

GC-MS 测试 PVC 制品中的 23 种邻苯二甲酸酯类增塑剂

王学连, 周立, 张丹青, 杨晓燕, 郑建明, 刘召贵

(江苏天瑞仪器股份有限公司, 江苏 昆山 215300)

摘要: 建立了气相色谱-质谱法测定 PVC 塑胶粒子中 23 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的方法。样品前处理方法为超声波提取, 乙酸乙酯为萃取液, 正己烷沉淀絮凝高聚物, 经气相色谱-质谱联用仪测定, 质谱图及保留时间定性, 外标法定量。样品加标回收率为 72.0%~116.6%, 相对标准偏差为 3.1%~11.3%。该方法前处理简单, 操作简便, 稳定性好, 可用于 PVC 制品中邻苯二甲酸酯的测定。

关键词: 邻苯二甲酸酯; PVC; GC-MS

中图分类号: O658

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2020)06-0104-04

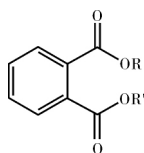
Determination of 23 Phthalate Acid Esters Plasticizers in PVC Plastic Particles by Gas Chromatography-mass Spectrometry

WANG Xue-lian, ZHOU Li, ZHANG Dan-qing, YANG Xiao-yan, ZHENG Jian-ming, LIU Zhao-gui
(Jiangsu Skyray Instrument Co., Ltd., Jiangsu Kunshan 215300, China)

Abstract: A method for the determination of 23 phthalate plasticizers in PVC plastic particles by gas chromatography-mass spectrometry was established. The sample pretreatment method was ultrasonic extraction, ethyl acetate was used as an extract, and n-hexane precipitated flocculated high polymer, which was determined by gas chromatography-mass spectrometry, and the mass spectrum and retention time were qualitatively determined by external standard method. The recoveries of the spiked samples were 72.0%~116.6%, and the relative standard deviations were 3.1%~11.3%. The method had the advantages of simple pretreatment, simple operation and good stability, and can be used for determination of phthalate in PVC plastic particles.

Key words: phthalate acid esters; PVC; GC-MS

邻苯二甲酸酯(Phthalate acid esters, PAEs) 又称酞酸酯, 是一种常用塑化剂(增塑剂), 能增加材料的柔软性、弹性和延展性, 属于工业添加剂。



PAEs 结构式

邻苯二甲酸酯主要用于聚氯乙烯(PVC)材料, 令聚氯乙烯由硬塑胶变为有弹性的塑胶, 起到增塑剂的作用。它被普遍应用于玩具、食品包装材料、医用血袋和胶管、乙烯地板和壁纸、清洁剂、润滑油、个人护理用品(如指甲油、头发喷雾剂、香皂和洗发液)等数百种产品中, 但对人体的健康有严重的危害。邻苯类增塑剂分子中含有邻苯二甲酸酯结构, 沸点高不易挥发, 难溶于水, 易溶于脂肪和有机溶剂, 容易从产品中迁移出来, 进而对环境、生物和食品造成污染。研究

表明, PAEs 具有雌激素特征, 是一种内分泌干扰物, 对生物有“三致”作用, 且具有生殖毒性, 可以损害男性生殖能力, 促使女性早熟且有导致乳腺癌的风险, 可能造成儿童性别错乱^[1]。因此, 各国都加强了 PAEs 的监管力度, 在诸多产品中对其有限量控制, 且有出台相应的法律法规, 且限制种类越来越多。

目前, PAEs 的检测技术主要有液相色谱法(LC)^[2-3]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[4-8]、液相色谱-质谱法(LC-MS)^[9]、气相色谱串联质谱法(GC-MS/MS)^[10]、液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)^[11]等。其中 GC-MS 法选择性强、灵敏度高、抗干扰能力强被广泛使用。本文主要通过气相色谱-质谱法的检测方法, 研究 PVC 制品中多组分 PAEs 的残留问题。

1 实验

1.1 仪器与材料

仪器和设备: GC-MS 6800 气相色谱-质谱联用仪, 江苏天瑞仪器股份有限公司; KQ-250DE 超声波清洗器, 昆山超声波

第一作者: 王学连(1988-), 女, 工程师, 主要从事色谱、质谱应用方法开发。

共同第一作者: 周立(1974-), 男, 副高, 博士, 江苏天瑞仪器股份有限公司质谱事业部经理。

通讯作者: 刘召贵(1962-), 男, 江苏天瑞仪器股份有限公司董事长。

仪器有限公司; BP211D 电子天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。

材料: 色谱柱 DB-5ms 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, 5% 苯基甲基聚硅氧烷), 安捷伦科技有限公司; 正己烷、乙酸乙酯(色谱纯), 默克公司; 一次性医用注射器

