

安捷伦 6140 单四极杆液质联用系统和分析数据浏览器软件用于玩具和儿童护理品中邻苯二甲酸酯的高通量筛查分析

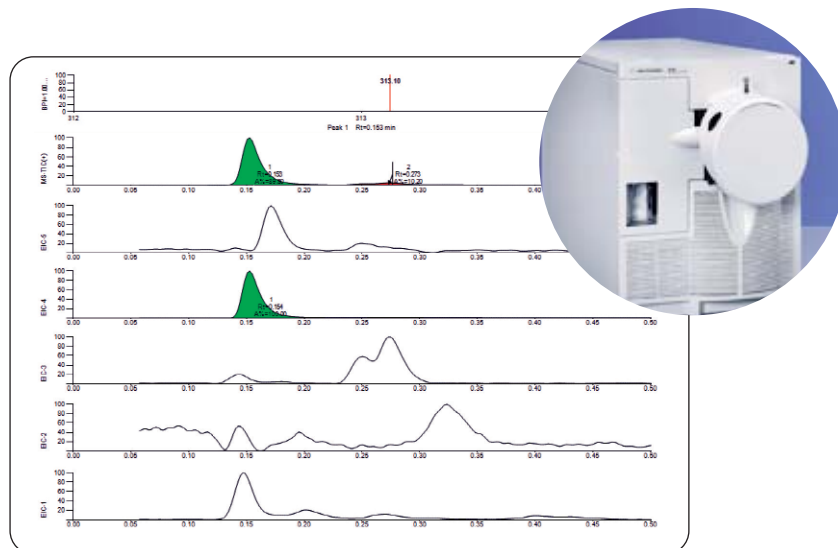
快速识别不符合法规要求的样品，提高生产率

应用简报

环境应用

作者

Syed Salman Lateef
Agilent Technologies, Inc.
Bangalore, India



摘要

欧洲委员会禁止了包含含量超过 0.1% 的六种邻苯二甲酸酯的任何玩具或儿童护理品进入市场，包括二异壬酯 (DINP)、邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)、二-n-辛基邻苯二甲酸酯 (DNOP)、邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP) 和邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)。此外，世界上各种其他监管机构也已经禁止了这些邻苯二甲酸酯 [1] 在玩具中的过度使用。

在本应用简报中，我们介绍了玩具或儿童护理品中邻苯二甲酸酯的高通量分析方法，分析时间小于 1 min，色谱柱采用亚 2 μm 粒径的填料。使用安捷伦 6140 单四极杆液质联用仪和分析数据浏览器软件，可以快速鉴别不符合法规要求的样品。快速分析方法降低了消费品测试机构或玩具生产商质控部门的分析时间。本方法节省了时间和成本，同时还能快速鉴别不符合法规要求的样品。

前言

邻苯二甲酸酯（增塑剂）用于聚合物材料，如聚氯乙烯（PVC）塑料，以增加它们的灵活性。这些非共价键结合的邻苯二甲酸酯能够从产品中渗出，并有可能对环境和健康造成危害。六种邻苯二甲酸酯（DEHP, DINP, DNOP, DIDP, BBP 和 DBP）被列为对健康构成威胁的物质。孩子们在玩耍这些玩具时，常常用口嚼的方式将渗出的邻苯二甲酸酯吃入口中。

安捷伦 1200 系列快速高分离液相色谱与安捷伦 6140 单四极杆质谱联用，以及分析数据浏览软件（Analytical Studio Browse）为邻苯二甲酸酯的高通量筛查分析提供了灵活的工具。通过简单的提取步骤，1 min 的分析时间内，就能快速鉴别含有超标邻苯二甲酸酯的样品。单四极杆液质（MSD）的自动调谐特征不需要用户参与即可完成质谱参数的优化。安捷伦的 ZORBAX Eclipse Plus RRHT 1.8 μm 色谱柱可进行快速的分离。安捷伦 1200 SL 自动进样器的叠加进样功能使得分析周期更短。

