

热解吸-气相色谱/质谱法分析聚氯乙烯(PVC)材料中的邻苯二甲酸酯类化合物 ——快速、简单、绿色

按照 ASTM D7823⁽¹⁾测定聚合物基质中的邻苯二甲酸酯类化合物时,有一些核心因素会影响数据质量,本文主要探讨这些影响因素。

D. Randle, R. Freeman, A. Hosaka and C. Watanabe
Frontier Laboratories Ltd.

1. 引言

邻苯二甲酸酯是邻苯二甲酸形成的酯的统称,常被用于消费品的生产中,用来使塑料制品柔软,更难被折断。尽管大部分地区已经禁止在塑料加工过程中添加邻苯二甲酸酯类化合物,但这些物质还会持续对人类的健康产生危害。邻苯二甲酸酯类物质不会与聚合物形成共价键,因此很容易被释放到环境中,结果通过直接接触在食品、水、大气进行扩散。

有几种邻苯二甲酸酯类增塑剂在世界范围内被严格管控。美国⁽²⁾、加拿大、欧洲、日本及其他一些国家已经禁止在日用消费品中添加邻苯二甲酸酯类增塑剂,并通过条例来监控日用消费品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的浓度。在美国,国会永久性的禁止三种增塑剂(DEHP, DBP, BBP)的浓度大于 0.1%(在儿童玩具的塑料组件或儿童护理品中)。同时也暂时禁止了 DINP、DIDP、DNOP 这三种物质被添加到儿童玩具中,因为这些玩具有可能被放到儿童的嘴中^(3,4)。

尽管已经有许多不同的分析方法测定邻苯二甲酸酯类物质的含量,但大部分的实验室都是采用湿化学法,即被测物质从高分子聚合物基质中被溶剂萃取出来。萃取出来的物质被气相色谱或液相色谱分离,最终将每个邻苯二甲酸酯类化合物定量。传统的样品制备费力、耗时、昂贵,而且并不能完全将邻苯二甲酸酯类物质从高分子聚合物基质中萃取出来。热解吸法与传统的以有机溶剂为基础的样品前处理方法不同。

热脱附法基于小分子化合物(例如邻苯二甲酸酯类物质)可自由移动通过高分子聚合物结构中的自由体积。小分子的移动源于分子间碰撞(也就是布朗运动)。从高浓度区域到低浓度区域的随机运动被称之为扩散。影响扩散速率的因素有高分子聚合物中小分子的溶解度、扩散系数。升高温度使得高分子聚合物表面的小分子化合物挥发,并使浓度梯度增加。另外,随着温度上升,高分子聚合物的渗透性增加。这两种因素导致小分子慢慢向聚合物表面迁移。

邻苯二甲酸酯类化合物热解吸后的气体样品被气相色谱/质谱分析。邻苯二甲酸酯类物质通过保留时间和化合物特征离子定性。整个过程都可实现自动化。

2. ASTM D7823 标准方法概述

ASTM D7823 标准方法介绍了 PVC(聚氯乙烯)中六种管制的邻苯二甲酸酯类化合物的定量分析。该分析方法利用热解吸法将 PVC 材料中的邻苯二甲酸酯类化合物解吸出来,通过 GC/MS 分离分析。在该方法中,样品前处理简单、方便,每个样品仅需使用 10 mL 有机溶剂。

另外，方法中用的定量方法为标准加入法。这种方法的准确度高，数据甚至不受样品中高浓度非管制塑化剂类物质（浓度高达百分之几十）影响。

尽管 ASTM D7823 明确用于测定 PVC 中六种受管制的邻苯二甲酸酯类物质，但它仍可被扩展用于分析其他高分子材料中的其他邻苯二甲酸酯类化合物。

3. 样品制备

ASTM D7823 采用热解吸法（热萃取法）将高分子聚合物基质中的邻苯二甲酸酯类物质解吸出来。方法明确要求将高分子聚合物溶解到有机溶剂中（例如四氢呋喃），但通过一系列的研究发现，直接分析样品也可得到很好的数据。分析固体样品一般被称之为“直接法”。分析一定量微升级液体溶液样品被称之为“薄膜法”。按照 ASTM 标准，样品的整个制备流程如图 1。

