

GCMS 法测定海洋沉积物中 16 种邻苯二甲酸酯含量

GCMS-319

摘要： 本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 建立海洋沉积物中 16 种邻苯二甲酸酯的检测方法，结果表明：在 5~200 $\mu\text{g/L}$ (DINP、DIDP& DDCP 浓度分别为 50~2000 $\mu\text{g/L}$) 浓度范围内，各组标准曲线线性良好，方法检出限在 0.01~8.68 $\mu\text{g/L}$ 之间。分别取浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 和 100 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 10.0%，精密度良好。加标回收率在 60.21%-91.89% 之间。本方法能有效地监测海洋沉积物中 16 种 PAEs 的含量。

关键词： 气相色谱 - 质谱联用仪 海洋沉积物 PAEs

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 被广泛用作增塑剂，由于 PAEs 在塑料基质中以氢键或范德华力与聚烯烃类分子连接，在塑料中 PAEs 保留了相对独立的化学性质。随着时间的推移，PAEs 大量进入环境中，已成为全球性最普遍的污染物之一。有研究表明，PAEs 在人和动物体内具有类雌激素的作用，可扰乱人和动物的内分泌系统，具有致癌、致畸和致突变作用。

PAEs 通过各种途径进入江河、湖泊和海洋，已在全球各种环境介质 (大气、水体、土壤、沉积物等)、

食品、动植物体乃至人体体液中均检出了该类物质。海洋环境 (水、沉积物、生物体) 是 PAEs 在环境中迁移转化的重要载体、归宿地和积蓄库。因此，分析测定海洋环境中 PAEs 对环境保护和可持续发展有十分重要的意义。

本文参考 HY/T 179-2015 《海洋环境中邻苯二甲酸酯类的测定气相色谱 - 质谱法》建立了一套快速、准确分析海洋沉积物中 16 种 PAEs 的检测方法，从而为 PAEs 污染控制和环境治理提供依据。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱 - 质谱联用仪：GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

气相质谱参数

色谱柱：SH-Rxi-35Sil MS, (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：90 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (12 min)

载气控制方式：恒线速度 (38.0 cm/sec)

进样口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集方式：SIM

1.3 样品前处理

准确称取 10.0 g 经研磨的沉积物样品于 100 mL 的具塞三角瓶中，加入 2.5 g 处理好的铜粉，5 g 无水硫酸钠混合均匀后加入 25 mL 二氯甲烷超声提取 20 min，移取上清液于玻璃管中，重复萃取一次，合并上清液，以 2000 r/min 的速度离心 10 min。将上清液收集于玻璃管中，氮吹至近干，加入 1 mL 乙酸乙酯，涡旋混匀。将制备好的样品移入 5 mL 乙酸乙酯活化后的硅胶小柱（1 g，6 mL），随后用 12 mL 的乙酸乙酯淋洗固相萃取柱，收集洗脱液于玻璃管中，在 40°C 下氮吹浓缩至干，使用内标溶液定容至 1 mL 待测。

