

Pyrolyzer (热裂解)-GCMS 测定聚合物中增塑剂

颜伟贤 邓武剑 王申

赛默飞世尔科技(中国)有限公司色谱质谱部

关键词

热裂解；增塑剂；聚合物

目标

建立一种简单、快速、自动化程度高的分析检测方法来检测聚合物中增塑剂，以期提供更好的快速筛查方法。

引言

塑化剂是大宗工业品，广泛应用于国民经济各领域，包括塑料、橡胶、粘合剂、纤维素、树脂、医疗器械、电缆等成千上万种产品中。香港浸会大学生物系用白鼠研究发现，曾经服食增塑剂的老鼠，诞下的后代以雌性为主，并会影响其正常的排卵，即使诞下雄性，其生殖器较正常的小三分之二，而精子数量亦大减，反映增塑剂毒性属抗雄激素活性，造成内分泌失调，影响其正常生育能力。研究可应用到人类身上。

国际电工委员会(IEC)在其 IEC 62321-8:2017 电子产品中某些物质的测定 - 第 8 部分：通过气相色谱质谱联用仪(GC-MS)，配有热裂解/热脱附的气相色谱质谱联用仪(Py/TD-GC-MS)检测聚合物中的邻苯二甲酸酯中引入了热裂解的进样方式，相较传统的索式萃取方式，极大的缩短了样品的前处理时间和处理难度，大幅提升样品的分析效率。

赛默飞世尔科技 Pyrolyzer-GCMS 分析系统由 ISQ™ GC-MS 系统和 Frontier EGA/PY-3030D 系统组成，独特的 PY 进样口接口，实现了 ISQ™ GC-MS 和热裂解的完美结合。

本文参考 IEC 62321-8:2017 《通过气相色谱质谱联用仪(GC-MS)，配有热裂解/热脱附的气相色谱质谱联用仪(Py/TD-GC-MS)检测聚合物中的邻苯二甲酸酯》，采用热裂解作为样品进样技术，不经前处理直接进 Pyrolyzer-GCMS 系统分析检测，省去了繁琐的前处理步骤。该方法操作简单，速度快，仪器灵敏度高，无杂质干扰，适合进行增塑剂的快速筛查。

方案特点

- 1) 自动化程度高，高达 48 位自动进样器，满足高通量分析要求
- 2) 可提供 EworkFlow™ 方法包，整合仪器方法，分析方法，报告模板，无需重新建立，一键启动分析。
- 3) 独特的进样口接口设计，无需切分载气流路。可在热裂解进样方式和普通进样方式自由切换。
- 4) 性能稳定，大浓度进样后系统依然残留量少，大幅减少维护时间，满足连续筛查任务的进行。

仪器

Pyrolyzer-Thermo Scientific™ ISQ™ 7000 GC-MS 热裂解 - 气相色谱质谱联用仪, 包括:

- TRACE 1310 气相色谱
- ISQ 7000 单四极杆质谱
- Frontier EGA/PY-3030D 热裂解

Thermo Scientific™ Chromeleon7.2 数据处理系统

耗材

TG-5HT 15 m x 0.25 mm x 0.10 μm (P/N 26095-0350)

试剂与标准品

PVC 基质标准品 (1000 mg/kg) 锐标

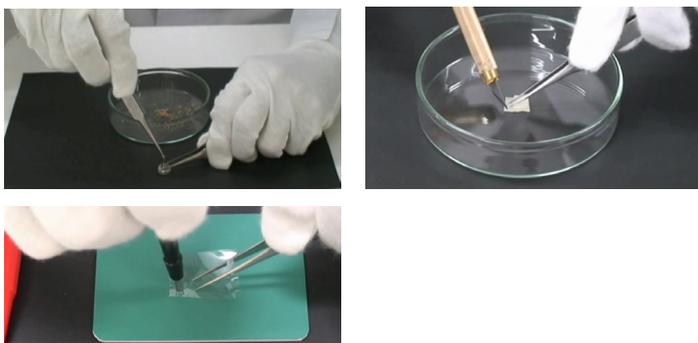
工作曲线的制备

工作曲线: 精确称取 0.50 mg (精确至 0.01 mg) 上机, 获得单点绝对进样量校正曲线。

样品前处理

精确称取样品 0.50 mg (精确至 0.01 mg), 直接上机。

取样过程如下: 根据不同样品材质及形状选择随机合适的工具进行截取



系统联机照片



热裂解条件

Step	Initial (°C)	Initial (min)	Rate (°C/min)	Final (°C)	Final (min)	Total
1st	200	0	20	300	0	5
2nd			5	340	1	14

