

GCMS 法测定光学 TAC 薄膜中 9 种增塑剂含量

GCMS-577

摘要： 本文采用超声提取方式，结合岛津最新型号的气质联用仪 GCMS-QP2050，建立了光学 TAC 薄膜样品中 9 种增塑剂含量的检测方法。在 0.2~5 mg/L 浓度范围内，各化合物线性良好；混合标准溶液连续 6 次进样，峰面积 RSD 值均小于 5%，重复性良好；样品加标测试，回收率达到 80%~120%。方法满足实验室对薄膜样品中增塑剂含量测定的要求。本文数据处理部分还采用了岛津 Peakintelligence™ 智能积分软件，提高积分准确性。

关键词： 气质联用仪 光学功能薄膜 增塑剂

技术特点：

- ❖ 使用岛津新上市的气质联用仪 GCMS-QP2050，化合物灵敏度更高。
- ❖ 使用 Peakintelligence 智能积分软件，有效提高数据积分的准确性。

偏光膜是光学功能薄膜的一种，主要由聚乙烯醇 (PAV) 薄膜与三醋酸纤维素酯 (TAC) 薄膜共同压制而成。PAV 膜具有高延展性的特点，经碘化物浸化拉伸后可使经过的光产生偏振效应。由于其机械性能差，容易外界水份影响失效，因此其两端还需要与机械性能好、高透性和高耐湿性 TAC 膜贴合进行保护。TAC 膜主要由天然纤维素与醋酸反应生成的三醋酸纤维素酯，经过二氯甲烷溶解，再加入塑化剂等添加剂混合形成粘稠液体，再通过挤压成膜制作得来。

塑化剂的添加可以提升 TAC 膜的柔韧性，使用疏水性增塑剂，如 TPP、BDP 等，还可以提高 TAC

膜的耐湿性，从而更好地隔绝外界水分，保护 PAV 膜。增塑剂的用量提升也可以提高膜的耐湿性，但生产时也容易造成增塑剂的溢出，导致偏光膜出现表面污染、压痕等表观瑕疵，影响产品性能。因此需要对增塑剂的添加量进行测定和控制。

本文参考了国家标准 GB/T 35923-2018《光学功能薄膜 三醋酸纤维素酯 (TAC) 膜 增塑剂含量测定方法》，采用岛津 GCMS-QP2050，建立 TAC 薄膜中增塑剂含量分析方法。实验结果表明，该方法稳定可靠，适用于光学 TAC 薄膜中 9 种增塑剂含量的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2050

1.2 分析条件

| | | | |
|------------|--|----------|----------------------|
| 色 谱 柱： | SH-Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm | | |
| 柱 温 程 序： | 40°C (1 min)_40°C /min_150°C _20°C /min_300°C (4.75 min) | | |
| 进 样 口 温 度： | 280°C | 离子源温度： | 230°C |
| 载气控制模式： | 恒线速度 | 接 口 温 度： | 300°C |
| 线 速 度： | 47 cm/sec | 采 集 模 式： | SIM 选择离子模式，离子信息请见表 1 |
| 进 样 方 式： | 不分流进样 | | |
| 进 样 量： | 1.0 μL | | |

