

GCMS 法测定涂料中邻苯二甲酸酯

GCMS-178

摘要：建立了气质联用仪检测涂料中 15 种邻苯二甲酸酯的分析方法，样品经乙腈（水性油漆用甲醇提取）提取后，经硅胶层析柱净化，用 GCMS 进行检测。15 种邻苯二甲酸酯在 0.05~5 mg/L 浓度范围内，相关系数均在 0.993 以上。对浓度基质加标样品溶液连续 5 次进样，各组分峰面积的 RSD% 均小于 5%。15 种邻苯二甲酸酯的加标回收率在 74~120% 之间，均能满足日常检测的要求。

关键词：GCMS 邻苯二甲酸酯 涂料

邻苯二甲酸酯（PAEs），是塑胶工业中最为常见的塑化剂。在日常工业上被广泛添加于高分子塑胶产品的生产，亦可添加于胶合剂、涂料、油墨中。研究表明，邻苯二甲酸酯是环境激素类物质中的一类重要化合物，可混在食物、空气和其它物质中，通过消化、呼吸器官和皮肤进入人体发挥类似雌激素的作用，致使人体肢体畸形、内分泌失调、生殖系统病变等。

近年来随着工业生产和塑料制品的使用，PAEs 不断进入环境，成为全球性最普遍的一类污染物。欧盟 2005 年 12 月 14 日发布的 2005/84/EC 指明在可放入口

中的玩具及儿童护理用品中所含有的 6 种邻苯二甲酸酯类化合物浓度不得超过 0.1%。

随着人们环保和健康意识的增强，涂料的安全使用已成为人们十分关心的问题。邻苯二甲酸酯类化合物的分析主要集中在对聚氯乙烯、食品、化妆品及环境样品（如大气、水体、土壤及沉淀物）的研究，对于涂料中 PAEs 的检测报道还比较少。

本文采用岛津 GCMS 检测涂料中 15 种邻苯二甲酸酯，样品经溶剂提取后，经硅胶层析柱净化，方法简单、快速，能够有效的检测涂料中邻苯二甲酸酯的含量。

实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：岛津 GCMS-QP 2010 Ultra

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5 ms, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度：280℃

柱温程序：90℃ (1 min) _15℃ /min_210℃

(2 min)_5℃ /min_240℃ (5 min)_5℃ /min_

250℃ (5 min) _25℃ /min_300℃ (9 min)

恒线速度方式：37.0 cm/sec

进样方式：不分流进样 (1 min)

进样量：1 μL

离子源：250℃

接口温度：300℃

采集方式：SIM 模式，各组分选择离子见表 1。

样品制备

准确称取 0.2 克涂料样品，置于 10 mL 的离心管中，加入 5 mL 乙腈（对于水性涂料需加入甲醇提取），涡旋振荡至涂料完全溶解，超声提取 10 min，高速离心分离，将上清液放入硅胶玻璃层析柱内并使用 130 ml 正己烷淋洗层析柱。收集流出液、浓缩并定容至 5 ml。

表1 邻苯二甲酸酯组分名称、保留时间及选择离子

No.	中文名称	CAS号	英文缩写	保留时间(min)	定量离子	参考离子
1	邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	DMP	7.083	163	194、133
2	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	DIBP	10.517	149	223、205
3	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	DBP	11.6	149	223、205
4	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	117-82-8	DMEP	12.1	149	104、207
5	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯	146-50-9	BMPP	13.067	149	251、167
6	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	605-54-9	DEEP	13.6	149	221、176
7	邻苯二甲酸二正戊酯	131-18-0	DPP	14.075	149	219、237

8	邻苯二甲酸二己酯	84-75-3	DHXP	16.825	149	251、233
9	邻苯二甲酸丁基苄基酯	85-68-7	BBP	17.000	149	238、206
10	邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	117-83-9	DBEP	18.992	149	193、176
11	邻苯二甲酸二环己酯	84-61-7	DCHP	19.975	149	167、249
12	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	117-81-7	DEHP	20.425	149	167、279
13	邻苯二甲酸二正辛酯	117-84-0	DNOP	24.900	279	149、261
14	邻苯二甲酸二异壬酯	28553-12-0	DINP	27.517	293	149、275
15	邻苯二甲酸二异癸酯	68515-49-1	DIDP	30.525	307	149、289

