

GCMS 法测定土壤和沉积物中酞酸酯类化合物

GCMS-371

摘要：本文建立了气相色谱质谱联用仪测定土壤和沉积物样品中酞酸酯类化合物的分析方法。结果表明：在 20~500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各化合物的线性良好，相关系数均在 0.999 以上。以浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液重复进样 6 次，各组分峰面积的相对标准偏差（RSD%）均在 4% 以下，精密度良好。实际样品中加标，加标浓度为 0.2 mg/kg 水平下，土壤样品各组分的加标回收率分布在 94.4~111.6% 之间，沉积物样品各组分的加标回收率分布在 96.9~104.0% 之间。本方法可为土壤和沉积物样品中的酞酸酯类化合物的测定提供参考。

关键词：气相色谱质谱联用仪 土壤 沉积物 酞酸酯

酞酸酯又称邻苯二甲酸酯（PAEs），被认为是生活环境中普遍存在的一种环境激素，具有生殖毒性。酞酸酯主要用于聚氯乙烯材料，起到增塑剂的作用。它被普遍应用于玩具、食品包装材料、医用血袋和胶管、乙烯地板和壁纸、清洁剂、润滑油、个人护理用品等数百种产品中。随着时间的推移，可由塑料中转移到

外环境，现已成为环境中最为广泛存在的污染物。

本文参考标准《土壤和沉积物 酞酸酯类的测定 气相色谱 - 质谱法（征求意见稿）》，采用岛津气相色谱质谱联用仪（GCMS-QP2020 NX）分析土壤和沉积物中的酞酸酯类化合物。可为土壤和沉积物样品中酞酸酯的测定提供参考。

■ 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

色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_15 $^{\circ}\text{C}$ /min_280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

载气控制方式：恒线速度 (42.3 cm/sec)

