

# 使用 Agilent 5977E 气质联用仪分析玩具中的邻苯二甲酸酯

## 应用简报

环境

### Author

赵素丽 严明  
安捷伦科技（上海）有限公司  
英伦路 412 号  
上海，邮编：200131  
中国

### 摘要

本应用简报表明 Agilent 5977E 气质联用系统可以为儿童玩具中六种受监管的邻苯二甲酸酯的分析提供了良好的分析性能以及经济可靠的解决方案。所有六种邻苯二甲酸酯都进行了加标实验，结果显示出了良好的重现性和较低的相对标准偏差 (RSD%)。



**Agilent Technologies**

## 前言

邻苯二甲酸酯是最常用的增塑剂，它们通常用作 PVC 塑料的软化剂以及化妆品和其他消费品的溶剂。动物实验表明，邻苯二甲酸酯能够对肝、肾、肺、激素系统以及生殖系统，尤其是对未成熟的睾丸造成损伤。暴露于含邻苯二甲酸酯的玩具和其他儿童用品的儿童受伤害的风险更大。为了限制邻苯二甲酸酯的使用，许多地区制定了相关法规，对其应用范围做出了具体规定。欧盟 (EU) [1] 和美国消费品安全改进法案 (CPSIA) 都针对儿童玩具和儿童用品制定了相关法规 [2]。中国也针对六种邻苯二甲酸酯颁布了 GB/T22048-2008 标准 [3]。

受监管的六种邻苯二甲酸酯为：邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP) 以及邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)。本应用简报使用 GB/T 22048-2008 标准为参考。GB/T 22048-2008 描述了一种使用气质联用分析上述六种邻苯二甲酸酯的方法。

## 实验

### 试剂与化学品

所有试剂均为分析纯或 HPLC 级。邻苯二甲酸酯标准品购自 J&K 公司，二氯甲烷 (DCM) 购自上海安谱。

### 仪器和材料

本实验使用配置有 Agilent 7650A 自动液体进样器 (G4567A) 的 Agilent 5977E 气质联用系统。采用 Agilent HP-5ms UI 色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm, 部件号 19091S-433UI) 进行化合物分离。仪器条件见表 1。

## 仪器条件

表 1. 分析仪器及条件

<b>仪器</b>	
ALS	Agilent 7650A 自动液体进样器, 50 位
GC/MS 系统	Agilent 5977E GC/MSD 系统
进样口	分流/不分流
衬管	超高惰性衬管 (部件号 5190-2295)
色谱柱	Agilent HP-5ms UI LTM 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm (部件号 19091S-433UI)
<b>实验条件</b>	
ALS	
进样模式	快速
进样口温度	290 °C
进样量	1 μL
进样方式	分流, 分流比 5:1
载气	氦气
恒流	1.2 mL/min
柱箱温度	180 °C (0.5 min), 20/min, 280 °C (7 min)
MSD 接口	290 °C
离子源	300 °C
四极杆温度	150 °C
电离模式	EI
扫描模式	全扫描, 50-550 u
EMV 模式	增益因子
增益因子	5.00
产生的电子倍增器 (EM) 电压	1760 V
溶剂延迟	3 min

### 样品前处理

将 PVC 样品研磨或剪成小于 3 × 3 mm 的碎片。称取 1 克碎片，用 120 mL 的二氯甲烷于 60–80 °C 下索氏提取 6 小时。用旋转蒸发仪将提取液浓缩至大约 10 mL，然后再用 DCM 稀释至 25 mL。对于邻苯二甲酸酯含量很大的样品，可能还需要进一步稀释以使其落在校准曲线浓度范围内 [3]。

### 校准浓度

根据中国 GB/T 22048-2008 分析方法，使用 DCM 稀释标准品，制备五种浓度水平的校准溶液。DBP、BBP、DEHP 和 DNOP 校准溶液的浓度范围为 0.5~10.0 mg/L。DINP 和 DIDP 校准溶液的浓度范围为 5.0~100 mg/L。

## 结果与讨论

### 定性和定量结果

受监管的六种邻苯二甲酸酯的总离子流色谱图 (TIC) 见图 1 (校准溶液浓度为 5.0 mg/L)。如 TIC 所示, 将 DINP 和 DIDP 从图 1 中提取出来, 它们的提取离子色谱图见图 2。表 2 给出了六种邻苯二甲酸酯的保留时间和定量离子信息。