Upper Temp. :300°C

GC/MS 条件

进样口条件: 进样口温度 300 °C, 分流进样(分流比 120:1), 恒流 1.3 mL/min

柱温程序: 80 °C (0 min) -20 °C/min-300 °C (2 min)

传输线温度: 280 °C, 离子源温度: 320 °C

El mode, SIM 方式采集

总运行时间: 26 min (热裂解时间 +GCMS 运行时间)

表 1. 8 种增塑剂保留时间及特征离子

序号	化合物	保留时间 /min	定量离子	定性离子
1	DIBP	4.91	223	205、149
2	BBP	5.41	223	205、149
3	DnHP	7.59	251	149、150
4	BBP	7.61	206	91、149
5	DEHP	8.12	279	167、149
6	DNOP	8.77	167	279、149
7	DINP	7.50-9.80	293	149、167
8	DIDP	8.39-10.18	307	149、167

结果与讨论

标准品色谱图

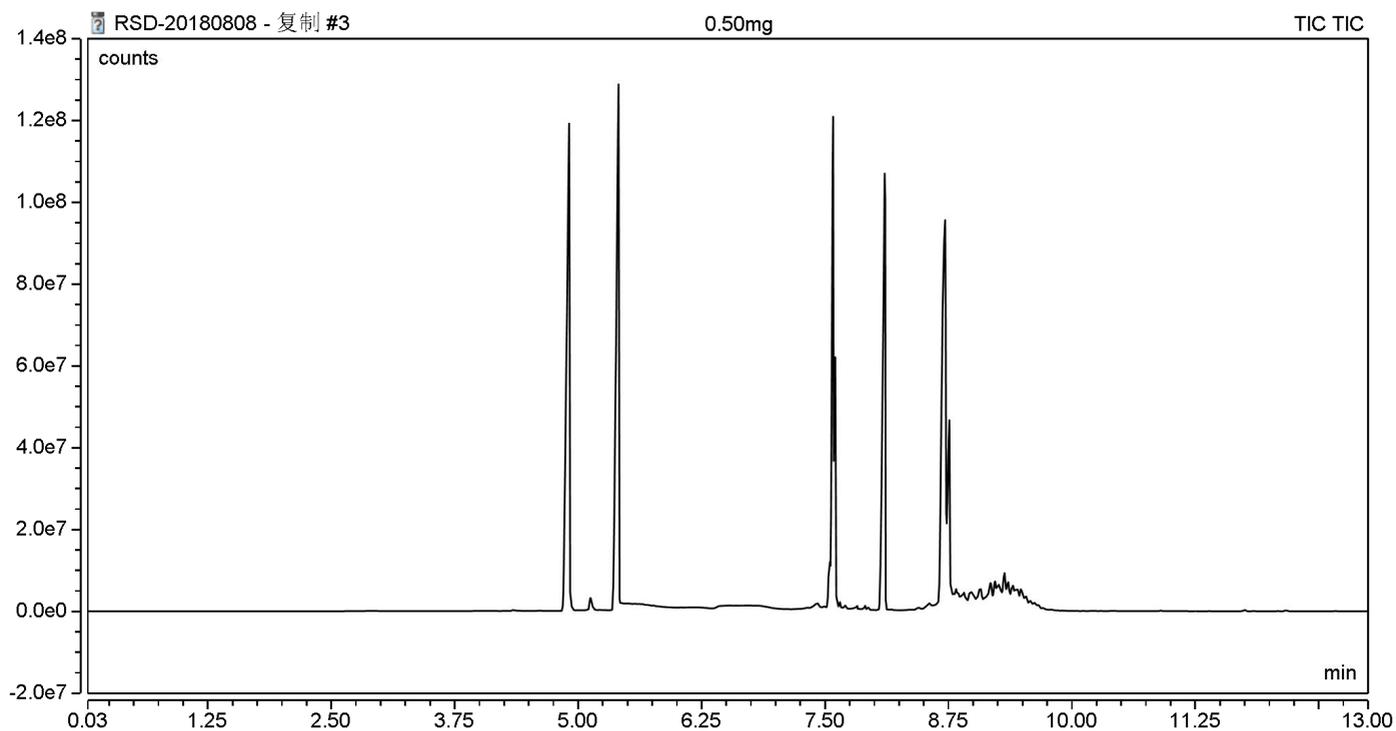


图 1. 1000 mg/kg 标准品 0.50 mg 选择离子流图

RSD 及系统残留测定

分别精确称取 1000 mg/kg 标准品 0.50 mg (精确至 0.01 mg)，采用上述方法分别进样分析，连续进样，考察各组分的 RSD 及系统残留，实验结果表明 8 种组分 RSD 在 5.55-7.87% 之间，重复性良好。系统残留在 5% 以下(见表 2)。