■ 样品前处理

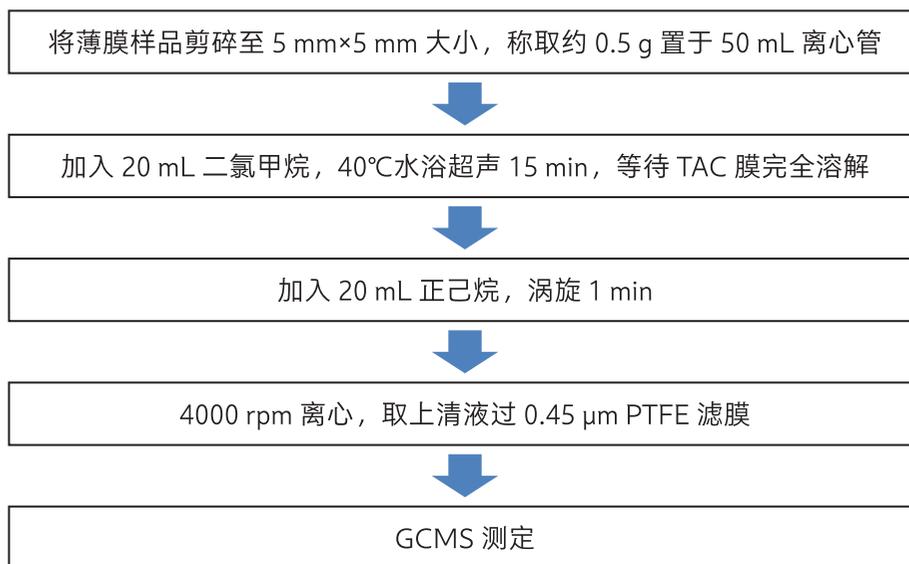


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

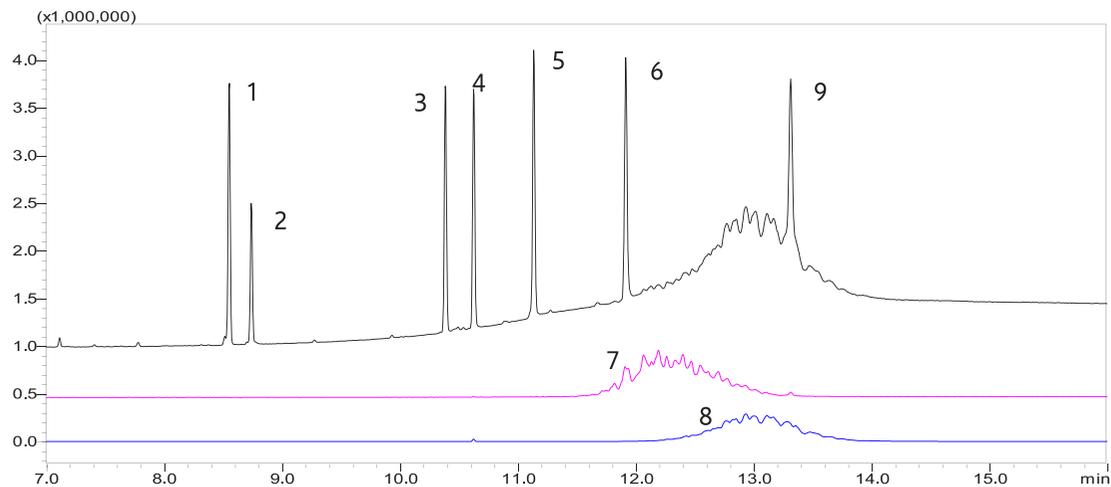


图 2 9 种增塑剂色谱图 (5.0 mg/L)

表 1 化合物信息

| No. | 化合物名称 | 英文简称 | CAS 号 | 保留时间 (min) | 定量离子 (m/z) | 定性离子 (m/z) |
|-----|-----------------|------|----------|------------|------------|-------------|
| 1 | 邻苯二甲酸二丁酯 | DBP | 84-74-2 | 8.545 | 149 | 150;223;205 |
| 2 | 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 | DMEP | 117-82-8 | 8.740 | 59 | 58;149;104 |
| 3 | 邻苯二甲酸丁基苄基酯 | BBP | 85-68-7 | 10.385 | 149 | 91;206;238 |
| 4 | 磷酸三苯酯 | TPP | 115-86-6 | 10.625 | 326 | 215;233;169 |

| | | | | | | |
|---|----------------|------|------------|--------|-----|-------------|
| 5 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 | DEHP | 117-81-7 | 11.135 | 149 | 167;279;150 |
| 6 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | DNOP | 117-84-0 | 11.915 | 279 | 149;261;167 |
| 7 | 邻苯二甲酸二异壬酯 | DINP | 68515-48-0 | 13.315 | 402 | 228;168;309 |
| 8 | 邻苯二甲酸二异癸酯 | DIDP | 26761-40-0 | 12.19 | 293 | 127 |
| 9 | 2-联苯基二苯基磷酸酯 | BDP | 132-29-6 | 12.955 | 307 | 149;141;150 |

3.2 标准曲线与检出限

以丙酮为溶剂，配制 9 种化合物标准系列溶液，浓度分别为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L，其中 DIDP、DINP 浓度为 2.0、5.0、10、20、50 mg/L。经上机测试。以外标法建立标准曲线。取浓度 0.2 mg/L 标准溶液的数据，以 3 倍信噪比计算仪器检出限。标准曲线信息、检出限结果见表 2。