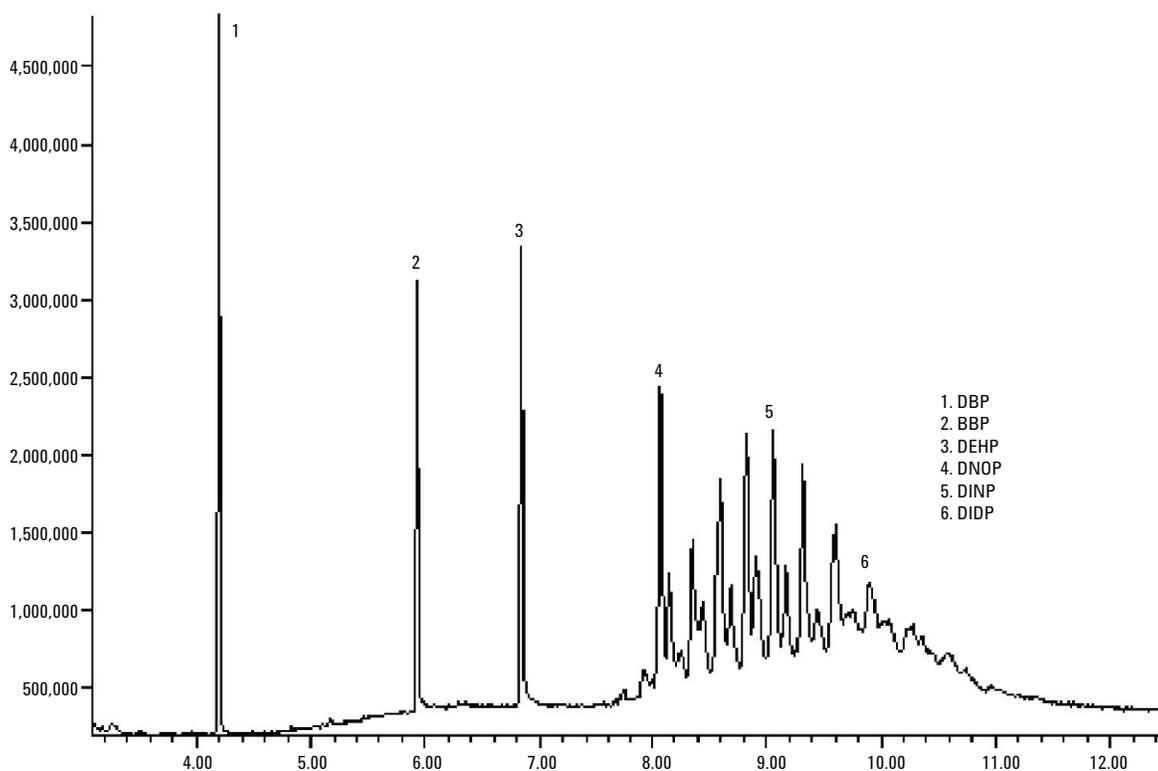


图 1. 六种受监管的邻苯二甲酸酯的总离子流图 (DINP 和 DIDP 浓度为 50.0 mg/L, 其余浓度为 5.0 mg/L)

表 2. 邻苯二甲酸酯的校正

名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	84-74-2	4.198	149
邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	85-68-7	5.931	149
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	117-82-8	6.842	279
邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	117-84-0	8.064	279
邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	28553-12-0	从 7.10 到 10.36	293
邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	26761-40-0	从 7.93 到 12.0	307

