

GC-MS/MS 同时测定皮革制品中 20 种邻苯二甲酸酯类化合物

GCMSMS-010

摘要： 本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 对皮革制品中 20 种邻苯二甲酸酯类化合物进行了同时测定。试样用正己烷超声萃取，萃取液经中性氧化铝固相萃取柱净化后，进行 GC-MS/MS 分析。该方法简便快捷，定性定量准确，灵敏度高，检出限低，DINP 和 DIDP 的检出限分别为 10.0 μg/L，其余各组分的检出限均低于 1.0 μg/L。该方法的加标回收率为 77.34% ~ 113.26%，精密度试验峰面积 RSD 均小于 10%。

关键词： GC-MS/MS 皮革制品 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯是一类能起软化作用的化学品，它被普遍应用于玩具、食品包装、塑料制品、涂料、印染、化妆品和香料的生产过程中。近些年，邻苯二甲酸酯类化合物越来越多的被发现用于皮革制品用杀虫剂、整理剂等。

邻苯二甲酸酯类化合物具有类似雌性激素作用的环境激素，影响人体内分泌系统。为了人体健康和环境安全，各国纷纷立法限制使用邻苯二甲酸酯类化合物。根据欧盟 REACH 法规规定，包括玩具在内的输欧产品若不符合 REACH 法规有关高关注物质 (SVHC) 的规定，

将面临被召回或撤出欧盟市场的风险。

目前，邻苯二甲酸酯类增塑剂的分析多为单四极杆气相色谱质谱法。而对于皮革制品等复杂基质，单四级杆质谱分析受到基质干扰大，选择性差，结果存在很大的不确定性。

本文参考行业试行标准《皮革制品中邻苯二甲酸酯的测定方法》，通过超声萃取皮革制品中的邻苯二甲酸酯类化合物，萃取液经净化处理后进行 GC-MS/MS 分析，实现对皮革制品中 20 种邻苯二甲酸酯类化合物进行了同时测定。该方法简单，定量准确可靠，检出限低。

实验部分

1. 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

1.1 分析条件

色谱柱：InterCap5 MS/NP, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：90℃ (1 min)_5℃/min_210℃ (2 min)_5℃/min_240℃ (5 min)_5℃/min_250℃ (5 min)_25℃/min_300℃ (4 min)

CID 气：氦气

进样口温度：250℃

进样量：1 μL

进样方式：不分流，1 min

控制方式：恒线速度方式 (线速度：37 cm/sec)