表 2. 方法学数据

序号	化合物	保留时间 /min	RSD/% (n=8)	残留量 /ng (9 针后, 理论值 500ng)
1	DIBP	4.91	7.59	22.68
2	BBP	5.41	6.91	27.71
3	DnHP	7.59	6.71	0.30
4	BBP	7.61	7.41	ND
5	DEHP	8.12	5.55	ND
6	DNOP	8.77	7.87	25.10
7	DINP	7.50-9.80	6.79	ND
8	DIDP	8.39-10.18	7.67	14.53

注: ND= 未检出

实际样品测定

取三种不同材质样品 3 份，参考本方法对塑料中增塑剂进行分析检测。

表 3. 8 种增塑剂测定值

序号	化合物	样品		
		A (mg/kg)	B (mg/kg)	C (mg/kg)
1	DIBP	0.63	0.92	44.81
2	BBP	1.48	1.87	40.54
3	DnHP	ND	ND	ND
4	BBP	6.36	5.67	ND
5	DEHP	4.06	3.49	70.22
6	DNOP	ND	ND	ND
7	DINP	7.41	2.29	ND
8	DIDP	ND	ND	ND

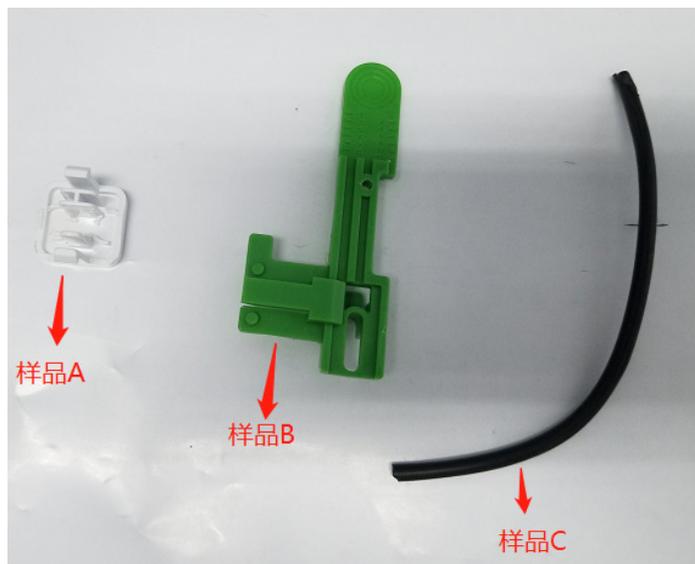
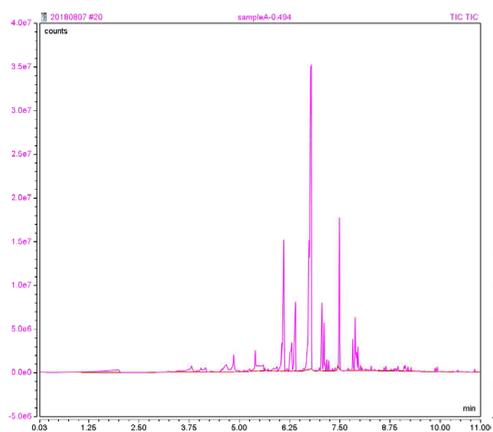
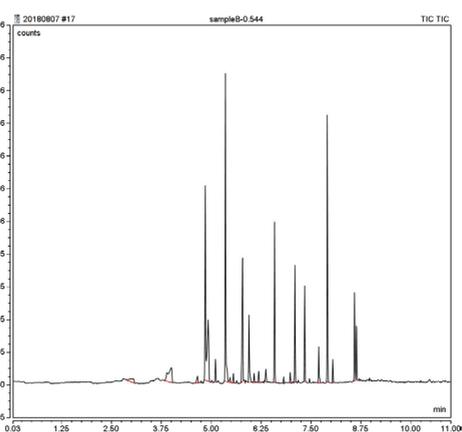


