

气相色谱-串联质谱法测定土壤中的邻苯二甲酸酯

李 红*, 田福林, 任雪冬, 王歆睿

(辽宁省分析科学研究院 辽宁省标准化体系建设工程技术研究中心, 辽宁 沈阳 110015)

摘要 建立了土壤中 6 种邻苯二甲酸酯的气相色谱-串联质谱 (GC-MS/MS) 分析方法。土壤样品用超声提取, 以二氯甲烷-丙酮 (1:1, v/v) 混合溶液为提取溶剂, 提取液经 Florisil 小柱净化后, 经 HP-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 分离, 利用 MS/MS 的多反应监测 (MRM) 模式进行定性和定量。结果表明本方法可对样品中的邻苯二甲酸酯进行分析, 在 10 ~ 1 000 μg/L 质量浓度范围内, 线性关系良好, 相关系数为 0.997 3 ~ 0.997 6; 6 种邻苯二甲酸酯的相对标准偏差 (RSD) 不大于 14.3%, 2 μg/kg 和 10 μg/kg 两个加标水平的回收率为 72.9% ~ 106.2%; 6 种目标化合物的检出限为 0.1 ~ 0.5 μg/kg。该方法快速准确、背景干扰较少、分析灵敏度较高, 适用于土壤样品中邻苯二甲酸酯的分析。

关键词 气相色谱; 串联质谱; 邻苯二甲酸酯; 增塑剂; 土壤

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2011)06-0563-04

Determination of phthalic acid esters in soil by gas chromatography-tandem mass spectrometry

LI Hong*, TIAN Fulin, REN Xuedong, WANG Xinrui

(Liaoning Province Academy of Analytic Sciences, Standard System Engineering

Research Center of Liaoning Province, Shenyang 110015, China)

Abstract: A method based on gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) was developed for the determination of phthalic acid esters (PAEs) in soil. The soil sample was extracted by dichloromethane-acetone (1:1, v/v) with an ultrasonic instrument, and the extract was cleaned up with a Florisil column. The identification and quantification of the analytes were carried out in the multiple reaction monitoring (MRM) mode after the GC separation on an HP-5MS column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). The eight point calibration curves showed a good linearity for all the congeners (0.997 3 - 0.997 6). The limits of detection (LODs) ranged from 0.1 to 0.5 μg/kg. The relative standard deviations (RSDs) were not more than 14.3% and the spiked recoveries were in the range of 72.9% - 106.2%. The developed analytical method is rapid and accurate, and suitable for the determination of PAEs in soil.

Key words: gas chromatography (GC); tandem mass spectrometry (MS/MS); phthalic acid esters (PAEs); plasticizer; soil

邻苯二甲酸酯, 又称酞酸酯 (PAEs), 是一类能起到软化作用的化学品, 工业上常用作增塑剂^[1]。另外它还被广泛应用于玩具、乙烯地板和壁纸、清洁剂、润滑油、个人护理用品 (如指甲油、头发喷雾剂、香皂和洗发液) 等数百种产品中。随着使用时间的推移, 酞酸酯已大量进入环境, 造成空气、水和土壤的严重污染。目前 PAEs 已成为自然环境中最普遍存在的污染物之一。

PAEs 的分析多采用高效液相色谱法^[2,3]、气相色谱法^[4-6] 和气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 法^[7-9]。由于土壤样品基质复杂, 污染物较多, 高效液相色谱法和气相色谱法根据保留时间进行定性时, 经常受到基质的干扰, 造成假阳性。GC-MS 法多采用选择离子监测 (SIM) 模式, 可以很大程度地去除基质干扰, 较为准确地定性和定量。但在样品基质非常复杂、分析物共流出时, GC-MS 不能很好地区分目标

* 通讯联系人 李 红, 硕士。Tel: (024)24211241, E-mail: lh_9214@163.com.

基金项目 辽宁省博士科研启动基金项目 (No. 20101051).