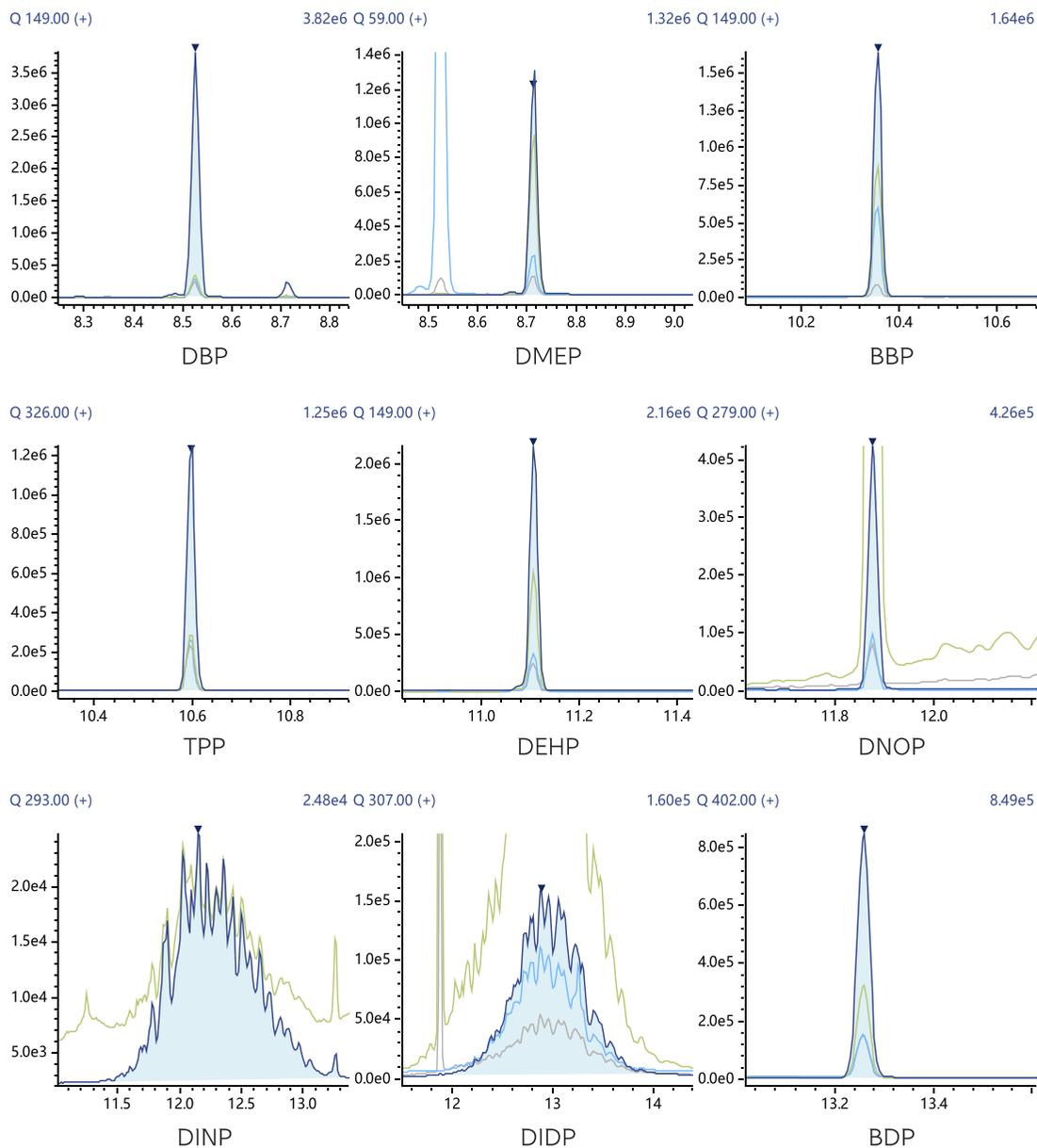


图 3 化合物质量色谱图 (浓度 1.0 mg/L)

