

# GC-MS/MS 法测定海水鱼体中有机磷酸酯类阻燃剂含量

## GCMSMS-301

**摘要：**本文建立了三重四极杆气相色谱质谱联用仪（GCMS-TQ8050 NX）测定海水鱼体中 9 种有机磷酸酯类阻燃剂含量的测定方法。结果表明：在 1~100  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，各组分线性相关系数  $r$  均在 0.995 以上。对 1  $\mu\text{g/L}$  有机磷酸酯类化合物标准溶液进行重复性实验，各组分峰面积的相对标准偏差（RSD%）均在 8.22% ( $n=6$ ) 以下，9 种有机磷酸酯类化合物最低检出限（LOD）均小于 0.082  $\mu\text{g/L}$ ，在 40  $\text{ng/g}$  加标浓度下，各组分的回收率分布在 83.0~99.6% 之间，本文可为海水鱼体中有机磷酸酯类化合物的准确测定提供一种参考。

**关键词：**三重四极杆气相色谱质谱联用仪 有机磷酸酯 阻燃剂 海水鱼体

### 技术特点：

- ❖ 利用 QuEChERS 前处理技术，建立了 9 种有机磷酸酯阻燃剂的测定方法，前处理简单快速。
- ❖ 采用 MRM 采集方式，有效去除海水鱼中的基质干扰，提高检测灵敏度。

有机磷酸酯 (organophosphate esters, OPEs) 是一种新型有机磷阻燃剂，已逐渐成为传统溴代阻燃剂的替代品，其产量和使用量逐年增加。从阻燃剂的发展历史来看，卤素阻燃剂因阻燃效果好、填充量小、价格低廉等特点曾占据阻燃剂市场 80% 以上的份额。但是 20 世纪 80 年代发现卤素是环境二噁英产生的主要催化剂，因此在 21 世纪初，含卤素阻燃剂被全球限制使用，含磷阻燃剂取而代之，成为主流，占据阻燃剂市场份额约 90%。

已有研究表明：有机磷酸酯在环境介质中广泛

存在，可以在不同介质中进行迁移转化，而且具有神经、生殖等生物毒性，氯代 OPEs 甚至具有致癌性。随着其生产和使用量迅速增加，环境含量逐年升高，人体通过膳食暴露 OPEs 带来的健康影响受到越来越多的关注。

本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪建立了测定海水鱼体中有机磷酸酯类阻燃剂的内标方法。此方法的优点是前处理简单快速，实验结果受基质干扰小，灵敏度高，结果准确，可为海水鱼体中有机磷酸酯类阻燃剂准确定量提供参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

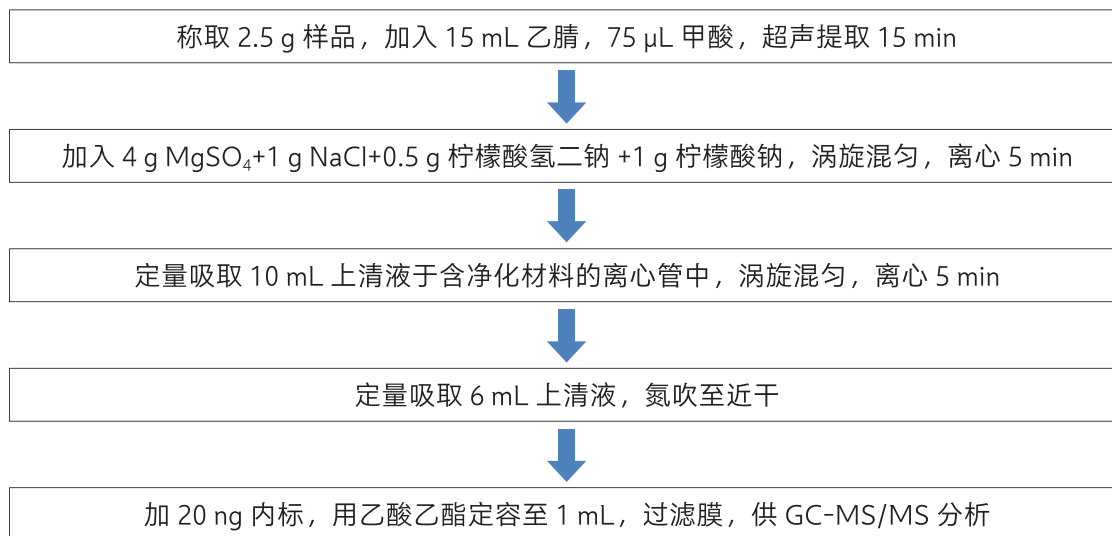
GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪

### 1.2 分析条件

色谱柱：	SH-I-5 Sil ms, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$		
柱温程序：	50 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _200 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _230 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)_20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)		
进样口温度：	280 $^{\circ}\text{C}$	接口温度：	300 $^{\circ}\text{C}$
载气控制：	恒线速度模式，39.7 $\text{cm/s}$	检测器电压：	调谐电压 +0.8 $\text{kV}$
进样方式：	不分流	采集方式：	MRM，见表 1
离子源温度：	230 $^{\circ}\text{C}$		

