

纺织品中24种邻苯二甲酸酯的定量分析检测

Quantitation of 24 Phthalates in Textiles by LC-MS/MS

陈玉锟, 刘冰洁, 郭立海

Chen Yukun, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX中国应用技术中心

Key word: Phthalates, Textiles, MRM

前言

邻苯二甲酸酯是广泛应用于不同工业的塑化剂。在纺织工业其多应用于涂料印花或涂层处理。当涂料印花印制于织物上时, 图案必须具备相应的弹性, 此时纺织加工过程中经常会通过在涂料中添加增塑剂的方法来达到增加图案弹性的目的, 同时还可提高涂层附着力。纺织品的PU 或PVC 涂层、胶浆印花等生产工艺中邻苯二甲酸酯常有应用。

邻苯二甲酸酯已被确定为内分泌干扰物。GB/T 18885-2020《生态纺织品技术要求》限制了21种邻苯二甲酸酯在纺织品中的使用, 总量要求低于1000 mg/kg^[1]。而Oeko-Tex标准也限制了其中的22种: 单个限量100 mg/kg, 总量不得超过250 mg/kg^[2]。

而目前现行的有关纺织品检测分析方法的法规几乎全都是使用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)或是高效液相色谱法。这两种检测方法的耗时较长, 且尤其是对于支链异构的邻苯二甲酸酯比如DiNP, 使用GC-MS检测时色谱图呈现出多峰。这不利于积分准确定量。因此建立一个基于LC-MS/MS定量分析纺织品中的邻苯二甲酸酯十分必要。

本文建立的基于LC-MS/MS的24种邻苯二甲酸酯检测方法具有以下优势:

- 1、前处理简单。甲醇超声萃取, 无需浓缩步骤, 简单快捷。
- 2、效率高: 一针12分钟完成24种邻苯二甲酸酯的检测。
- 3、灵敏度高: $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级别定量远低于法规要求。
- 4、同分异构体分离好。
- 5、解决了液相本底干扰的问题。

实验方法

样品前处理

纺织品剪成约5 × 5 mm的碎片, 准确称取1 g (精确至0.01 g) 样品于玻璃容器中, 加入10 mL甲醇水超声提取, 上清液过0.22 μm 滤膜后上机检测。

液相条件

液相色谱仪: SCIEX ExionLC™系统

分析柱: 双苯基柱、苯基柱或苯基己基柱

捕集柱: Phenomenex Kinetex C18 (50 × 4.6 mm, 2.6 μm) 或其它等效柱

流速: 0.4 mL/min

流动相A: 水 (0.1%甲酸) 流动相B: 甲醇 (0.1%甲酸)

柱温: 40°C

洗脱程序: 梯度洗脱 (如表1)

表1. 流动相洗脱程序

Time (min)	A%	B%
0	60	40
1	20	80
3	2	98
8	2	98
8.1	60	40
12	60	40

质谱条件

离子源：ESI正模式

离子源参数：

气帘气 (CUR) : 35 psi 碰撞气 (CAD) : 7 (Medium)

离子源温度 (TEM) : 450 °C 离子喷雾电压 (IS) : 3000 V

雾化气 (Gas1) : 45 psi 辅助加热气 (Gas2) : 40 psi

表2. 24种邻苯二甲酸酯离子对信息表

中文名	简写	Q1	Q3	DP	CE
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	195	163	50	17
		195	135	50	32
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	223	149	50	25
		223	177	50	15
邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	247	189	55	11
		247	135	55	20
邻苯二甲酸二丙酯	DPrP	251	149	50	26
		251	191	50	12
对苯二甲酸二异丙酯	DiPrP	251	149	55	23
		251	191	55	13
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	279	149	60	19
		279	205	60	10
邻苯二甲酸二异丁酯	DiBP	279	149	60	19
		279	205	60	10
邻苯二甲酸二甲氧乙酯	DMEP	283	207	60	11
		283	59	60	33
邻苯二甲酸二异戊酯	DiPP	307	219	60	11
		307	149	60	24
邻苯二甲酸二戊酯	DPP	307	219	70	12
		307	149	70	21
邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯	DEEP	311	221	72	11
		311	73	72	16
邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	313	149	70	21
		313	205	70	11
邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	319	225	75	17
		319	77	75	50

中文名	简写	Q1	Q3	DP	CE
邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	331	167	70	19
		331	249	70	15
邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯	DMPP	335	167	63	18
		335	251	63	11
邻苯二甲酸二己酯	DHxP	335	149	70	34
		335	233	70	11
邻苯二甲酸己基-2-乙基己酯	HEPP	363	149	65	33
		363	233	65	13
邻苯二甲酸双异庚酯	DiHP	363	99	65	15
		363	247	65	13
邻苯二甲酸二丁氧基乙酯	DBEP	367	101	80	17
		367	249	80	12
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	391	167	80	19
		391	279	80	14
邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	391	261	90	12
		391	149	90	29
邻苯二甲酸二异壬酯	DiNP	419	275	90	13
		419	149	90	30
邻苯二甲酸二壬酯	DNP	419	275	100	12
		419	149	100	23
邻苯二甲酸二异癸酯	DiDP	447	149	110	40
		447	289	110	14