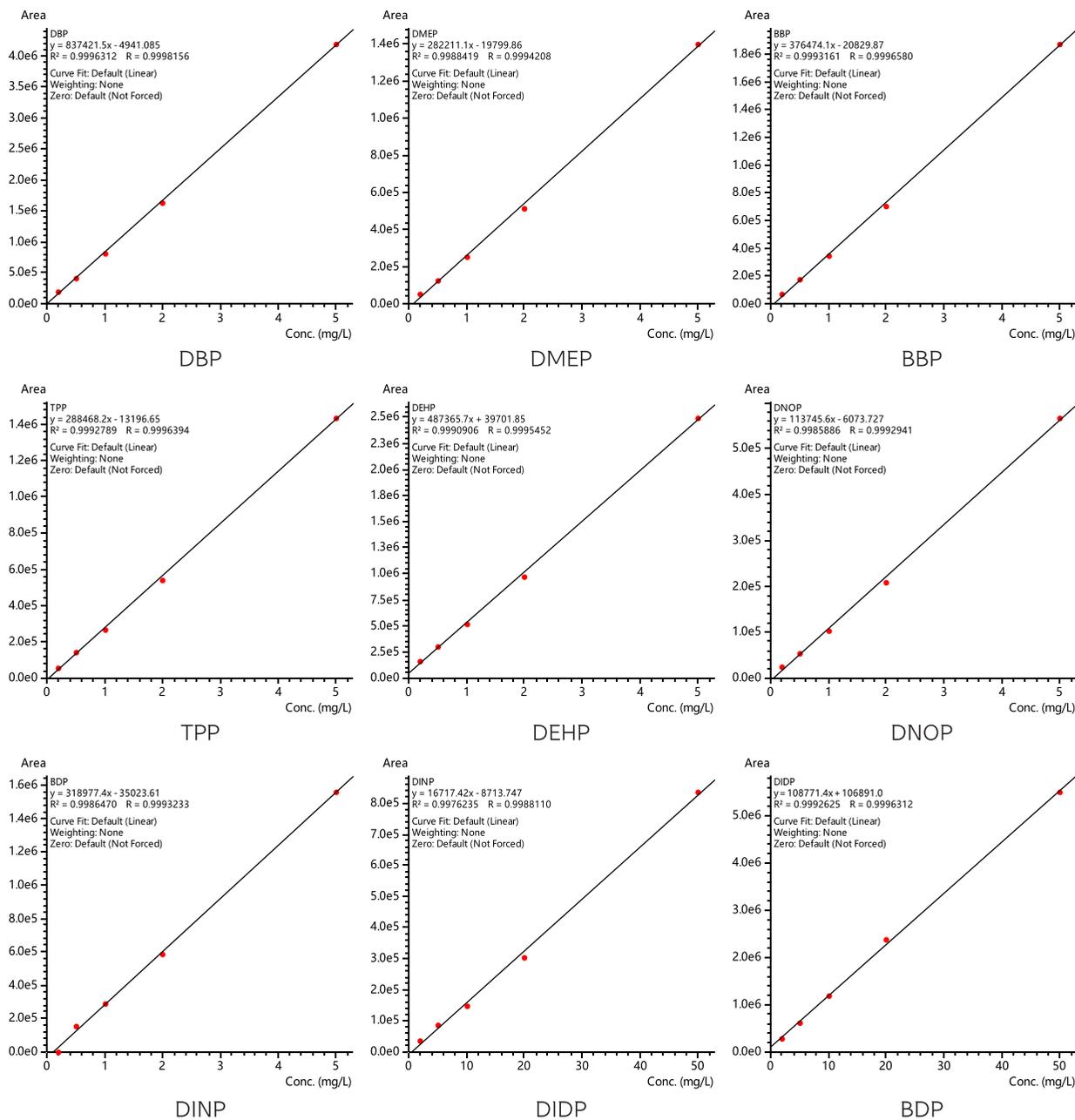


图 4 化合物标准曲线

表 2 化合物标准曲线线性相关系数及检出限

| No. | 化合物名称 | 相关系数 R | 检出限 (mg/L) |
|-----|-------|--------|------------|
| 1 | DBP | 0.9998 | 0.017 |
| 2 | DMEP | 0.9995 | 0.002 |
| 3 | BBP | 0.9997 | 0.009 |
| 4 | TPP | 0.9997 | 0.001 |
| 5 | DEHP | 0.9997 | 0.003 |

| | | | |
|---|------|--------|-------|
| 6 | DNOP | 0.9993 | 0.015 |
| 7 | DIDP | 0.9987 | 0.789 |
| 8 | DIDP | 0.9991 | 0.053 |
| 9 | BDP | 0.9996 | 0.001 |