收稿日期 2011-01-17

物以至影响分析的准确度。近年来,气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)的应用日益广泛^[10-13],用GC-MS/MS分析PAEs的报道也日益增多^[14,15]。GC-MS/MS的选择性高、灵敏度高,特别适用于分析背景干扰严重、定性困难、含痕量有机污染物的复杂基质样品。

本实验采用超声提取,固相萃取(SPE)净化,GC-MS/MS检测土壤中的6种邻苯二甲酸酯,取得了比较满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

7000型三重四极杆串联质谱仪(美国Agilent公司);固相萃取装置(美国Agilent公司);旋转蒸发仪(RE-52A,上海亚荣生化仪器厂);超声波清洗器(KQ3200DB,昆山市超声仪器有限公司)。

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)6种组分混合标准溶液(二氯甲烷为溶剂)购自北京百灵威科技有限公司,质量浓度均为2000 mg/L;标准空白土壤购自美国R T Corporation;实验所用二氯甲烷、丙酮、正己烷均为色谱纯;无水硫酸钠(优级纯)于450℃灼烧4 h,冷却后装瓶,于干燥器中保存。

1.2 样品前处理

1.2.1 样品的提取

土壤样品自然风干后,研磨并过100目筛。分析时称取土样10.0 g,加入三角瓶中,用30 mL二氯甲烷-丙酮(1:1, v/v)混合溶液分两次(15 mL,

15 mL)超声提取样品,每次萃取15 min,合并提取液,用旋转蒸发仪在40℃浓缩近干,用正己烷定容至2.0 mL。

1.2.2 提取液的净化

取Florisil小柱(500 mg, 6 mL,玻璃小柱),用5 mL丙酮和5 mL二氯甲烷活化后,加入样品浓缩液,用15 mL二氯甲烷-丙酮(9:1, v/v)混合液进行洗脱,收集洗脱液,于40℃下旋转蒸发近干,用正己烷定容至1.0 mL,备分析用。

1.3 系列混合标准溶液配制

准确移取2000 mg/L混合标准溶液1 mL,置于100 mL容量瓶中,加正己烷定容,得到中间标准溶液(20 mg/L)。分别移取0.025、0.05、0.125、0.25、0.5、1.0、2.0、2.5 mL中间标准溶液置于50 mL容量瓶中,加正己烷定容,得到质量浓度分别为10、20、50、100、200、400、800、1000 μg/L的系列混合标准溶液。

1.4 色谱条件

HP-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)载气:氦气,恒流模式,流速1.0 mL/min;不分流进样1 μL。进样口温度300℃;传输线温度:325℃;程序升温80℃保持0.5 min,以30℃/min速率升至160℃,以15℃/min升至320℃,保持5 min。外标法定量。

1.5 质谱条件

电子轰击离子源(EI),电子能量70 eV,温度230℃;双四极杆温度:150℃;碰撞气:He流速2.5 mL/min、N₂流速2.0 mL/min。采用多反应监测(MRM)方式进行数据采集,邻苯二甲酸酯的保留时间、监测离子(*m/z*)及碰撞电压(CE)见表1。

表 1 MRM 模式下邻苯二甲酸酯的保留时间、监测离子及碰撞电压(CE)

Compound	<i>t_R</i> /min	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>) (CE/V)
Dimethyl phthalate (DMP)	5.4	163	135 (10), 92 (25)
Diethyl phthalate (DEP)	6.2	149	121.1 (15), 93.2 (15)
Dibutyl phthalate (DBP)	8.6	149	121.2 (15), 93.1 (15)
Benzyl butyl phthalate (BBP)	10.9	149	121.2 (10), 93.1 (15)
Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	11.9	149	121.2 (15), 93.1 (20)
Di- <i>n</i> -octyl phthalate (DOP)	12.8	149	121.2 (15), 93.1 (20)

2 结果与讨论

2.1 本底干扰的控制

邻苯二甲酸酯是常用的增塑剂,为避免干扰,实验中杜绝使用塑料制品,全部使用玻璃制品。所有玻璃仪器使用前必须进行净化处理,用超纯水、丙酮和重蒸正己烷依次冲洗,在450℃灼烧4 h(容量瓶

