

# 气相色谱质谱法测定地膜中 22 种邻苯二甲酸酯含量

## GCMS-263

**摘要：**本文利用正己烷超声提取地膜中的邻苯二甲酸酯类化合物，结合岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020，建立了地膜中 22 种邻苯二甲酸酯类化合物检测的方法。该方法在 0.02-2.0  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性关系良好，线性相关系数在 0.9979-0.9999 之间，各组分峰面积重现性 RSD% 在 1.45~4.88% 之间，检出限在 0.26~35.1  $\mu\text{g/L}$  之间，加标回收率在 72.9~118.6% 之间。该方法样品处理简单，操作简便，可用于地膜中邻苯二甲酸酯类化合物的检测。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 邻苯二甲酸酯 地膜

我国地膜覆盖应用已有 40 多年的历史，地膜具有提高土壤保水性和土壤温度、改善土壤理化性状、增加土壤肥力、减轻病虫害和促进作物生长等作用。为了使农用地膜具有良好的化学稳定性、韧性、柔软性、透明度等，常在地膜中添加超过 40% 的增塑剂。目前最常用的增塑剂是邻苯二甲酸酯类 (phthalic acid ester, PAEs)，约占增塑剂总产量的 80% 左右。近年来，越来越多研究表明，PAEs 具有潜在的致突变、致癌、生殖与发育毒性，对组织病理学、血液和生物化学方面均有影响。许多国家开始严格限制和规范其应用，并出台相

关政策，诸如欧盟 2009 /48 /EC 指令、《美国消费品安全加强法》(CPSIA) 等。

地膜材料中存在的邻苯二甲酸酯类增塑剂，由于与塑料基质间非化学键相连，使其得已保持独立的化学性质。在高温下或接触到有机溶剂各脂肪等物质时，极易直接污染所种植的蔬菜、粮食，或通过对土壤、大气以及水体的迁移对作物造成间接污染。本文使用气相色谱质谱，建立了地膜中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测方法。该方法简单高效，稳定可靠，可满足对农用地膜中对邻苯二甲酸酯类化合物的检测。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 气相色谱 - 质谱联用仪

### 1.2 分析条件

GCMS 参数：

进样口温度：260 $^{\circ}\text{C}$

色谱柱：DB-5MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_15 $^{\circ}\text{C}$  /min\_210 $^{\circ}\text{C}$   
(2 min)\_5 $^{\circ}\text{C}$  /min\_240 $^{\circ}\text{C}$  (0 min)\_  
5 $^{\circ}\text{C}$  /min\_250 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)\_  
25 $^{\circ}\text{C}$  /min\_300 $^{\circ}\text{C}$  (8 min)

进样方式：不分流 (1 min)

载气：氦气

载气线速度：36.5 cm/sec

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

离子化方式：EI

采集方式：SCAN/SIM

SCAN 模式下质量数范围：45~450

溶剂延迟时间：5 min

### 1.3 样品制备

取 5 g 典型样品，将其剪碎至单个碎片直径  $\leq 0.2$  cm，混合均匀。准确称取 0.5 g 试样于具塞三角瓶中，加入 20 mL 正己烷，超声提取 30 min 后过滤，残渣再用 20 mL 正己烷重复提取 1 次，合并滤液于 50 mL 容量瓶中，用正己烷定容至刻度，混匀后过 0.45  $\mu\text{m}$  有机相玻璃滤膜，进气相色谱 - 质谱仪分析。

