

GC-MS/MS 法测定土壤中邻苯二甲酸酯

摘要: 建立了三重四极杆气质联用仪 GC-MS/MS 结合分散式固相萃取法检测土壤中 16 种邻苯二甲酸酯的分析方法。在 10~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 16 种邻苯二甲酸酯的相关系数均在 0.996 以上。对浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液连续 5 针进样, 各组分峰面积的 RSD% 均小于 5%。16 种邻苯二甲酸酯的加标回收率在 83~116% 之间, 完全满足日常检测的要求。

关键词: GC-MS/MS 分散式固相萃取法 土壤 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 主要用作增塑剂。有关研究表明, PAEs 属于内分泌干扰物, 具有致癌、致畸等多种毒性。进入环境的 PAEs 能够迁移、转化, 并在土壤中累积。土壤中的 PAEs 可以通过微波萃取、加速溶剂萃取等方式进行提取。但土壤样品的复杂性使得提取液中可能含有大量干扰物质, 影响 PAEs 的后续分析。因此, 需要对提取液进行净化处理。有文献报道采用固相萃取和凝胶渗透色谱等方法对土壤提取液进行净化, 效果较好, 但操作烦琐费时, 溶剂用量大, 并容易在净化过程中带入新的 PAEs 污染。分散式固相萃取是一种新型净化方法, 将吸附剂直接加入到提取液中振摇净化, 步骤少, 可减少 PAEs 分析中空白干扰大的难题。

本实验采用 GC-MS/MS 技术结合分散式固相萃取法分析了土壤中 16 种邻苯二甲酸酯, 既简化了样品前处理又克服了测试中易受到土壤基质干扰的缺点, 提高了方法的灵敏度。

1. 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪: GCMS-TQ8030 (岛津公司)

1.2 分析条件

色谱柱: SH-Rxi-5 MS,

恒线速度方式: 37.0 cm/sec

30m \times 0.25mm \times 0.25 μm

进样方式: 不分流进样 (1min)

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

进样量: 1 μL

柱温程序: 90 $^{\circ}\text{C}$ (1min) _15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _210 $^{\circ}\text{C}$

离子源: 250 $^{\circ}\text{C}$

(2min) _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (5min) _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

_ (5min) _25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (9min)

