线性相关系数均在 0.999 以上, 方法回收率在 90.0 ~ 120.0% 之间, 对 0.1 mg/L 的 5 种溶剂混合标准溶液连续 5 次进样, 各组分峰面积的相对标准偏差均小于 2.0%, 精密度良好。本方法操作简单, 可有效地检测皮革及其制品中 5 种溶剂的含量。