进样方式：不分流进样

进样量：2 μL

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集方式：SCAN

1.3 样品前处理

同时称取两份约 10 g 的土壤（或沉积物）样品，一份用于干物质含量的测定；另一份用于提取，按以下步骤处理。

样品前处理见图 1。

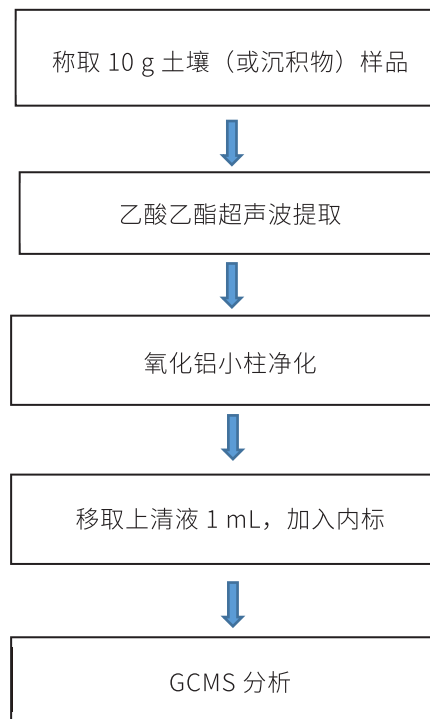


图 1 样品前处理流程

■ 结果讨论

2.1 标准溶液色谱图

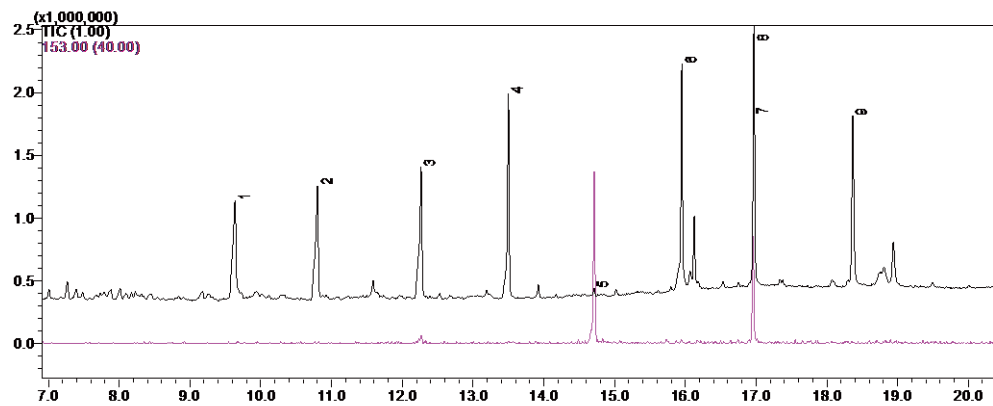
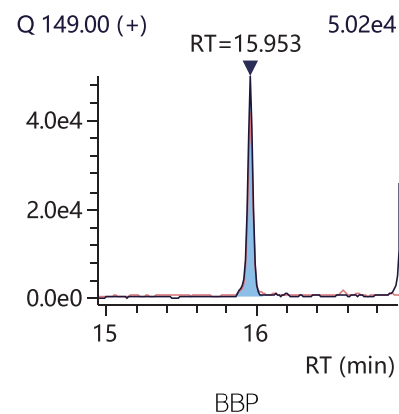
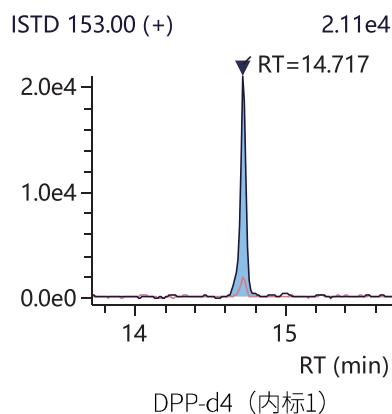
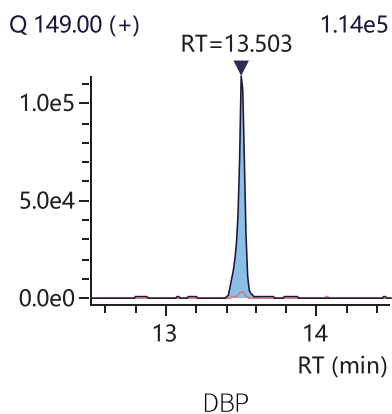
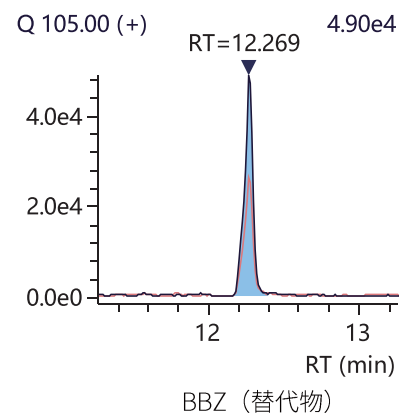
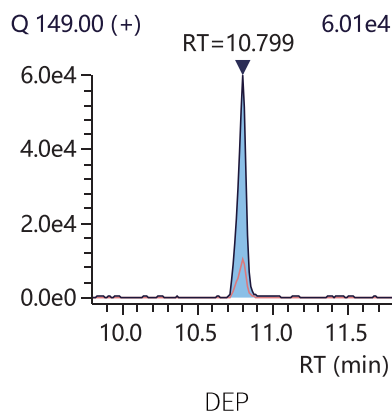
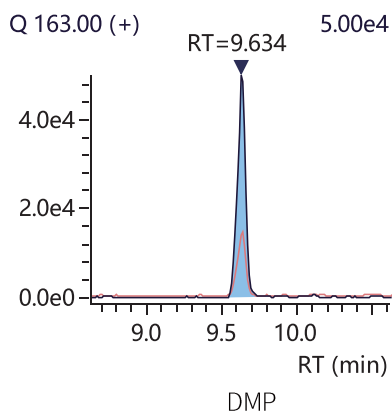


图 2 酞酸酯类化合物标准品色谱图 (200 $\mu\text{g/L}$)

表 1 化合物的名称、保留时间和选择离子

No.	化合物名称	英文缩写	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	9.634	131-11-3	163	77
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	10.799	84-66-2	149	177、150
3	苯甲酸苄酯	BBZ (替代标)	12.269	120-51-4	105	91、77
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	13.503	84-74-2	149	150、223
5	氘代邻苯二甲酸二 戊酯 -d4	DPP-d4 (内标 1)	14.717	358730-89-9	153	154、241
6	邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	15.953	85-68-7	149	91、206
7	氘代邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 -d4	DEHP-d4 (内标 2)	16.964	93951-87-2	153	171、71
8	邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯	DEHP	16.975	117-81-7	149	167、57
9	邻苯二甲酸二正辛酯	DOP	18.375	117-84-0	149	150、279