MRM 采集条件见表 1。

2. 样品制备

土壤样品风干, 过 20 目筛, 按以下步骤处理土壤样品。同时测定土壤含水量。

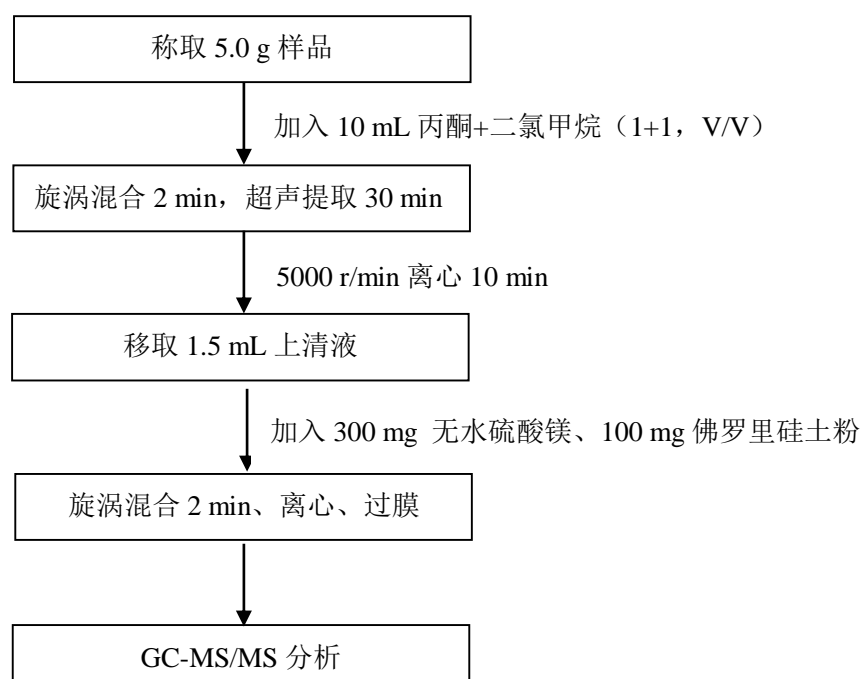


图 1 样品前处理流程图

表 1 邻苯二甲酸酯组分保留时间及 MRM 参数

No.	中文名称	CAS 号	英文缩写	保留时间 (min)	定量 离子对	CE	定性 离子对	CE
1	邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	DMP	7.495	163>77	22	163>133	10
2	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	DEP	8.658	177>149	5	177>93	25
3	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	DIBP	11.176	223>149	10	223>121	25
4	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	DBP	12.352	223>149	5	223>121	25
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	117-82-8	DMEP	12.825	149>65	25	149>93	15
6	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯	146-50-9	BMPP	13.785	167>149	10	167>121	20
7	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	605-54-9	DEEP	14.398	149>65	20	149>93	15
8	邻苯二甲酸二正戊酯	131-18-0	DPP	14.980	237>149	10	237>121	25
9	邻苯二甲酸二己酯	84-75-3	DHXP	17.905	251>149	12	251>121	25
10	邻苯二甲酸丁基卞基酯	85-68-7	BBP	18.083	206>149	10	206>121	25
11	邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	117-83-9	DBEP	20.403	193>149	15	193>121	20
12	邻苯二甲酸二环己酯	84-61-7	DCHP	21.561	167>149	10	167>93	25
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	117-81-7	DEHP	21.990	167>149	5	167>121	20
14	邻苯二甲酸二正辛酯	117-84-0	DNOP	27.095	279>149	10	279>121	25
15	邻苯二甲酸二异壬酯	28553-12-0	DINP	30.287	293>149	15	293>121	25
16	邻苯二甲酸二壬酯	84-76-4	DNP	31.245	293>149	10	293>71	15

3. 结果与讨论

3.1 标准样品谱图

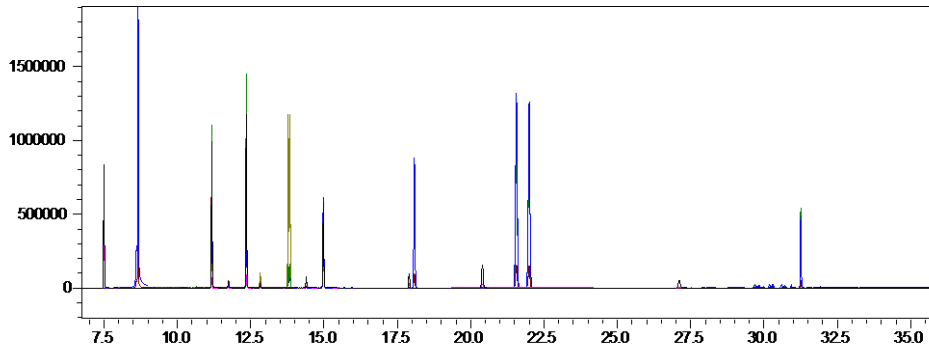


图2 标样的MRM图 (100 µg/L)

3.2 标准曲线

用土壤基质溶液分别配制浓度为 10、30、50、100、200 µg/L 的邻苯二甲酸酯混合标准溶液。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线，部分邻苯二甲酸酯标准曲线和 MRM 质量色谱图 (10 µg/L) 如图 3 所示。检出限按照 3 倍的峰峰比计算。取浓度为 50 µg/L 的邻苯二甲酸酯混合标准溶液连续进样 5 次，计算各邻苯二甲酸酯组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%)。标准曲线的相关系数、最低检出限 (LOD) 及峰面积的相对标准偏差 (RSD) 见表 2。