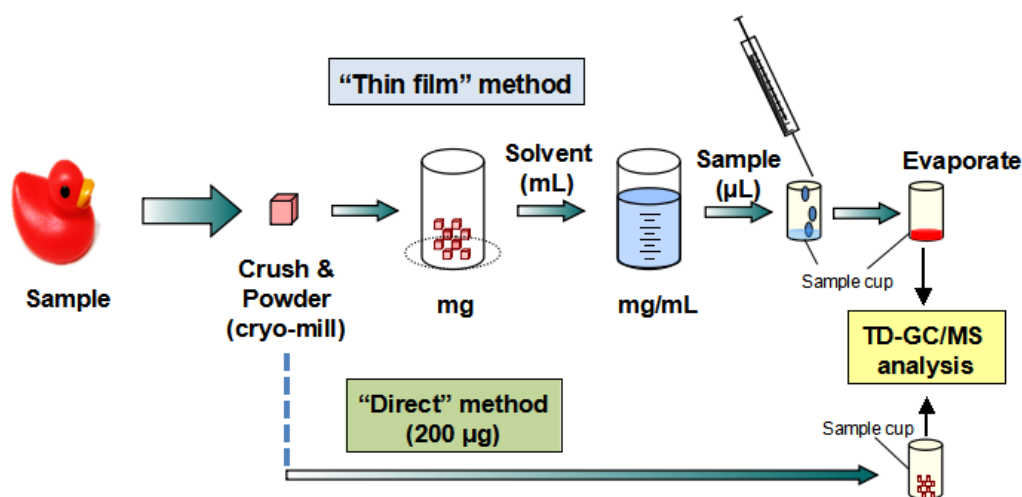


图 1 快速、简单、绿色的样品前处理方法。“薄膜法”要求将样品溶解到一定量的有机溶剂（THF）中。然后将一定体积的 THF 溶液置于样品杯中。

评论 1：影响测试准确度的主要因素有三点：（1）测试样品的均一性（2）分析天平的准确度（3）转移样品到样品杯时所用设备（例如进样针）的准确度及精密性。样品均一性可通过一系列方法得到：包括冷冻研磨，研磨筛分，分析多个样品后取平均值，溶解整个样品在一定的溶剂中。不论用何种方法得到均一样品后，取微克级的样品准确分析。分析天平是否能够准确地称取微克级的样品直接影响了邻苯二甲酸酯类化合物测定的准确度。

“薄膜法”和“直接法”得到的精密性数据如图 2。“薄膜法”是取溶液的一部分进行分析，“直接法”是随机取样品的颗粒进行分析。“直接法”样品间的重现性较差，“薄膜法”的样品均一性比“直接法”好，因此“薄膜法”的重现性比“直接法”好。

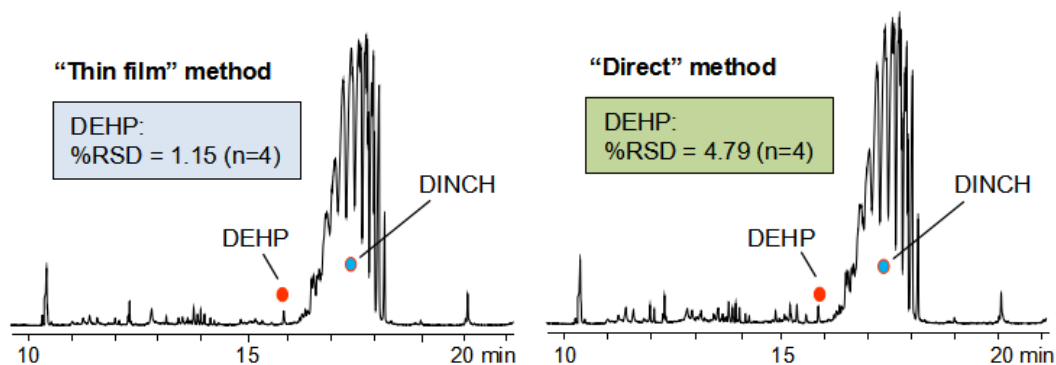


图2 样品制备方法对分析精密度的影响。样品：0.5 mg 塑料玩具（PVC & DINCH）；“薄膜法”：20 μ L 四氢呋喃溶液；“直接法”：粉末<45 目。

4. 释放气体分析（EGA）模式——热解吸区域的分析

释放气体分析（EGA）-质谱（MS）^(5,6) 被用来确定邻苯二甲酸酯类化合物的热解吸区域。这种简单的方法是用 Frontier 公司的 EGA/PY-3030D (or 2020iD) 热裂解器，通过程序升温实现的。EGA 法是将一段去活的不锈钢管（2.5 m x 0.15 mm i.d.）一端接到进样口，另一端接到质谱，样品从低温被加热至高温，随着温度上升，样品中挥发出来的组分通过不锈钢管，直接被质谱检测。样品温度与检测信号的相互关系图就是 EGA 谱图。

图3 是聚氯乙烯样品的 EGA 谱图。提取离子色谱图用来确定哪个温度段释放的化合物是邻苯二甲酸酯类物质。离子 149 是邻苯二甲酸酯类物质的特征离子，被用来确定邻苯二甲酸酯类物质的温度段：100-320 $^{\circ}$ C。在这个样品中，DOA（己二酸二(2-乙基己基)酯）是一种常见的塑化剂，被用于软塑料玩具、医疗器械、食品包装的生产中，随着邻苯二甲酸酯类物质一起被释放出来。为了对样品中的邻苯二甲酸酯类物质定性定量，可以通过色谱将 DOA 同分异构体从感兴趣的邻苯二甲酸酯类物质中分离开，或通过存在于邻苯二甲酸酯类物质、不存在于 DOA 中的特征离子定性定量。

