

PY-GCMS 测定乳胶枕芯成分

颜伟贤^[1] 岑良荧^[2]

[1]赛默飞世尔科技(中国)有限公司

[2]广州检验检测认证集团有限公司

关键词

EGA/PY -3030D热裂解仪; 乳胶枕; ISQ7000; 天然乳胶; 异戊二烯

目标

本方法的目的是建立一种乳胶枕芯成分分析成熟可靠的快速分析流程。相较其他的检测方式, GCMS因其较高的灵敏度和分离能力, 能对乳胶材料裂解产物进行准确的定性以确定其成分。

引言

乳胶通常分为天然乳胶、混合乳胶(合成乳胶)及人工乳胶。天然乳胶是由橡胶树割胶时流出来的液体; 混合乳胶(合成乳胶)则是通过向天然乳胶添加一定量的如聚丁二烯乳胶、丁苯乳胶等化学添加剂聚合制成; 人工乳胶是一种非乳液聚合的橡胶乳胶, 向溶液聚合生成的胶体中加入水和表面活性剂, 使橡胶微粒分散于水中, 然后蒸除溶剂制得。

由天然乳胶制成的乳胶枕芯符合绿色、健康、环保的生活理念, 且有很好的抗菌、防螨虫效果, 是近年寝具市场上的新兴产品, 受到消费者的追捧。然而出于利益驱使, 市场上出现乳胶含量低以次充好、合成乳胶、甚至添加各种化学添加剂的乳胶产品危害人体健康。因此, 乳胶枕是否天然乳胶的辨别方法及乳胶的含量成为了备受关注的重点。

2019年12月24日发布了针对乳胶枕各项物理与化学性能测试的化工行业标准HG/T 5644-2019《乳胶枕头》, 标准在附录A针对乳胶枕芯成分的测定, 规定了几种的测试方法包括: 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、热重分析仪 (TGA)、能量色散X射线荧光光谱仪 (EDX)、裂解气相色谱质谱联用仪 (Py-GCMS)、电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES)。

裂解气相色谱质谱联用仪 (Py-GCMS) 具有操作简单, 定性准确的特点, 因此本文参考HG/T 5644-2019开发基于Py-GCMS的测定方法, 对乳胶成分进行快速鉴定。

赛默飞世尔科技Pyrolyzer-GCMS分析系统由ISQ7000GC-MS系统和Frontier EGA/PY-3030D系统组成, 独特的PY进样口接口, 实现了ISQ7000GC-MS和热裂解的完美结合。

方法原理

利用不同乳胶成分在不同的裂解温度下产生的特征裂解产物不同来进行成分鉴定。

天然乳胶的特征裂解产物是异戊二烯和D-柠檬烯。而除异戊二烯及D-柠檬烯外如还含有丁二烯, 及苯乙烯, 则为并用丁苯乳胶。

仪器

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

- TRACE 1300 气相色谱
- ISQ 7000单四极杆质谱
- Frontier EGA/PY-3030D热裂解
- Thermo Scientific™ Chromeleon7.3数据处理系统



耗材

TraceGOLD TG-624SiIMS GC columns (60m x 0.25mm x 1.4µm, P/N 26059-3330)

样品前处理

称取适量样品0.30mg（精确至0.01mg），直接上机。

仪器条件

热裂解条件

裂解温度：500℃

裂解时间：0.1min

接口温度：280℃

ISQ7000气相色谱质谱联用仪条件

进样口温度：280℃

载气流速：1.2ml/min

分流比：50:1

吹扫流量：5ml/min

柱箱升温程序：

35℃（2min）-10℃/min-180℃（2min）-10℃/min-300℃（2min）

传输线温度：250℃

离子源温度：300℃

采集方式：全扫描，m/z20-500

电离模式：EI

表1 4种裂解产物保留时间和特征离子

序号	化合物	保留时间/min	特征离子
1	丁二烯	5.780	54、53
2	异戊二烯	8.030	67、68、53
3	苯乙烯	17.800	104、103、78
4	D-柠檬烯	20.500	68、136、93

