

GCMS 法测定儿童玩具产品中 10 种邻苯二甲酸酯含量

GCMS-254

摘要：本文利用岛津 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪，参照美国消费品安全委员会 (CPSC) 颁布的邻苯二甲酸酯 CPSC-CH-C1001-09.3 测试方法，建立了儿童玩具产品中限用的 10 种邻苯二甲酸酯检测方法。结果显示，在 0.5~10 mg/L 范围内，各组分线性良好，相关系数均大于 0.999，样品加标回收率在 92.0%~95.7% 之间。

关键词：气相色谱质谱联用仪 玩具 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯类作为一种常见的工业增塑剂，广泛用于玩具的制作。由于邻苯二甲酸酯遇热时容易从玩具中迁移出来，又因其具有雌激素的特征，长期接触可能导致儿童性早熟、损害肝肾，甚至致癌，造成健康危害。因此，各国对儿童玩具产品中邻苯二甲酸酯的使用和含量均做了严格的限制。

美国消费品安全委员会 (CPSC) 对 3 岁以下儿童使用的与口接触的玩具以及其他儿童用品中邻苯二甲酸酯含量有着严格限量规定。特别是 2017 年 10 月 18 日再次公布了特定邻苯二甲酸酯新规则，限制其在玩具和儿童护理品中的含量不得超过 0.1%。新规定中对玩具和

儿童护理品中的 DEHP、DBP、BBP、DIBP、DINP、DCHP、DHEXP、DPENP8 种邻苯二甲酸酯为永久性限制，限值每一单项不得超过 0.1%(1000 mg/kg)。可入口玩具和儿童护理品中 DINP、DIDP、DNOP 为临时性禁用，该 3 种邻苯二甲酸酯限值每一单项不得超过 0.1%(1000 mg/kg)。该新规定将于联邦公报刊登 180 天后生效。新规定生效后，临时性禁令中的 DIDP 和 DNOP 则被取消。

本文利用岛津 GCMS-QP2020 参照美国消费品安全委员会 (CPSC) 颁布的邻苯二甲酸酯 CPSC-CH-C1001-09.3 测试方法，建立了儿童玩具产品中限用的 10 种邻苯二甲酸酯检测方法，供相关检测人员参考。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS(30 m×0.25 mm
×0.25 μm)
进样口温度：290℃
柱温程序：50℃ (1 min)_30℃ /min _280℃ _ 15℃ /
min _310℃ (6 min)
载气控制方式：恒线速度

柱流量：1 mL/min
进样方式：不分流
进样量：1 μL
离子源温度：250℃
接口温度：290℃
采集模式：SIM，特征离子见表 1。

1.3 样品前处理

样品粉碎后，准确称取 0.05 g 样品，加入 5 mL 四氢呋喃，震荡 30 min 使样品充分溶解，加入 10 mL 正己烷摇匀，静置约 5 min 使聚合物沉淀后，取上清液过 0.45 μm 有机滤膜，得到滤液。取 1.5 mL 滤液，并加入 10 μL 内标物苯甲酸苄酯 (200 mg/L)，加入环己烷稀释定容至 2 mL。摇匀后上机测试。

结果与讨论

2.1 标准谱图

10 种邻苯二甲酸酯和内标物苯甲酸苄酯混合标准溶液色谱图如图 1 所示。

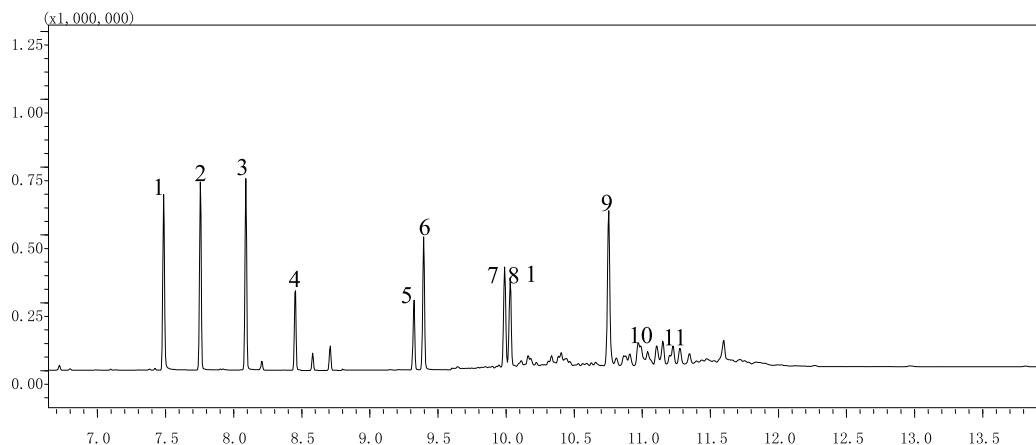


图1 10种邻苯二甲酸酯和苯甲酸苄酯混合标准溶液色谱图

表1 11种组分化合物特征碎片离子(m/z)

NO.	名称	英文简称	CAS	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	苯甲酸苄酯 (内标物)	BB	120-51-4	7.508	105	212、194
2	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	7.760	149	223、205
3	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	8.095	149	223、205
4	邻苯二甲酸二戊酯	DPENP	131-18-0	8.465	149	237、219
5	邻苯二甲酸二己酯	DHEXP	84-75-3	9.325	149	233、251
6	邻苯二甲酸二苄酯	BBP	85-68-7	9.410	149	91、206
7	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	DEHP	117-81-7	9.995	149	167、279
8	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	10.035	149	167、249
9	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	10.772	149	167、279
10	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	68515-48-0	10.900	293	149、127
11	邻苯二甲酸二异酯	DIDP	26761-40-0	11.360	307	149、141