3.3 重复性测试

取浓度为 0.5 mg/L 混合标准溶液，连续进样 6 针，考察仪器重复性。结果见表 3。

表 3 重复性结果 (n=6)

| No. | 化合物名称 | 峰面积 | | | | | | RSD (%) |
|-----|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 1 | DBP | 475035 | 481632 | 494797 | 491652 | 484793 | 483848 | 1.46 |
| 2 | DMEP | 134784 | 132131 | 135681 | 134586 | 130634 | 130878 | 1.63 |
| 3 | BBP | 186828 | 186595 | 193865 | 190202 | 187821 | 185644 | 1.62 |
| 4 | TPP | 137957 | 138254 | 142147 | 139159 | 138031 | 136653 | 1.35 |
| 5 | DEHP | 323639 | 327266 | 335604 | 331597 | 327653 | 324705 | 1.36 |
| 6 | DNOP | 51497 | 50731 | 51242 | 50414 | 49274 | 48688 | 2.21 |
| 7 | DIDP | 76073 | 74996 | 75822 | 75671 | 72478 | 71248 | 2.72 |
| 8 | DIDP | 589668 | 581651 | 589917 | 576217 | 561926 | 556799 | 2.43 |
| 9 | BDP | 143787 | 148676 | 147709 | 150326 | 148678 | 145795 | 1.59 |

3.4 样品及回收率测试

取 TAC 薄膜样品前处理步骤后上机检测，测定增塑剂含量。该样品未检出上述增塑剂化合物。以该样品为空白样，加入含量水平为 16 mg/kg，DINP、DIDP 含量水平为 160 mg/kg 的混合标准溶液，静置吸收 30 分钟后按上述步骤进行前处理，上机测试。回收率结果见表 4。

