

Py-GCMS 法筛查检测塑胶中 41 种增塑剂含量

GCMS-640

摘要：本文利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合热裂解器 PY-3030D 建立了塑胶中 41 种增塑剂的筛查方法。浓度为 1000 mg/kg 的固体标准品连续进样 6 次考察仪器的重复性，各组分峰面积 RSD 值均小于 10%，精密密度良好。以 1000 mg/kg 的固体标准品数据计算各化合物的仪器检出限，各组分的检出限均低于 16 mg/kg，方法灵敏度高。该方法操作简便，样品称量后即可进样分析，适用于塑胶中 41 种增塑剂的筛查检测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 热裂解 塑胶 增塑剂

技术特点：

- ❖ 简化了样品前处理，分析通量高，适合大批量筛查。
- ❖ 采用 FASST 采集模式，可有效兼顾定性鉴定的可靠性与定量结果的精密密度。

增塑剂是塑料制品中用量最大、应用最广的一类功能性助剂，通过削弱聚合物分子链间的作用力，显著改善材料的柔韧性、延展性与加工性能。然而，部分传统增塑剂，尤其是邻苯二甲酸酯类（如 DEHP、DBP、BBP、DIBP 等），因其明确的内分泌干扰活性、生殖发育毒性、潜在致癌性及环境持久性与生物累积性，已成为全球化学品管控的重点对象。欧盟 REACH 法规、RoHS 指令以及我国《GB 26572-2025 电器电子产品有害物质限制使用要求》等均对塑胶产品中特定增塑剂设定严格限值，其中多数要求含量不得超过 0.1%（w/w，即 1000 mg/kg）。

热裂解 - 气相色谱 - 质谱联用技术（Py-GCMS）作为一种原位、免溶剂、免前处理的分析方法，在复杂高分子基质中增塑剂的快速识别与准确定量方面展现出显著优势。通过程序控温使塑胶样品中的增塑剂释放，结合 GCMS 的高效分离能力与质谱的结构鉴定功能，实现增塑剂的快速筛查和定量检测。

本文利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合热裂解器 PY-3030D 建立了塑胶中 41 种增塑剂的筛查测试方法。该方法操作简单，称样后直接上机测定，显著提升了检测通量与操作安全性，尤其适用于大批量合规筛查和生产过程质量监控。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪
PY-3030D 多功能热裂解进样器

1.2 分析条件

热裂解条件：

裂解炉温度程序：200℃_50℃/min_350℃（2 min）

接口温度：300℃

GCMS 条件

色 谱 柱：	SH-I-1MS, 17 m×0.25 mm×0.1μm (含 2 m 保护柱)	离子化方式：	EI
柱 温 程 序：	80℃_10℃/min_300℃ (5 min)	离子源温度：	250℃
进 样 口 温 度：	300℃	色谱质谱接口温度：	300℃
载气控制模式：	恒线速度 (52.1 cm/s)	检测器电压：	调谐电压
进 样 方 式：	分流进样		
分 流 比：	50:1		
采 集 模 式：	FASST 模式, 离子信息见表 1。		

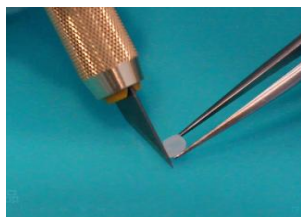
■ 样品前处理

2.1 标准品的制备

用二氯甲烷溶解不含 41 种增塑剂的空白聚合物 (PS 材质), 配制成浓度为 20 mg/mL 的 PS 聚合物溶液。用丙酮配制浓度为 25 mg/L 的 41 种增塑剂混合作业溶液。移取 25 μL PS 聚合物溶液、20 μL 增塑剂混合作业溶液于样品杯中, 常温下挥发至干, 得到 41 种增塑剂的 PS 材质固体标准品 (浓度 1000 mg/kg)。