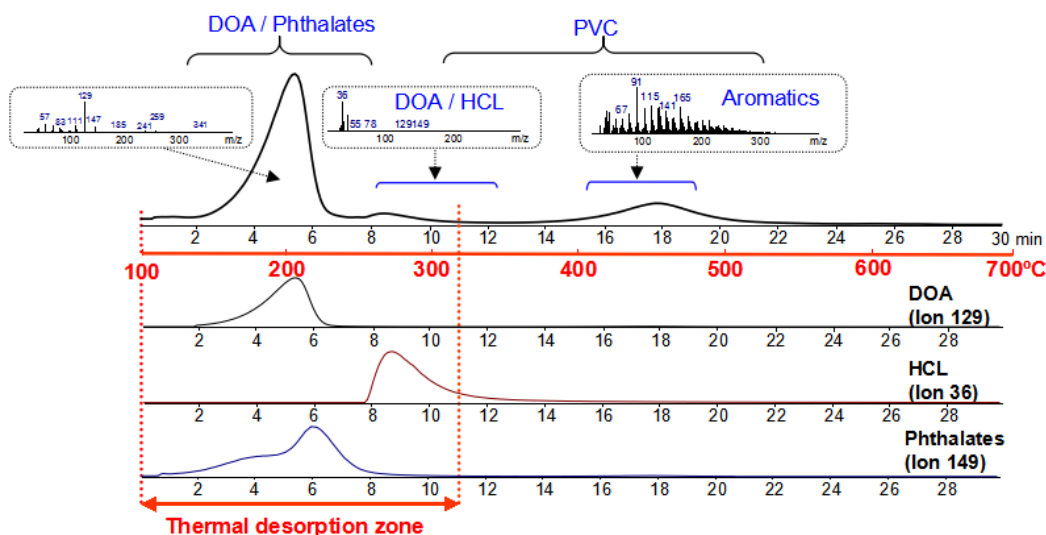


图3 通过提取离子色谱图确定邻苯二甲酸酯类物质的热解吸区域。样品：PVC+DOA。

5. 热解吸法同传统方法（溶剂萃取）的优势比较

实际上所有分析方法都包含四个步骤：样品制备，校准曲线的建立，样品分析及数据处理。

大多数的实际样品在样品制备阶段已遭到污染，因此这个过程是最有可能引入误差的。潜在的误差来源包括：（1）对不具有代表性的样品进行处理（2）样品污染（例如玻璃器皿，试剂或溶剂）（3）与标准规定的处理流程有偏差。而且，对于既定的分析方法，样品制备是成本最高的。理想状况是分析的样品就是真正原来的样品。通过如上原因可以看出，直接分析样品可以提高重现性，使整个数据质量提高。

热解吸法较传统的溶剂萃取法最大的一个优点是样品中只有被解吸的部分转移至色谱柱中。320°C是 ASTM D7823 中热解吸的最高温度，在这个温度下，高分子聚合物实际上都还在样品杯中未被分解，因此不会被引入到气相色谱的进样口，色谱柱及质谱中。由于只有样品中的挥发性组分进到色谱中，因此没有必要进行后处理烘焙色谱柱，这样节省了分析时间，消除了样品间的交叉污染。这些都对数据质量及实验室重现性产生了积极的影响。

6. 分析

实际操作中，样品按照之前的描述进行处理。样品按照“直接法”处理时，取 100 ug 样品于样品杯中。样品按照“薄膜法”处理时，取 10-20 uL 溶液置于样品杯中，溶剂蒸发后，在样品杯表面剩下一层薄膜。

热解吸-气相色谱/质谱法将样品前处理（即热解吸）与气相色谱/质谱分析联用起来。整个实验所用仪器为 Frontier Lab Ltd. EGA/PY-3030D 或 2020iD 多功能裂解器，带有 48 位自动进样器（AS-1020E），通过分流/不分流进样口将裂解后的样品引入到气相色谱/质谱中。样品小杯 100°C 时，落入到微炉中，升温速率为 20°C/min，终点温度为 320°C。色谱柱起始温度为 80°C，起始温度低可以保证挥发后的样品蒸汽在柱头被完全冷却下来，从而保证色谱峰形窄。图 4 为六种邻苯二甲酸酯类化合物的总离子流图（TIC）及提取离子色谱图（EIC）。每个化合物的分析精密度（n=6）如表 I。