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

接口温度：280℃

离子源温度：230℃

采集方式：MRM

1.2 样品制备

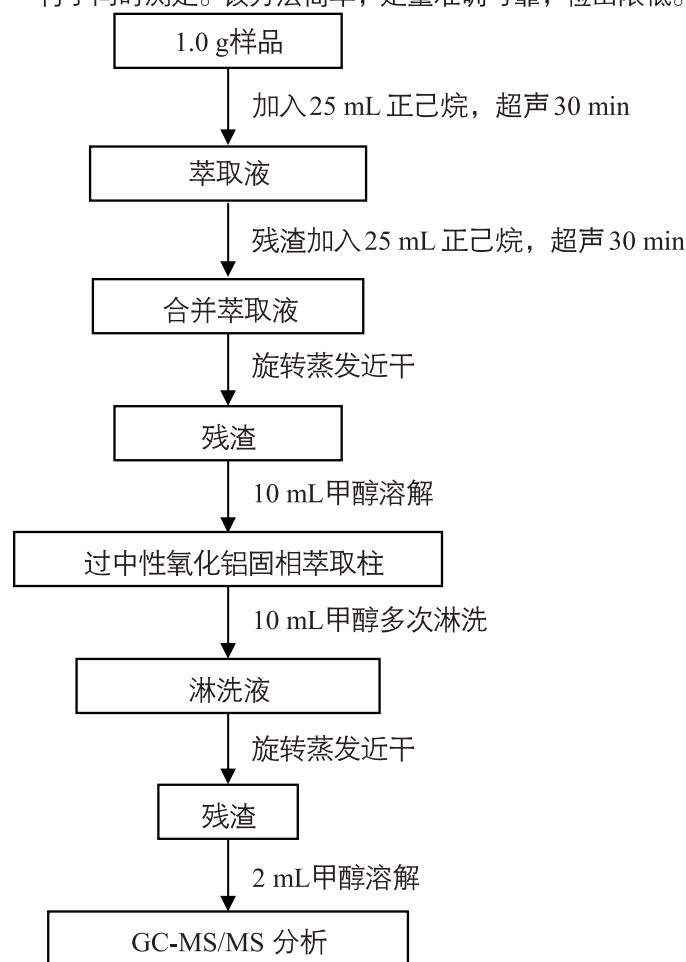


图 1 样品前处理流程图

■ 结果讨论

2.1 色谱图

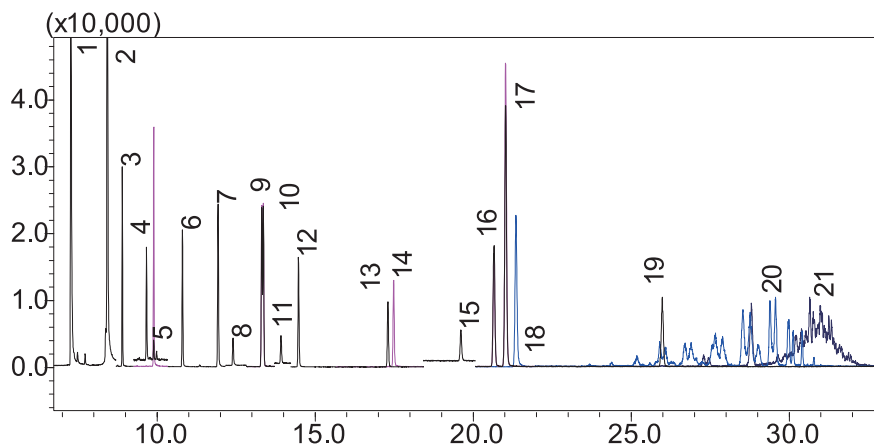


图 2 邻苯二甲酸酯混合标准溶液 (0.01 mg/L) MRM 图

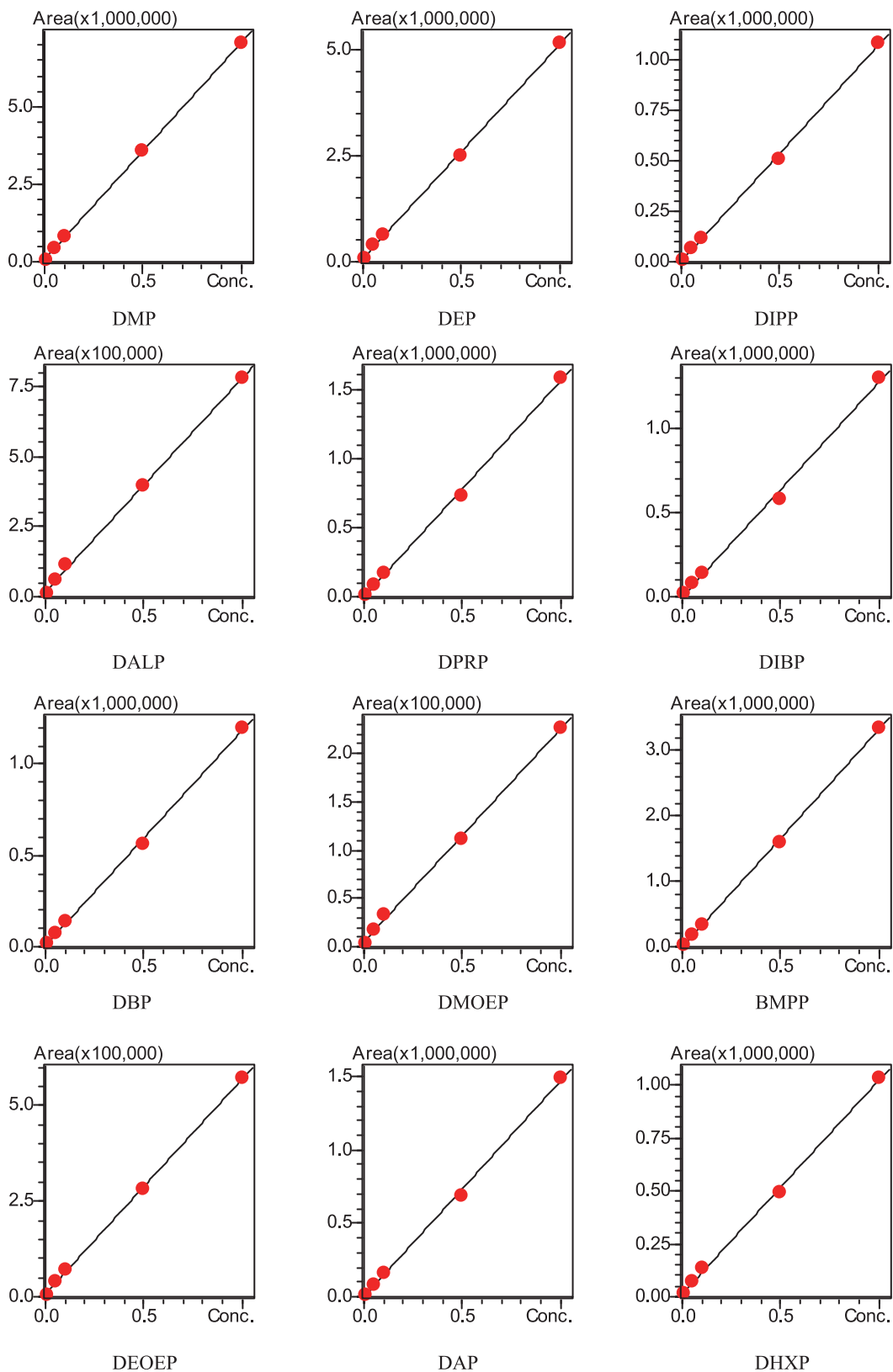
表 1 邻苯二甲酸酯的保留时间及 MRM 参数

ID	中文名称	保留时间	定量离子	CE	定性离子	CE
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	7.266	163>77	23	194>163	7
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	8.412	177>149	10	222>149	15
3	邻苯二甲酸二异丙酯(DIPP)	8.9	209>149	10	167>149	10
4	邻苯二甲酸二烯丙酯(DALP)	9.648	132>104	7	189>105	17
5	邻苯二甲酸二丙酯(DPRP)	9.891	209>149	8	191>149	5
6	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	10.802	223>149	10	205>149	5
7	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	11.924	223>149	10	205>149	5
8	邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯(DMOEP)	12.388	207>59	5	176>149	10
9	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP1)	13.332	167>149	10	251>149	20
10	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP2)	13.338	167>149	10	251>149	20
11	邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯(DEOEP)	13.92	176>149	10	176>104	25
12	邻苯二甲酸二戊酯(DAP)	14.47	237>149	10	219>149	5
13	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	17.29	251>149	15	233>149	5
14	邻苯二甲酸二丁苄酯(BBP)	17.476	206>149	10	238>104	20
15	邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯(DBOEP)	19.613	193>149	15	176>149	10
16	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	20.652	167>149	10	249>149	15
17	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)	21.003	167>149	10	279>149	15
18	邻苯二甲酸二苯酯(DPP)	21.336	225>77	25	225>141	20
19	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	25.985	279>149	12	279>71	17
20	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	29.413	293>149	10	293>167	5
					293>71	10
21	邻苯二甲酸二异酯(DIDP)	31.371	307>149	20	307>167	5
					307>71	20

2.2 标准曲线及检出限

配制 5 个浓度点邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，浓度分别为：0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/L (DINP、DIDP 浓度分别为：0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 mg/L)，以浓度为横坐标，定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，标准曲线见图 3。

