

GCMS 法测定土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物

摘要： 本文建立了土壤中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸（2-乙基己基）酯和邻苯二甲酸二辛酯等6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定方法。样品经处理后用GCMS进行定性定量分析。6种邻苯二甲酸酯类化合物在100~3000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好，相关系数 $R>0.999$ 。对6种邻苯二甲酸酯类化合物标准溶液进行精密度实验，精密度RSD%在 0.58%~7.05%之间。各个组分检出限为7.0~16 $\mu\text{g/kg}$ 。样品添加回收率为75.6%~133.5%，能够满足土壤中6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定。

关键词： 土壤 邻苯二甲酸酯 GCMS

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs) 又称酞酸酯，是世界上生产量大、应用面广的人工合成有机化合物之一，除用作增塑剂生产聚氯乙烯薄膜、软管、人造革、包装材料和医疗用品外，还可用作农药载体、驱虫剂、化妆品、香味品、润滑剂和去污剂的生产原料。作为增塑剂的邻苯二甲酸酯，掺和在塑料聚合体中，以分子作用力和聚合力两相结合，很容易从塑料中溶出和蒸发，从而转入空气、水体、底质和生物等环境载体中，且持久存在而不易分解。

本文提出了一种简便快捷的检测方法，在40 mL的棕色拧盖VOA瓶里，称取一定质量的土壤样品，并加入一定量的萃取液，超声波萃取一定时间，利用超声波的“空化”作用。超声波提取的特点很明显，不需要加热，这个尤其适用于热不稳定性目标物的提取，提取后进行净化、浓缩、上机测定，通过对液相中邻苯二甲酸酯类浓度的测定，即可计算出液相中邻苯二甲酸酯类的质量浓度，从而换算成土壤中邻苯二甲酸酯类的浓度。方法操作简便、准确灵敏、干扰少，从而有效地对土壤污染状况进行监测。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪

1.2 分析条件

1.2.1 GC 参数：

进样口温度：270℃	0.25 μm)
进样方式：不分流	柱温：80℃ (3 min) <u>20℃/min</u> 150℃ (0 min) <u>15℃/min</u> 280℃ (3 min)
进样体积：1 μL	载气控制模式：恒线速度(52.1 cm/sec)
载气：氦气(纯度 99.999%)	
色谱柱：SH-Rtx-5MS (30 m \times 0.25 mm \times	

1.2.2 MS 参数：

离子源温度：200℃	采集时间：5~18 min
色谱-质谱接口温度：280℃	采集方式：SIM 模式；选择离子见表 1。
溶剂切除时间：4.5 min	

表 1 目标物的选择离子

化合物名称	检测离子 (m/z)
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	163, 194
Acenaphthene-d10(IS)	164, 162
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	149, 177, 150
Phenanthrene-d10(IS)	188, 94
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	149, 150, 104
p-Terphenyl-d14(SS)	244, 122
邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)	149, 91, 206
Chrysene-d12(IS)	240, 120
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	149, 167, 279
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	149, 43

注: IS = internal standard

SS = surrogate standard

1.3 样品前处理

在40 mL的棕色拧盖VOA瓶里, 称取2 g土壤样品, 并加入30 mL的萃取液, 可以用丙酮/二氯甲烷(体积比为 1:1)CH₃COCH₃/CH₂Cl₂或是丙酮/己烷(体积比为 1:1), CH₃COCH₃/C₆H₁₄。超声波萃取15 min, 提取后进行净化、浓缩、GCMS内标法测定, 通过对液相中邻苯二甲酸酯类浓度的测定, 即可计算出液相中邻苯二甲酸酯类的质量浓度, 从而换算成土壤中邻苯二甲酸酯类的浓度。

2. 结果与讨论

2.1 标准样品色谱图

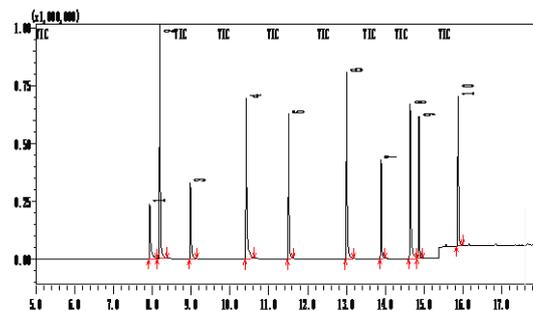
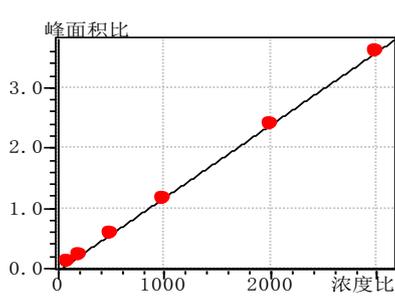