2.2 样品制备

称取 0.5 mg 左右的样品于样品杯中, 装填适量石英棉覆盖样品, 上机分析。



切取样品



加盖石英棉

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

41 种增塑剂的 PS 材质固体标准品色谱图和部分化合物质量色谱图分别见图 1、图 2。41 种化合物信息见表 1。

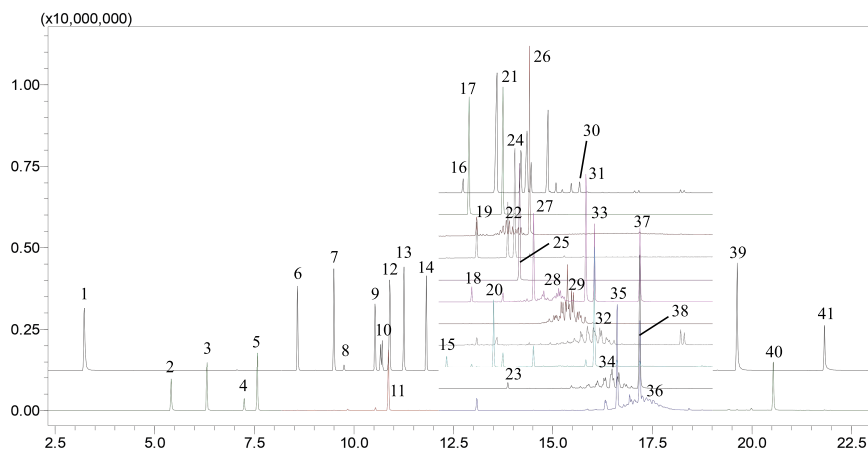
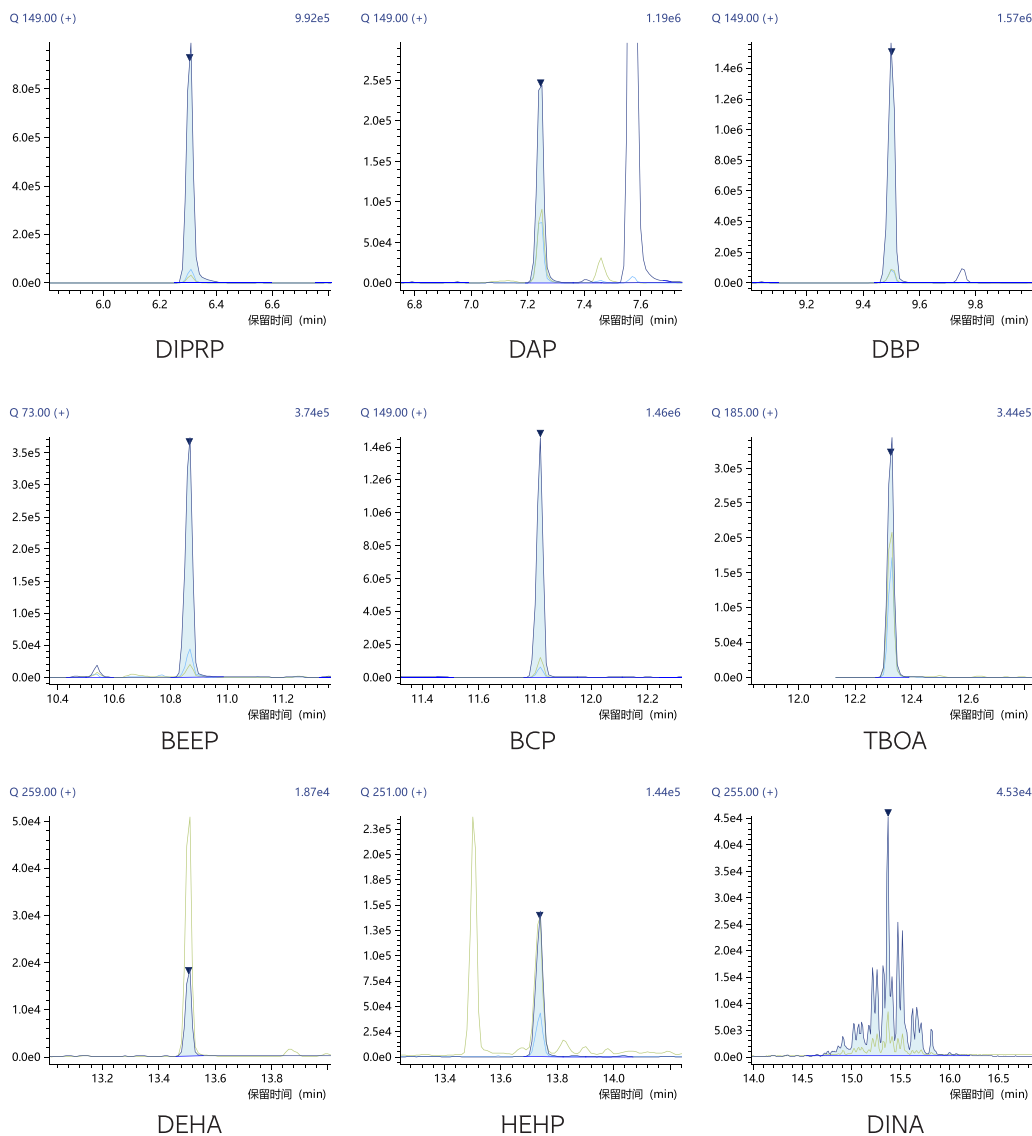