以 0.01 mg/L 标样数据为基础，3 倍信噪比计算各组分的最低检出限如下表所示。



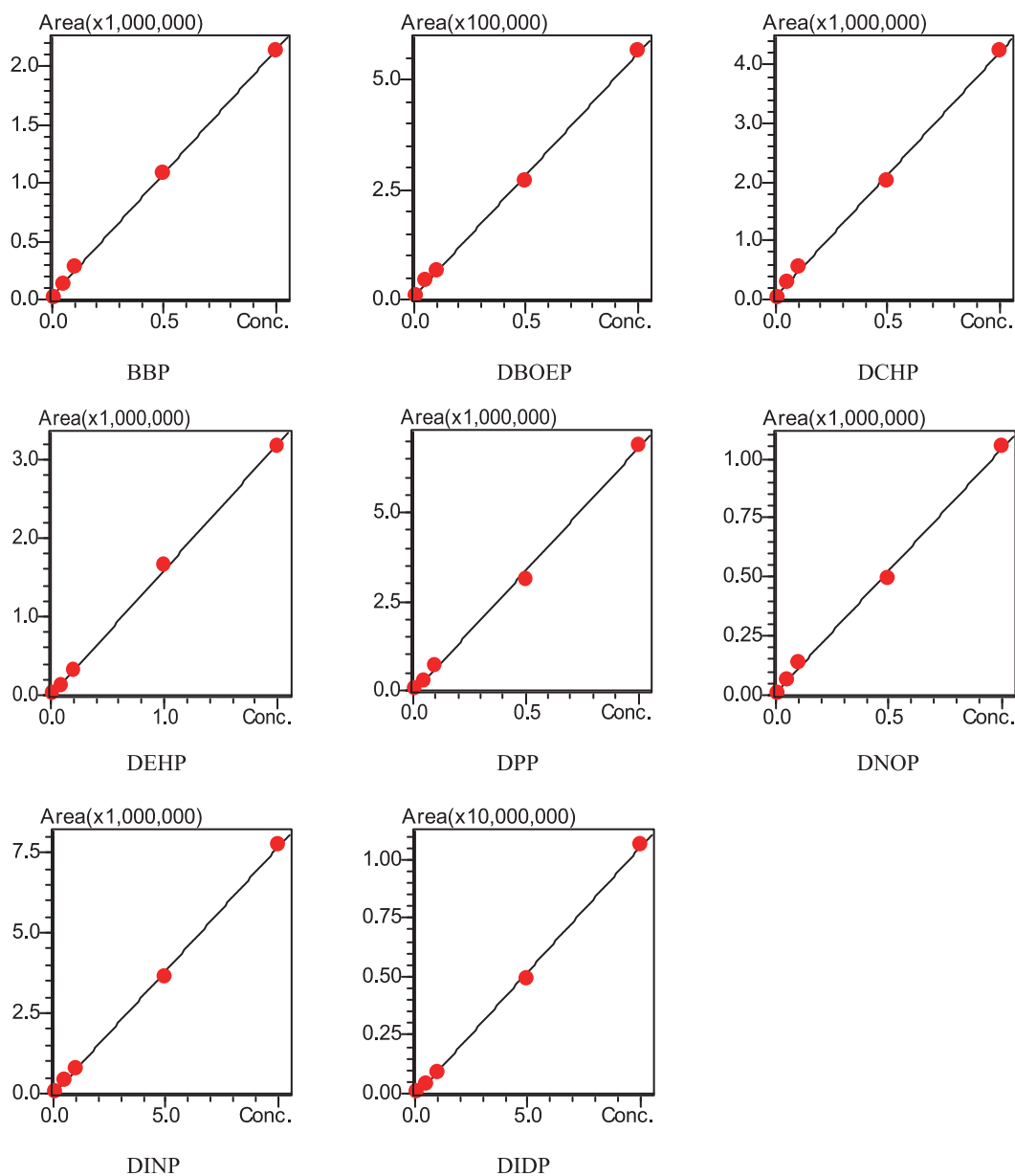


图 3 20 种邻苯二甲酸酯各组分的标准曲线

表 2 20 种邻苯二甲酸酯标准曲线相关系数及检出限

序号	化合物名称	R ²	检出限 (μg/L)	序号	化合物名称	R ²	检出限 (μg/L)
1	DMP	0.999	1.0	11	DAP	0.997	1.0
2	DEP	0.996	1.0	12	DHXP	0.999	1.0
3	DIPP	0.998	1.0	13	BBP	0.999	1.0
4	DALP	0.998	1.0	14	DBOEP	0.999	1.0
5	DPRP	0.999	1.0	15	DCHP	0.997	1.0
6	DIBP	0.999	1.0	16	DEHP	0.999	1.0
7	DBP	0.999	1.0	17	DPP	0.999	1.0
8	DMOEP	0.999	1.0	18	DNOP	0.996	1.0
9	BMPP	0.998	1.0	19	DINP	0.998	10.0
10	DEOEP	0.998	1.0	20	DIDP	0.998	10.0