分析数据浏览软件（Analytical Studio Browser, ASB）是一种快速鉴别超标样品的可视化工具，分析数据浏览软件（ASB）使得用户能：

- 快速浏览大量液相色谱/质谱数据
- 来自各种检测器的数据质量评估
- 编辑数据，并通过自动化系统代替数据处理决定

- 用适合他们工作环境的特定格式来报告数据

这种方法可以扩展到其它需要更多样品的高通量筛选分析中，以满足快速筛查是否能够通过法规样品标准的要求。

实验

十二邻苯二甲酸酯标准品购自 Sigma Aldrich。专门为 3 岁以下儿童设计的毛绒玩具购自印度当地的商店，用来对六种禁用邻苯二甲酸酯进行测试。使用适当的碰撞电压，选择扫描模式（SIM），同时分析六种邻苯二甲酸酯。

实验条件	详细信息	
色谱柱	安捷伦 ZORBAX Eclipse Plus C18 30 mm × 2.1 mm, 1.8 μm 部件号 959731-902; 柱温 27.5 °C	
液相色谱	安捷伦 1200 系列快速高分离液相色谱	
流动相	含 0.01% 甲酸的甲醇	
等梯度	分析时间（分钟）：0.5 min	
流速	0.6 mL/min	
样品制备	储备液：所有的邻苯二甲酸酯标样都溶解于 100% 甲醇中，浓度为 40 μg/mL 12 个邻苯二甲酸酯的工作液：十二个邻苯二甲酸酯（表 1）标准品溶解于甲醇中，浓度为 1 μg/mL 禁用的邻苯二甲酸酯标样：六个禁用的邻苯二甲酸酯用甲醇配成不同浓度的标准溶液 - 0.01 μg/mL, 0.05 μg/mL, 1.0 μg/mL 和 1.5 μg/mL 玩具样品：取十个玩具，并切成小块；0.1 g 样品置于 5 mL 甲醇中，并超声 30 min (20000 μg/mL)，上清液用带过滤头的过滤器进行过滤。限量在 0.1% w/w 的邻苯二甲酸酯相当于 20 μg/mL 的溶液浓度 玩具样品被进一步地从 20 μg/mL 稀释至 1 μg/mL，作为工作液 空白样品：不含任何样品的甲醇被用于对照玩具样品的实验	
进样体积	2 μL	
1200 SL 二极管阵列检测器	旁路	
洗针	50% 流动相和 50% 去离子化水洗针 5 s	
6140 质谱检测器参数	干燥气 雾化器压力 干燥气温度 毛细管电压	13 L/min 40 psig 250 °C 4000 V
	离子源：电喷雾（ESI）：正模式，选择离子扫描，峰宽 0.01 min	

结果与讨论

使用流动注射分析方法快速优化质谱的离子源参数

流动注射分析 (FIA) 是在没有色谱柱的条件下进行的，常常被用来快速测定某个化合物的最佳质谱参数。使用 "Run Multiple FIA Method" 测定所有十二个邻苯二甲酸酯的最佳碰撞电压值。表 1 为使用流动注射分析 (FIA) 获得的十二个邻苯二甲酸酯和它们的碰撞电压。虽然存在钠附加离子，但是“分子离子”这一列表示邻苯二甲酸酯的正离子。

十二个邻苯二甲酸酯的分析时间小于一分钟

在快速高分离色谱柱 (RRHT) 上对十二个邻苯二甲酸酯混合物进行了分离。如图 1 所示，在 0.5 min 内，所有的邻苯二甲酸酯都得到了分离。同时流出的 DEHP 和 DNOP 是同分异构体。由于它们均属于禁用类化合物，所以它们的定量结果可被加和。DBP 和邻苯二甲酸二异丁酯也是同分异构体，保留时间也一样 (表 2)，但是只有 DBP 是禁用化合物。如果邻苯二甲酸酯总量超过限值，就需要优化方法对 DBP 和邻苯二甲酸二异丁酯进行分离。

序号	化合物名	化合物简称	分子离子峰 (M+H) ⁺	碰撞电压 (V)	离子驻留时间 (msec)
1	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	223.1	105	10
2	邻苯二甲酸二丙酯	DIPP	251.1	89	10
3	邻苯二甲酸二-正丁基酯	DBP*	279.1	83	10
4	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	279.2	84	10
5	邻苯二甲酸二甲基乙二酯	DMGP	283.1	106	10
6	邻苯二甲酸二戊酯	DNPP	307.2	112	10
7	邻苯二甲酸二环己酯	DCP	331.1	94	10
8	邻苯二甲酸丁基苄酯	BBP*	313.1	88	10
9	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	DEHP*	391.1	106	10
10	邻苯二甲酸二(正辛基)酯	DNOP*	391.2	93	10
11	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP*	419.1	97	10
12	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP*	447.2	90	10

