

GCMS 法测定橡塑材料中邻苯二甲酸酯含量

GCMS-289

摘要：本文参考《GB/T 36793-2018 橡塑材料中增塑剂含量的测定 气相色谱质谱联用法》标准，建立了一套快速、准确分析橡塑材料中 18 种邻苯二甲酸酯 (PAEs) 的 GCMS 检测方法，18 种 PAEs 在 0.1~5.0 mg/L (其中 DINP、DIDP 0.4~20 mg/L) 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。加标浓度回收率在 82%~98% 之间，该方法能够有效地分析橡塑材料中 18 种邻苯二甲酸酯含量。

关键词：气相色谱 - 质谱联用仪 邻苯二甲酸酯 橡塑材料

邻苯二甲酸酯类化合物 (PAEs) 由于其特殊的性能且价格低廉，广泛作为增塑剂用于橡胶及塑料制品的生产中。目前，研究表明，邻苯二甲酸酯 (PAEs) 是一种类似雌激素的环境激素，会影响人体的内分泌系统，干扰正常的荷尔蒙分泌，其损害严重时可导致细胞突变，最终致畸或致癌。

世界各国及我国都对邻苯二甲酸酯的使用做了严格

的规定。标准《GB/T 36793-2018 橡塑材料中增塑剂含量的测定 气相色谱质谱联用法》将于 2019 年 4 月起正式实施，该标准规定了橡塑（橡胶和塑料）材料中邻苯二甲酸酯增塑剂气相色谱质谱联用的测定方法。本文参照该标准，利用岛津 GCMS 建立了一套快速、准确分析橡塑材料中 18 种邻苯二甲酸酯的检测方法，方法线性、精密度、回收率等均满足标准的要求。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020NX 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS (30 m×0.25 mm
× 0.25 μm)
进样口温度：280°C
流速控制方式：恒线速度
线速度：39.0 cm/sec
柱温程序：90°C (1 min)_15°C /min_210°C
(2 min)_5°C /min_240°C (2 min)
_20°C /min_300°C (5 min)

进样方式：不分流进样
进样量：1 μL
离子化方式：EI
离子源温度：250°C
色谱质谱接口温度：280°C
检测器电压：调谐电压 +0.2 kV
采集模式：SIM，离子信息见表 1

1.3 样品前处理

准确称取 0.5 g 粉碎样品置于索氏提取装置内，加入 80 mL 提取溶剂（塑料样品提取溶剂为正己烷，橡胶样品提取溶剂为乙醚）。提取 6 h，将提取液定容至 50 mL。过 0.22 μm 有机滤膜，上机待测。