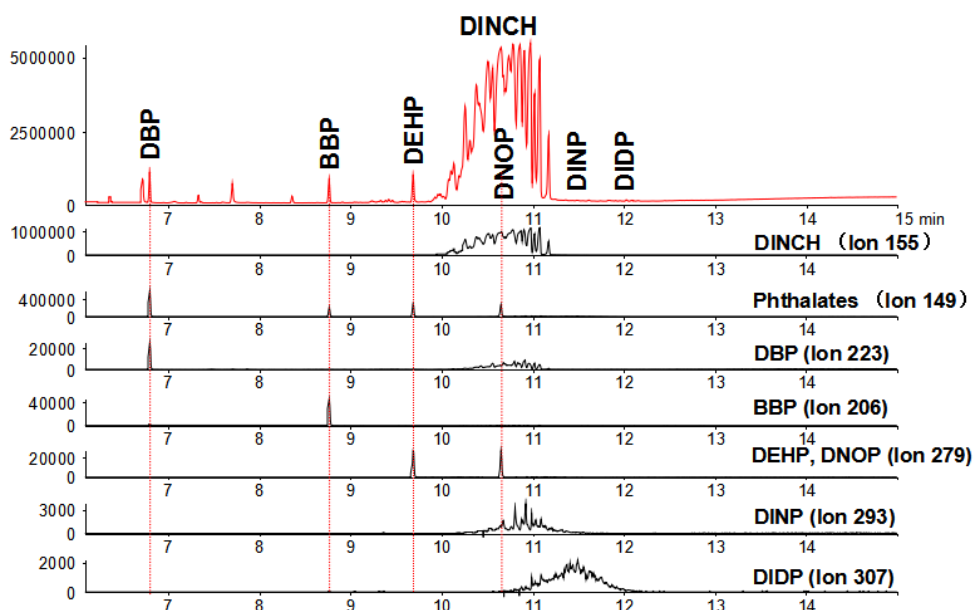


图4 热脱附-气相色谱/质谱法分析PVC-DINCH材料中加标的六种管制的邻苯二甲酸酯类化合物。这些化合物通过相对保留时间和特征离子定性。该分析的样品制备按照 D7823 中的“薄膜法”进行。

Phthalate Quant ion	DBP m/z=223	BBP m/z=206	DEHP m/z=279	DNOP m/z=279	DINP m/z=293	DIDP m/z=307
Replicates	(n=6)	(n=6)	(n=6)	(n=6)	(n=6)	(n=6)
% RSD	1.35	1.46	2.54	1.60	1.33	2.52

表 I 分析精密度通过邻苯二甲酸酯类化合物的特征离子的重复性实验得到 (n=6)。

7. 仪器及分析条件

Frontier Lab Ltd.的热裂解器: EGA/PY-3030D 或 2020iD; 热解吸温度范围: 100 到 320°C, 升温速率 20°C/min。接口温度: 320°C (自动模式); 气相色谱进样口温度: 300°C, 气相色谱柱温箱温度: 80°C (1min) -200°C (50°C/min) - 350°C (15°C/min, 保持 2 min); 溶剂放空时间: 6 min; 色谱柱: UA-5 (5% Diphenyl-95%dimethyl polysiloxane) 30m, 0.25mm i.d, 0.25 μm film); 氦气流量: 1.2 mL/min; 分流比: 1/20; 质量数范围: 29-600 m/z; 扫描速度: 2.57 scans/sec; 阈值: 50; 质谱传输线温度: 300°C; 离子源 (EI) 温度: 230°C; 样品重量: 约 200 ug。

8. 标准

常用的四种校准方法中, 标准加入法是一种特殊的定量方法。聚合物产品通常都是非常复杂的混合物, 其中有添加剂、共聚物和低聚物。许多不同的化合物会随着邻苯二甲酸酯类物质共同解吸出来。如图 4 所示, DOA 随着邻苯二甲酸酯类物质一起解吸出来。其它增塑剂, 例如 Mesamoll II 和 DINCH, 同样随着邻苯二甲酸酯类物质一起解吸出来, 因此潜在干扰是

很严重的。另一个需要考虑的因素是气相色谱/质谱是很难承受长时间的污染，通常在这种情况下进行的分析都是不合理的。例如，质核比为 207 的离子是目前交联固定相流出的一种常见的聚硅氧烷，并不是邻苯二甲酸酯类物质的特征离子，尽管如此，整个系统还是经常被邻苯二甲酸酯类物质污染。标准加入法能够帮助减少邻苯二甲酸酯类物质带来的背景干扰。

当干扰严重的时候，标准加入法是最好的校正方法。利用样品基质做校正曲线，同样条件下进行样品分析。对于所有分析，干扰及背景污染都是一样的，因此对于最终计算出的浓度，这些影响因素可以相互抵消。