图 1 41 种增塑剂的 PS 材质固体标准品色谱图 (1000 mg/kg)

表 1 相关化合物信息

No.	化合物名称	英文缩写	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	3.227	163	77, 194
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	5.412	149	177, 176
3	邻苯二甲酸二异丙酯	DIPRP	605-45-8	6.308	149	192, 209
4	邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	131-17-9	7.245	149	189, 132
5	邻苯二甲酸二丙酯	DPRP	131-16-8	7.573	149	209, 191
6	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	8.588	149	205, 223
7	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	9.501	149	223, 205
8	邻苯二甲酸二(2-甲氧乙)酯	DMEP	117-82-8	9.754	149	207, 104
9	邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	605-50-5	10.535	219	237, 71
10	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	84-63-9	10.671	251	85
11	邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯	BEEP	605-54-9	10.867	73	221, 193
12	邻苯二甲酸正戊基异戊酯	PIPP	776297-69-9	10.905	219	237, 71
13	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	11.257	149	219, 237
14	邻苯二甲酸丁基环己酯	BCP	84-64-0	11.818	149	223, 205
15	乙酰柠檬酸三丁酯	TBOA	77-90-7	12.327	185	129, 259
16	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	85-68-7	12.739	91	149, 206
17	邻苯二甲酸二己酯	DHP	84-75-3	12.888	251	149, 233
18	邻苯二甲酸正丁异辛酯	BOP	84-78-6	12.956	223	334, 149
19	磷酸三苯酯	TPP	115-86-6	13.083	326	325, 233
20	己二酸二异辛酯	DEHA	103-23-1	13.507	259	241
21	邻苯二甲酸己基-2-乙基己酯	HEHP	75673-16-4	13.738	251	70, 233
22	邻苯二甲酸二 C6-8 支链烷基酯, 富 C7	DIHP	71888-89-6	13.827	265	247, 99
23	邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯	BBEP	117-83-9	13.860	193	176, 249
24	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	14.036	249	231
25	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	84-62-8	14.157	225	77, 226
26	邻苯二甲酸二庚酯	DHePP	3648-21-3	14.411	247	265
27	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	117-81-7	14.520	279	71
28	邻苯二甲酸二异辛酯	DIOP	27554-26-3	14.520	279	167, 149
29	己二酸二异壬酯	DINA	33703-08-01	15.369	255	273
30	邻苯二甲酸二苄酯	DBzP	523-31-9	15.673	107	91, 149
31	邻苯二甲酸二辛酯	DNOP	117-84-0	15.830	149	279, 390
32	1,2-环己烷二羧酸二异壬酯	DINCH	166412-78-8	15.870	299	173, 155
33	对苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHT	6422-86-2	16.047	112	261, 279
34	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	68515-48-0	16.487	293	149
35	邻苯二甲酸二(2-丙基庚基)酯	DPHP	53306-54-0	16.616	307	167, 141

36	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	26761-40-0	16.616	307	149,167
37	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	84-76-4	17.185	293	275
38	邻苯二甲酸正辛基正癸酯	ODP	119-07-3	17.190	307	279
39	邻苯二甲酸二十一烷酯	DUP	3648-20-2	19.628	149	321,150
40	四溴邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	TBPH	26040-51-7	20.535	112	464,466
41	邻苯二甲酸二十三酯	DTDP	119-06-2	21.824	149	349,167