结果与讨论

色谱柱的选择

从图1和图2对比可知，关键的裂解产物异戊二烯在TG-5柱上因与丁二烯共流出容易受到影响，不利于进行快速的成分定性。丁二烯和异戊二烯在TG-624siIMS柱上能得到完全分离。

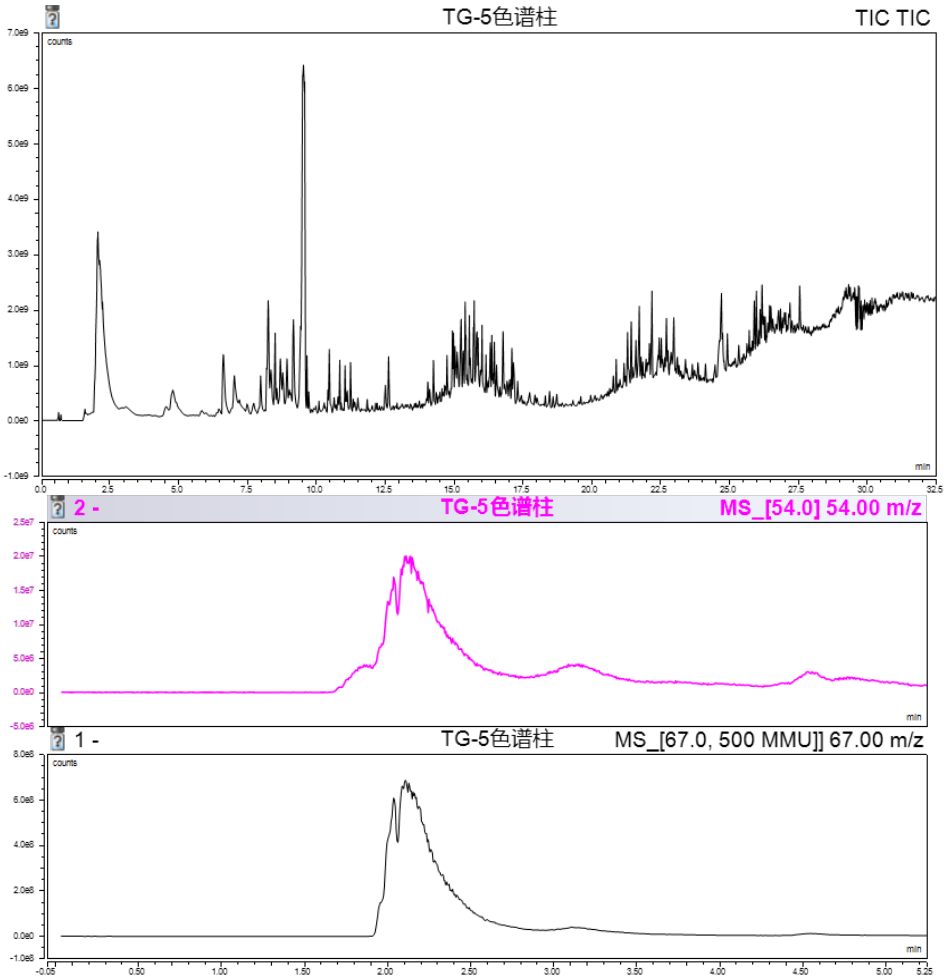


图1 对RT2.09min分别提取丁二烯特征离子m/z54和异戊二烯特征离子m/z67