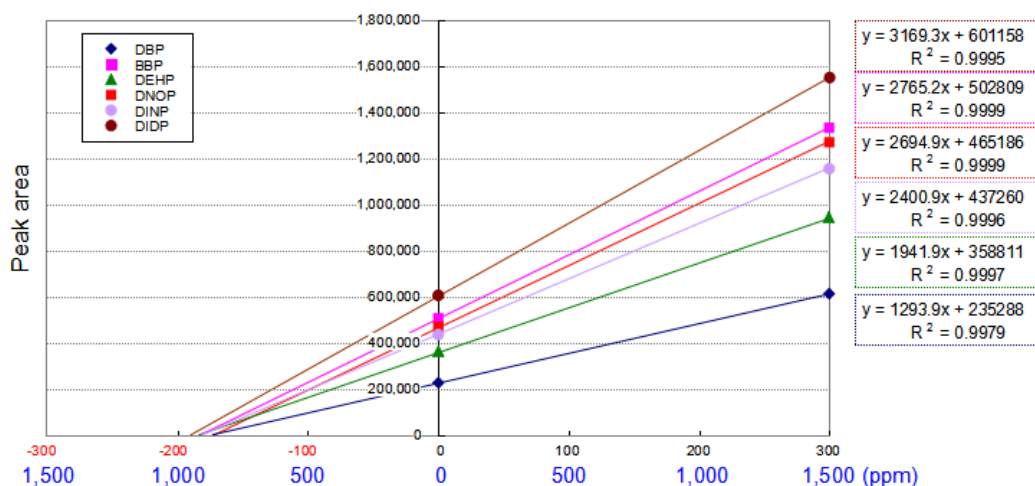


图 5 六种管制的邻苯二甲酸酯类物质通过单点标准加入法制得的标准曲线图(PVC-DOA 材料)。标准曲线上校正点的数量可以按照实验室的数据管理文件或工作计划来增加。

PVC – DOA Quant ion	DBP m/z=223	BBP m/z=206	DEHP m/z=279	DNOP m/z=279	DINP m/z=293	DIDP m/z=307
ng	181.8	181.8	184.8	172.6	182.1	189.7
ppm	909	909	924	863	911	948
%RSD (n=6)	2.08	0.76	1.42	0.85	2.03	2.07

表 II 通过标准加入法，计算六种管制的邻苯二甲酸酯类物质的含量。

计算示例：DBP 的校准曲线方程： $y = mx + b$

$$y = 1293.9x + 235288 \quad (R^2=0.9979).$$

当 $y=0$, $x = -235288/1293.9 = -181.8 \therefore 181.8 \text{ ng}$.

浓度 (ppm) 由下式得到：

$$\text{DBP 的值} \div \text{假设 PVC-DOA 的量} = 181.8 \text{ (ng)} / 200 \text{ (}\mu\text{g)} = 0.909 \text{ (ng/}\mu\text{g)} = 909 \text{ (ng/mg)} = 909 \text{ (ppm)}$$

评论 2: 最常见的邻苯二甲酸酯类化合物列表见表 III。红色标注的是管制的邻苯二甲酸酯类物质。由于制备 DIDP 和 DINP 所用的醇是同分异构体, 因此 DIDP 和 DINP 理论上讲是混合物, 在积分的时候需要将所有同分异构体的峰加和。

评论 3: 合适的基质标准物质很难由商家直接提供, 必须在实验室中制备好, 直接取一定量主要的邻苯二甲酸酯类物质的商用标准品混合物溶于合适的溶剂中。尽管如此, 如果取毫升级的标准品注入到样品杯中, 然后热脱附分析, 最易挥发的邻苯二甲酸酯类物质的重现性会很差, 这是由于化合物分散在样品杯表层形成了一层薄膜, 由挥发引起的样品损失是很大的。除此之外, 邻苯二甲酸酯类标准品混合于基质中也是为了体现样品实际解吸的过程, 从而得到更准确的结果。这也是利用标准加入法(分析前将标准品加标到实际样品中)的另一优势。

9. ATSM D7823 方法延伸

ASTM D7823 是专门分析 PVC 中六种管制的邻苯二甲酸酯类物质的分析方法, 但它还可被延伸至分析许多不同高分子材料基质中的其它邻苯二甲酸酯类物质。

图 6 为常见几种含有邻苯二甲酸酯类物质的聚合物的 EGA 图。图中显示出不同的聚合物材料中, 邻苯二甲酸酯类物质的解吸区间基本一致。虽然 ASTM D7823 指明了分析的对象为 PVC 材料, 但是图 6 结果显示该方法同样适用于其它许多常见的聚合物材料的分析。

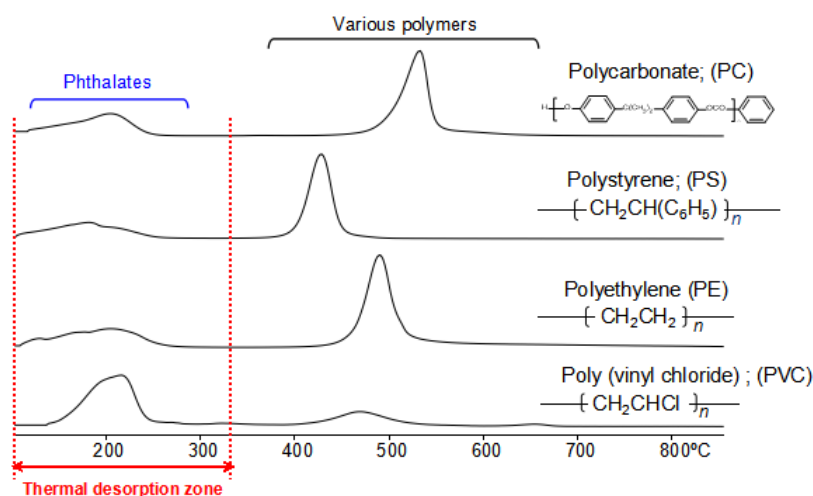


图 6 四种不同聚合物中邻苯二甲酸酯类物质的热解吸区域图

图 6 显示了四种不同聚合物的 EGA 图。四种材料中的邻苯二甲酸酯类物质的热解吸区间是相同的: 100–320°C。显然, 每个批次的样品并不需要都做 EGA。到达实验室的样品都是等待分析的, 仪器的配置和气相色谱的方法需满足各种不同类型的样品分析。