■ 结果与讨论

2.1 18种邻苯二甲酸酯标准溶液谱图

18种 PAEs 混合标准溶液色谱图如下图 1 所示，各组分信息显示于表 1，各组分质量色谱图显示于图 2。

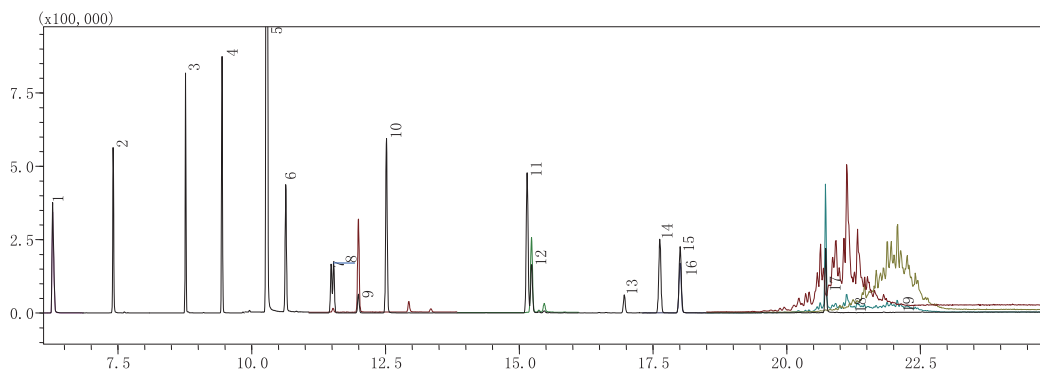
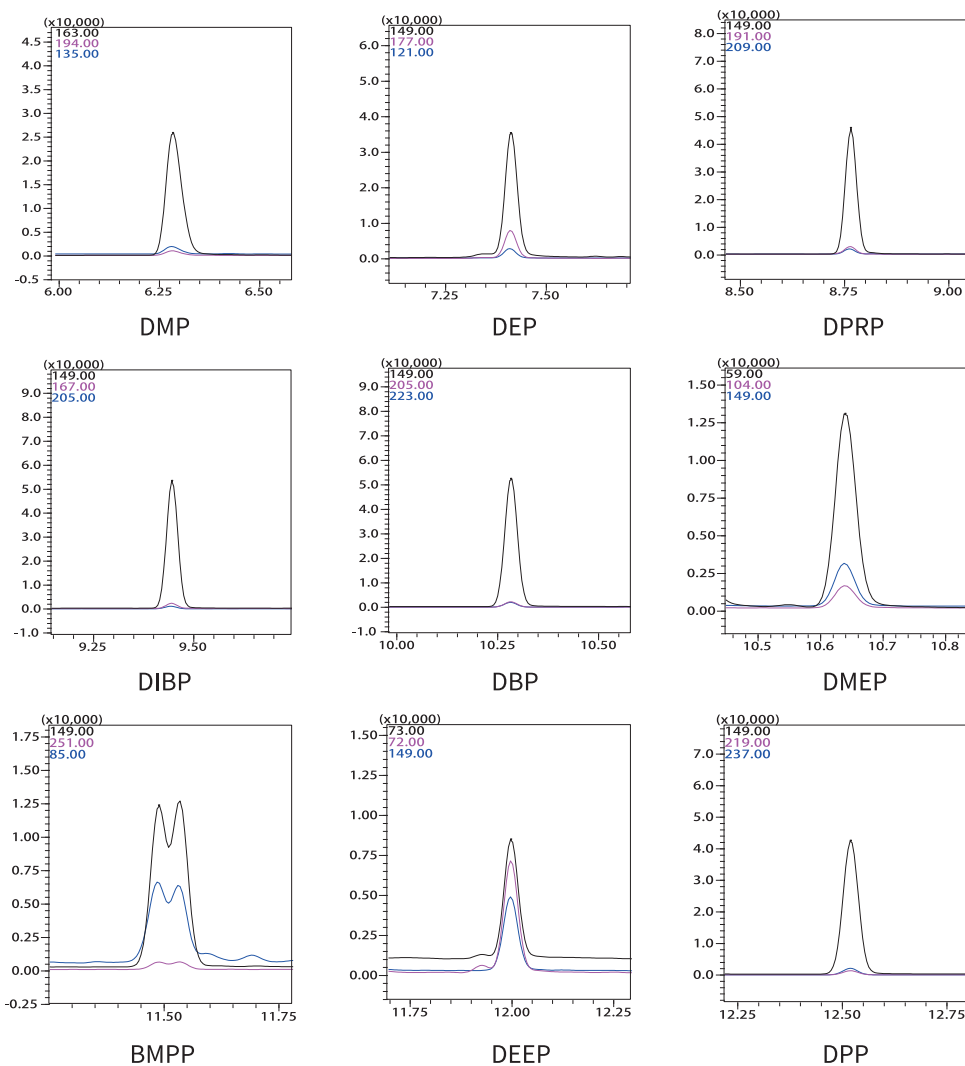


图1 18种邻苯二甲酸酯标准溶液色谱图 (1.0 mg/L)