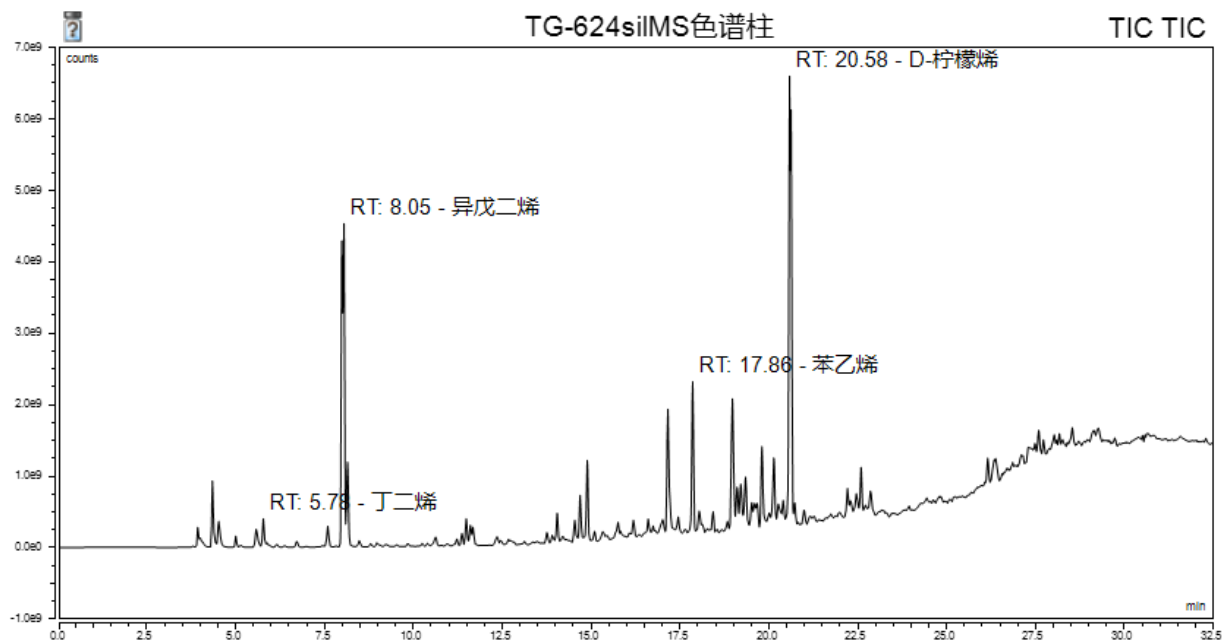


图2 丁二烯和异戊二烯在TG-624silMS柱上完全分开

裂解温度的选择

选择四个裂解温度：400°C, 450°C, 500°C, 550°C，在400°C和450°C下裂解产物丁二烯不足以进行有效识别。500°C时丁二烯则出峰明显，500°C与550°C二者区别不大，从保护系统角度出发，选择500°C作为裂解温度。