(5 mL), 安徽康泰医疗器具有限公司; 尼龙有机针式过滤器(0.45 μm), 上海安谱实验科技股份有限公司; 标准品纯度在 99% 以上, 德国 Dr. Enrenstofer 公司。

所测试目标物信息如表 1 所示。

表 1 所测试目标物信息
Table 1 Basic information of target compounds

中英文名称	缩写	Cas No.	分子量	分子式
邻苯二甲酸二甲酯 Di-methyl phthalate	DMP	131-11-3	194	C ₁₀ H ₁₀ O ₄
邻苯二甲酸二乙酯 Di-ethyl phthalate	DEP	84-66-2	222	C ₁₂ H ₁₄ O ₄
邻苯二甲酸二丙酯 Di-n-propyl phthalate	DPnP	131-16-8	250	C ₁₄ H ₁₈ O ₄
邻苯二甲酸二异丁酯 Di-iso-butyl phthalate	DIBP	84-69-5	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
邻苯二甲酸二丁酯 Di-butyl phthalate	DBP	84-74-2	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
邻苯二甲酸二(2-甲氧乙基)酯 Bis(2-methoxyethyl) phthalate	DMEP	117-82-8	282	C ₁₄ H ₁₈ O ₆
邻苯二甲酸二异戊酯 Di-iso-pentyl phthalate	DIPP	605-50-5	306	C ₁₈ H ₂₆ O ₄
邻苯二甲酸正戊基异戊基酯 N-pentyl-isopentylphthalate	nPIPP	776297-69-9	306	C ₁₈ H ₂₆ O ₄
邻苯二甲酸二戊酯 Di-pentyl phthalate	DnPP/DPENP	131-18-0	306	C ₁₈ H ₂₆ O ₄
邻苯二甲酸二(支链与直连)己酯 Di-hexylphthalate, branched and linear	DHxP	68515-50-4	334	C ₂₀ H ₃₀ O ₄
邻苯二甲酸二正己酯 Di-n-hexylphthalate	DHP/ DnHP	84-75-3	334	C ₂₀ H ₃₀ O ₄
邻苯二甲酸丁基苯基酯 Butylbenzyl phthalate	BBP	85-68-7	312	C ₁₉ H ₂₀ O ₄
邻苯二甲酸二庚酯(支链异构体类的混合物) Di-iso-heptyl phthalate(mixture of branched chain isomers)	DIHPP	41451-28-9	362	C ₂₂ H ₃₄ O ₄
邻苯二甲酸二庚酯 Di-n-heptyl phthalate	DHPP	3648-21-3	362	C ₂₂ H ₃₄ O ₄
邻苯二甲酸二环己酯 Di-cyclohexylphthalate	DCHP	84-61-7	330	C ₂₀ H ₂₆ O ₄
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 Di-(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	390	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
邻苯二甲酸二苯酯 Di-phenyl phthalate	DPhP	84-62-8	318	C ₂₀ H ₁₄ O ₄
邻苯二甲酸二异辛酯 Di-iso-octylphthalate	DIOP	27554-26-3	390	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
邻苯二甲酸二正辛酯 Di-n-octylphthalate	DNOP	117-84-0	390	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
邻苯二甲酸二苯酯 Di-benzyl phthalate	DBZP	523-31-9	346	C ₂₂ H ₁₈ O ₄
邻苯二甲酸二壬酯 Di-iso-nonylphthalate	DINP	28553-12-0/68515-48-0	418	C ₂₆ H ₄₂ O ₄
邻苯二甲酸二壬酯 Di-n-nonyl phthalate	DNP	84-76-4	418	C ₂₆ H ₄₂ O ₄
邻苯二甲酸二异癸酯 Di-iso-decylphthalate	DIDP	26761-40-0/68515-49-1	446	C ₂₈ H ₄₆ O ₄

1.2 标准溶液配制

分别称取一定量的标准品于 50 mL 棕色容量瓶中, 正己烷定容, 配制浓度在 1000 μg/mL 左右, 作为储备液放置于 0~4 °C 冰箱中。移取适量单标储备液于同一 100 mL 容量瓶中, 配制成混合标准溶液, DHxP、DIOP、DINP、DIDP 浓度比其他目标物高 5 倍左右。按照需要配制不同标准系列浓度。