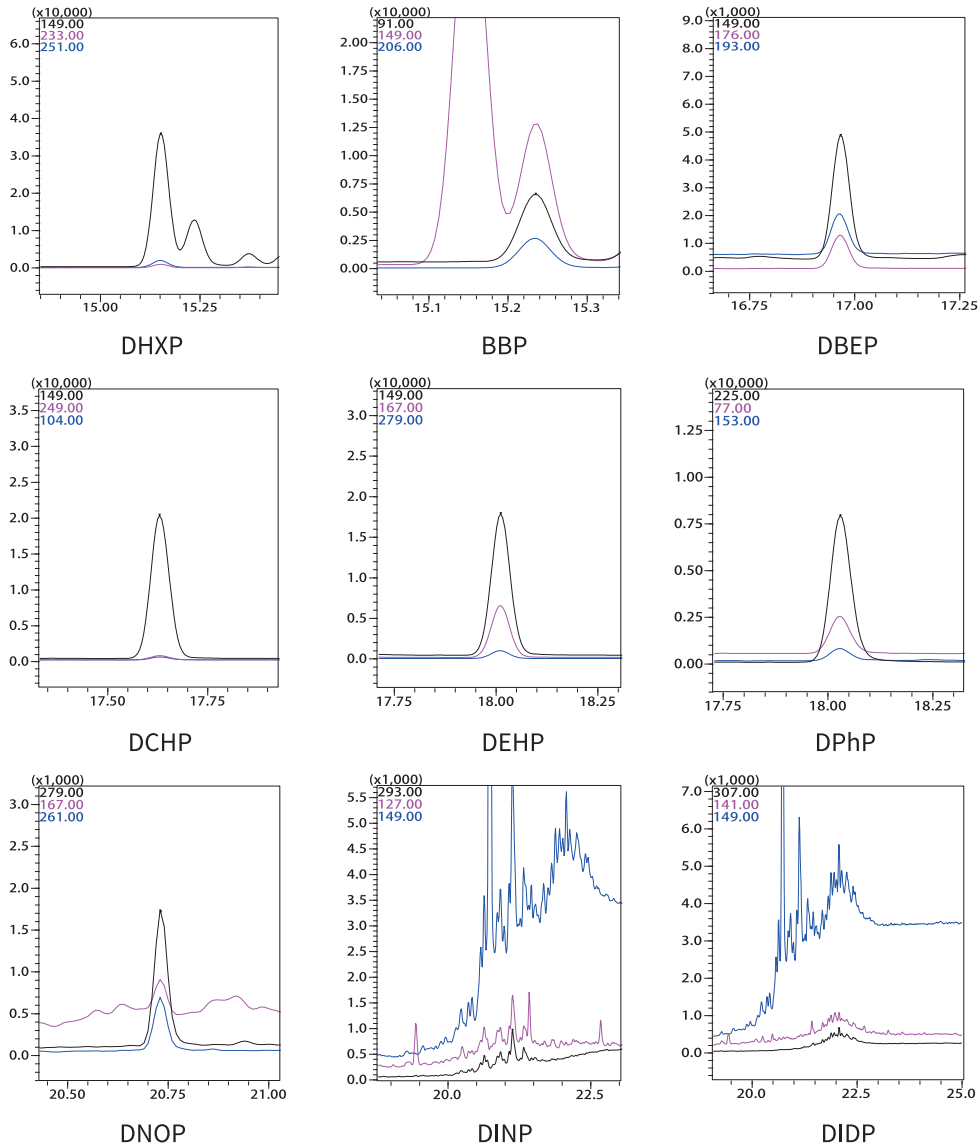


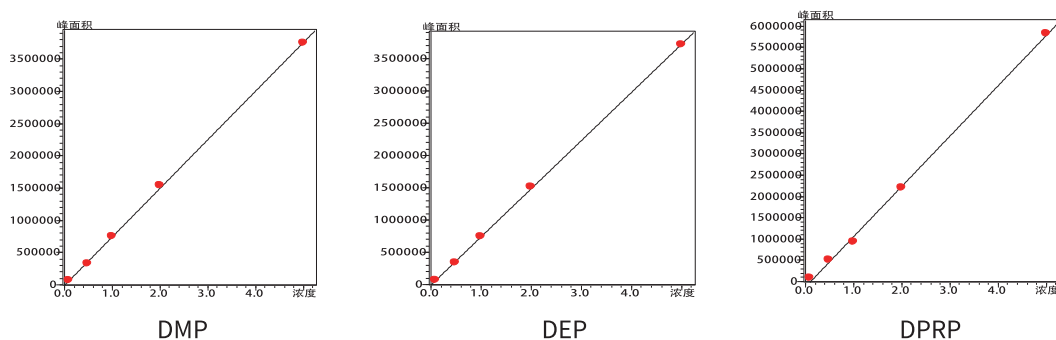
图2 18种PAEs各组分质量色谱图 (0.1 mg/L) (DINP、DIDP 0.4 mg/L)

表1 邻苯二甲酸酯组分信息

No.	中文名称	英文简称	CAS号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	6.282	163	194、135
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	7.411	149	177、121
3	邻苯二甲酸二丙酯	DPRP	131-16-8	8.765	149	191、209
4	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	9.445	149	167、205
5	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	10.281	149	205、223
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯	DMEP	117-82-8	10.637	59	104、149
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP1	146-50-9	11.487	149	251、85
8	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP2	146-50-9	11.531	149	251、85
9	邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯	DEEP	605-54-9	11.994	73	72、149
10	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	12.519	149	219、237
11	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	84-75-3	15.149	149	251、233
12	邻苯二甲酸二丁苄酯	BBP	85-68-7	15.231	91	149、206
13	邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯	DBEP	117-83-9	16.965	149	176、193
14	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	17.629	149	249、104
15	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	DEHP	117-81-7	18.009	149	167、279
16	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	84-62-8	18.026	225	77、153
17	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	20.730	279	167、261
18	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	68515-48-0	21.127	293	127、149
19	邻苯二甲酸二异酯	DIDP	26761-40-0	22.071	307	141、149