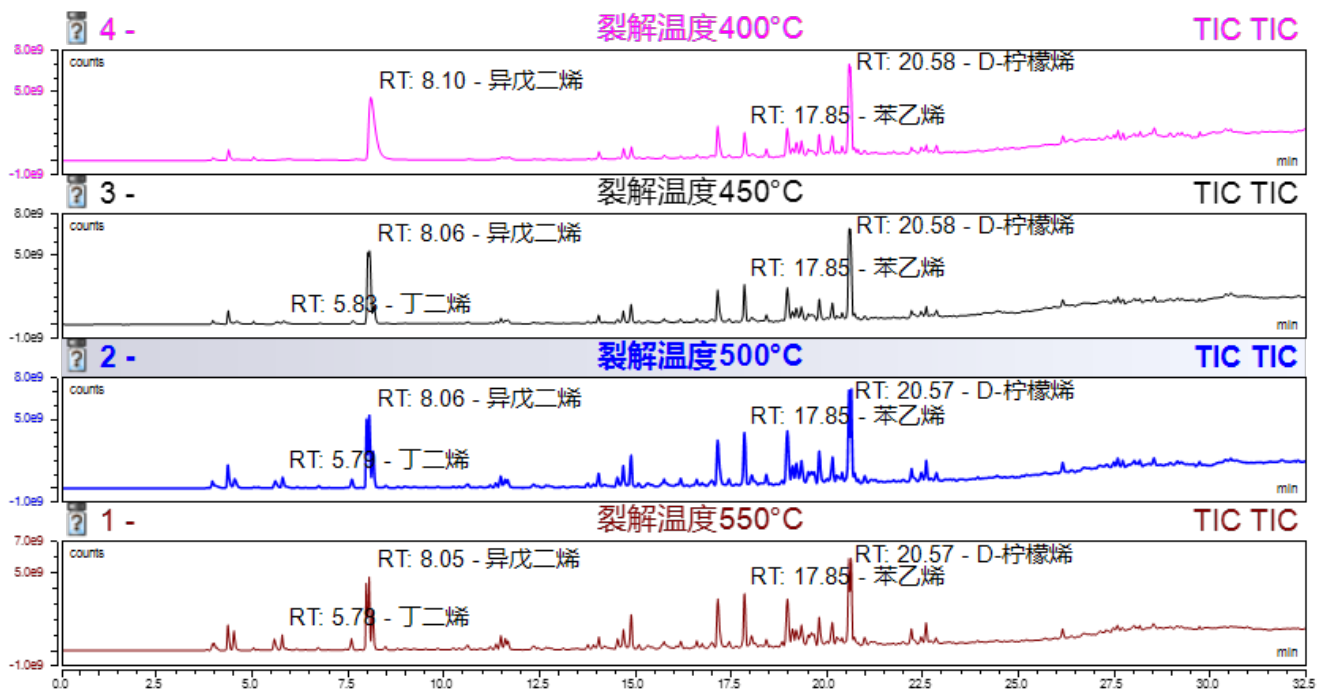


图3 不同裂解温度下的TIC图

裂解时间的选择

选择3个裂解时间0.1min，0.3min，0.5min进行对比，结果如图4所示，三者并无显著差别，但裂解时间越长则发生二次反应的可能性将会增加，进而生成额外的裂解产物，不利于分析。因此选择0.1min作为裂解时间。