■ 结果讨论

2.1 标准品图谱

根据 1.2 中分析条件上机分析，得到 16 种 PAEs 色谱图见图 1，相关化合物信息见表 1，部分质量色谱图如图 2 所示。

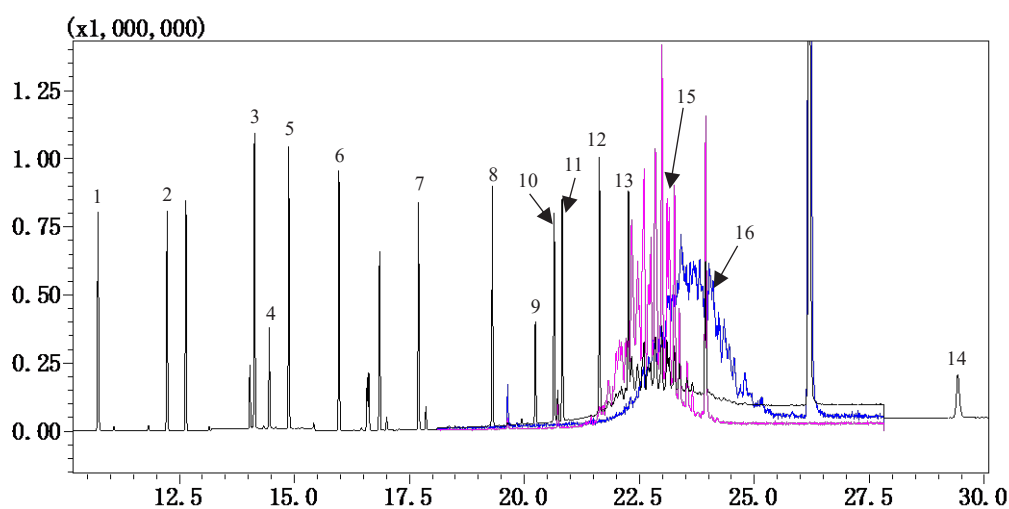


图 1 16 种 PAEs 标准品色谱图 (0.5 mg/L)

表 1 16 种 PAEs 化合物信息

No.	名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	10.731	131-11-3	163	135、164
2	邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	12.230	84-66-2	149	177、176
3	邻苯二甲酸二丙酯 (DPRP)	14.132	131-16-8	149	150、191
4	苯甲酸苄酯 (BBZ) (内标)	14.452	120-51-4	105	91、212
5	邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	14.877	84-69-5	149	167、223
6	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	15.967	84-74-2	149	205、223
7	邻苯二甲酸二戊酯 (DAP)	17.695	131-18-0	149	219、237
8	邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)	19.299	84-75-3	149	233、251
9	邻苯二甲酸苄基丁基酯 (BBP)	20.235	85-68-7	149	178、206
10	邻苯二甲酸 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)	20.642	117-81-7	149	167、279
11	邻苯二甲酸二庚酯 (DHPP)	20.819	3648-21-3	149	247、265
12	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	21.632	84-61-7	149	167、249

13	邻苯二甲酸二辛酯 (DnOP)	22.259	117-84-0	149	261、279
14	邻苯二甲酸双十一酯 (DUP)	29.421	3648-20-2	149	150、321
15	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	22.987	28553-12-0	293	167
16	邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP)	23.400	26761-40-0	307	167
	& 邻苯二甲酸二癸酯 (DDCP)		84-77-5		

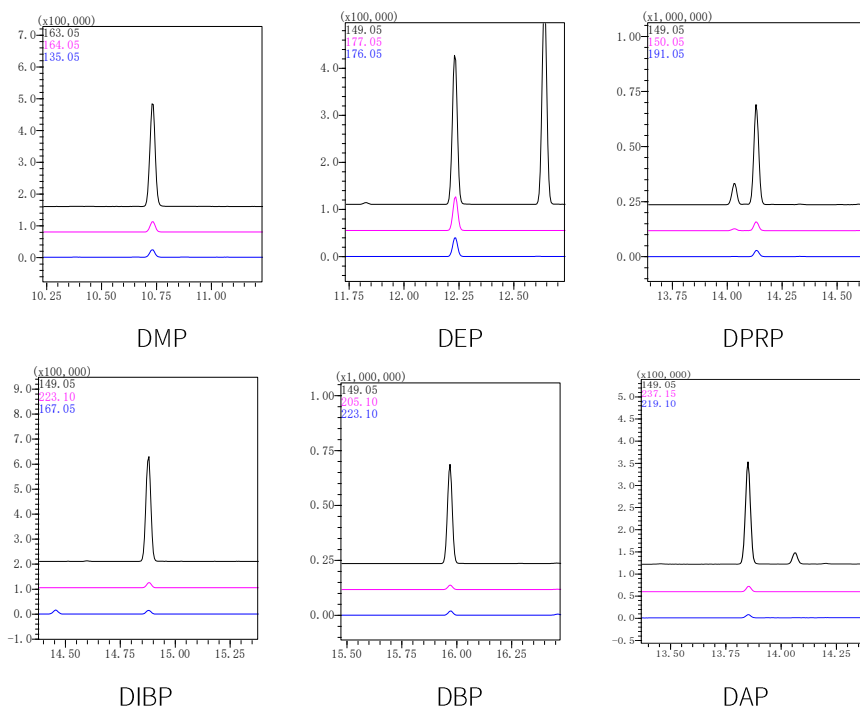
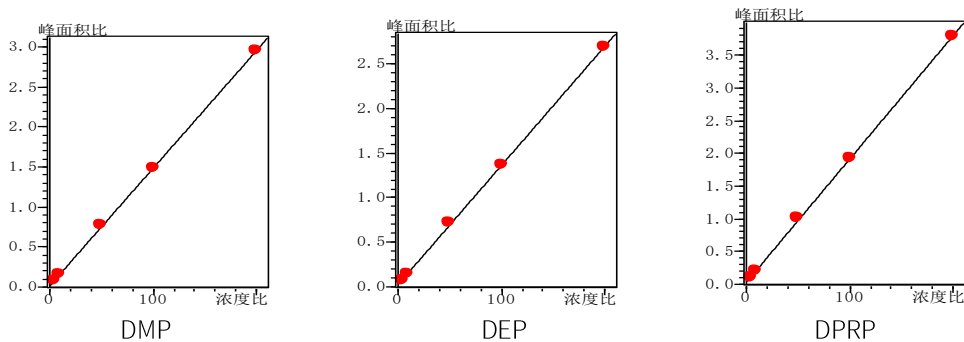