2.2 标准曲线和检出限

分别配制浓度为 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L (其中 DINP、DIDP 浓度为 0.4、2.0、4.0、8.0、20 mg/L) 的 18 种 PAEs 混合标准溶液。取 1 μ L 进样, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标做标准曲线, 18 种 PAEs 化合物标准曲线如图 3 所示。根据 0.1 mg/L 标样数据, 以 3 倍信噪比计算 18 种 PAEs 检出限, 各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。



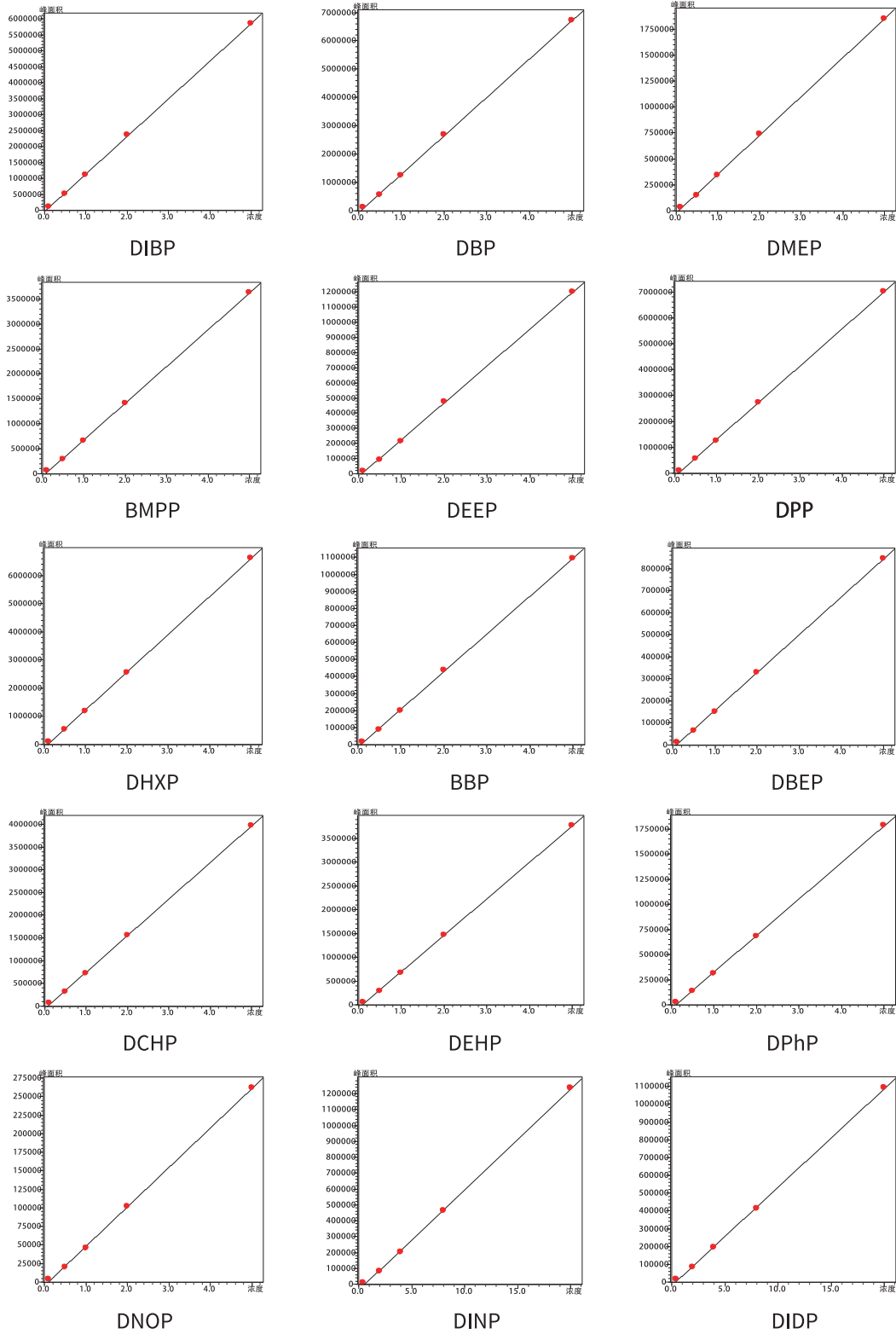


图3 18种PAES标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	回归方程	相关系数 (R)	检出限(μg/L)
1	DMP	Y = 753921.8X - 10397.92	0.9998	0.17
2	DEP	Y = 746114.4X - 8326.0	0.9998	0.12
3	DPRP	Y = 1180723X - 124880.5	0.9993	0.10
4	DIBP	Y = 1179174X - 45118.38	0.9998	0.08
5	DBP	Y = 1356095X - 68178.19	0.9998	0.14
6	DMEP	Y = 374008.7X - 21515.96	0.9997	0.24
7	BMPP	Y = 734152.9X - 54258.16	0.9998	0.32
8	DEEP	Y = 243631.1X - 18487.74	0.9997	1.16
9	DPP	Y = 1420902X - 113327.8	0.9998	0.10
10	DHXP	Y = 1340138X - 111813.9	0.9998	0.11
11	BBP	Y = 221503.7X - 14177.33	0.9998	0.42
12	DBEP	Y = 171528.6X - 14904.54	0.9998	1.36
13	DCHP	Y = 803216.4X - 53645.75	0.9998	0.26
14	DEHP	Y = 765658.0X - 66025.9	0.9997	0.34
15	DPhP	Y = 363051.4X - 36114.54	0.9997	0.40
16	DNOP	Y = 53227.38X - 5189.092	0.9997	1.15
17	DINP	Y = 63362.14X - 38108.5	0.9996	3.5
18	DIDP	Y = 55399.2X - 21209.11	0.9997	4.3

表4 18种邻苯二甲酸酯组分回收率结果

No.	组分名称	塑料样品		橡胶样品	