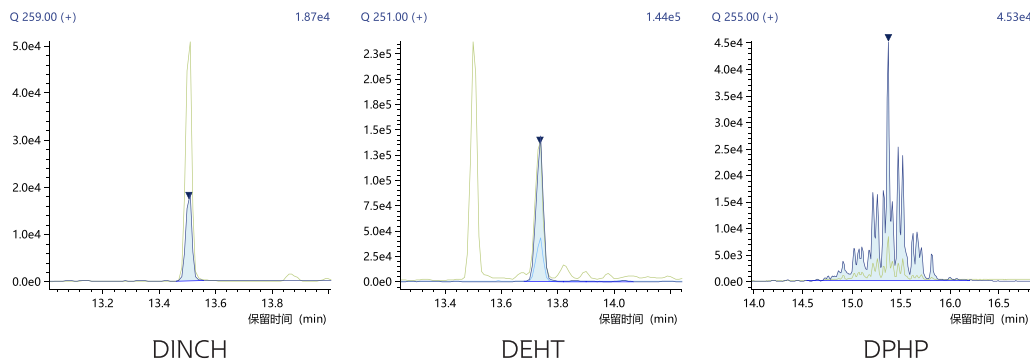


图 2 部分增塑剂的质量色谱图

3.2 重复性测试

平行制备 6 份 1000 mg/kg 的 PS 材质固体标准品，连续进样 6 次，考察重复性，测定结果见表 2。

表 2 重复性测试结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	DMP	1044303	882122	942070	911935	885782	883039	6.81
2	DEP	1241971	1180046	1225775	1199784	1166517	1183288	2.42
3	DIPRP	1716129	1684227	1727831	1640810	1663809	1673084	1.94
4	DAP	448026	436579	456285	429125	445027	452423	2.28
5	DPRP	2114448	2118819	2155261	2064869	2087190	2142476	1.59
6	DIBP	2162358	2190859	2202668	2178218	2176832	2210996	0.82
7	DBP	2626555	2647911	2650149	2632793	2685519	2712622	1.25
8	DMEP	171317	165850	163559	172359	165448	176944	3.03
9	DIPP	84675	85633	85152	81752	85340	86909	2.03
10	BMPP	110957	111557	110188	103183	118723	114892	4.65
11	BEEP	668963	651761	654900	665090	646916	680813	1.90
12	PIPP	104487	105210	104614	101009	105466	106223	1.74
13	DPP	2646082	2680859	2643102	2613473	2658457	2721524	1.39
14	BCP	2305566	2302196	2253101	2214112	2308018	2357963	2.18
15	TBOA	533258	512182	506510	495782	530075	554803	4.10
16	BBP	766689	753306	738995	760531	769960	797387	2.56
17	DHP	232846	231915	230116	228007	233247	236107	1.20
18	BOP	214446	212846	209288	207602	211522	217532	1.69
19	TPP	711301	678867	652900	697286	664543	722410	3.94
20	DEHA	28762	28701	27949	28780	29314	29849	2.22
21	HEHP	255629	258116	254480	252187	257110	260726	1.16
22	DIHP	229088	230726	228152	229195	231650	238930	1.71

23	BBEP	184246	181805	179840	181286	179350	190654	2.29
24	DCHP	98443	94200	91619	89734	96127	102960	5.01
25	DPhP	2284378	2173820	2182664	2220892	2137360	2292382	2.83
26	DHePP	74201	73366	73224	73338	75052	76201	1.61
27	DEHP	162663	161594	159350	157806	162566	165081	1.60
28	DIOP	210400	212399	213699	215263	220899	222124	2.19
29	DINA	431398	415900	417620	435256	422173	450490	3.05
30	DBzP	716264	663238	621523	721000	670781	744639	6.62
31	DNOP	3112244	2989263	3003753	3069772	3002457	3087858	1.71
32	DINCH	61949	61259	63911	61132	65280	63402	2.63
33	DEHT	487500	477937	470895	471453	464503	490717	2.14
34	DINP	325036	324125	317488	328984	333712	340112	2.42
35	DPhP	114513	110966	109024	110833	113756	114431	2.04
36	DIDP	316718	376593	325485	330036	399715	359062	9.32
37	DNP	308647	296949	298245	308086	298740	315902	2.50
38	ODP	107138	99935	99076	103965	98847	105010	3.43
39	DUP	3648925	3151333	3240619	3631988	3180560	3727064	7.74
40	TBPH	507228	480147	446718	486710	468881	493562	4.37
41	DTDP	1404112	1190715	1273954	1350256	1179814	1413188	7.92

3.3 检出限

根据 1000 mg/kg 的 PS 材质固体标准品数据，以 3 倍信噪比计算各化合物的仪器检出限，结果见表 3。

表 3 检出限结果 (mg/kg)

No.	化合物名称	检出限	No.	化合物名称	检出限
1	DMP	0.06	22	DIHP	3.57
2	DEP	0.03	23	BBEP	0.42
3	DIPRP	0.02	24	DCHP	1.20
4	DAP	0.15	25	DPhP	0.05
5	DPRP	0.03	26	DHePP	0.95
6	DIBP	0.04	27	DEHP	0.40
7	DBP	0.04	28	DIOP	0.40
8	DMEP	0.61	29	DINA	0.53
9	DIPP	1.26	30	DBzP	0.39
10	BMPP	0.85	31	DNOP	0.27
11	BEEP	0.14	32	DINCH	15.66
12	PIPP	1.04	33	DEHT	0.59
13	DPP	0.04	34	DINP	2.99
14	BCP	0.05	35	DPhP	0.75