图2 部分 PAEs 标准品 (100 µg/L) 质量色谱图

2.2 标准曲线与检出限

配制 5 个不同浓度的标准品溶液，制作校准曲线，含量分别为 5、10、50、100 和 200 µg/L (DINP、DIDP& DDCP 浓度分别为 50、100、500、1000、2000 µg/L)。各标准系列浓度均含内标物苯甲酸苄酯 100 µg/L。部分组分标准曲线见图 3。线性相关系数和检出限见表 2。



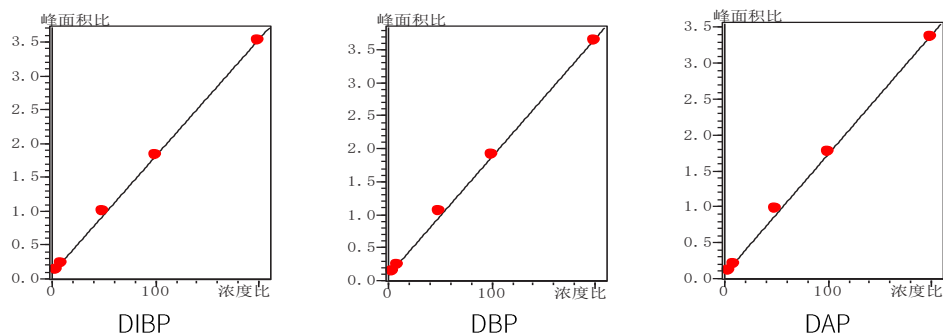


图3 部分 PAEs 化合物校准曲线

表 2 16 种 PAEs 线性相关系数和检出限

No.	化合物名称	相关系数 r	检出限 (μg/L)	No.	化合物名称	相关系数 r	检出限 (μg/L)
1	DMP	0.9999	0.01	9	DEHP	0.9976	0.28
2	DEP	0.9998	0.03	10	DHPP	0.9989	0.18
3	DPRP	0.9999	0.03	11	DCHP	0.9979	0.31
4	DIBP	0.9997	0.04	12	DnOP	0.9986	1.08
5	DBP	0.9995	0.02	13	DUP	0.9991	0.65
6	DAP	0.9993	0.05	14	DINP	0.9993	8.68
7	DHXP	0.9984	0.10	15	DIDP&DDCP	0.9998	6.81
8	BBP	0.9974	0.31				

2.3 重复性结果

分别取浓度为 10 μg/L 和 100 μg/L 的标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。