1.3 样品前处理

将样品剪碎至 2~3 mm 左右, 称取 0.5 g 样品于 50 mL 平底烧瓶中, 准确加入 10 mL 乙酸乙酯, 密封, 超声萃取 1 h 后, 冷却至室温。取 1 mL 萃取液于 10 mL 玻璃试管中, 加入 2 mL 正己烷摇晃震荡, 静置 10 min, 用注射器串接 0.45 μm 针式滤头过滤部分上清液, 进 GCMS 分析检测。

1.4 色谱/质谱条件

色谱柱: Agilent DB-5ms, 30 m×0.25 mm×0.25 μm;
柱流量: 1.0 mL·min⁻¹; 进样方式: 不分流进样, 不分流时间 1.2 min, 分流比 20:1;

程序升温: 60 °C 保持 1 min, 以 20 °C·min⁻¹ 速率上升至 220 °C, 保持 5 min, 以 5 °C·min⁻¹ 速率上升至 280 °C, 保持 7 min;

进样口温度: 280 °C; 气质接口温度: 280 °C; 离子源温度: 260 °C; 溶剂切除时间: 5 min; 灯丝发射电流: 80 eV; 扫描模式: FULL 或 SIM 扫描范围: 40~450。

依据目标化合物的保留时间和标准质谱图或特征离子定性, 用外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 23种邻苯二甲酸酯色谱质谱分析

邻苯二甲酸酯类极性较弱,且沸点基本在250~450℃之间,沸点较高,使用弱极性且温度耐受性较好的30m DB-5毛细管色谱柱并且通过色谱质谱的条件优化可以达到较好的色谱分离效果及响应强度,见图1。由于10号峰DHxP、18号峰DIOP、21号峰DINP、23号峰DIDP存在同分异构体,峰展宽,多簇,呈现“五指峰”峰型,通过独有的特征离子可以将其分辨,从而进行准确的定性和定量分析。图2为五指峰峰簇的定量离子图,表2为23种目标物的保留时间、定量离子及参考定性离子。

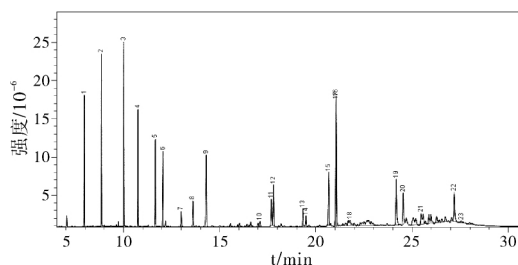


图1 23种邻苯二甲酸酯混标总离子流色谱图

Fig. 1 23 PAEs total ion chromatogram

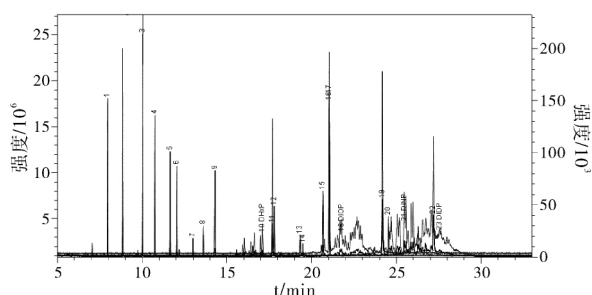


图2 DHxP、DIOP、DINP、DIDP特征离子峰簇

Fig. 2 DHxP、DIOP、DINP、DIDP characteristic ion cluster

表2 目标化合物保留时间及特征离子

Table 2 Retention time and characteristic ions of target compounds

序号	缩写	保留时间 RT/min	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	DMP	7.96	163	77, 133
2	DEP	8.85	149	176, 177
3	DPrP	10.02	149	76, 191, 209
4	DIBP	10.75	149	57, 150
5	DBP	11.66	149	150, 205
6	DMEP	12.05	59	149, 104
7	DIPP	12.99	149	71, 237
8	nPIPP	13.61	149	71, 237
9	DnPP/DPENP	14.30	149	150, 237
10	DHxP	17.10	149	167, 251
11	DHP/ DnHP	17.68	149	150, 251
12	BBP	17.79	149	91, 206
13	DIHPP	19.32	149	57, 99, 265
14	DHPP	19.48	149	57, 99, 265

续表2

15	DCHP	20.66	149	167, 249
16	DEHP	21.05	149	167, 279
17	DPhP	21.05	225	77, 226
18	DIOP	21.77	279	149
19	DNOP	24.18	279	149
20	DBZP	24.53	107	91, 149
21	DINP	25.47	293	149
22	DNP	27.19	293	149, 150
23	DIDP	27.55	307	149