## 结果与讨论

### 2.1 标准谱图

22种PAEs混标溶液的TIC图如图1所示,其特征碎片离子见表1。

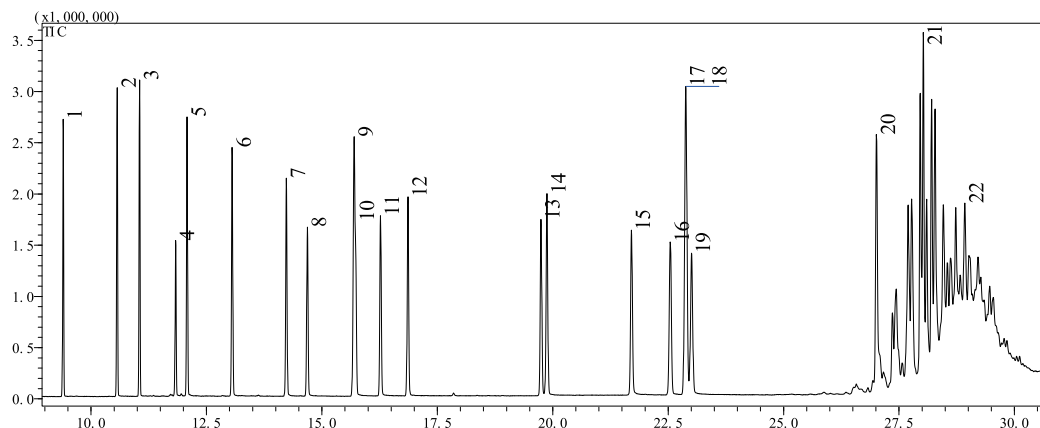


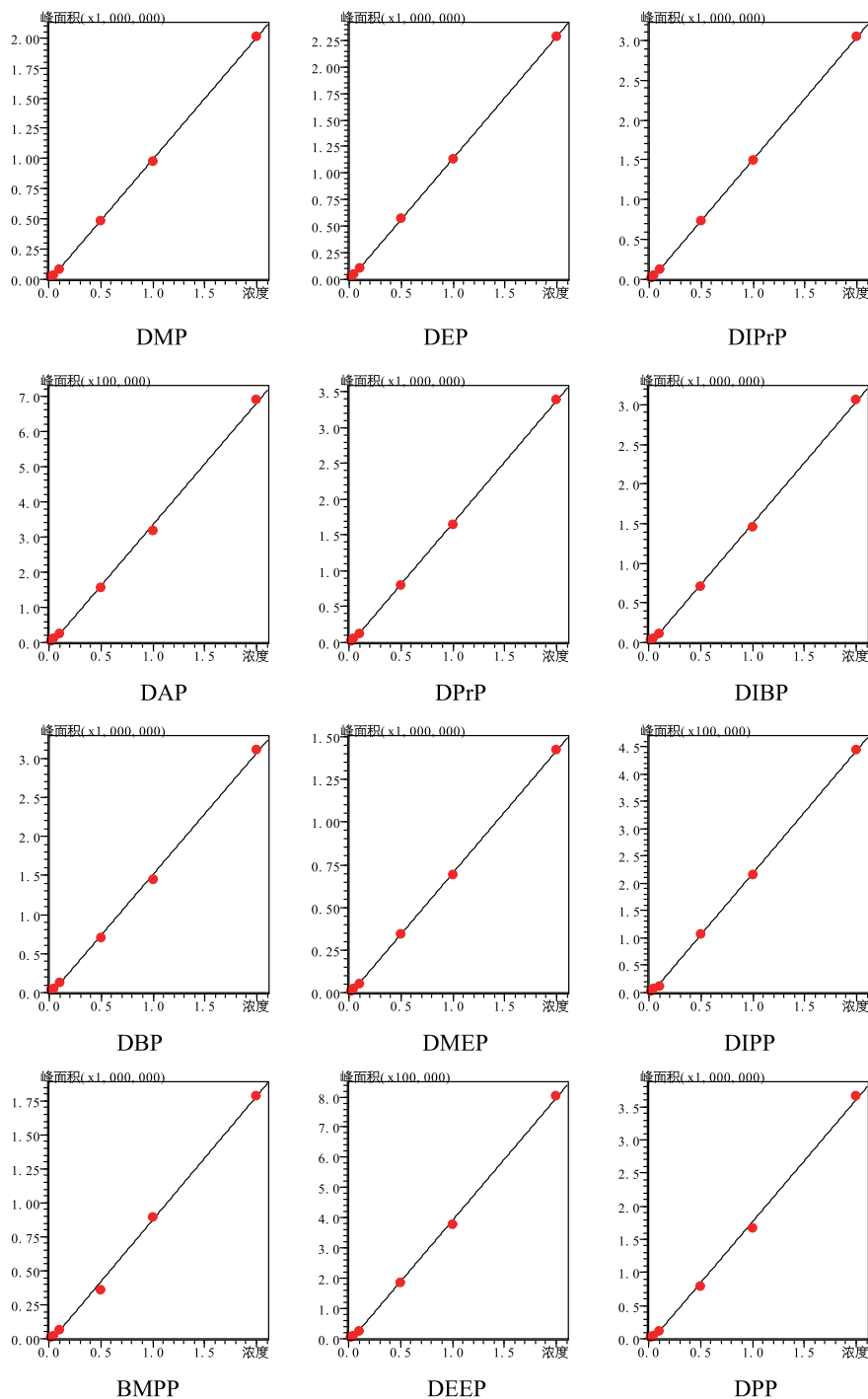
图1 22种PAEs混标总离子流图(2.0 μg/mL)