表 3. 16 种 PAEs 重复性结果

No.	组分名称	RSD(%)		No.	组分名称	RSD(%)	
		10 μg/L	100 μg/L			10 μg/L	100 μg/L
1	DMP	2.60	2.55	9	DEHP	5.36	7.22
2	DEP	2.07	3.66	10	DHPP	6.33	7.08
3	DPRP	2.99	3.96	11	DCHP	6.11	7.15
4	DIBP	2.98	4.39	12	DnOP	9.58	7.13
5	DBP	3.56	4.87	13	DUP	8.79	6.40
6	DAP	4.08	5.71	14	DINP	9.94	7.50
7	DHXP	5.02	6.61	15	DIDP&DDCP	9.64	7.16
8	BBP	7.32	6.74				

2.4 样品及加标回收率测定

对海洋沉积物样品进行测定，样品色谱图见图 4。并参照标准，进行 10 μg/kg (DINP、DIDP&DDCP 加标浓度浓度为 1000 μg/kg) 的浓度加标，按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率，样品测定结果以及加标回收率结果见表 4。

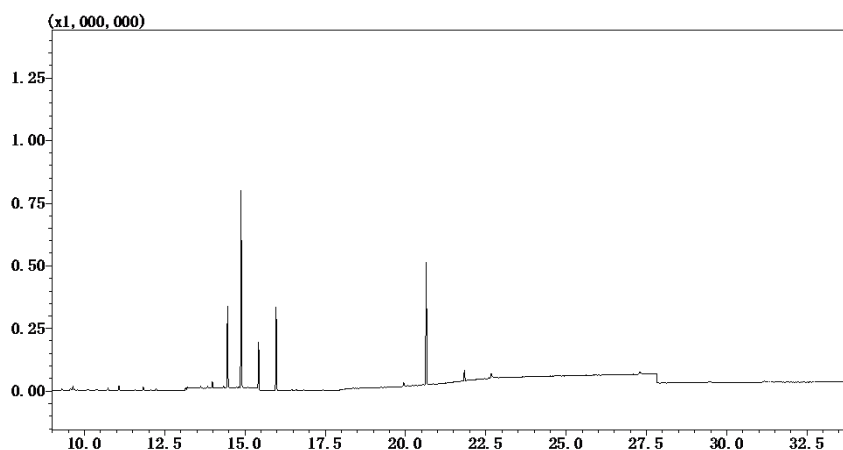


图 4 海洋沉积物样品色谱图

表 4 样品测试结果及加标回收率

No.	化合物名称	样品浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标后回读值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	DMP	ND	61.94	61	59.94	60.96
2	DEP	ND	73.54	72.63	71.42	72.53
3	DPRP	ND	75.1	74.02	72.83	73.98
4	DIBP	173.60	240.56	238.92	234.84	64.51
5	DBP	79.22	155.17	154.57	151.96	74.68
6	DAP	ND	73.85	74.3	73.22	73.79
7	DHXP	ND	70.99	72.56	73.54	72.36
8	BBP	ND	67	68.35	68.25	67.87
9	DEHP	137.69	220.65	225.45	229.62	87.55
10	DHPP	ND	67.45	68.92	70.5	68.96
11	DCHP	ND	59.1	60.68	60.85	60.21
12	DnOP	ND	62.58	66.77	67.61	65.65
13	DUP	ND	86.81	96.41	92.45	91.89
14	DINP	ND	775.38	797.54	845.65	80.62
15	DIDP&DDCP	ND	734.84	812.62	755.76	76.77

注: N.D 为未检出

结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 检测海洋沉积物中 16 种邻苯二甲酸酯含量, 在 5~200 $\mu\text{g}/\text{L}$ (DINP、DIDP&DDCP 浓度分别为 50-2000 $\mu\text{g}/\text{L}$) 浓度范围内, 各组标准曲线线性良好, 相关系数均在 0.995 以上, 方法检出限在 0.01~8.68 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间。分别取浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 标准品溶液连续进样 6 针, 峰面积 RSD 均小于 10.0%, 精密度良好。加标浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (DINP、DIDP&DDCP 加标浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 的加标回收率为 60.21%-91.89% 之间。该方法简单方便, 能有效地监测海洋沉积物中 16 种 PAEs 的含量。