15	TBOA	0.09	36	DIDP	0.74
16	BBP	0.41	37	DNP	0.51
17	DHP	0.23	38	ODP	0.95
18	BOP	0.37	39	DUP	0.08
19	TPP	0.07	40	TBPH	0.25
20	DEHA	2.60	41	DTDP	0.11
21	HEHP	0.25			

3.4 样品测试

按照 2.2 的样品制备方法，对 3 个塑胶样品进行检测，采用 1000 mg/kg 的 PS 材质固体标准品建立单点校准曲线计算样品中目标物的含量。测定结果如下所示。

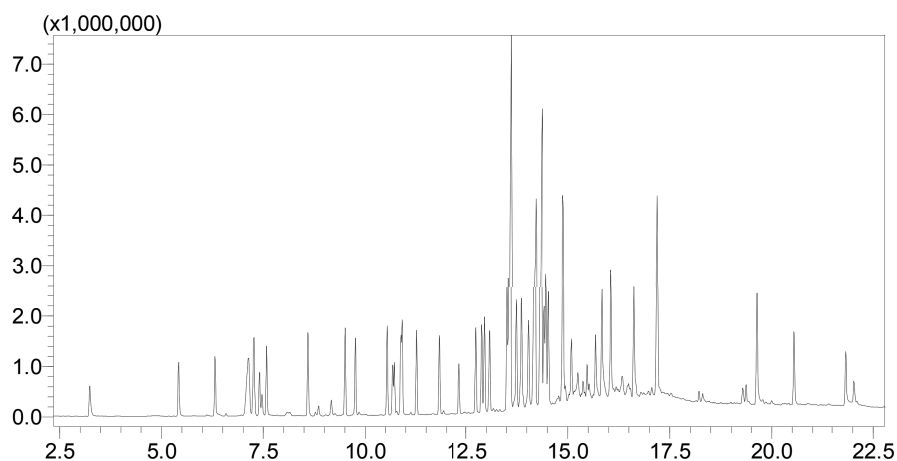


图 3 样品 1 色谱图

表 4 样品测定结果 (mg/kg)

No.	化合物名称	No.	化合物名称	检出限
1	DMP	21.35	29.15	N.D.
2	DEP	114.21	240.82	46.53
3	DIPRP	N.D.	N.D.	N.D.
4	DAP	N.D.	N.D.	N.D.
5	DPRP	N.D.	N.D.	N.D.
6	DIBP	105.66	546.99	39.89
7	DBP	1319.03	773.46	46.36
8	DMEP	N.D.	N.D.	N.D.
9	DIPP	N.D.	N.D.	N.D.
10	BMPP	N.D.	N.D.	N.D.
11	BEEP	N.D.	N.D.	N.D.
12	PIPP	N.D.	N.D.	N.D.
13	DPP	N.D.	N.D.	N.D.

14	BCP	N.D.	N.D.	N.D.
15	TBOA	13.21	19.78	35917.46
16	BBP	552.98	675.02	N.D.
17	DHP	N.D.	N.D.	N.D.
18	BOP	N.D.	N.D.	N.D.
19	TPP	N.D.	N.D.	N.D.
20	DEHA	N.D.	N.D.	N.D.
21	HEHP	N.D.	N.D.	N.D.
22	DIHP	N.D.	N.D.	N.D.
23	BBEP	N.D.	N.D.	N.D.
24	DCHP	N.D.	N.D.	N.D.
25	DPhP	N.D.	N.D.	N.D.
26	DHePP	N.D.	N.D.	N.D.
27	DEHP	3015.71	835.16	N.D.
28	DIOP	N.D.	N.D.	N.D.
29	DINA	N.D.	N.D.	N.D.
30	DBzP	N.D.	N.D.	N.D.
31	DNOP	N.D.	N.D.	N.D.
32	DINCH	N.D.	N.D.	190796.92
33	DEHT	99082.13	2794.01	N.D.
34	DINP	N.D.	N.D.	113.87
35	DPHP	N.D.	N.D.	N.D.
36	DIDP	N.D.	N.D.	N.D.
37	DNP	N.D.	N.D.	N.D.
38	ODP	N.D.	N.D.	N.D.
39	DUP	N.D.	N.D.	N.D.
40	TBPH	N.D.	N.D.	N.D.
41	DTDP	N.D.	N.D.	N.D.

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 结合 PY-3030D 热裂解器，建立了塑胶中 41 种增塑剂的筛查检测方法。浓度为 1000 mg/kg 的固体标准品连续进样 6 次考察仪器的重复性，各组分峰面积 RSD 值均小于 10%，精密度良好。该方法称样后直接上机测定，无需使用有机溶剂，操作简便高效，适用于塑胶中 41 种增塑剂的筛查检测。

岛津应用云