表1 22种PAEs组分特征碎片离子

No.	化合物	英文缩写	保留时间(min)	CAS号	定量离子	定性离子
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	9.445	131-11-3	163	77, 133
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	10.610	84-66-2	149	177, 121
3	邻苯二甲酸二异丙酯	DIPrP	11.100	605-45-8	149	209, 105
4	邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	11.890	131-17-9	149	189, 132
5	邻苯二甲酸二丙酯	DPrP	12.140	131-16-8	149	209, 191
6	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	13.135	84-69-5	149	167, 223
7	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	14.315	84-74-2	149	223, 205
8	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	14.775	117-82-8	59	104, 149
9	邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	15.683	146-50-9	85	167, 149
10	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	15.737	605-50-5	149	167, 85
11	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	DEEP	16.365	605-54-9	72	149, 104
12	邻苯二甲酸二正戊酯	DPP	16.960	131-18-0	149	237, 104
13	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	19.743	84-75-3	149	251, 104
14	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	19.876	85-68-7	149	91, 206
15	邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	DBEP	21.703	117-83-9	149	85, 101
16	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	22.554	84-61-7	149	167, 249
17	邻苯二甲酸二-2-乙基己酯	DEHP	22.885	117-81-7	167	149, 279
18	邻苯二甲酸二庚酯	DHP	22.889	3648-21-3	265	149, 247
19	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	23.008	84-62-8	225	77, 104
20	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	27.010	117-84-0	279	149, 261
21	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	28.025	68515-48-0	293	149, 127
22	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	28.926	26761-40-0	307	149, 141

## 2.2 标准曲线

准确移取适量邻苯二甲酸酯标准储备液，使用正己烷配制为浓度为 0.02、0.05、0.1、0.5、1.0 和 2.0  $\mu\text{g/mL}$  的标准工作溶液，其中 DINP 和 DIDP 的浓度为 0.2、0.5、1.0、5.0、10.0 和 20.0  $\mu\text{g/mL}$ 。各组分标准曲线如下图 2 所示，具体结果见表 2。