等计量玻璃器具除外)。实验用无水硫酸钠在450℃灼烧4 h。并且测定全程实验空白,进行比较和扣除。

2.2 层析柱净化效果比较

对硅胶柱、C18柱和弗罗里硅土柱(Florisil小柱)进行洗脱对比实验,加入50 μg/L的PAEs混合标准溶液,用正己烷、二氯甲烷及不同比例的二氯甲

烷-丙酮(9:1, 8:2, v/v)混合溶液进行洗脱。其中用弗罗里硅土柱净化,正己烷和二氯甲烷作洗脱剂时,PAEs 的回收率偏低;二氯甲烷-丙酮(9:1, v/v)混合溶液作洗脱剂时,PAEs 的回收率较高,为 72.9%~106.2%;而当二氯甲烷-丙酮(8:2, v/v)混合溶液作洗脱剂时,基质干扰明显增多,因此选用二氯甲烷-丙酮(9:1, v/v)混合溶液作为洗脱剂。用二氯甲烷-丙酮(9:1, v/v)混合溶液作为洗脱剂,比较硅胶柱、C18 柱和弗罗里硅土柱的净化效果。其中弗罗里硅土柱的回收率较高,基质干扰较少,净化效果最好,因此本实验采用弗罗里硅土柱净化。

表 2 邻苯二甲酸酯的加标回收率、相对标准偏差(RSD, n=6)、检出限和定量限
Table 2 Recoveries, precisions(as RSD, n=6), limits of detection (LODs) and quantification (LOQs) of phthalic acid esters

Compound	2 μg/kg		10 μg/kg		LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)
	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%		
DMP	79.1	9.0	77.5	8.4	0.5	1.8
DEP	72.9	9.9	73.5	8.9	0.2	0.5
DBP	106.2	14.3	104.1	13.2	0.1	0.2
BBP	92.8	7.0	91.2	6.3	0.4	1.4
DEHP	93.0	10.2	94.8	11.3	0.2	0.8
DOP	98.9	8.7	97.5	7.8	0.1	0.3

2.4 方法的回收率和精密度

分别取 20 μL 和 100 μL 1 000 μg/L 的 6 种化合物的混合标准溶液添加于 10.0 g 空白土壤中(含量为 2 μg/kg 和 10 μg/kg),分别做 6 个平行样,添加后进行全程序分析。空白样品及加标样品的 GC-MS/MS 总离子流色谱图见图 1,回收率试验结果见表 2。图 1 表明,在给定的分析条件下,6 种邻苯二甲酸酯能够实现完全分离,并能够完全排除样品基质的干扰。

表 2 中的数据表明,6 种目标化合物的加标回收率为 72.9%~106.2%,相对标准偏差(RSD)均不大于 14.3%(n=6)。

2.5 实际样品的测定

采用本文建立的方法,对沈阳市浑南、沈北、苏家屯、辉山和张氏 5 个开发新区的土壤样品进行了分析,结果见表 3。可以看出,6 种邻苯二甲酸酯在 5 个土壤样品中均有检出,其中 DMP、DBP 和 DEHP 在所有土壤样品中均被检出,DOP 只有辉山新

2.3 方法的线性关系和检出限

考虑到仪器的灵敏度,并结合在实际样品检测中的应用,对系列浓度的混合标准溶液进行测定,以各组分的峰面积(y)对质量浓度(x, μg/L)绘制标准曲线,实验数据表明,在 10~1 000 μg/L 范围内,该方法的线性关系良好,相关系数为 0.997 3~0.997 6。逐级稀释 PAEs 混合标准溶液,以信噪比为 3 确定该方法的检出限(LOD),以信噪比为 10 得到该方法的定量限(LOQ),结果表明,6 种目标化合物的检出限为 0.1~0.5 μg/kg,定量限为 0.2~1.8 μg/kg(见表 2)。

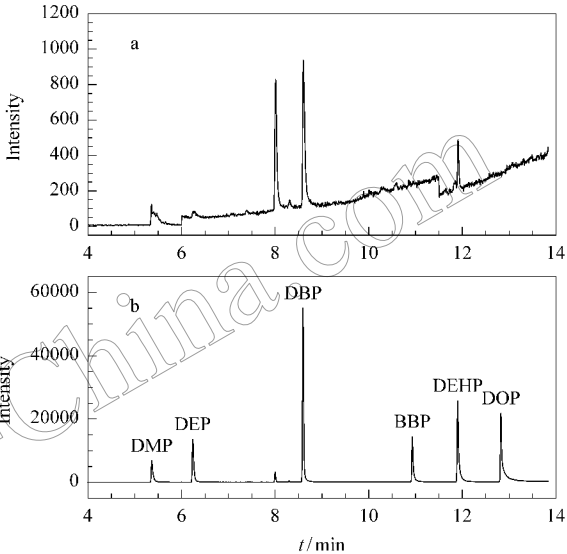


图 1 (a)空白样品和(b)空白加标样品在 MRM 模式下的总离子流色谱图
Fig. 1 Total ion current chromatograms in (a) a blank soil sample and (b) a blank sample spiked with standards in the MRM mode