表 1. 使用流动注射分析 (FIA) 方法测定了十二个邻苯二甲酸酯的最优的碰撞电压。*禁用邻苯二甲酸酯 – 只针对六个邻苯二甲酸酯的分析，驻留时间为 14 ms

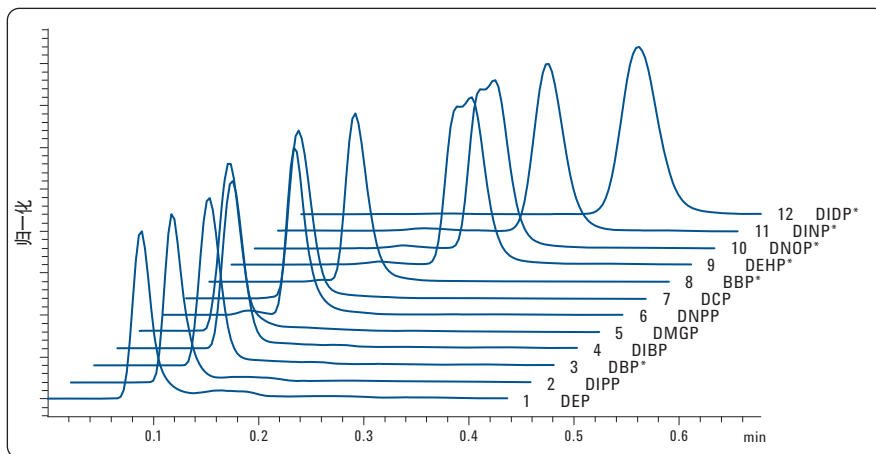


图 1. 含有十二个邻苯二甲酸酯的样品的提取离子流图

* 第 3、8、9、10、11 和 12 邻苯二甲酸酯是禁用邻苯二甲酸酯

使用叠加进样，对六个禁用邻苯二甲酸值进行高通量分析

在等梯度和叠加进样条件下，玩具样品和禁用邻苯二甲酸酯样品的分析不超过一分钟。对于叠加进样，前一个分析还在进行时，进样器就会开始取样及洗针。进样之间的滞留时间被消除，从而缩短了整个样品的分析时间。如图 2 所示，重叠进样在 0.3 min 后被启用，这使得之前的运行一结束，后续样品会立即被注入。

序号	化合物名	保留时间 (minutes)	半峰宽 (sec)
1	邻苯二甲酸二乙酯	0.153	1.6
2	邻苯二甲酸二丙酯	0.162	1.4
3	邻苯二甲酸二 - 正丁基酯	0.173	1.4
4	邻苯二甲酸二异丁酯	0.173	1.4
5	邻苯二甲酸二甲基乙二酯	0.145	1.4
6	邻苯二甲酸二戊酯	0.189	1.5
7	邻苯二甲酸二环己酯	0.202	1.5
8	邻苯二甲酸丁基苯酯	0.171	1.6
9	邻苯二甲酸二 (2 - 乙基己基) 酯	0.282	2.5
10	邻苯二甲酸二 (正辛基) 酯	0.282	2.5
11	邻苯二甲酸二异壬酯	0.317	1.9
12	邻苯二甲酸二异癸酯	0.381	2.3