2.2 标准曲线及检出限

以环己烷为溶剂，配制 10 种邻苯二甲酸酯化合物混合标准溶液，浓度分别为 0.5、1、2、5、10 mg/L (其中 DINP、DIDP 浓度分别为 1、3、5、7、10 mg/L)。各浓度混合标液分别加入内标物苯甲酸苄酯 (200 mg/L) 10 μ L。以 SIM 方式采集，得到 10 种邻苯二甲酸酯组分标准曲线。部分邻苯二甲酸酯组分标准曲线如下图所示。以 3 倍信噪比计算各组分的检出限，结果见表 2。

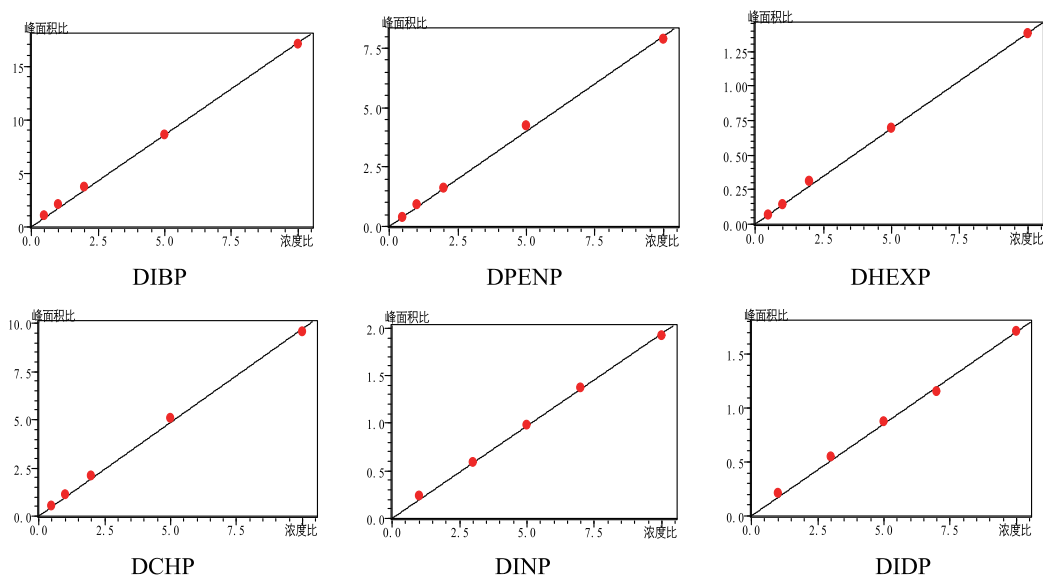


图2 部分邻苯二甲酸酯组分标准曲线

表2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	No.	组分名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	DIBP	0.9999	0.37	6	DEHP	0.9993	1.13
2	DBP	0.9993	0.44	7	DCHP	0.9992	1.22
3	DPENP	0.9993	1.26	8	DNOP	0.9996	4.20
4	DHEXP	0.9996	0.74	9	DINP	0.9990	21.23
5	BBP	0.9994	0.95	10	DIDP	0.9993	18.10

2.3 回收率

选取不含有以上 10 种邻苯二甲酸酯玩具样品进行加标回收率试验，加标量为 1.2 mg/g，按照前述前处理方法平行制备 3 份，进样分析。回收率测试结果见表 3。

表3 回收率测试结果(n=3)

No.	组分名称	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	DIBP	95.7	2.1
2	DBP	95.7	2.7
3	DPENP	95.3	3.8
4	DHEXP	94.7	4.4
5	BBP	92.0	5.2
6	DEHP	94.4	3.5
7	DCHP	94.2	4.8
8	DNOP	94.4	4.6
9	DINP	93.2	3.2
10	DIDP	92.4	2.9

2.4 样品测定结果

选取市售某种玩具产品，依照前处理方法处理后进样分析，该样品检测出 DEHP 含量为 0.26%。该样品色谱图见图 3。

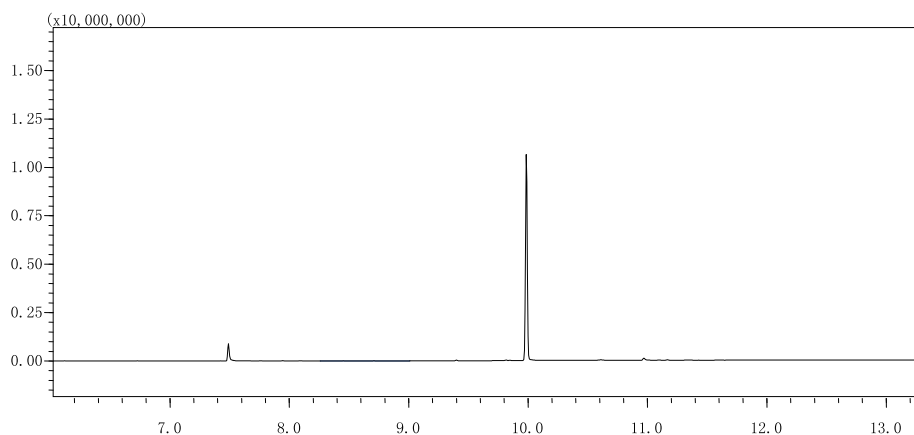


图3 某玩具样品色谱图

■ 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2020 气相色谱质谱联用仪，参照美国消费品安全委员会 (CPSC) 颁布的邻苯二甲酸酯 CPSC-CH-C1001-09.3 测试方法，建立了儿童玩具产品中限用的 10 种邻苯二甲酸酯的检测方法。在 0.5~10.0 mg/L 标准曲线范围各组分内线性良好，加标回收率在 92.0%~95.7% 之间。