## ■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。



净化材料：900 mg MgSO<sub>4</sub>+300 mg PSA+300 mg C18+90 mg GC-e+300 mg 硅胶

图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准样品的 MRM 图

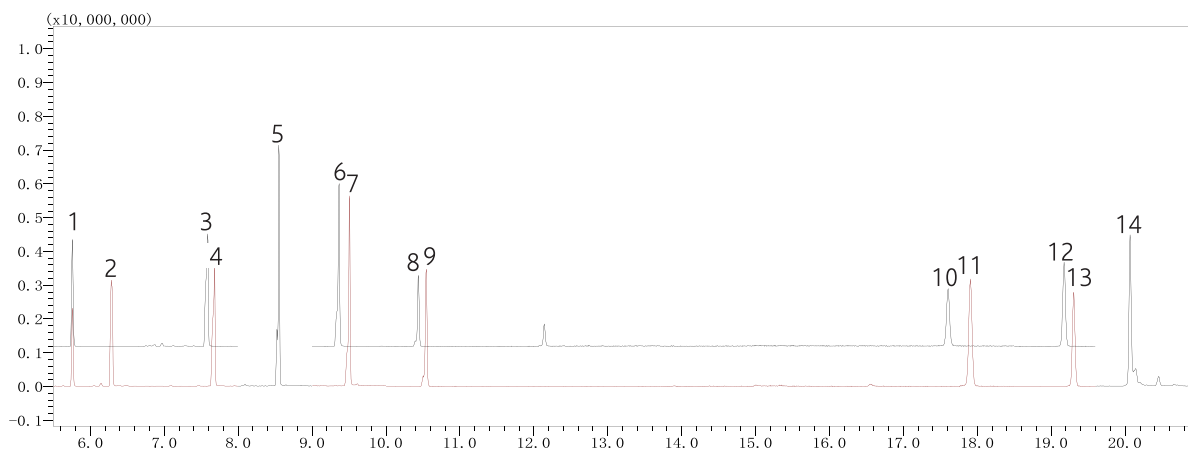


图 2 有机磷酸酯类化合物 MRM 图 (40 μg/L)