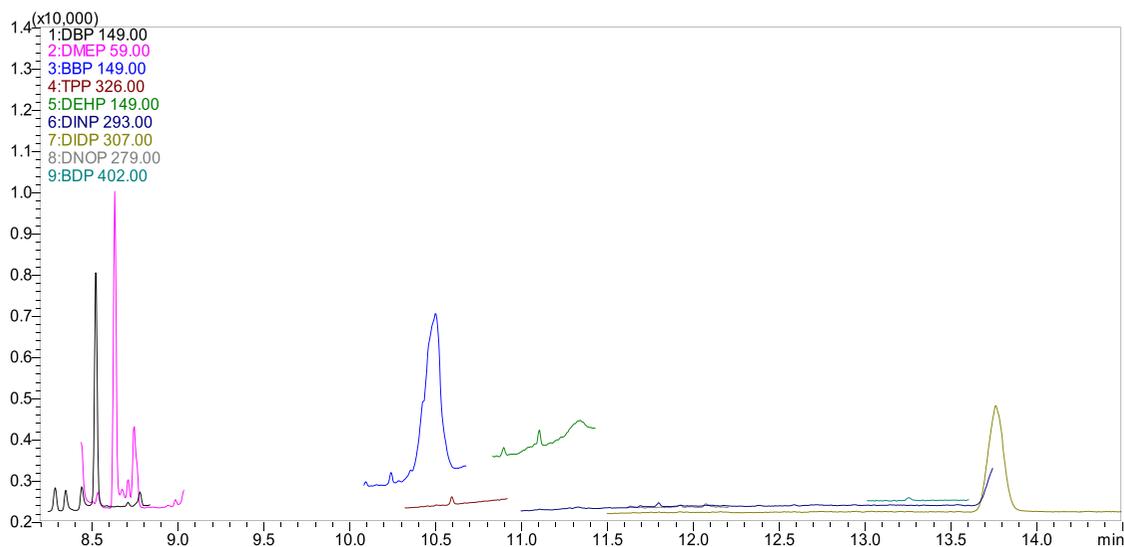


图 5 某 TAC 薄膜样品色谱图

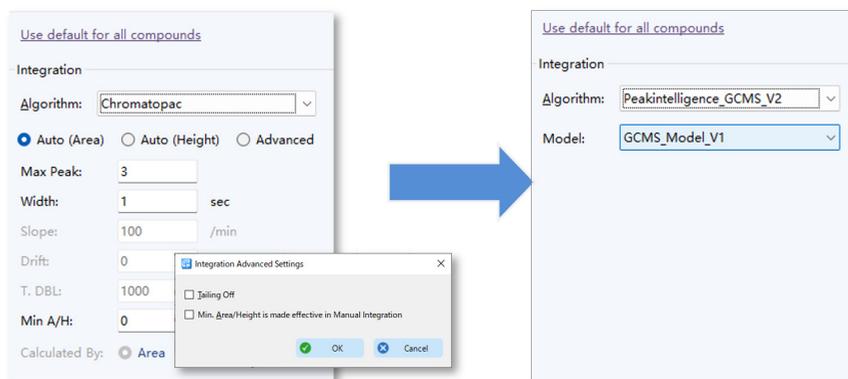
表 4 样品加标测定结果

| No. | 化合物名称 | 样品含量 (mg/kg) | 含量 (mg/kg) | | | 平均回收率 (%) | RSD (%) |
|-----|-------|-----------------|------------|---------|---------|--------------|---------|
| | | | 1 | 2 | 3 | | |
| 1 | DBP | N.D. | 12.872 | 13.048 | 12.872 | 80.82 | 0.79 |
| 2 | DMEP | N.D. | 17.976 | 17.576 | 17.792 | 111.13 | 1.13 |
| 3 | BBP | N.D. | 18.344 | 18.144 | 18.288 | 114.12 | 0.57 |
| 4 | TPP | N.D. | 18.752 | 18.416 | 18.744 | 116.48 | 1.03 |
| 5 | DEHP | N.D. | 18.272 | 18.296 | 18.384 | 114.48 | 0.32 |
| 6 | DNOP | N.D. | 17.352 | 16.392 | 16.584 | 104.85 | 3.03 |
| 7 | DIDP | N.D. | 169.776 | 168.336 | 168.192 | 105.48 | 0.52 |
| 8 | DIDP | N.D. | 157.688 | 165.936 | 166.784 | 102.17 | 3.07 |
| 9 | BDP | N.D. | 17.944 | 17.552 | 17.832 | 111.10 | 1.14 |

注：N.D. 表示未检出

3.5 Peakintelligence™ 智能积分软件

本报告数据均采用 Peakintelligence 智能积分软件进行数据处理。Peakintelligence 是色谱质谱仪器工作站的可选插件，可启用基于 AI 的峰积分智能算法，提高数据处理 workflows 的效率。利用人工智能实现“无参数、高精度”减轻各应用领域的的数据审查负担。



在使用 Peakintelligence 智能积分软件软件时，仅需选择“Peakintelligence_GCMS_V2”积分器和“GCMS_Model_V1”模型即可，无需设置任何参数。

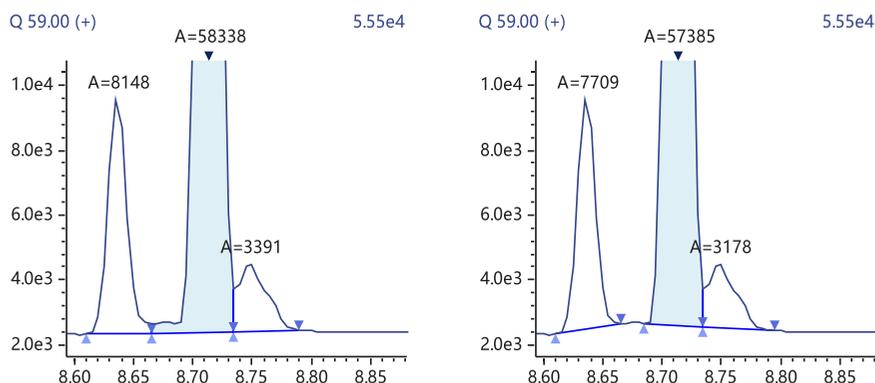


图 6 不同积分算法的 DMEP 色谱图对比

在进行数据处理时，目标物色谱图容易受到样品基质的干扰，导致积分不准确。如果不调整参数，则无法准确积分，因此实验人员需要花费大量的时间确认积分结果以及进行积分调整。

采用 Peakintelligence 智能积分软件进行积分，可大幅降低数据处理时的人力消耗，提高积分准确性，同时也能降低数据审查的负担。

■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2050 气质联用仪，建立了 TAC 膜中增塑剂化合物的检测方法。在 0.2~5 mg/L 浓度范围内，化合物线性良好，相关系数大于 0.998。取浓度为 0.5 mg/L 混合标准溶液，连续进样 6 针，峰面积 RSD% 小于 5%，重复性良好。空白样品加标实验样品加标回收率在 80.82%~116.48% 之间。该方法可作为 TAC 薄膜样品中增塑剂化合物含量分析之参考。

岛津应用云