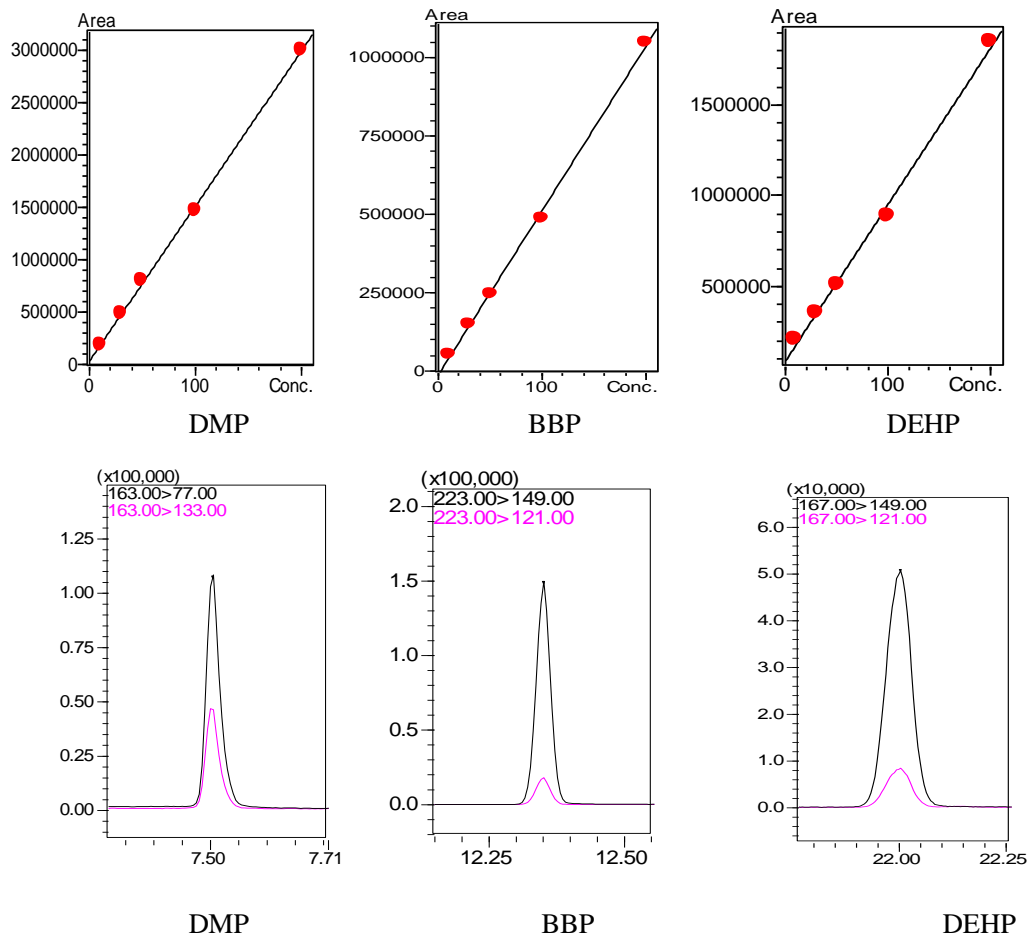


图3 部分邻苯二甲酸酯组分标准曲线及质量色谱图 (10 µg/L)

表 2 邻苯二甲酸酯组分标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD)、峰面积 RSD

No.	化合物名称	相关系数 r	LOD ($\mu\text{g/L}$)	峰面积 RSD (%, n=5)
1	DMP	0.9997	0.30	2.2
2	DEP	0.9982	0.07	3.7
3	DIBP	0.9968	0.08	3.0
4	DBP	0.9977	0.17	2.8
5	DMEP	0.9995	2.00	2.1
6	BMPP	0.9992	0.10	3.2
7	DEEP	0.9991	0.70	2.4
8	DPP	0.9990	0.06	2.8
9	DHXP	0.9990	0.06	3.5
10	BBP	0.9992	0.13	3.3
11	DBEP	0.9991	0.90	3.4
12	DCHP	0.9996	0.09	3.2
13	DEHP	0.9982	0.06	3.7
14	DNOP	0.9983	0.27	4.4
15	DINP	0.9975	5.00	4.5
16	DNP	0.9991	0.12	3.9