2.2 方法回收率和精密度

取空白PVC塑料粒子样品,加入一定量的标准溶液,按照1.3、1.4测试方法进行测定。每个浓度水平做三次平行,做方法回收率和精密度测试。结果见表3。回收率在72.0%~116.6%之间,相对标准偏差在3.1%~11.3%之间,方法回收率和精密度良好。

表3 PVC塑料粒子中23种PAEs的加标回收率及精密度

Table 3 Recoveries and precisions

峰号	化合物	加标水平 300 μg/kg		加标水平 900 μg/kg	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
1	DMP	95.3	8.2	89.4	7.8
2	DEP	78.6	9.1	90.2	6.5
3	DPrP	94.3	8.3	99.4	6.5
4	DIBP	88.5	7.5	87.6	6.1
5	DBP	105.8	10.0	92.1	6.0
6	DMEP	77.3	5.0	106.5	4.2
7	DIPP	81.9	10.9	103.0	5.8
8	nPIPP	102.0	9.0	116.6	6.3
9	DnPP/DPENP	99.3	9.4	105.1	6.1
10	DHxP	93.0	8.1	109.5	6.1
11	DHP/ DnHP	93.0	8.1	96.8	7.7
12	BBP	86.7	6.8	114.7	6.4
13	DIHPP	78.6	9.9	103.7	4.8
14	DHPP	84.5	3.8	115.3	6.4
15	DCHP	92.0	3.2	96.5	5.3
16	DEHP	96.8	3.1	96.0	6.9
17	DPhP	98.8	7.5	89.9	7.1
18	DIOP	78.2	10.3	113.5	5.9
19	DNOP	98.0	9.7	107.4	7.7
20	DBZP	81.5	4.2	84.6	7.8
21	DINP	72.0	11.3	87.9	9.2
22	DNP	91.9	7.7	84.9	8.2
23	DIDP	75.8	10.5	78.6	8.1

2.3 实际样品测试

采用建立好的方法对80个不同批次的PVC产品进行测试,结果有28个样品测出不同种类邻苯,主要检出物质有DIBP、DBP、DEHP。DIBP只在一个样品中检出,含量为0.125%。

(下转第115页)

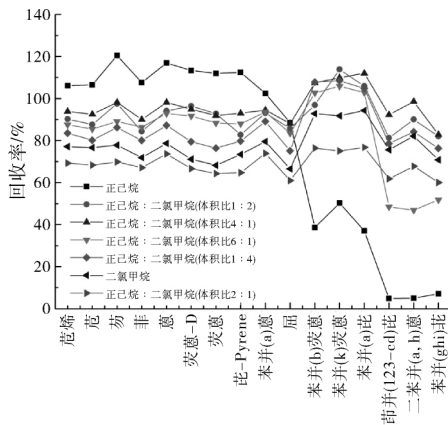


图 2 不同比例洗脱剂的回收率
Fig. 2 Recovery of eluent with different proportion

3 结论

通过对土壤中 15 种多环芳烃的萃取条件以及洗脱剂选择的条件进行优化, 研究建立了适合于分析土壤样品中多环芳烃的加速溶剂萃取-气相色谱/质谱联用方法, 使得多环芳烃的各组分的选择性得到提高, 为样品分析提供了很好的方法, 本方法的检出限为 0.12~0.37 μg/kg, 结果令人满意。

参考文献

[1] 陶敬奇, 王超英, 李碧芳, 等. 固相微萃取-高效液相色谱联用分析环境水样中的痕量多环芳烃[J]. 色谱, 2003(6): 599-602.
[2] 李竺, 陈玲, 邵洪文, 等. SPE-PDA/FLD 串联 HPLC 法测定水样中痕量多环芳烃[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 503-507.