实验结果

1 标准曲线及灵敏度结果

24种邻苯二甲酸酯在 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内均具有良好的线性关系 ($r > 0.995$)，定量限远低于 Oeko-Tex 标准100 mg/kg的限量要求。

2 液相本底干扰解决

通过在液相系统中增加捕集柱，使得背景峰延迟出峰，与样品中的目标峰的保留时间不同，从而达到区分流动相和管路中的本底干扰与样品目标峰的效果。如图，使用捕集柱后样品中DBP和DiBP的保留时间分别为5.38和5.50 min，本底中的DBP和DiBP通过捕集柱的滞留保留时间延迟到6 min以后。

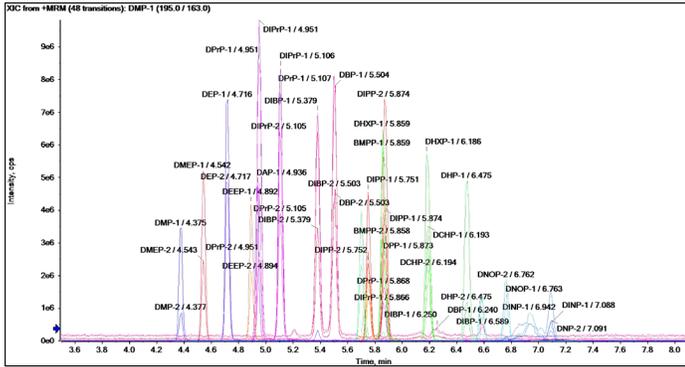


图1. 24种邻苯二甲酸酯的提取离子流色谱图

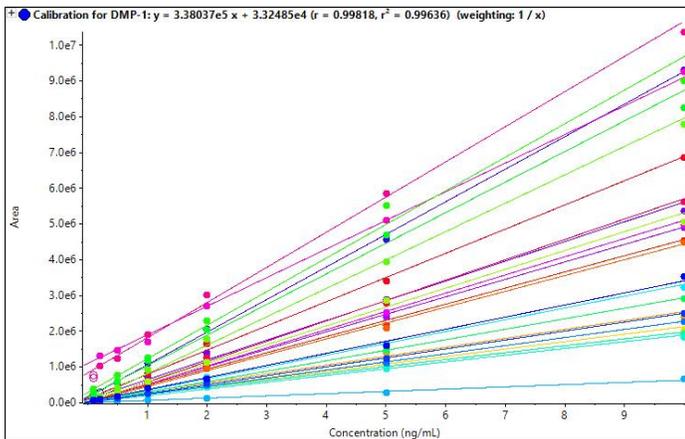


图2. 24种邻苯二甲酸酯的标准曲线图

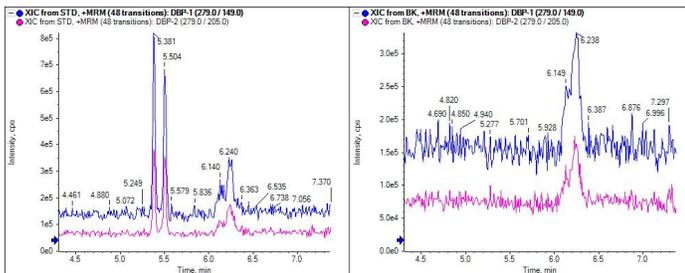


图3. 增加捕集柱后DBP和DiBP在标品（左）和溶剂空白（右）的提取离子流图

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美利坚和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2024 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-31914-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390

全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333

官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)

3 同分异构体的分离

这24种邻苯二甲酸酯中有多组同分异构体，且其中大多数同分异构体产生的碎片是一致的，如DBP和DiBP、DEHP和DNOP。这就导致无法从质谱上区分它们，因此须实现色谱分离才能分别准确定量该类同分异构体。本方法的液相条件可以实现所有同分异构体的色谱分离。

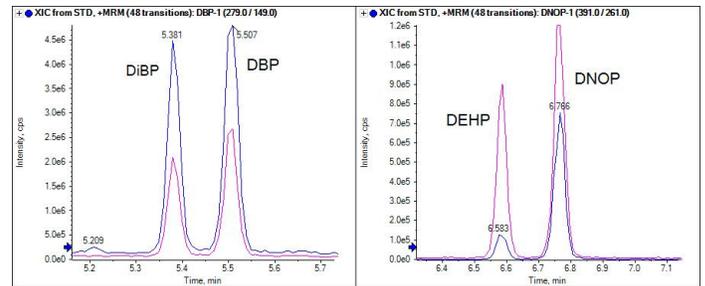


图4 同分异构体色谱分离情况

总结

建立了一种基于 SCIEX LC-MS/MS 快速检测纺织品中 24 种邻苯二甲酸酯的方法。该方法前处理方法简单、灵敏度高、重复性好、准确度高、同分异构体分离良好，且排除背景干扰，能完全满足GB/T 18885-2020 《生态纺织品技术要求》和 Oeko-Tex标准的限量要求。

参考文献

- [1] GB/T 18885-2020 生态纺织品技术要求[S].
- [2] International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology. Oeko-Tex Standard 100 [EB/OL]. <https://www.oeko-tex.com>