图 1 标准品 (1000µg/L) TIC 谱图

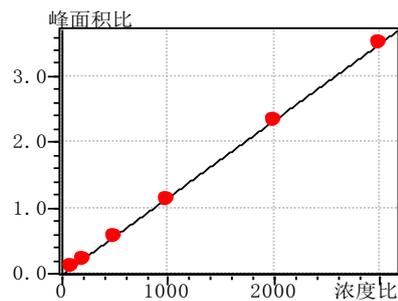
2.2 标准曲线

将 6 种邻苯二甲酸酯类化合物物配制出系列浓度为 100、200、500、1000、2000、3000 µg/L 的混合标准溶液, SIM 方式采集, 得到标准曲线如图 2~ 7 所示。



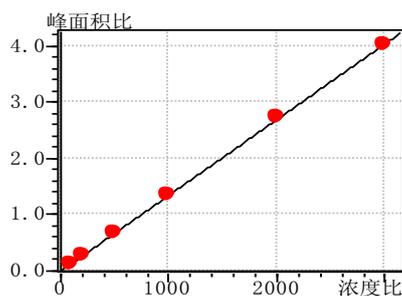
R = 0.9999523

图2 DMP 标准曲线



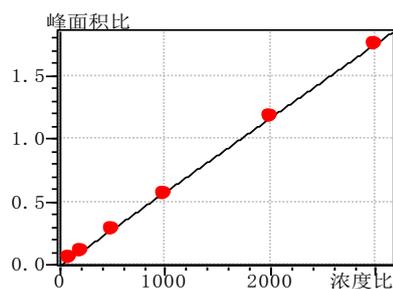
R = 0.9999614

图3 DEP 标准曲线



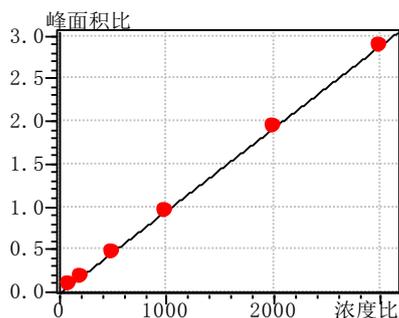
R = 0.9999601

图4 DPB 标准曲线



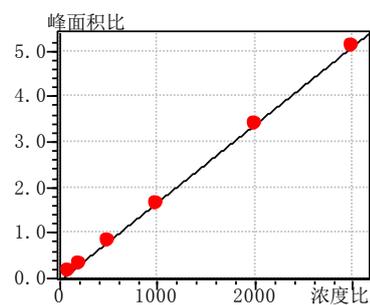
R = 0.9999366

图5BBP 标准曲线



R = 0.9999756

图6 DEHP 标准曲线



R = 0.9999445

图7 DOP 标准曲线

2.3 仪器精密度测试

平行测定混合标准溶液 7 次。溶液中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物重复性结果见表 2。

表 2 重复性结果 单位：%

组分	水平范围 m ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	重复性限 r
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	3130	7.05
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	1470	0.85
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	720	1.99
邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)	7470	0.58
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	891	1.95
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	5250	3.20

2.4 检出限与定量限

以 S/N=3 计算最低检出限 (LOD), 以信噪比 S/N=10 计算定量限 (LOQ), 结果见表 3。

表 3 6 种组分的检出限及定量限

组分	LOD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	14.0	46.7
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	7.0	23.3
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	13.0	43.3
邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)	9.0	30.0
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	16.0	53.3
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	10.0	33.3

2.5 回收率测试

对 6 种邻苯二甲酸酯类化合物进行回收率实验, 回收率测试结果见表 4。

表 4 6 种组分的回收率测试结果

组分	回收率 (%)
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	81.7
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	73.0
邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	109.9
邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)	114.5
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	75.6
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	87.8

3. 结论

本文采用气相色谱质谱联用仪对土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物进行测定, 方法灵敏度高、重复性好, 在 100~3000 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内, 曲线线性良好, 相关系数 R 均在 0.999 以上。对土壤中邻苯二甲酸酯类化合物的监测具有较强的实用性。