

Py-GCMS 法筛查纺织品中邻苯二甲酸酯含量

GCMS-481

摘要：本文参考纺织品行业标准 FZ/T 01164-2022《纺织品 邻苯二甲酸酯的筛选 裂解 - 气相色谱 - 质谱法》，利用岛津 Py-Screener 系统建立了纺织品中 19 种邻苯二甲酸酯的筛查方法。以浓度为 1000 mg/kg 标准品连续进样 6 次考察仪器的重复性，峰面积 RSD<7.8%，精密度良好。采用 1000 mg/kg 标准品建立单点校准曲线，计算未知样品中邻苯二甲酸酯的含量。该方法称样后直接上机测定，无需使用有机溶剂，适用于纺织品中 19 种邻苯二甲酸酯含量的筛查检测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 热裂解 纺织品 邻苯二甲酸酯 筛查

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 是塑胶工业中一类常见的塑化剂，在纺织品领域多被用于衣物涂层及纺织品整理剂中。目前已有多项研究表明，PAEs 会影响人体的内分泌系统，干扰正常的荷尔蒙分泌，严重时可导致细胞突变，最终致畸或致癌。故欧洲化学品管理署 (ECHA) 已将邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP) 等物质列入 REACH 法规高度关注物质 (SVHC) 候选清单。国外一些纺织品相关标准也对 PAEs 含量进行了严格限定，例如 Oeko—Tex Standard 100 对婴儿类服饰纺织品中邻苯二甲酸酯类增塑剂总量的限定值为不大于 0.1% (1000 mg/kg)。

PAEs 的定量检测多采用索氏提取、超声提取等溶剂萃取等方法，溶剂使用量大、测试流程较长。因此，

针对纺织品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量，建立快速、灵敏的筛查方法有重要意义。

Py-Screener 系统是利用裂解器的热裂解功能，在规定的加热条件下对样品进行加热，使邻苯二甲酸酯等添加剂释放并有效转移到色谱柱中进行分离、检测，实现定性定量分析的方法。样品制样、称重后直接上机测试，避免了复杂的前处理操作，节约了溶剂的使用及大量时间成本。

本文参考纺织行业标准 FZ/T 01164-2022《纺织品 邻苯二甲酸酯的筛选 裂解 - 气相色谱 - 质谱法》，采用 Py-Screener 系统建立了纺织品中 19 种邻苯二甲酸酯的筛查测试的方法。该方法无需使用有机溶剂，称样后直接上机测定，快速简便。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪

PY-3030D 多功能热裂解进样器

1.2 分析条件

热裂解条件

裂解炉温度程序：200°C _50°C /min_350°C (2 min)

接口温度：300°C

GCMS 条件

色谱柱：Rxi -1HT, 15 m×0.25 mm×0.1 μm

柱温程序：80°C _20°C /min_300°C (2 min)

进样口温度：300°C

载气控制模式：恒流

色谱柱流量：1.3 mL/min

进样方式：分流进样

分流比：100:1

离子化方式：EI

离子源温度：250°C

色谱质谱接口温度：280°C

采集模式：FASST 模式，各化合物选择离子见

表 1。

1.3 样品的制备

1.3.1 标准品的制备

用四氢呋喃溶解不含 19 种邻苯二甲酸酯的空白聚合物（PVC 材质），配制成浓度为 50000 mg/L 的 PVC 聚合物溶液。用正己烷配制浓度为 50 mg/L 的 19 种邻苯二甲酸酯混合工作溶液。分别用微量注射器吸取 10 μ L PVC 聚合物溶液和 10 μ L 邻苯二甲酸酯混合工作溶液置于样品杯中，常温下挥发至干，得到浓度为 1000 mg/kg 的邻苯二甲酸酯标准品。