结果与讨论

3.1 标准样品谱图

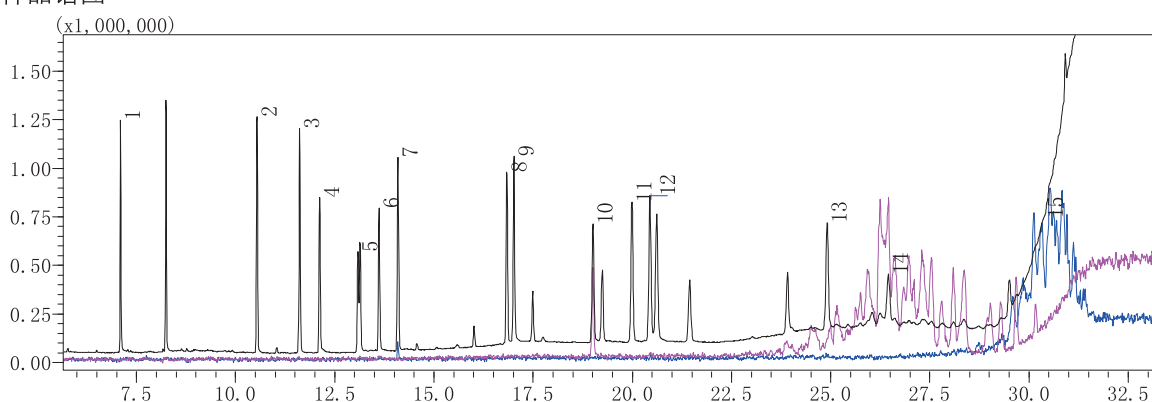


图1 邻苯二甲酸酯的TIC图

3.2 标准曲线

分别配制浓度为 0.05、0.1、0.5、1、5 mg/L 的邻苯二甲酸酯混合标准溶液 (DINP、DIDP 的浓度分别为 2、4、20、40、80 mg/L)。以浓度作为横坐标, 峰面积作为纵坐标, 绘制标准曲线, 部分邻苯二甲酸酯标准曲线如图 2 所示。检出限按照 3 倍的信噪比计算。取涂料基质样品加标 (加标浓度为 0.1 mg/L, DINP、DIDP 浓度为 4 mg/L) 连续进样 5 次, 计算各邻苯二甲酸酯组分峰面积的相对标准偏差。标准曲线的相关系数 (r)、最低检出限 (LOD) 及峰面积的相对标准偏差 (RSD) 见表 2。

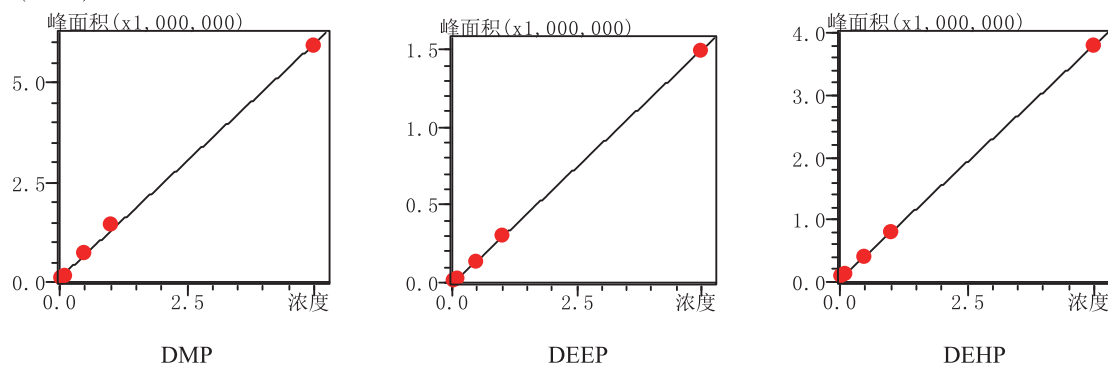


图2 部分邻苯二甲酸酯组分标准曲线

表2 邻苯二甲酸酯组分标准曲线相关系数(r)、最低检出限(LOD)、峰面积RSD及回收率

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD($\mu\text{g/L}$)	峰面积RSD(% $,n=5$)	回收率(%)
1	DMP	0.9993	0.51	3.6	89.7
2	DIBP	0.9983	0.49	1.0	117.9
3	DBP	0.9998	0.34	0.9	103.8
4	DMEP	0.9999	1.41	1.9	90.4
5	BMPP	0.9999	1.94	1.4	103.5