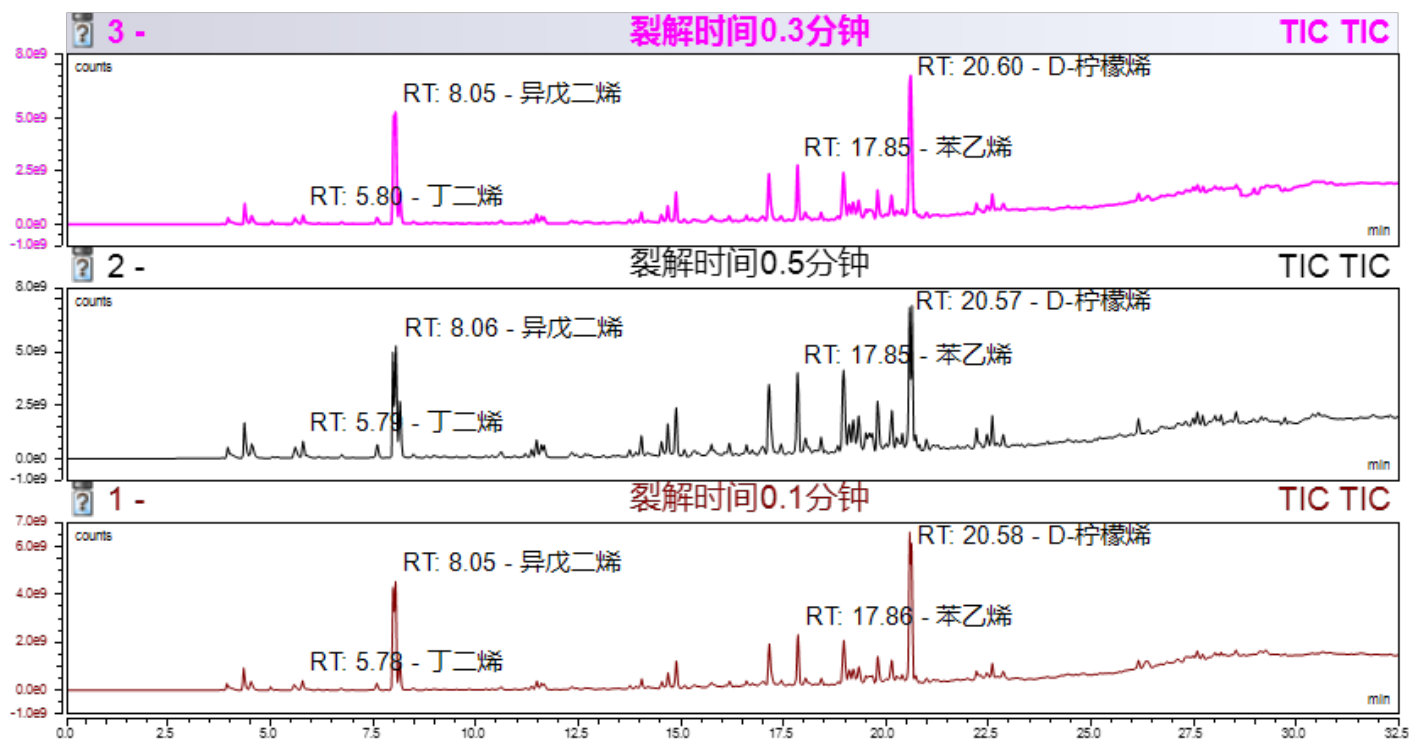


图4 不同裂解时间下的TIC图

实际样品测定

取天然乳胶及合成乳胶样品各1份，参考本方法对乳胶成分进行分析检测。图5为合成乳胶与天然乳胶TIC对比图，从图中可见两种样品均含有异戊二烯和D-柠檬烯，而合成乳胶还另外含有丁二烯以及苯乙烯。图6是两种样品中丁二烯和苯乙烯两种裂解产物放大的TIC对比图，图中可见合成乳胶含有显著的丁二烯和苯乙烯，而天然乳胶则不含有。