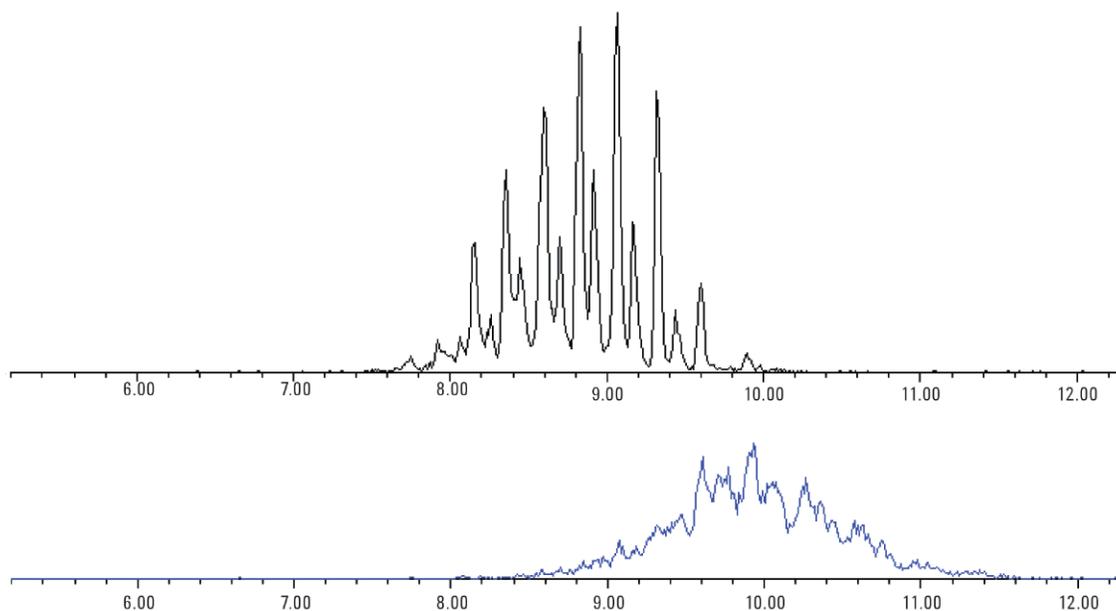


图 2. DINP (上) 和 DIDP (下) 的提取离子色谱图

## 线性和重现性

在本应用简报中，为了获得更好的线性和重现性，我们选择了更高的离子源温度。在邻苯二甲酸酯的分析中离子源温度为 300 °C。表 3 显示了离子源温度为 230 °C 和 300 °C 时在线性方面的差异。从表 3 我们可以看出，对于沸点更高的邻苯二甲酸酯（如 DNOP、DINP 和 DIDP），采用更高的离子源温度能获得更好的线性。我们采用了 300 °C 作为实验温度。

为了评价仪器的稳定性，我们进行了连续 5 次 5 mg/L 的校准溶液进样。表 3 表明相对标准偏差 (RSD%) 非常低。

校准曲线分别见图 3、4 和 5。

表 3. 离子源温度为 230 °C 和 300 °C 时的线性

名称	离子源 (230 °C)	离子源 (300 °C)	5 mg/L 时的 RSD%
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	0.9978	0.9977	3.94
邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP)	0.9969	0.9995	2.96
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	0.9957	0.9986	5.31
邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	0.9946	0.9993	3.53
邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	0.9891	0.9994	2.71
邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	0.9921	0.9994	3.62

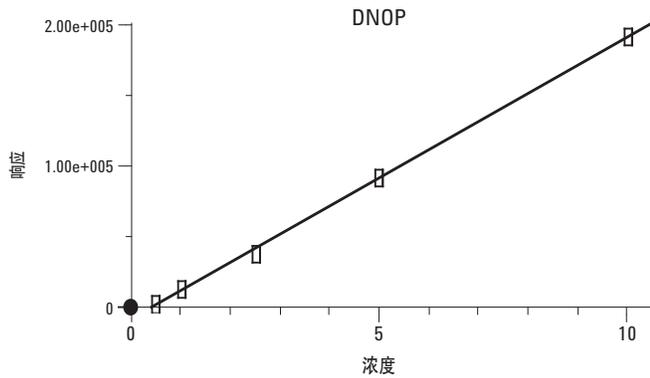


图 3. DNOP 的相关系数:  $R^2 = 0.9993$

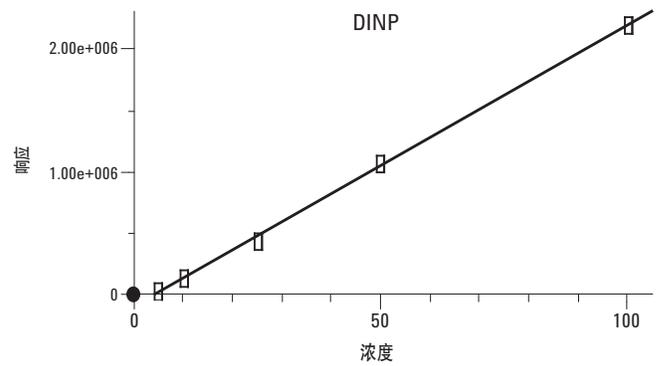


图 4. DINP 的相关系数:  $R^2 = 0.9994$

### 样品

按照样品前处理步骤制备了 PVC 玩具样品。为了验证样品的稳定性，我们完成了 20 次提取液进样；样品中的主要邻苯二甲酸酯为 DEHP。所有六种邻苯二甲酸酯化合物的 RSD% 均小于 5%。图 6 为样品的提取离子色谱图（在  $m/z$  149 处）。