表 2. 十二个邻苯二甲酸酯的保留时间和它们的峰宽 (s)。所有组分的保留时间都在 30 s 内，所以，分析时间还有减少的余地

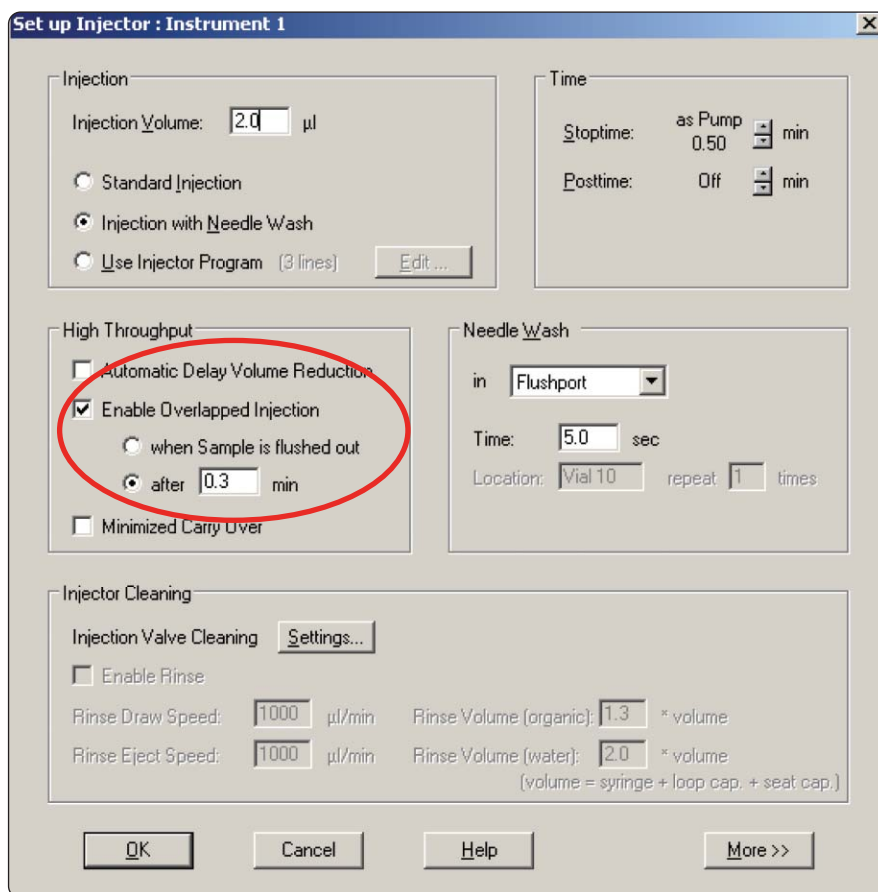


图 2. 在化学工作站 (B03.02) 中进行，使用叠加进样方式进行高通量分析

使用分析数据浏览软件 (ASB) 轻松评估结果

分析数据浏览软件 (ASB) 是安捷伦化学工作站的附加软件, 它可以快速浏览含有特定化合物的样品鉴定。数据采集和化学工组站的数据分析之后, ASB 显示了分析结果和自动进样器的样品位置。积分事件参数定义被积分的组分峰。在 ASB 计算中, 只有积分的组分才被显示。初始阶段, 在质谱测定中进样低浓度的邻苯二甲

酸酯的混合物 (0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 来测定每个组分的峰面积。这些参数在“积分进程”中被用于检测样品中超过限量的组分。

“积分参数”中任何超过阈值的邻苯二甲酸酯组分都被积分, 并且在 ASB 中用绿色表示。分析数据浏览软件 (ASB) 的截图见图 3。在本例中, 在样品 4E 中发现 m/z 419.1 离子, 鉴定为 DINP (邻苯二甲酸二异壬酯)。尽管还有其它的邻苯二甲酸酯, 但是它们都没有超过阈值。标记为红色的样品在 0.01% w/w 限制内,

没有检测到邻苯二甲酸酯。ASB 有助于直观地判断哪一个样品需要进行仔细分析。分析工作者可以观察每个邻苯二甲酸酯的峰面积, 以确定它是否超过法规限量, 或者其它邻苯二甲酸酯的总量是否超标。

如图 3 所示, 绿点表示包含一个或多个邻苯二甲酸酯超过 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 限值 (每个邻苯二甲酸酯含量 0.01%) 的样品。