1.3.2 样品制备

用剪刀、低温研磨机将试样制成粒径 1 mm 的碎片，混合均匀后称取约 0.5 mg 的样品至样品杯中，填充少量石英棉后上机分析。



■ 结果与结论

2.1 标准品色谱图

19 种邻苯二甲酸酯标准色谱图及质量色谱图见图 1 和图 2，化合物信息见表 1。

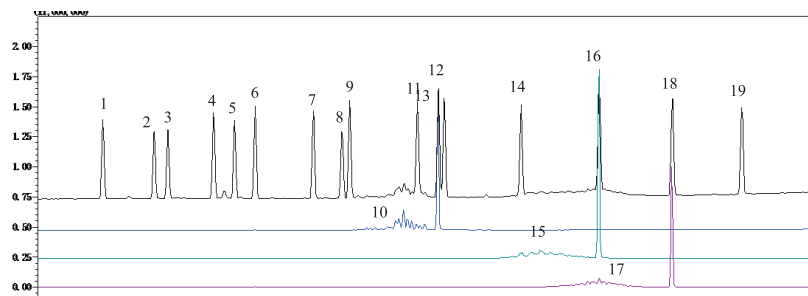


图 1 19 种邻苯二甲酸酯标准品色谱图

表 1 19 种邻苯二甲酸酯类化合物信息

No.	化合物名称	英文缩写	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	4.774	149	205,223
2	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	5.215	149	205,223
3	邻苯二甲酸二(2-甲氧乙)酯	DMEP	117-82-8	5.331	149	104,59
4	邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	605-50-5	5.726	149	219,237
5	邻苯二甲酸正戊基异戊基酯	PIPP	776297-69-9	5.904	149	150,237
6	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	6.081	149	237,219
7	邻苯二甲酸二异己酯	DIHxP	71850-09-4	6.580	149	85,251
8	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	85-68-7	6.829	206	91,149
9	邻苯二甲酸二己酯	DNHP	84-75-3	6.898	251	233,149
10	邻苯二甲酸二 C6-8 支链烷基酯, 富 C7	DIHP	71888-89-6	7.362	265	99,149

11	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	7.478	249	167,149
12	邻苯二甲酸二庚酯	DHEPP	3648-21-3	7.657	265	247,149
13	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	117-81-7	7.708	279	167,149
14	邻苯二甲酸二辛酯	DNOP	117-84-0	8.367	279	167,149
15	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	68515-48-0	8.550	293	167,149
16	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	84-76-4	9.036	293	167,149
17	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	26761-40-0	9.040	307	167,149
18	邻苯二甲酸二癸酯	DDP	84-77-5	9.663	307	167,149
19	邻苯二甲酸双十一烷基酯	DUP	3648-20-2	10.258	149	167,321

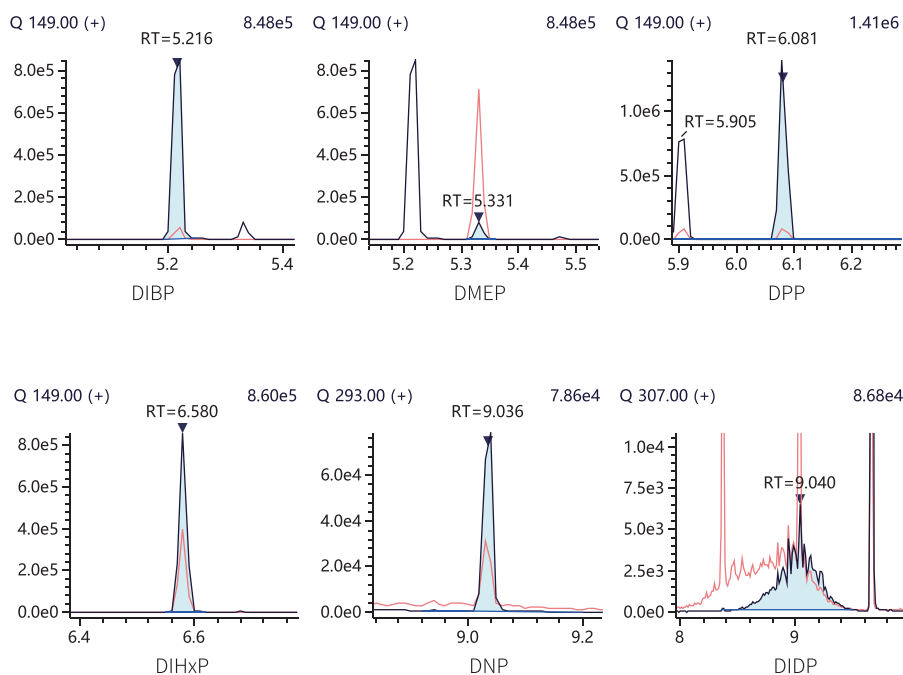


图 2 部分邻苯二甲酸酯质量色谱图

2.2 重复性测试

平行制备 6 份 1000 mg/kg 基质标准品，连续进样 6 次，考察重复性，结果见表 2。

表 2 重复性测试结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD(%)
		1	2	3	4	5	6	
1	DIBP	1131250	1143671	1090838	1120102	1139800	997479	5.0
2	DBP	1192387	1172874	1155641	1167482	1177137	1095122	2.9
3	DMEP	73082	89438	83832	89681	90859	84047	7.8
4	DIPP	924536	919865	871192	918770	945839	862956	3.6
5	PIPP	1104006	1105954	1043332	1107014	1134460	1042612	3.5
6	DPP	1453782	1413943	1378809	1501823	1481987	1346657	4.2
7	DIHxP	889037	862704	848010	904987	931076	837648	4.1

