

GCMS 法测定纺织品中邻苯二甲酸酯含量

摘要：研究表明，邻苯二甲酸酯类化合物具有致癌性，并会对人体的荷尔蒙系统和神经系统造成损害。建筑和装饰材料中常用的聚氯乙烯 (PVC) 会释放出相当量的邻苯二甲酸酯。此外，PVC 材料在焚烧废弃处理时，还会释放出大量氯气、氯乙烯等有害物质，对人类健康造成潜在威胁，并污染生态环境。一些国家及组织对纺织品中邻苯二甲酸酯类 PVC 增塑剂的含量进行了严格限定，其中 Oeko-Tex Standard 100 对婴儿类服饰纺织品中邻苯二甲酸酯类 PVC 增塑剂总量的限定值为不大于 0.1 % (1000 mg/kg)。因此，对纺织品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量进行有效地分析检测，建立快速、灵敏、准确的分析方法有重要意义。

本文参考国标 GB/T 20388—2006 纺织品 邻苯二甲酸酯的测定方法中的样品提取过程，经硅胶层析柱净化后，采用气相色谱 - 质谱联用测定纺织品中邻苯二甲酸酯的含量，方法重现性好，灵敏度高。

实验部分

1.1 仪器配置

岛津 GCMS-QP2010 Plus (EI 源)

采用 SCAN 全扫描模式，质量扫描范围：100 - 500 amu 进行定性分析，采用 SIM 选择离子模式进行定量分析。如表 1 所示：

1.2 仪器分析条件

色谱柱：Rtx-5 ms, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m,
 色谱柱温度：180 $^{\circ}$ C (1 min) _ 20 $^{\circ}$ C / min _ 250 $^{\circ}$ C _
 25 $^{\circ}$ C / min _ 300 $^{\circ}$ C (6 min)
 进样口温度 :290 $^{\circ}$ C
 接口温度 :290 $^{\circ}$ C
 离子源温度 :250 $^{\circ}$ C
 载气：氦气 流速 :1.2 mL/min
 进样方式：不分流进样
 进样量：1 μ L
 分流比：30:1

表1 六种邻苯二甲酸酯定量和定性离子

名称	定量离子	定性离子
DBP	149	149, 223, 205
BBP	149	149, 206, 238
DEHP	149	149, 167, 279
DNOP	279	149, 279, 261
DINP	293	149, 293, 347
DIDP	307	149, 307, 321

1.3 样品前处理

取代表性样品，将其剪碎至 5 mm \times 5 mm 以下，称取上述 1.0 g 样品，精确到 0.0001 g，放入 100 mL 具塞三角锥瓶中，加入 40 mL 的三氯甲烷，超声波提取 30 min。将提取液过滤于 250 mL 浓缩瓶，残渣再用 30 mL 的三氯甲烷，超声波提取 20 min。合并滤液，将滤液浓缩至 5 mL 左右，将浓缩液过硅胶柱净化，用 130 mL 正己烷淋洗，收集淋洗液，旋转蒸发浓缩，正己烷定容至 10 mL。取 1 μ L 进样。

分析结果

1.1 标准品色谱图

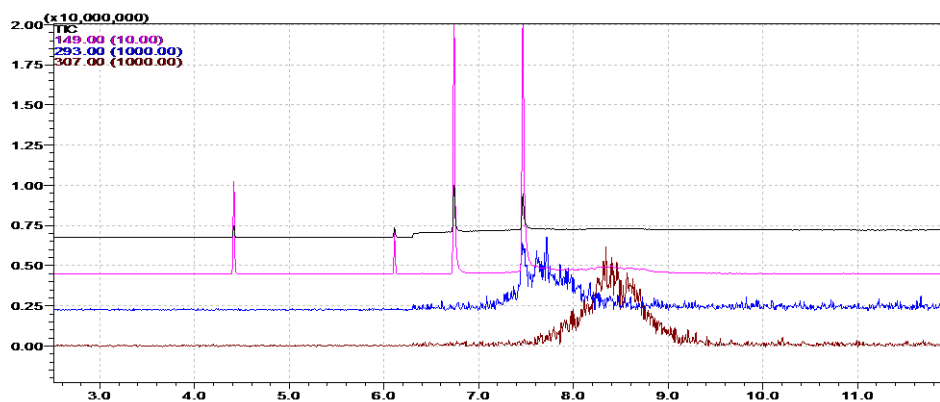


图1 标准样品TIC图

2.2 标准曲线

以 5 mg/mL, 10 mg/mL, 30 mg/mL 标准系列建立的线性回归方程见表 2, 线性关系良好。

表2 线性方程和相关系数

名称	保留时间	线性方程	相关系数
DBP	4.417min	$Y = 21199.03X - 9204.875$	0.9999186
BBP	6.108min	$Y = 7456.333X - 12589.0$	0.9995385
DEHP	6.742min	$Y = 68651.83X - 97447.25$	0.9995959
DNOP	7.467min	$Y = 4506.044X - 9588.95$	0.9993543
DINP	7.725min	$Y = 2468.558X - 5688.558$	0.9995285
DIDP	8.400min	$Y = 6943.271X - 10380.4$	0.9999776

表3 测定结果

名称	保留时间	检测结果(mg/kg)
DBP	4.417 min	未检出
BBP	6.108 min	未检出
DEHP	6.74 0min	1808.15
DNOP	7.467 min	未检出
DINP	7.725 min	未检出
DIDP	8.400 min	未检出

2.3 实际样品分析结果

按本方法测定样品, 得到的图谱及测定结果分别参见图 1 和表 3。

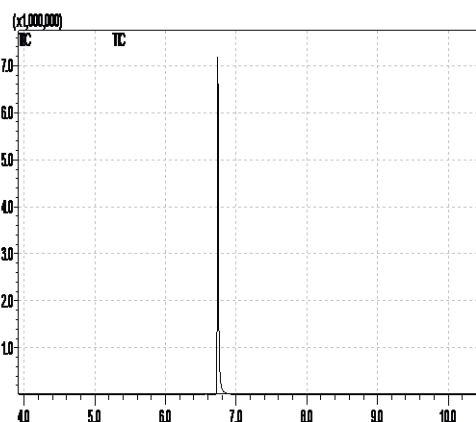


图2 样品TIC图

结论

国标 GB/T 20388-2006 方法使用三氯甲烷提取 PVC 材质的纺织品中的增塑剂后不经净化就直接用 GCMS 检测, 由于大多数 PVC 材质的纺织品均已染色, 这可能会导致提取液中含杂质较多, 如不净化, 难以得到澄清的提取液而影响之后的仪器检测。因此本文采用硅胶层析柱净化提取液, 即减少了对仪器的污染, 又满足仪器检测的要求, 提高了分析的准确度。