6	DEEP	0.9999	3.14	1.2	84.8
7	DPP	0.9991	1.31	1.0	100.9
8	DHXP	0.9998	0.46	1.2	103.9
9	BBP	0.9999	1.20	2.2	92.7
10	DBEP	0.9996	2.23	2.3	91.0
11	DCHP	0.9999	1.38	1.6	102.6
12	DEHP	0.9999	0.49	1.5	117.0
13	DNOP	0.9975	4.2	2.7	119.7
14	DINP	0.9934	21.07	2.6	76.2
15	DIDP	0.9964	22.03	5.0	74.2

3.3 回收率测试

在涂料样品中加入邻苯二甲酸酯混合标准溶液,添加浓度为 0.1 mg/L (DINP、DIDP 浓度为 4 mg/L),按照步骤 2. 进行样品前处理, 涂料样品加标回收率结果见表 2。

3.4 样品测试

按照 2. 前处理步骤对某品牌涂料样品进行处理, 取 1 μ L 进样。该样品色谱图见图 3, 测定结果见表 3。

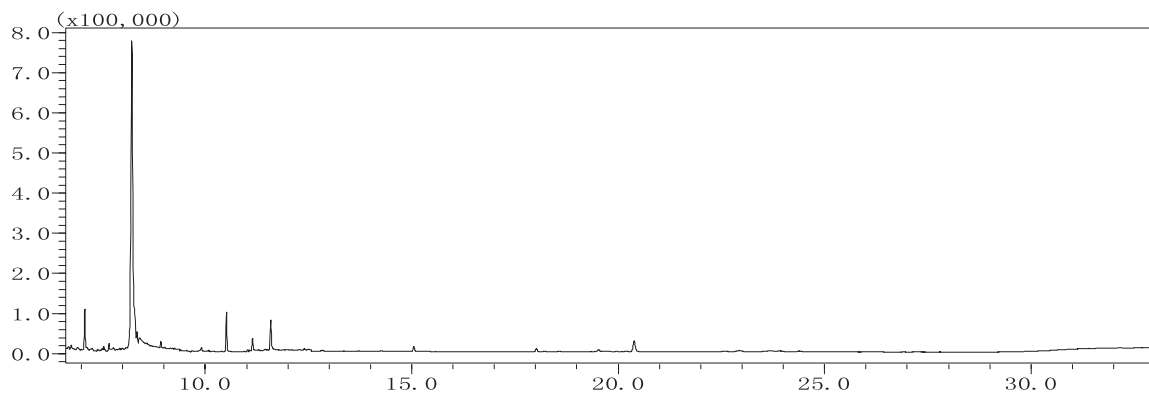


图3 涂料样品TIC色谱图

表3 涂料样品测定结果

No.	化合物	含量 (mg/kg)	No.	化合物	含量 (mg/kg)
1	DMP	2.4	9	BBP	N.D
2	DIBP	1.8	10	DBEP	N.D
3	DBP	1.4	11	DCHP	N.D
4	DMEP	N.D	12	DEHP	1.2
5	BMPP	N.D	13	DNOP	N.D
6	DEEP	N.D	14	DINP	N.D
7	DPP	N.D	15	DIDP	N.D
8	DHXP	N.D			

备注: N.D为未检出。

结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪对涂料中 15 种邻苯二甲酸酯进行分析。该方法前处理操作简单, 15 种邻苯二甲酸酯的加标回收率在 74~120% 之间, 对涂料基质加标样品连续 5 次进样, 峰面积的相对标准偏差均小于 5%, 完全满足日常分析检测的要求。