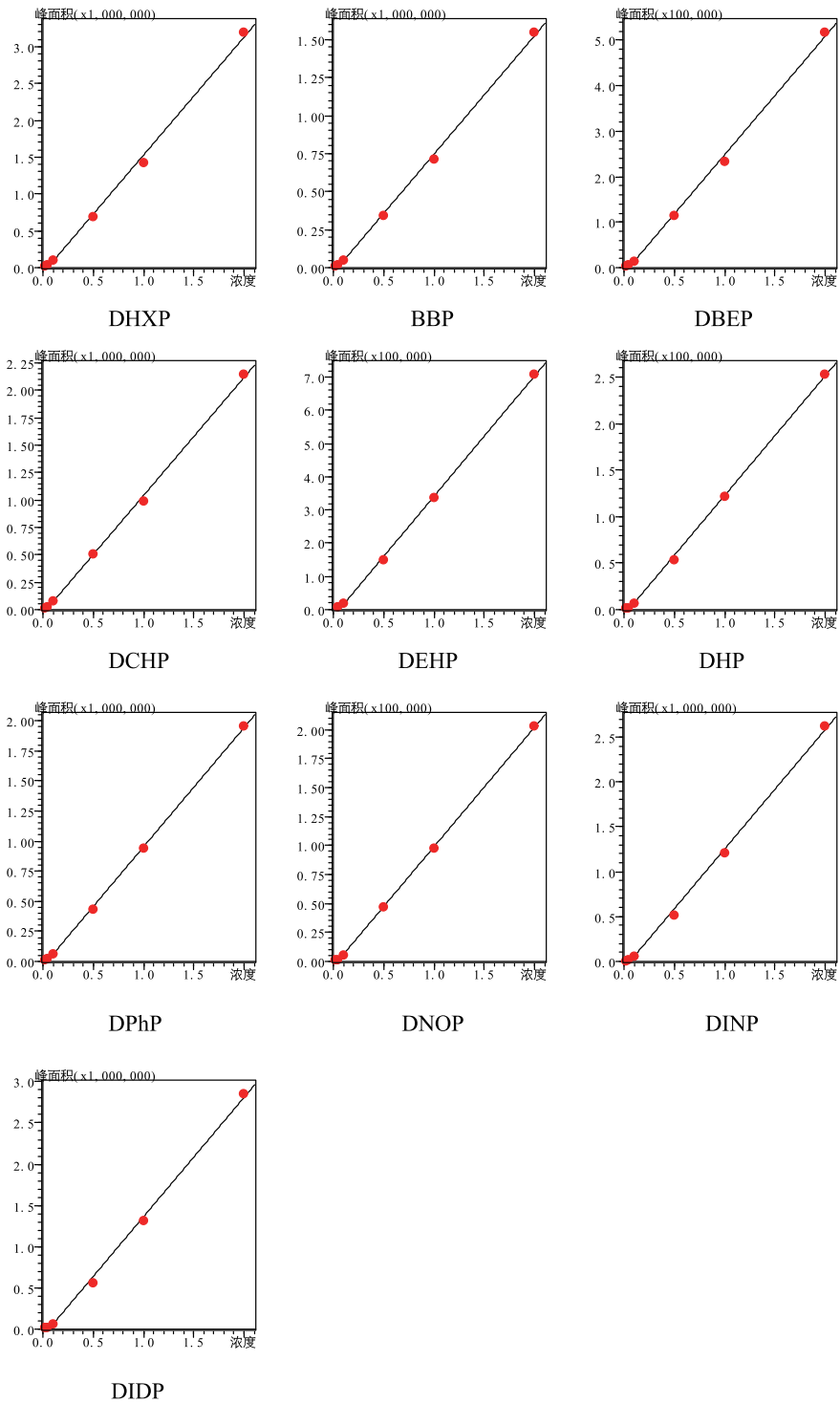


图2 22种邻苯二甲酸酯的标准曲线

### 2.3 检出限及重现性

取 0.05 和 0.5  $\mu\text{g/mL}$  混合标准溶液 (DINP 和 DIDP 浓度为 0.5 和 5.0  $\mu\text{g/mL}$ )，平行进样 6 次，其峰面积的重现性数据见表 2。根据  $S/N=3$  计算方法检出限，结果如表 2 所示。

表2 22种邻苯二甲酸酯类化合物重现性及检出限数据(n=6)