[3] Luque de Castro M D, Garcia-Ayuso L E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 369(1-2): 1-10.
[4] 房丽萍, 邱赫男, 王伟, 等. 土壤和沉积物中多环芳烃分析技术研究进展[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(9): 1339-1346.
[5] 胡恩宇, 杨丽莉, 王美飞, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱/串联质谱法测定土壤中 20 种有机氯农药[J]. 环境监控与预警, 2013(6): 24-26, 34.
[6] Hubert A, Wenzel K D, Manz M, et al. High extraction efficiency for POPs in real contaminated soil samples using accelerated solvent extraction[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72: 1294-1300.
[7] 沈莹, 朱月芳, 孙欣阳. 加速溶剂萃取-串联质谱联用法测定土壤中的多环芳烃[J]. 宁夏农林科技, 2018, 59(06): 29-32.
[8] 牛媛媛, 杨凤, 丁克强, 等. 土壤中多环芳烃预处理及分析方法研究[J]. 化工技术与开发, 2016, 45(4): 21-25.
[9] 林琳, 王海, 缪丽娜, 等. 微波提取高效液相色谱法测定土壤中 15 种痕量多环芳烃[J]. 中国环境监测, 2009, 25(2): 86-89.
[10] 钱薇, 倪进治, 骆永明, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定土壤中的多环芳烃[J]. 色谱, 2007, 25(2): 221-225.
[11] 尤孝方, 李晓东, 倪明江, 等. 商用垃圾流化床焚烧炉多环芳烃排放的环境评价[J]. 环境科学学报, 2003, 23(2): 262-266.
[12] 史兵方, 杨秀培, 唐婧, 等. 荧光法测定土壤中总的多环芳烃含量[J]. 环境科学导刊 2007(4): 91-93.
[13] 郭丽, 惠亚梅, 郑明辉, 等. 气相色谱-质谱联用测定土壤及底泥样品中的多环芳烃和硝基多环芳烃[J]. 环境化学, 2007, 26(2): 192-196.
[14] 张利飞, 黄业茹, 史双昕, 等. 土壤中多环芳烃和酞酸酯类有机污染物气相色谱-质谱测定方法中的质量控制与质量保证[J]. 色谱, 2010, 28(05): 465-469.
[15] 张小辉, 王晓雁. 气相色谱-质谱联用法测定土壤中 16 种多环芳烃[J]. 岩矿测试, 2010, 29(5): 535-538.

(上接第 106 页)

DBP 检出样品有 11 个, 检出率 13.8%, 含量范围为 0.032%~0.45%。DEHP 检出样品有 25 个, 检出率 31.3%, 含量范围为 0.015%~2.16%。

3 结论

建立了同时测定 PVC 制品中 23 种邻苯二甲酸酯类残留的测试方法。以乙酸乙酯为萃取溶剂, 超声萃取样品, 经正己烷絮凝过滤后进入气相色谱-质谱测定。回收率在 72.0%~116.6%之间, 相对标准偏差在 3.1%~11.3%之间, 精密度良好。该方法前处理简单, 操作简便, 试剂用量少, 适用于 PVC 制品中邻苯二甲酸酯类的测定。

参考文献

[1] 赵文红. 酞酸酯类增塑剂毒理研究进展[J]. 环境与职业医学 2003(2): 135-138.
[2] 李雪. HPLC 法测定饮料中 6 种邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. 食品安全导刊 2018(21): 97-98.
[3] 杨丹旋, 王欣, 吴凌, 等. 高效液相色谱法测定土壤和河底泥中的 15 种邻苯二甲酸酯[J]. 现代预防医学, 2019, 46(8): 1460-1463, 1482.
[4] 姜士磊, 许菲菲, 项伟, 等. 超声萃取-气相色谱-质谱法检测塑料

玩具中 8 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24(4): 224-230.
[5] 张力, 雍毅, 黄祥, 等. 气相色谱-质谱法同时测定人体尿液中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. 中国测试 2018, 44(11): 142-146.
[6] 刘春宏, 吕奕宏, 李桂晓. 快速溶剂萃取-气相色谱/质谱法测定学生文具用品中邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 中国标准化, 2019(16): 173-174, 177.
[7] 刘元隆, 潘虹吕, 李煜. 气质联用法测定合成材料运动场地面层中的邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国标准化, 2018(16): 193-194.
[8] Kudo Yukihiko, Obayashi Kenichi, Yanagisawa Hiroyuki, et al. Development of a screening method for phthalate esters in polymers using a quantitative database in combination with pyrolyzer/thermal desorption gas chromatography mass spectrometry [J]. Journal of chromatography. A 2019, 1602: 441-449.
[9] 宋小飞, 施召才, 马伟文, 等. 液相色谱-质谱联用法测定血液中邻苯二甲酸酯[J]. 实验技术与管理 2019, 36(9): 53-56.
[10] 许兵兵, 李晓敏, 张庆合, 等. 气相色谱-串联质谱法测定婴儿奶粉中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 色谱 2018, 36(8): 786-794.
[11] Fan Ji-Cai, Ren Ren, Jin Quan, et al. Detection of 20 phthalate esters in breast milk by GC-MS/MS using QuEChERS extraction method[J]. Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment 2019, 36(10): 1551-1558.