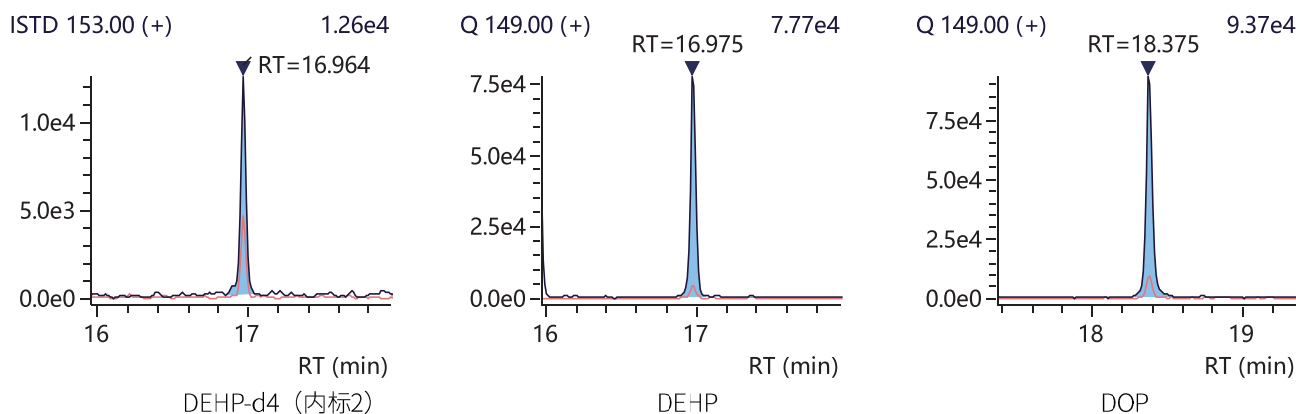
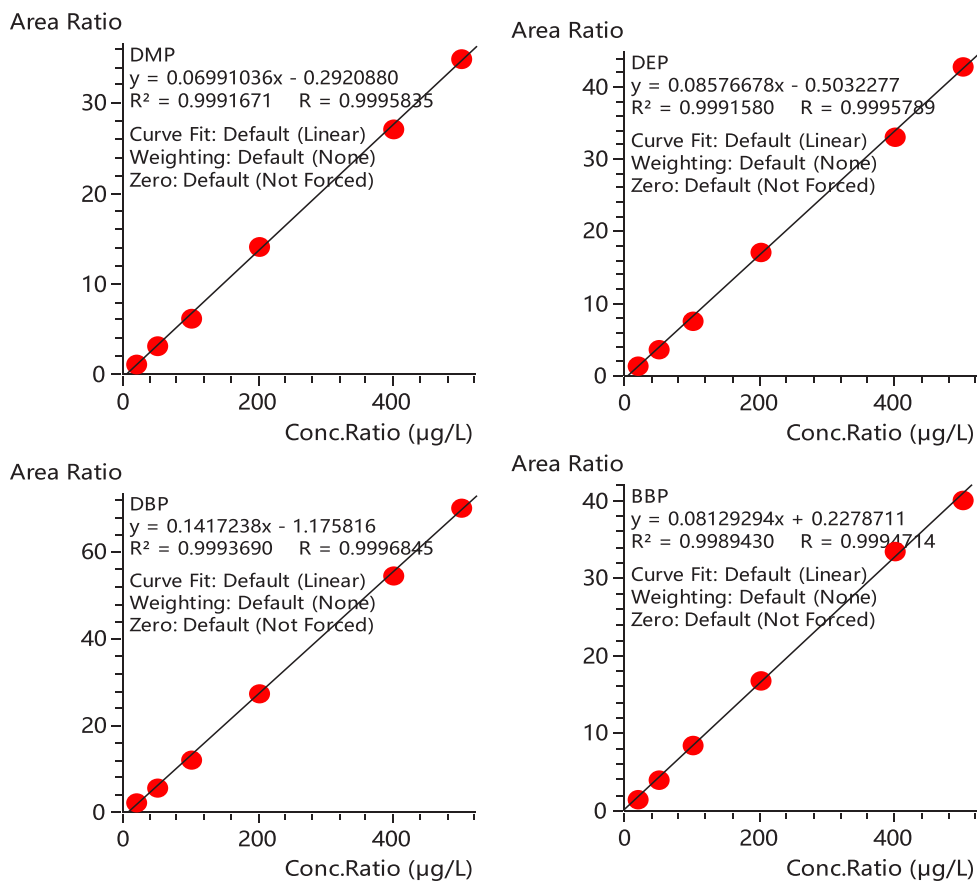