在一些消费品中, 几乎所有的邻苯二甲酸酯类物质都是需要监控的。针对法规规定的一些常见的邻苯二甲酸酯类物质, 许多工厂实施了内部监控, 如表 III, 邻苯二甲酸酯类物质化合物数量多达 15 种。

RT	Name	Acronym	CAS No.
7.805	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3
8.7	Diethyl Phthalate	DEP	84-66-2
9.915	Di-n-propyl phthalate	DRPR	131-16-8
10.6	Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5
11.34	Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2
12.957	Di-n-pentyl phthalate	DPP	131-18-0
14.686	di-n-Hexyl phthalate	DHP	84-75-3
14.778	Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7
15+	Diisooheptyl phthalate	DIHP	71888-89-6*
16.328	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7
16.509	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7
17+	Diisooctyl phthalate	DIOP	27554-26-3 *
18.056	Di-n-octyl phthalate	DNOP	117-84-0
18 +	Diisononyl phthalate	DINP	68515-48-0 *
19 +	Diisodecyl phthalate	DIDP	26761-49-1*

表 III ASTM D7823 法测定 15 种邻苯二甲酸酯类物质

六种管制的邻苯二甲酸酯类物质用红色字体标出>(* DIHP, DIOP, DIDP, DINP 技术上来讲为混合物。一定要确保所用的标准品是正确的)。同时也要指出, 这些混合物会有多个峰出现, 因此积分的时候需要所有峰面积加和。将 D7823 中规定的柱温箱温度进行了调整, 目的是适应更多种化合物的分析。GC 柱温箱: 40 – 200°C (40°C/min), 200 – 300°C (5°C/min, 保持 1 min), 300 – 320°C (20°C/min, 保持 2.5 min)。色谱柱的固定相为 5% phenyl/methyl。保留时间为了让读者对各个物质的相对保留能力有一定的了解。

10. ASTM D7823 法测定电源线护套中的邻苯二甲酸酯类物质

用 ASTM D7823 测定电源线外面的 PVC 材料, 除了柱温箱的起始温度不同, 整个样品分析过程严格按照 D7823。将 15 种商用邻苯二甲酸酯类物质标样溶于二氯甲烷溶液中 (10-3000 µg/mL), 用于制备标准加入溶液。标样加入法参考 ASTM D7823。

图 7 显示的是质核比为 149 离子的提取离子色谱图。图中显示出多种邻苯二甲酸酯类物质存在于样品中。DEHP 出现过载情况, 因此需要将样品稀释后重新分析。一旦出现这种高浓度样品必然会担心系统出现交叉污染, 因此建议做新的样品前先做一系列空白, 保证没有交叉污染后再进行分析。

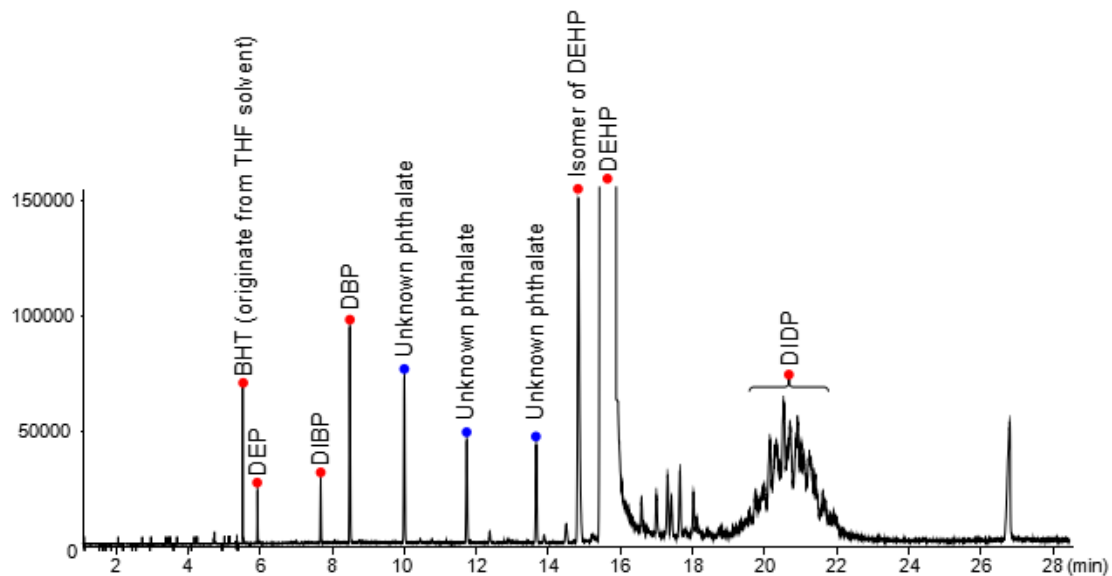


图 7 电源线样品的提取离子色谱图 ($m/z=149$) (200 ug 样品放置于样品杯中)