No.	化合物	相关系数 r	峰面积重现性 RSD%		检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
			0.05 $\mu\text{g/mL}$	0.5 $\mu\text{g/mL}$	
1	DMP	0.9999	4.47	2.17	0.72
2	DEP	0.9999	4.64	1.48	0.76
3	DIPrP	0.9999	4.44	1.63	0.70
4	DAP	0.9993	4.88	1.82	1.28
5	DPrP	0.9999	4.53	1.45	0.99
6	DIBP	0.9996	4.51	1.58	1.15
7	DBP	0.9994	4.78	2.67	0.26
8	DMEP	0.9999	3.50	1.51	0.61
9	DIPP	0.9998	3.62	3.61	4.08
10	BMPP	0.9991	4.56	1.82	0.34
11	DEEP	0.9996	4.04	2.00	1.87
12	DPP	0.9990	4.46	1.84	1.17
13	DHXP	0.9985	4.85	1.99	1.58
14	BBP	0.9992	4.87	2.15	1.59
15	DBEP	0.9989	4.11	2.15	4.60
16	DCHP	0.9993	3.59	2.88	2.65
17	DEHP	0.9996	3.32	2.74	1.45
18	DHP	0.9995	3.67	2.99	2.38
19	DPhP	0.9983	4.23	3.32	0.43
20	DNOP	0.9997	4.73	2.86	2.13
21	DINP	0.9979	4.65	2.62	17.3
22	DIDP	0.9987	4.78	1.95	35.1

### 2.4 回收率及样品测定结果

将邻苯二甲酸酯混标溶液分别添加到地膜样品中，样品加标浓度分别为 1.0 和 5.0  $\text{mg/kg}$ (DINP、DIDP 浓度为：10.0 和 50.0  $\text{mg/kg}$ )，按照样品前处理方法制备。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 3。

表3 样品测定结果和加标回收率 (n=3)

No.	化合物	检测结果 (mg/kg)	加标浓度 (1.0 mg/kg)		加标浓度 (5.0 mg/kg)	
			加标回收率%	加标 RSD%	加标回收率%	加标 RSD%
1	DMP	0.81	81.3	4.43	94.5	1.01
2	DEP	1.22	82.0	6.90	96.3	0.83
3	DIPrP	N.D.	86.2	3.21	115.4	0.48
4	DAP	N.D.	83.5	1.36	112.3	0.45
5	DPrP	N.D.	88.8	2.55	118.1	0.63
6	DIBP	3.62	90.5	3.75	81.5	0.43
7	DBP	16.23	72.9	6.23	85.9	0.62
8	DMEP	N.D.	96.1	3.62	98.3	0.38
9	DIPP	N.D.	90.2	2.59	89.3	2.79
10	BMPP	N.D.	107.1	2.48	110.9	1.56
11	DEEP	N.D.	88.7	1.92	110.4	0.18
12	DPP	N.D.	103.9	1.16	112.8	0.74
13	DHXP	N.D.	104.3	0.80	113.4	0.97
14	BBP	N.D.	102.3	0.84	104.9	0.74
15	DBEP	N.D.	118.6	0.96	105.7	1.10
16	DCHP	N.D.	92.9	0.88	96.4	0.69
17	DEHP	6.76	81.6	0.99	87.9	0.91
18	DHP	N.D.	92.8	0.85	107.8	1.82
19	DPhP	N.D.	94.2	0.61	111.1	0.19
20	DNOP	4.05	103.5	0.46	106.0	0.41
21	DINP	N.D.	95.6	2.63	94.9	2.31
22	DIDP	N.D.	101.9	0.99	98.7	0.24

注: N.D.表示未检出

## 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 分析地膜中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂, 方法操作简单, 在 0.02~2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内标准曲线线性良好, 检出限在 0.26~35.1  $\mu\text{g}/\text{L}$  之间, 加标回收率在 72.9~118.6% 之间。本方法可用于地膜中 22 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测。