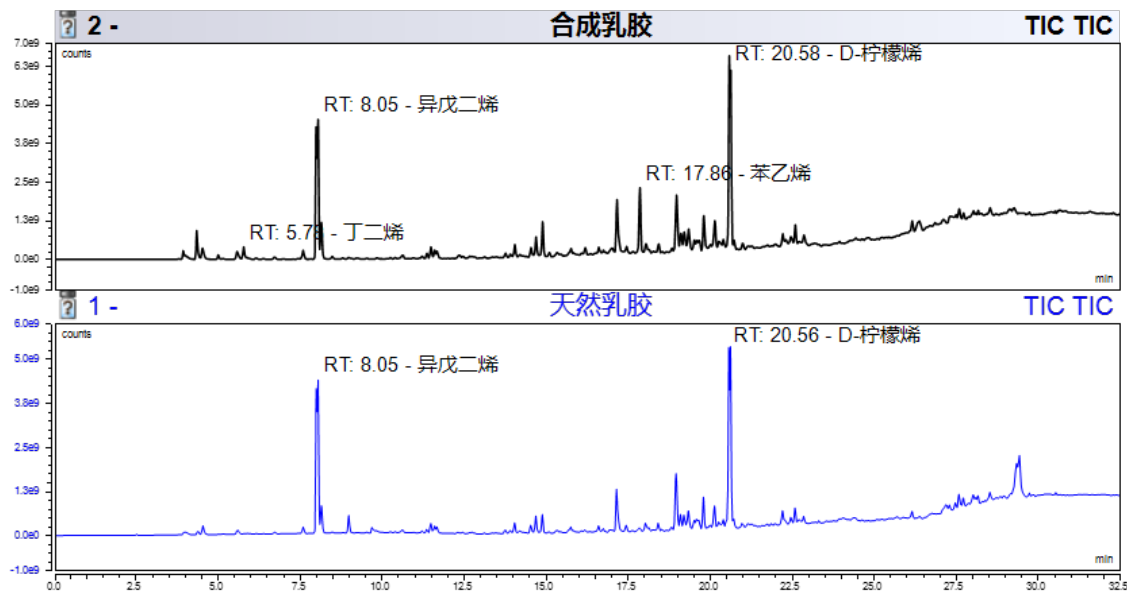


图5 合成乳胶与天然乳胶裂解产物TIC对比图

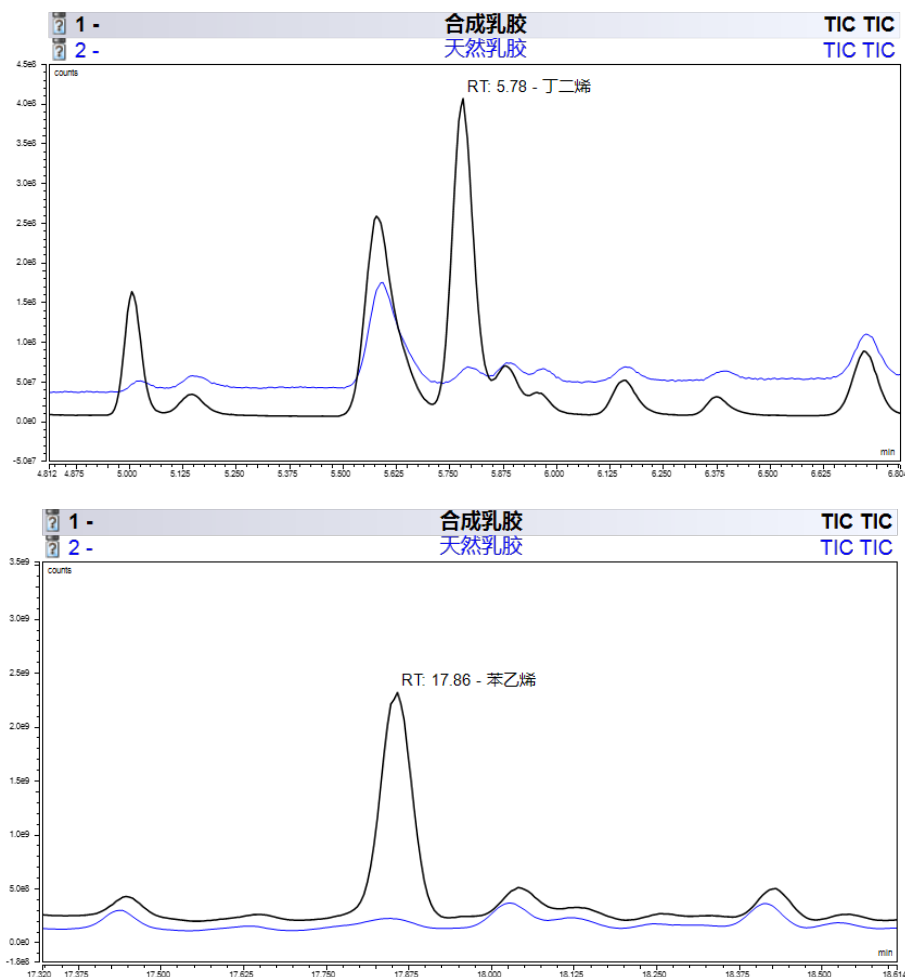


图6 合成乳胶与天然乳胶丁二烯与苯乙烯TIC对比图

结论

本文参考HG/T 5644-2019 对乳胶枕芯成分进行鉴定分析, Py-GCMS其操作简单且能自动进样测试, 无需前处理操作, 同时抗干扰能力强的特点, 非常适合进行大批量的乳胶成分分析的测试。

参考文献

- [1] GB/T 29613.1-2013橡胶 裂解气相色谱分析法 第1部分: 聚合物(单一及并用)的鉴定
- [2] HG/T 5644-2019 乳胶枕头
- [3] 乳胶枕头产品质量安全风险, 中国标准化研究院, 陈倩雯, 林嗣煜。



赛默飞
官方微信

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

Thermo Fisher
SCIENTIFIC