图3 化合物质量色谱图 (目标化合物浓度: 50 μg/L; 内标浓度: 100 μg/L)

2.2 标准曲线与检出限

将酞酸酯类化合物混标配制成浓度为 20、50、100、200、400 和 500 μg/L 的混合标准工作液，并加入一定体积的内标溶液后，混合均匀后上 GCMS 分析。以目标物与内标物浓度比值为横坐标，以目标峰面积与内标峰面积比值为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线见图 4，线性相关系数见表 2。以浓度为 20 μg/L 的混合标准溶液结果计算检出限 (S/N=3)，检出限结果见表 2。



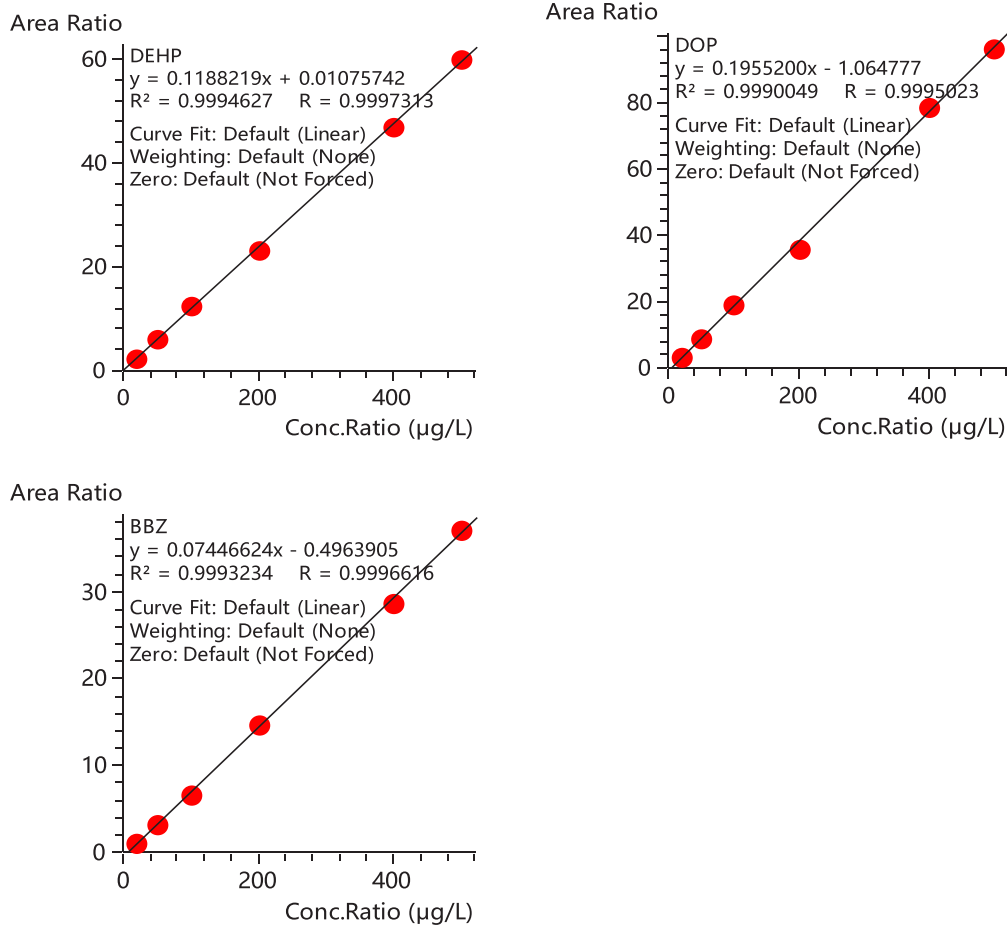


图 4 目标化合物校准曲线

表 2 目标化合物线性相关系数和检出限

No.	化合物	相关系数 r	检出限 (µg/L)	No.	化合物	相关系数 r	检出限 (µg/L)
1	DMP	0.9995	0.117	4	BBP	0.9994	0.651
2	DEP	0.9995	0.298	5	DEHP	0.9997	0.368
3	DBP	0.9996	0.115	6	DOP	0.9995	0.259

