

# 土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定

## GCMS-093

**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：**气相色谱 - 质谱联用仪 鱼油 EPA DHA

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。

## 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 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流

进样体积：1  $\mu\text{L}$

载气：氦气 ( 纯度 99.999% )

色谱柱：Rtx-5MS (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )

柱温：80 $^{\circ}\text{C}$  ( 3 min ) \_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_150 $^{\circ}\text{C}$  ( 0 min )

\_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_280 $^{\circ}\text{C}$  ( 3 min )

载气控制模式：恒线速度 ( 52.1 cm/sec )

1.2.2 MS 参数：

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

色谱 - 质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

溶剂切除时间：4.5 min

采集时间：5~18 min

采集方式：SIM 模式；选择离子见表 1。

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 30mL 的萃取液, 可以用丙酮 / 二氯甲烷 ( 体积比为 1:1)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  或是丙酮 / 己烷 ( 体积比为 1:1),  $\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{C}_6\text{H}_{14}$ 。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。

## 结果讨论

### 2.1 标准样品色谱图

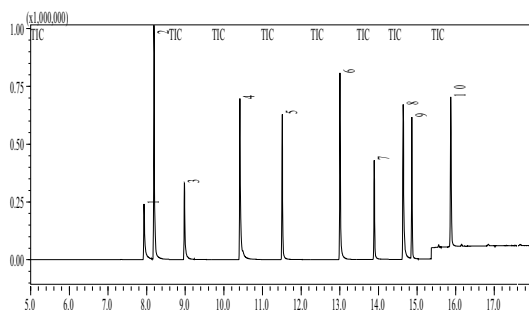


图1 标准品 (1000 µg/L) TIC 谱图

### 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。

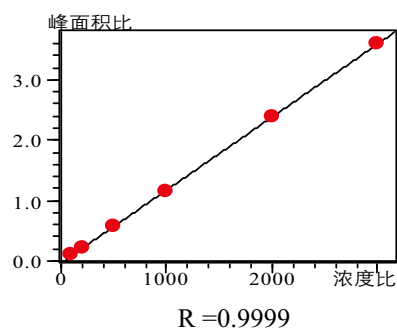


图2 DMP标准曲线

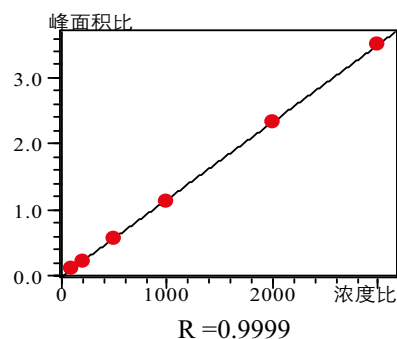


图3 DEP标准曲线

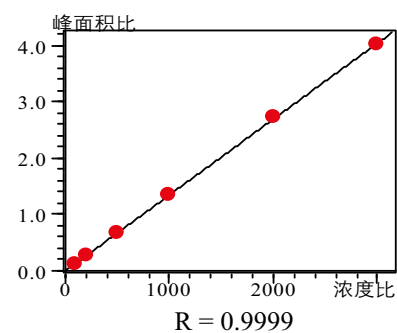


图4 DPB标准曲线

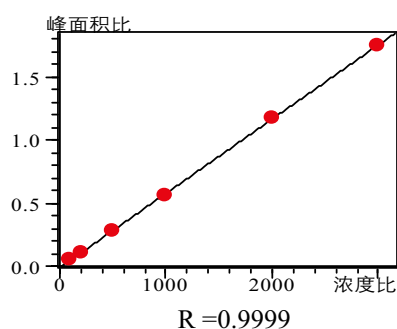


图5 BBP标准曲线

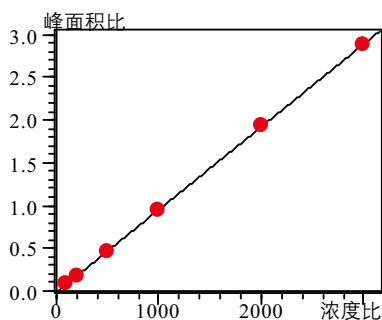


图6 DEHP标准曲线

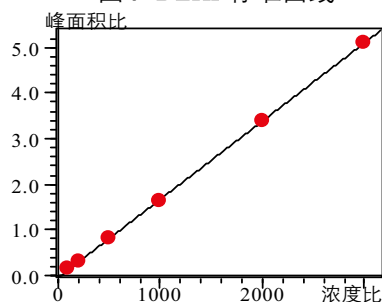


图7 DOP标准曲线

### 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
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	5250	3.20
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	891	1.95

### 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

## 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  $100 \sim 3000 \mu\text{g}/\text{L}$  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。