8	BBP	160601	162681	153115	166118	164439	154194	3.4
9	DNHP	101619	99607	96782	104279	104000	98085	3.1
10	DIHP	89052	85861	83506	88949	88702	83796	3.0
11	DCHP	47251	46713	44578	47568	47336	44595	3.0
12	DHEPP	105897	104847	100293	109685	109247	99727	4.1
13	DEHP	59176	56958	55027	59851	58028	56932	3.0
14	DNOP	88000	86370	82853	93444	91223	86107	4.3
15	DINP	70041	69326	65624	71607	70063	66898	3.2
16	DNP	107673	108053	100444	109684	108636	103094	3.4
17	DIDP	106181	102412	99492	106883	106504	101192	3.0
18	DDP	99363	104809	102415	104256	105793	99098	2.8
19	DUP	1303608	1571617	1512337	1322463	1339768	1403926	7.8

2.3 检出限测试

以 1000 mg/kg 的基质标准品数据，按照 3 倍 S/N 计算各化合物仪器检出限，结果见表 3 所示。

表 3 检出限测试结果 (mg/kg)

No.	化合物名称	仪器检出限	No.	化合物名称	仪器检出限
1	DIBP	0.69	11	DCHP	4.32
2	DBP	1.02	12	DHEPP	6.88
3	DMEP	18.34	13	DEHP	6.70
4	DIPP	1.83	14	DNOP	1.74
5	PIPP	1.66	15	DINP	26.13
6	DPP	0.77	16	DNP	2.47
7	DIHxP	4.74	17	DIDP	9.82
8	BBP	2.48	18	DDP	1.72
9	DNHP	3.59	19	DUP	0.25
10	DIHP	17.20			

2.4 检出限测试

采用本方法对纺织品样品进行检测，平行测试 2 个样品，其色谱图如下图 3 所示，样品测定结果如表 4 所示。

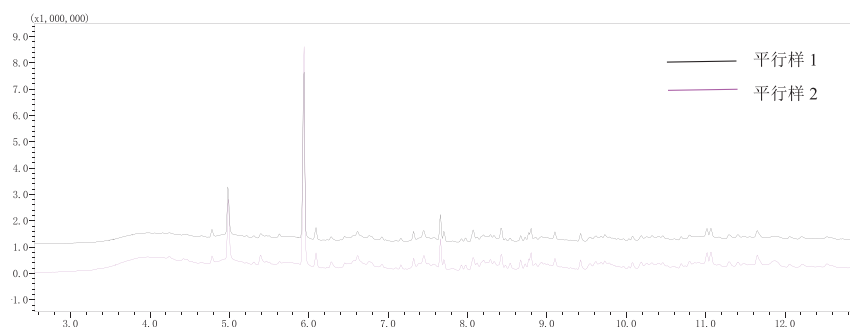


图 3 纺织品样品色谱图

表 4 样品测试结果 (mg/kg)

No.	化合物名称	平行样 1	平行样 2	平均值
1	DIBP	464.66	464.02	464.34
2	DBP	74.38	59.92	67.15
3	DMEP	N.D.	N.D.	N.D.
4	DIPP	N.D.	N.D.	N.D.
5	PIPP	N.D.	N.D.	N.D.
6	DPP	620.46	751.68	686.07
7	DIHxP	N.D.	N.D.	N.D.
8	BBP	N.D.	N.D.	N.D.
9	DNHP	N.D.	N.D.	N.D.
10	DIHP	N.D.	N.D.	N.D.
11	DCHP	N.D.	N.D.	N.D.
12	DHEPP	1151.94	1319.83	1235.89
13	DEHP	N.D.	N.D.	N.D.
14	DNOP	N.D.	N.D.	N.D.
15	DINP	N.D.	N.D.	N.D.
16	DNP	N.D.	N.D.	N.D.
17	DIDP	N.D.	N.D.	N.D.
18	DDP	N.D.	N.D.	N.D.
19	DUP	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. 表示未检出

■ 结论

本方法采用岛津 Py-Screener 系统，建立了纺织品中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物的筛查方法。以浓度为 1000 mg/kg 标准品连续进样 6 次考察仪器的重复性，峰面积 RSD<7.8%，精密度良好。该方法样品粉碎、称重后直接上机测试，无需使用有机溶剂进行提取，分析过程快捷简便，可以用于纺织品中的邻苯二甲酸酯含量快速筛查。

岛津应用云