2.3 重复性结果

以浓度为 50 µg/L 的混合标准溶液，连续进样 6 次，考察重复性，测定结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物	峰面积						RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	DMP	202315	193170	209227	195475	202392	203244	2.9
2	DEP	258482	244772	236275	234331	236663	235623	3.9
3	DBP	378375	372339	380056	391609	380185	392416	2.1
4	BBP	137805	131891	134269	135328	144802	137702	3.2
5	DEHP	194273	206625	196326	202029	200143	197943	2.2
6	DOP	300161	298290	296447	298003	283904	290898	2.1

2.4 样品测试结果及回收率考察

分别取土壤样品和沉积物样品各 3 份，按上述前处理进行加标回收率试验，加标浓度为 0.2 mg/kg，样品加标回收率结果见表 4、表 5。对土壤和沉积物样品进行分析，未检测出上述 6 种酞酸酯类化合物。样品色谱图见图 5、图 6，检测结果见表 4、表 5。

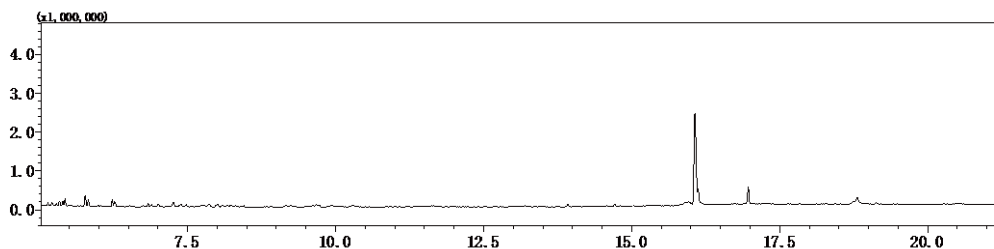


图 5 土壤样品色谱图

表 4 土壤样品回收率结果

No.	化合物	样品浓度 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	DMP	N.D.	0.187	0.193	0.186	94.4
2	DEP	N.D.	0.190	0.189	0.191	95.0
3	DBP	N.D.	0.197	0.198	0.194	94.8
4	BBP	N.D.	0.202	0.239	0.225	98.0
5	DEHP	N.D.	0.204	0.234	0.229	111.0
6	DOP	N.D.	0.200	0.238	0.231	111.1
7	BBZ (替代标)	N.D.	0.187	0.197	0.185	111.6

注：N.D. 表示未检出

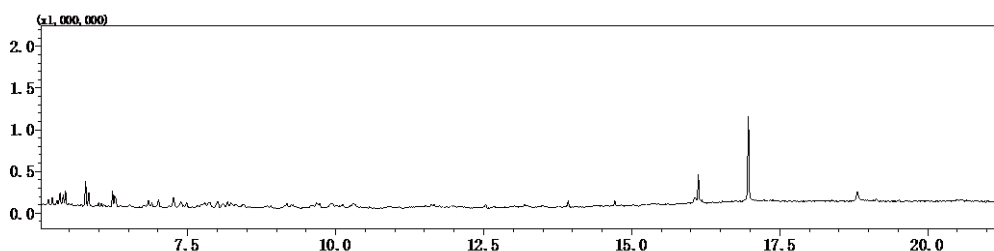


图 6 沉积物样品色谱图

表 5 沉积物样品回收率结果

No.	化合物	样品浓度 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	DMP	N.D.	0.190	0.195	0.206	98.4
2	DEP	N.D.	0.189	0.191	0.211	98.6
3	DBP	N.D.	0.195	0.193	0.219	96.9
4	BBP	N.D.	0.202	0.201	0.221	101.2
5	DEHP	N.D.	0.199	0.207	0.205	104.0
6	DOP	N.D.	0.185	0.202	0.209	101.9
7	BBZ (替代标)	N.D.	0.191	0.184	0.206	99.4

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 NX) 参照标准《土壤和沉积物 酞酸酯类的测定 气相色谱 - 质谱法 (征求意见稿)》, 分析土壤和沉积物样品中的酞酸酯类化合物, 在 20~500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 相关系数 r 均在 0.999 以上。以浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液, 重复进样 6 次, 各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 4% 以下。在浓度为 0.2 mg/kg 的加标水平下, 土壤样品各组分的加标回收率分布在 94.4~111.6% 之间, 沉积物样品各组分的加标回收率分布在 96.9~104.0% 之间。该方法可为土壤和沉积物样品中的酞酸酯类化合物的测定提供参考。

岛津应用云