表 3 土壤样品中 6 种邻苯二甲酸酯的含量
Table 3 Contents of six phthalic acid esters in soil samples

Sample source	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
Hunnan	47.2	24.2	2312.3	60.1	720.5	N. D.
Shenbei	39.1	11.0	1759.6	65.8	635.1	N. D.
Sujiatun	16.0	N. D.	730.8	N. D.	240.0	N. D.
Huishan	10.6	N. D.	853.6	34.4	315.3	28.5
Zhangshi	41.8	N. D.	530.1	39.2	221.8	N. D.

N. D. :not detected.

区土壤样品中检出,DEP 只有浑南新区、沈北新区土壤样品中检出,检出率均较低。5 个土壤样品中 DBP 和 DEHP 的含量较高,分别为 530.1 ~ 2 312.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 221.8 ~ 720.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,DMP、DEP、BBP 和 DOP 的含量均较低。

3 结语

本研究建立了 GC-MS/MS 法检测土壤中邻苯二甲酸酯的分析方法。该方法操作快速简便,溶剂用量少,抗基质干扰能力强,灵敏度较高,适用于大批量土壤样品中邻苯二甲酸酯的快速分析。

参考文献:

- [1] Zhang C G. Bulletin of Biology (张传贵. 生物学通报), 1999, 34(2):20
- [2] Jara S, Lysebo C, Greibrokk T, et al. Anal Chim Acta, 2000, 407:165
- [3] Jia L, Xia M, Yin J W, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (贾丽,夏敏,尹建武,等. 分析试验室), 2004, 23(12):28
- [4] Liang Y, Liu H, Wang C, et al. Journal of Analytical Science (梁颖,刘慧,王程,等. 分析科学学报), 2009, 25(3):333
- [5] Wang X, Xu X M, Yu Y, et al. Science and Technology of Food Industry (王鑫,许小苗,俞晔,等. 食品工业科技), 2008, 29(4):287
- [6] Li L Z, Cui L Z, Sun J, et al. Environmental Science and Technology (李立忠,崔龙哲,孙杰,等. 环境科学与技术), 2005, 28(4):54
- [7] Wang L L, Wang X L, Liu D, et al. Environmental Monitoring in China (王玲玲,王潇磊,刘丹,等. 中国环境监测), 2009, 25(4):4
- [8] Zhu Y Y, Tian J, Wang W, et al. Environmental Monitoring in China (朱媛媛,田靖,王伟,等. 中国环境监测), 2009, 25(2):79
- [9] Li L R, Wu Y F, Yang J F, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (李利荣,吴宇峰,杨家凤,等. 分析试验室), 2007, 26(1):79
- [10] Zhang B, Wu J J, Liu G R, et al. Chinese Journal of Chromatography (张兵,吴嘉嘉,刘国瑞,等. 色谱), 2010, 28(5):456
- [11] Shen W J, Yu K Y, Gui Q W, et al. Chinese Journal of Chromatography (沈伟健,余可垚,桂茜雯,等. 色谱), 2009, 27(4):391
- [12] Wu S F, Wang L P, Liu Y M, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (吴胜芳,王利平,刘杨岷,等. 分析试验室), 2008, 27(11):65
- [13] Tong L, Li C J. Journal of Instrumental Analysis (佟玲,李重九. 分析测试学报), 2008, 27(9):930
- [14] Liao C, Yang P, Zhao Y Z, et al. Environmental Monitoring in China (廖翀,杨坪,赵云芝,等. 中国环境监测), 2008, 24(5):12
- [15] Luo C H, Guo Z S, Sun J. Chinese Journal of Chromatography (罗财红,郭志顺,孙静. 色谱), 2010, 28(5):487