分析方法:

热解吸温度: 100 - 320°C (20°C/min)

气相色谱进样口温度: 300°C

气相色谱柱温箱温度: 40 – 200°C (40°C/min) – 300°C (5°C/min, 1 min hold) – 320°C (20°C/min, 2.5 min hold)

色谱柱: Ultra ALLOY-5 (MS/HT) (5% diphenyl 95% dimethylpolysiloxane, L=30m, i.d.=0.25mm, df.=0.25 μ m)

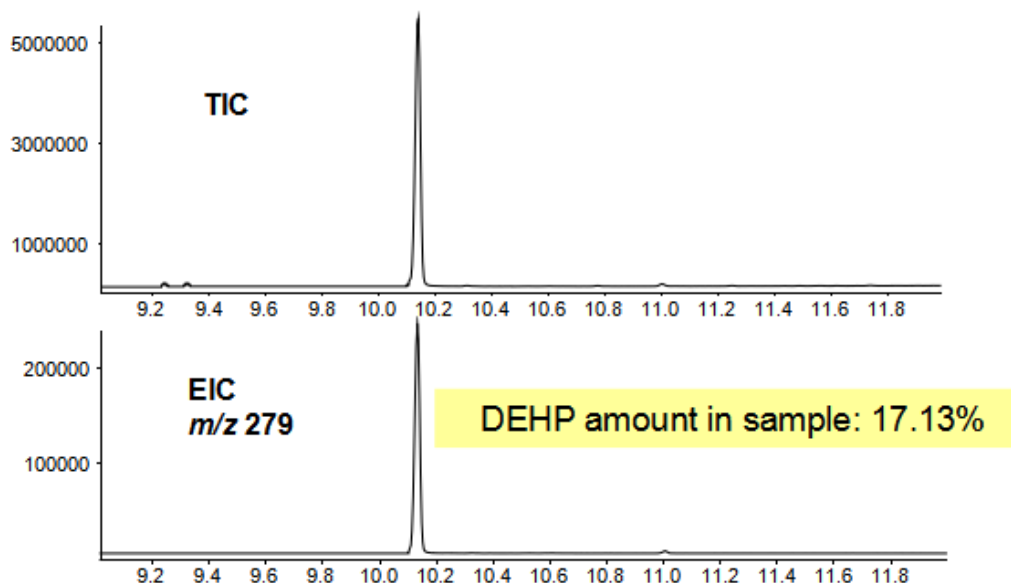
柱流量: 1.2 mL/min

分流比: 1/20

扫描速度: 4 scans/sec

样品重量: 2.1 & 200mg 样品溶于 10mL 四氢呋喃中; 取 2.1-200 ug 于样品杯中

为了测得 DEHP 的浓度, 重新分析了样品, 将样品量由 200 ug 减至 2.1 ug。图 8 是总离子流图及质核比为 279 离子的提取离子色谱图。通过计算, 样品中 DEHP 的含量为 17.13%。



Standard addition

Sample Name	Sample amount (µg)	Standard addition (ng)	Area
PVC Sample	2.15	0	3059903
PVC Sample + spike	2.15	900	10535796
Quant value (%)			17.13 %

图 8 2.15 µg 电源线样品的总离子流图及提取离子色谱图 (m/z=279)，GC 柱温箱温度：40 – 180°C (at 40°C/min) - 280°C (at 20°C/min) – 320°C (at 10°C/min, 2.5 min hold) to 320°C。通过两点标准加入法，DEHP 计算出的含量为 17.13%。

评论 4: 分析这种电源线套样品，很容易对仪器造成污染。高浓度的系统污染是很常见的，常常需要时间和精力消除。如果可能的话，未知样品最好能够通过红外光谱进行筛选，能够将这些样品稀释后进行分析。

评论 5: 尽管多种邻苯二甲酸酯类物质的方法检出限都在 ppm 级，但是应用定量限更有用。有实验室得出了各类目标化合物的定量限，一般是 50-100 ppm。这个结果考虑了仪器性能的变化和系统污染程度的影响。通过标准加入法也能够降低这种影响。

Phthalates Identified	DEP	DIBP	DBP	DEHP	DINP	DIDP
Phthalate amount	22 ppm	24 ppm	76 ppm	17.13 %	140 ppm	3900 ppm
Sample amount analyzed (µg in sample cup)	200 µg	200 µg	200 µg	2.1 µg	200 µg	200 µg

表 IV 电源线套中各类邻苯二甲酸酯类物质的定量结果

11. 热解吸-气相色谱法与传统的液体萃取-气相色谱/质谱法的比较

图 9 从数据上（准确度及精密度）总结了热解吸/标准加入法和溶剂萃取/外标法的区别。湿化学法常常导致挥发性邻苯二甲酸酯类化合物浓度偏低，原因是样品在制备过程中有损失。DNOP、DINP、DIDP 的浓度偏高是由于 DINCH 的共流出。热解吸/标准加入法显示出六种邻苯二甲酸酯类物质的重现性均良好，RSD 为 1.8 %。