图 2. 实际样品材质

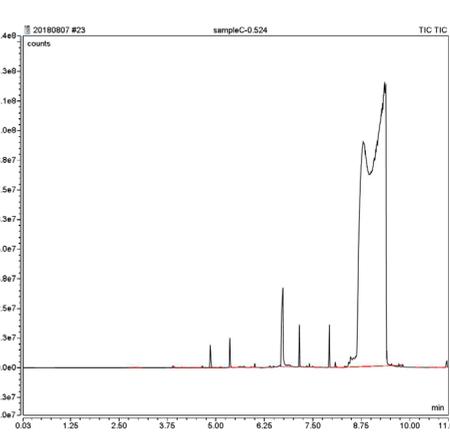
注：ND = 未检出



样品 A TIC 图



样品 B TIC 图



样品 C TIC 图

常规索式萃取和热裂解方式对比

从表 3 的对比可知，相较于传统索式萃取流程，热裂解方式具有以下优点：a) 无需溶剂，b) 样品需求量少，c) 无需萃取过程，大量节省时间

表 3. 索式与热裂解处理流程对比 (摘自 IEC 62321-8; 2017)

索式萃取流程	热裂解流程
a) 将 500 ± 10 毫克的样品定量转移到用于索式萃取的纤维素套筒中。记录质量精确到 0.1 mg	a) 使用微量勺或镊子将大约 0.5 mg 的切割或粉末放入预先称重的样品杯中
b) 使用漏斗将样品转移到萃取套管中。为了确保定量转移, 漏斗中应用 10 mL 正己烷冲洗	b) 记录样品杯的总重量精确到 0.01 mg, 总重量减去样品杯的重量得到样品的重量
c) 添加 10 µL 的拟似标准品 (1000 µg/mL)	c) 将适量的去活玻璃棉放入样品杯中, 以确保样品粉末不会溢出
d) 用玻璃棉覆盖套管, 防止样品浮起	
e) 准备大约 120 mL 正己烷用于回流萃取。至少萃取样品 6 小时, 每小时 6 至 8 个循环。较短的萃取时间会降低分析物的回收率	
f) 6 小时回流后, 在真空 (或类似的方法) 下使用旋转蒸发将萃取物浓缩至约 10 mL, 然后用正己烷稀释至 50 mL	

结论

参考 IEC 62321-8:2017 《通过气相色谱质谱联用仪 (GC-MS) , 配有热裂解 / 热脱附的气相色谱质谱联用仪 (Py/TD-GC-MS) 检测聚合物中的邻苯二甲酸酯》对聚合物中增塑剂进行分析检测, 常规索式萃取需要使用大量样品以大量溶剂耗时 6 小时才能够完成整个前处理流程。本文采用热裂解作为进样技术, 极大简化前处理过程, 极大降低样品处理难度及提升分析效率, 且具有良好的重复性及极低的化合物残留, 能很好的完成聚合物中增塑剂的快速筛查。



赛默飞
官方微信



赛默飞色谱
和质谱中国

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

ThermoFisher
S C I E N T I F I C