2.3 回收率

分别进行 0.1 mg/kg、0.2 mg/kg (DINP、DIDP 浓度为 : 1 mg/kg、2 mg/kg) 浓度水平的加标回收试验, 每个浓度水平平行处理 3 份样品, 考察回收率。

表 3 回收率和重现性

No.	化合物名称	加标 0.1 mg/kg		加标 0.2 mg/kg	
		回收率%	RSD%(n=3)	回收率%	RSD%(n=3)
1	DMP	79.45	8.43	87.63	8.78
2	DEP	86.12	6.39	97.66	6.12
3	DIPP	81.26	7.40	104.10	9.14
4	DALP	79.10	6.75	83.10	5.53
5	DPRP	83.29	5.00	91.06	7.17
6	DIBP	90.56	6.00	98.92	8.58
7	DBP	78.87	6.46	87.71	4.79
8	DMOEP	75.23	7.37	87.63	5.95
9	BMPP	82.54	4.51	92.60	5.02
10	DEOEP	99.39	8.97	94.65	4.12
11	DAP	108.65	3.19	101.00	5.19
12	DHXP	115.02	7.15	94.20	4.28
13	BBP	103.13	6.66	96.19	7.89
14	DBOEP	116.27	8.46	105.49	6.01
15	DCHP	81.29	9.67	86.55	7.14
16	DEHP	112.07	6.25	113.26	10.05
17	DPP	114.22	9.54	90.91	8.89
18	DNOP	113.11	7.40	108.78	6.09
19	DINP	86.61	8.56	89.12	8.28
20	DIDP	79.42	9.43	77.34	9.08

2.4 重现性结果

对 0.1 mg/L 的标准样品, 重复进样 6 次, 6 次测定峰面积重现性见表 4。

表 4 峰面积重现性结果

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
1	DMP	778940	769631	753469	738438	729229	715444	3.25
2	DEP	614984	604842	594400	581407	574952	560483	3.42
3	DIPP	103037	101294	99345	97159	95764	93801	3.53
4	DALP	75897	74343	72188	70540	70084	69230	3.63
5	DPRP	141469	139810	135596	132279	131084	130103	3.50
6	DIBP	117693	115606	112711	110813	109314	108402	3.24
7	DBP	118559	116000	113100	110395	109322	108090	3.62
8	DMOEP	17721	17635	17244	17155	17072	16895	1.88

9	BMPP	492934	500596	483813	468964	477605	471001	2.58
10	DEOEP	44852	44151	43355	43005	43260	42593	1.89
11	DAP	117731	115538	111559	109634	108257	107757	3.64
12	DHXP	86253	83910	80707	78985	77761	77515	4.38
13	BBP	169794	166230	161184	156647	155522	153954	3.96
14	DBOEP	42576	42129	40802	40158	39497	39562	3.21
15	DCHP	330892	326342	316297	310523	305134	302413	3.64
16	DEHP	411214	408042	393411	387950	384374	379504	3.28
17	DPP	411503	404080	392830	383966	380253	375881	3.59
18	DNOP	65683	63983	62247	60086	59604	58009	4.70
19	DINP	451180	431705	430984	420881	394311	387852	5.76
20	DIDP	543245	521123	514126	489703	530564	508241	3.58

结论

采用岛津 GCMS-TQ8030 对皮革制品中邻苯二甲酸酯进行分析，该方法操作简单，在 0.01~1.00 mg/L 标准曲线范围内线性良好，DINP 和 DIDP 的检出限分别为 10.0 μg/L，其余各组分的检出限均低于 1.0 μg/L，加标平均回收率保持在 70%~120% 之间，可完全满足皮革制品中邻苯二甲酸酯检测要求。