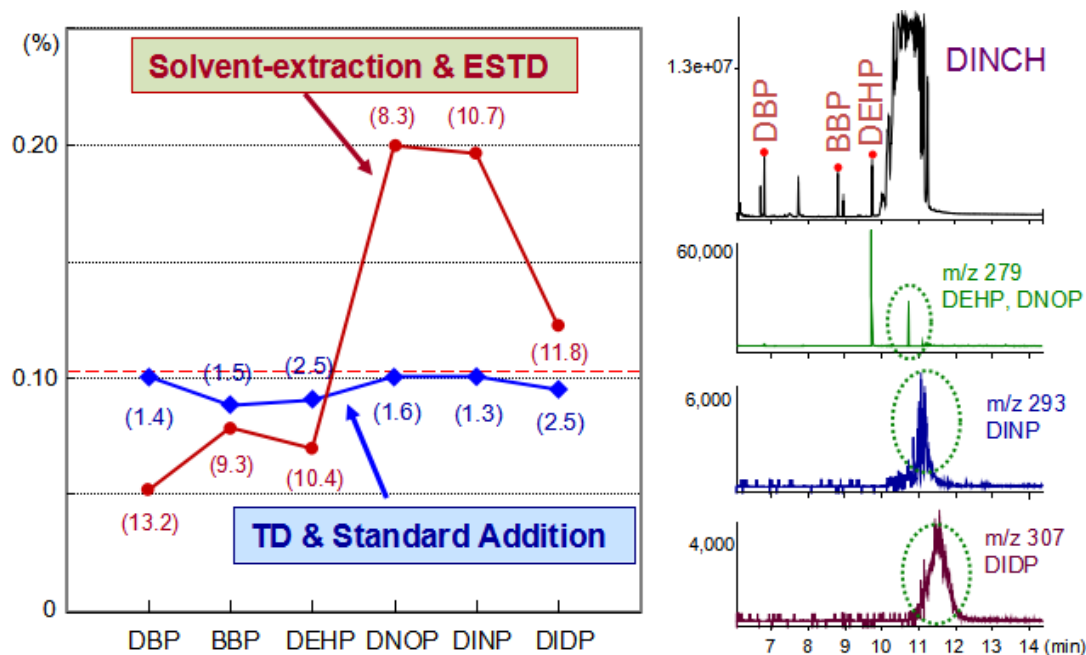


图 9 溶剂萃取/外标法和热解吸/标准加入法的定量及重现性 (%RSD (n=4)) 数据。(邻苯二甲酸酯类化合物浓度=1,025 ppm)

12. 综述

ASTM D7823 基于热解吸-气相色谱/质谱法，适用于多种聚合物材料中的多种邻苯二甲酸酯类物质分析。整个分析流程仅需一个步骤：将已知重量的样品（即已知重量的固体样品或已知浓度一定体积的溶液）置于样品杯中，然后依次放置于自动进样器上。

热解吸法取代了传统的样品制备方法，样品加热到一定温度后，邻苯二甲酸酯类物质从聚合物中解吸。该方法更加快速，仅用了非常少量的溶剂，同时避免了使用昂贵的玻璃器皿。

标准曲线是基于每种邻苯二甲酸酯类物质的特征离子的峰面积，这样消除了非目标化合物共流出的影响。为了减弱样品基质的影响采用标准加入法进行定量，同时也保证了样品和标准品是在相同的仪器条件下进行。标准加入法也需要每个样品至少分析两次，但是分析得到的好处远远多于第二次分析的付出，尤其体现在整个过程实现自动化的时候。

13. 参考文献

1. ASTM D7823 (2013) Standard Test Method for the Determination of Low Level, Regulated Phthalates in Poly (Vinyl Chloride) Plastics by Thermal Desorption - Gas Chromatography/Mass Chromatography.
2. Section 108: Products Containing Certain Phthalates.
<http://www.cpsc.gov/about/cpsia/faq/108faq.html>
3. Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dibutyl phthalate (DBP), and benzyl butyl phthalate (BBP). Diisononyl phthalate (DINP), diisodecyl phthalate (DIDP), and di-n-octyl phthalate (DNOP).
4. Consumer product safety commission, Test Method: CPSC-CH-C1001-09.3 - Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates, April 1, 2010.
5. Applications of a multifunctional pyrolyzer for evolved gas analysis and pyrolysis-GC of various synthetic and natural materials: part 2, S. Tsuge, H. Ohtani, Chu Watanabe and Y. Kawahara, American Laboratory, March, 2003.
6. Rapid and Simple Determination in Plastic toys by a Thermal Desorption-GC/MS Method, T. Yuzawa, Chu Watanabe, R. Freeman and S. Tsuge, Anal. Sci., September, 2009, vol. 25.
7. ASTM D2124-99 (2004) 5, Standard Test Method for Analysis of Components in Poly(Vinyl Chloride) Compounds Using an Infrared Spectrophotometric Technique.