		平均回收率(%)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
1	DMP	82.4	6.3	82.0	6.8
2	DEP	82.8	5.2	82.2	6.7
3	DPRP	97.4	4.0	97.5	4.0
4	DIBP	84.6	4.5	83.6	4.4
5	DBP	84.8	4.6	83.4	4.6
6	DMEP	84.2	3.9	83.0	7.6
7	BMPP	88.4	7.7	84.4	1.2
8	DEEP	83.2	2.9	84.8	5.7
9	DPP	84.8	4.5	84.2	4.8
10	DHXP	84.8	4.5	84.2	5.0
11	BBP	86.2	5.0	84.0	6.2
12	DBEP	87.2	6.1	84.8	5.4
13	DCHP	86.2	3.6	83.6	7.7
14	DEHP	84.8	2.0	82.8	7.4
15	DPhP	87.2	4.0	89.2	5.9
16	DNOP	93.6	4.9	90.4	6.9
17	DINP	92.0	2.5	92.1	5.4
18	DIDP	91.0	1.5	94.0	7.0

2.4 样品测试结果

采用上述的前处理方法，分析了 4 个塑料及橡胶样品，结果如表 5 所示。

表5 样品检测结果汇总

No.	组分名称	电线皮 (mg/kg)	药品杯 (mg/kg)	橡胶吸管 (mg/kg)	包装膜片 (mg/kg)
1	DMP	N.D	N.D	N.D	N.D
2	DEP	N.D	N.D	N.D	N.D
3	DPRP	N.D	N.D	N.D	N.D
4	DIBP	5.4	67.6	5.5	N.D
5	DBP	6.9	94.0	6.5	N.D
6	DMEP	N.D	N.D	N.D	N.D
7	BMPP	N.D	N.D	N.D	N.D
8	DEEP	N.D	N.D	N.D	N.D
9	DPP	N.D	N.D	N.D	N.D
10	DHXP	N.D	N.D	N.D	N.D
11	BBP	59.8	75.0	63.7	N.D
12	DBEP	N.D	N.D	N.D	N.D
13	DCHP	N.D	N.D	N.D	N.D
14	DEHP	22.2	97.7	12.2	80.5
15	DPhP	N.D	N.D	N.D	N.D
16	DNOP	N.D	N.D	N.D	N.D
17	DINP	776.4	N.D	N.D	N.D
18	DIDP	N.D	N.D	N.D	N.D

N.D-未检出

结论

本文参考《GB/T 36793-2018 橡塑材料中增塑剂含量的测定 气相色谱质谱联用法》标准，采用岛津 GCMS-QP2020NX 气质联用仪对橡塑样品中 18 种邻苯二甲酸酯进行检测，18 种 PAEs 在 0.1~5 mg/L (其中 DINP、DIDP 0.4~20 mg/L) 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上。加标回收率在 82%~98% 之间，该方法能够有效地检测橡塑材料中 18 种邻苯二甲酸酯含量。