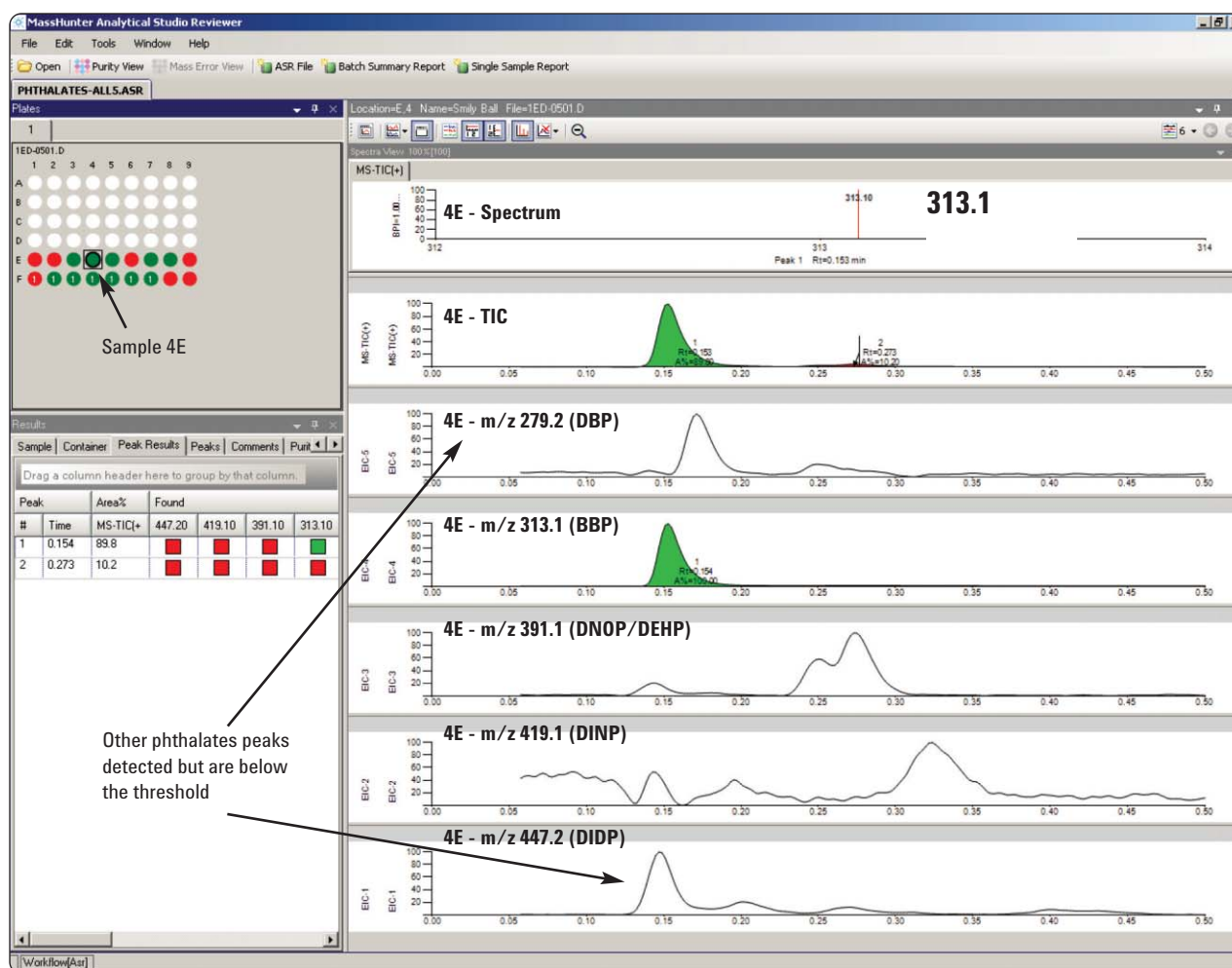


图 3. 分析数据浏览软件 (ASB) 的截图

结论

安捷伦 6140 单四极杆液质联用仪和分析数据浏览软件 (ASB) 为玩具中邻苯二甲酸酯的高通量分析提供了有效的方法。通过简单的提取、叠加进样和快速分析,进行玩具中邻苯二甲酸酯的高通量检测,用分析数据浏览软件 (ASB) 对邻苯二甲酸酯进行快速鉴别。样品分析时间明显降低,因此,该方法是低成本的解决方案。

参考文献

1.

http://europa.eu/legislation_summaries/consumers/consumer_safety/l32033_en.htm

www.agilent.com/chem/1290

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

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2010
2010年2月1日，中国印刷
5990-5281CHCN



Agilent Technologies