3.3 回收率测试

在土壤样品中加入邻苯二甲酸酯混合标准溶液, 添加浓度为 30 $\mu\text{g/L}$ 和 40 $\mu\text{g/L}$, 分别平行处理 3 份, 土壤样品加标回收率结果见表 3。

表 3 土壤样品加标回收率

编号	化合物名称	加标浓度 30 $\mu\text{g/L}$		加标浓度 40 $\mu\text{g/L}$	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	DMP	96.9	1.2	115.0	4.6
2	DEP	104.4	2.4	111.9	8.8
3	DIBP	106.4	2.8	93.8	5.5
4	DBP	115.7	0.8	83.2	5.9
5	DMEP	90.9	1.8	107.4	4.0
6	BMPP	89.8	0.7	106.1	5.6
7	DEEP	88.4	2.2	101.7	4.3
8	DPP	89.5	2.3	105.2	4.0
9	DHXP	88.0	2.6	103.0	4.0
10	BBP	89.3	2.8	102.3	4.2
11	DBEP	85.8	3.4	101.3	4.1
12	DCHP	88.7	2.4	102.6	4.2
13	DEHP	98.9	4.1	93.3	5.4
14	DNOP	84.1	5.4	99.3	4.0
15	DINP	98.0	4.1	93.0	3.8
16	DNP	86.4	4.1	97.5	3.8

3.4 样品测试

按照前述方法，对某地土壤样品提取、净化后，进行测定。该样品色谱图见图 4，测定结果见表 4。

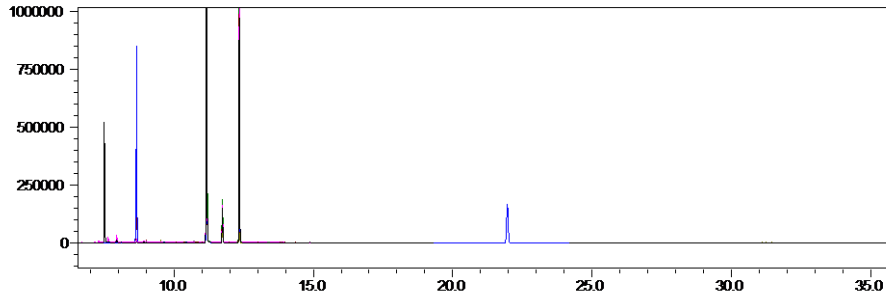


图 4 土壤样品 MRM 色谱图

表 4 土壤样品测定结果

No.	化合物	含量 (mg/kg)	No.	化合物	含量 (mg/kg)
1	DMP	29.7	9	DHXP	N.D
2	DEP	172.5	10	BBP	N.D
3	DIBP	877.2	11	DBEP	N.D
4	DBP	158.7	12	DCHP	N.D
5	DMEP	N.D	13	DEHP	109.8
6	BMPP	N.D	14	DNOP	N.D
7	DEEP	N.D	15	DINP	N.D
8	DPP	N.D	16	DNP	N.D

备注：N.D 为未检出。

4. 结论

使用岛津公司 GCMS-TQ8030 三重四极杆气质联用仪结合分散式固相萃取法对土壤中 16 种邻苯二甲酸酯进行分析。该方法前处理操作简单，重复性好，灵敏度高，16 种邻苯二甲酸酯的加标回收率在 83~116% 之间，完全满足日常分析检测的要求。实验表明，串联质谱的检测方法能够避免杂质的干扰，尤其是分析土壤等复杂样品时，能有效地消除基质干扰，减少假阳性的检出率，同时能提高分析的选择性和检测灵敏度，简化样品前处理过程，降低分析成