我们在 20 次进样之前和之后均进样了 5.0 mg/L 的校准溶液；两次进样的 RSD% 小于 5%。数据表明 5977E 气质联用系统的稳定性和重现性都非常好。

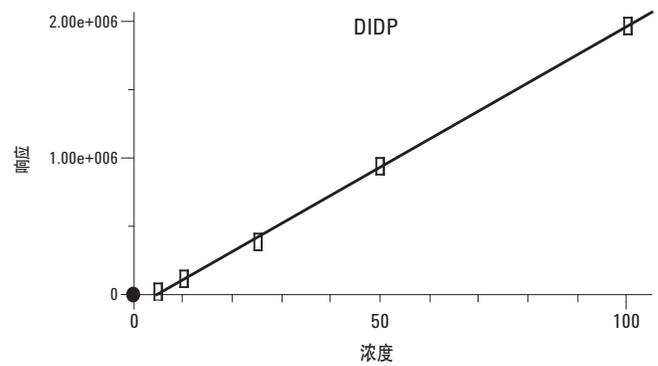


图 5. DIDP 的相关系数:  $R^2 = 0.9994$

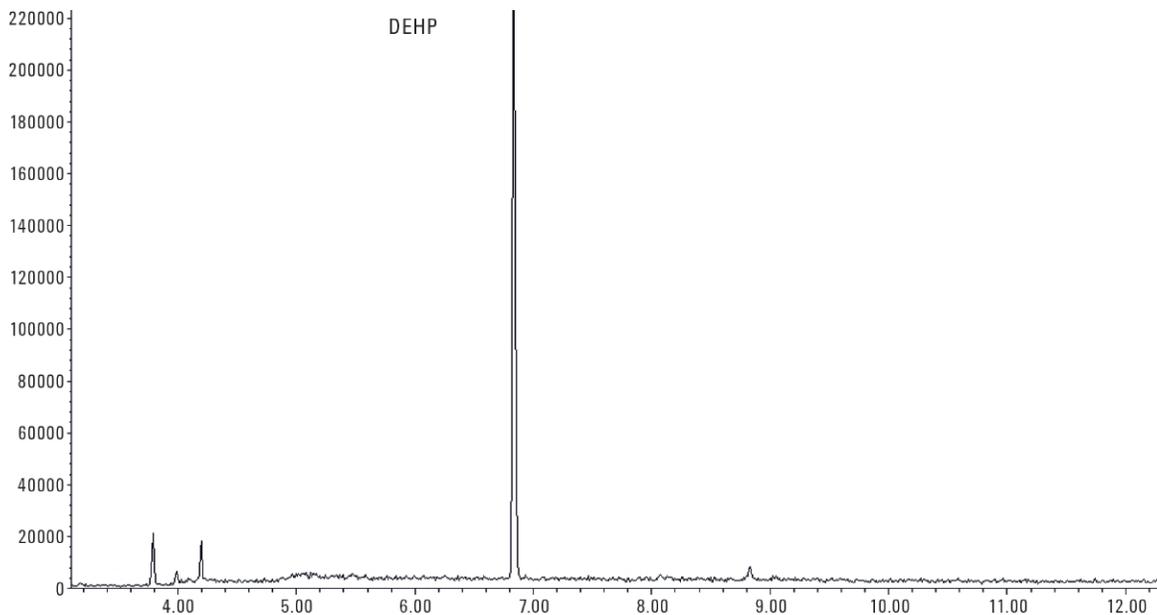


图 6. PVC 玩具样品中的 DEHP 的提取离子色谱图

## 结论

该基于 Agilent 5977E 气质联用系统的方法在测定邻苯二甲酸酯时能够提供非常出色的结果。根据中国批准的标准方法，对配备 SSL 离子源的 5977E 气质联用系统测定玩具和儿童用品中的邻苯二甲酸酯进行了验证。该方法能够满足监管方法的要求，而且对所有的目标邻苯二甲酸酯都取得了良好的线性和重现性。5977E 气质联用系统可以用作邻苯二甲酸酯分析的经济可靠的仪器。

## 参考文献

1. Official Journal of the European Communities  
Decision 198/815/EC. 1999, European Commission;  
European Union Scientific Committee on Toxicology,  
Ecotoxicology, and the Environment
2. U.S. Congress enacted the Consumer Product Safety  
Improvement Act (CPSIA 2008).  
<http://www.cpsc.gov/cpsia.pdf>
3. GB/T22048-2008 玩具及儿童用品 — 聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定

## 更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013  
2013 年 10 月 18 日，中国印刷  
5991-3330CHCN



**Agilent Technologies**