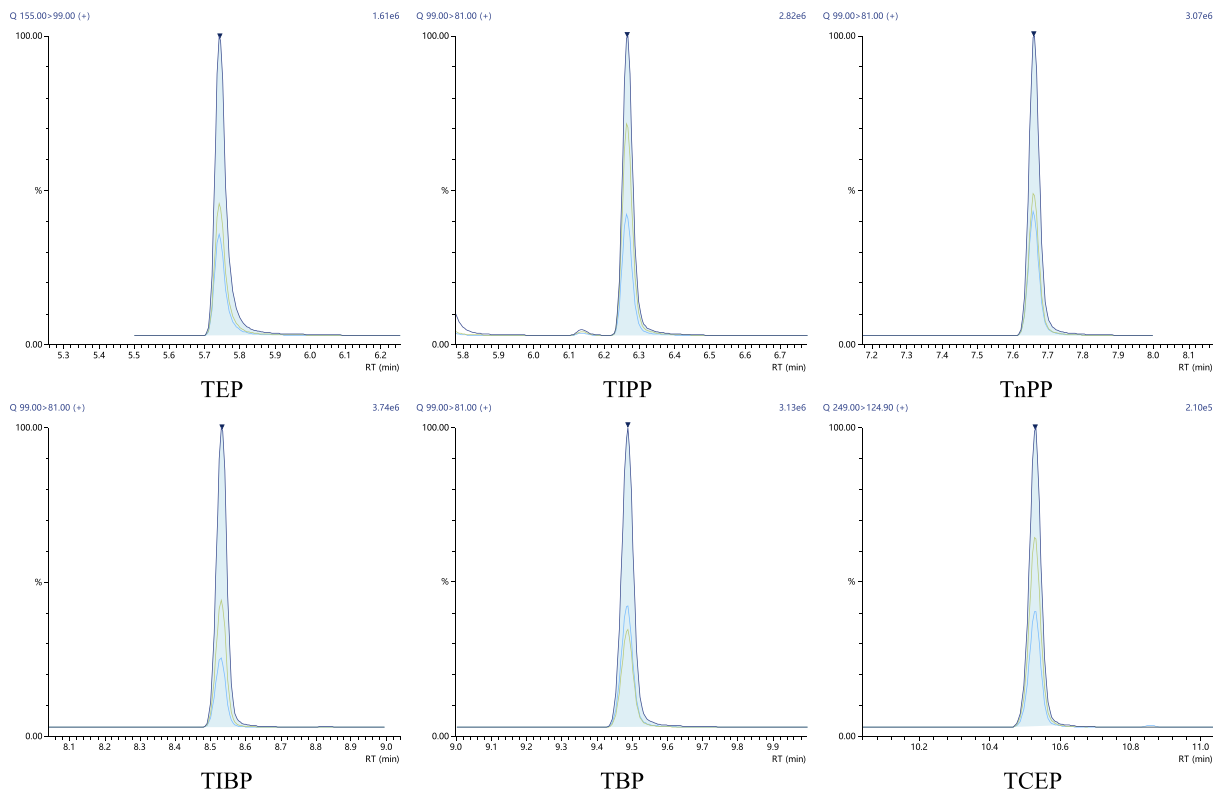
表 1 有机磷酸酯类化合物及对应内标物保留时间及 MRM 参数

No.	化合物名称	CAS.No.	英文缩写	保留时间 /min	内标组	定量离子对	CE	定性离子对 1	CE	定性离子对 2	CE
1	磷酸三乙酯	78-40-0	TEP	5.757	1	155.00>99.00	12	155.00>127.10	6	155.00>81.00	30
2	磷酸三异丙基酯	513-02-0	TIPP	6.277	1	99.00>81.00	15	125.00>99.00	12	125.00>81.00	24
3	磷酸三丙酯 -d21	1219794-92-9	TnPP-d21	7.579	1	103.00>83.00	15	151.00>103.10	9	103.00>63.00	33

4	磷酸三丙酯	513-08-6	TnPP	7.672	1	99.00>81.00	15	141.00>99.00	9	99.00>63.00	30
5	磷酸三异丁酯	126-71-6	TIBP	8.541	2	99.00>81.00	15	99.00>63.00	30	155.00>99.00	9
6	磷酸三丁酯-d27	61196-26-7	TBP-d27	9.355	2	103.00>83.00	15	103.00>63.00	30	167.00>103.00	9
7	磷酸三丁酯	126-73-8	TBP	9.498	2	99.00>81.00	15	155.00>99.00	6	99.00>63.00	30
8	磷酸三(2-氯乙基)酯-d12	1276500-47-0	TCEP-d12	10.433	3	261.00>67.20	21	261.00>131.00	12	261.00>196.20	6
9	磷酸三(2-氯乙基)酯	115-96-8	TCEP	10.538	3	249.00>124.90	12	249.00>63.20	21	249.00>98.90	33
10	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯-d15	1447569-77-8	TD-CIPP-d15	17.591	4	217.00>103.10	12	197.00>79.00	15	197.00>160.00	9
11	磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	13674-87-8	TDCIPP	17.893	4	209.00>99.00	9	191.00>75.00	12	191.00>155.00	6
12	磷酸三苯酯-d15	1173020-30-8	TPhP-d15	19.159	5	243.00>176.10	24	341.00>176.20	39	243.00>223.20	9
13	磷酸三苯酯	115-86-6	TPhP	19.295	5	326.00>168.20	36	325.00>77.10	33	325.00>169.20	12
14	磷酸三(2-乙基己基)酯	78-42-2	TEHP	20.058	5	99.00>81.00	15	99.00>63.00	30	113.00>71.10	6

### 3.2 标准曲线与质量色谱图

用乙酸乙酯配置浓度为 1、5、10、20、50、100  $\mu\text{g/L}$  的混合标准溶液，取 1  $\mu\text{L}$  标准溶液进样，以目标组分与内标物浓度比值为横坐标，目标组分与内标物峰面积比值为纵坐标，绘制标准曲线，9 种有机磷酸酯类化合物质量色谱图如图 3 所示，标准曲线如图 4 所示；浓度为 1  $\mu\text{g/L}$  的混标连续进样 6 针，计算各组分峰面积的重复性。线性相关系数、仪器检出限及重复性结果见表 2。



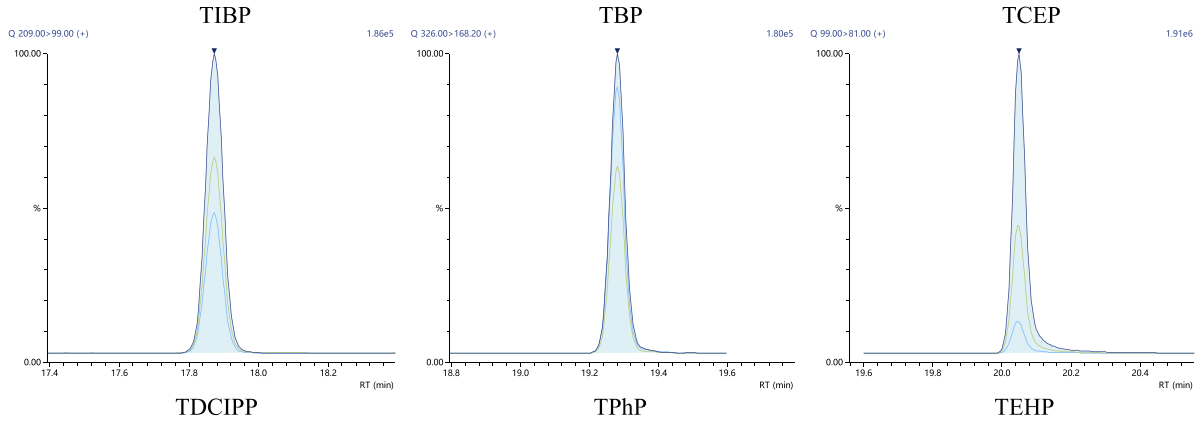


图3 有机磷酸酯类化合物质量色谱图 (50 μg/L)

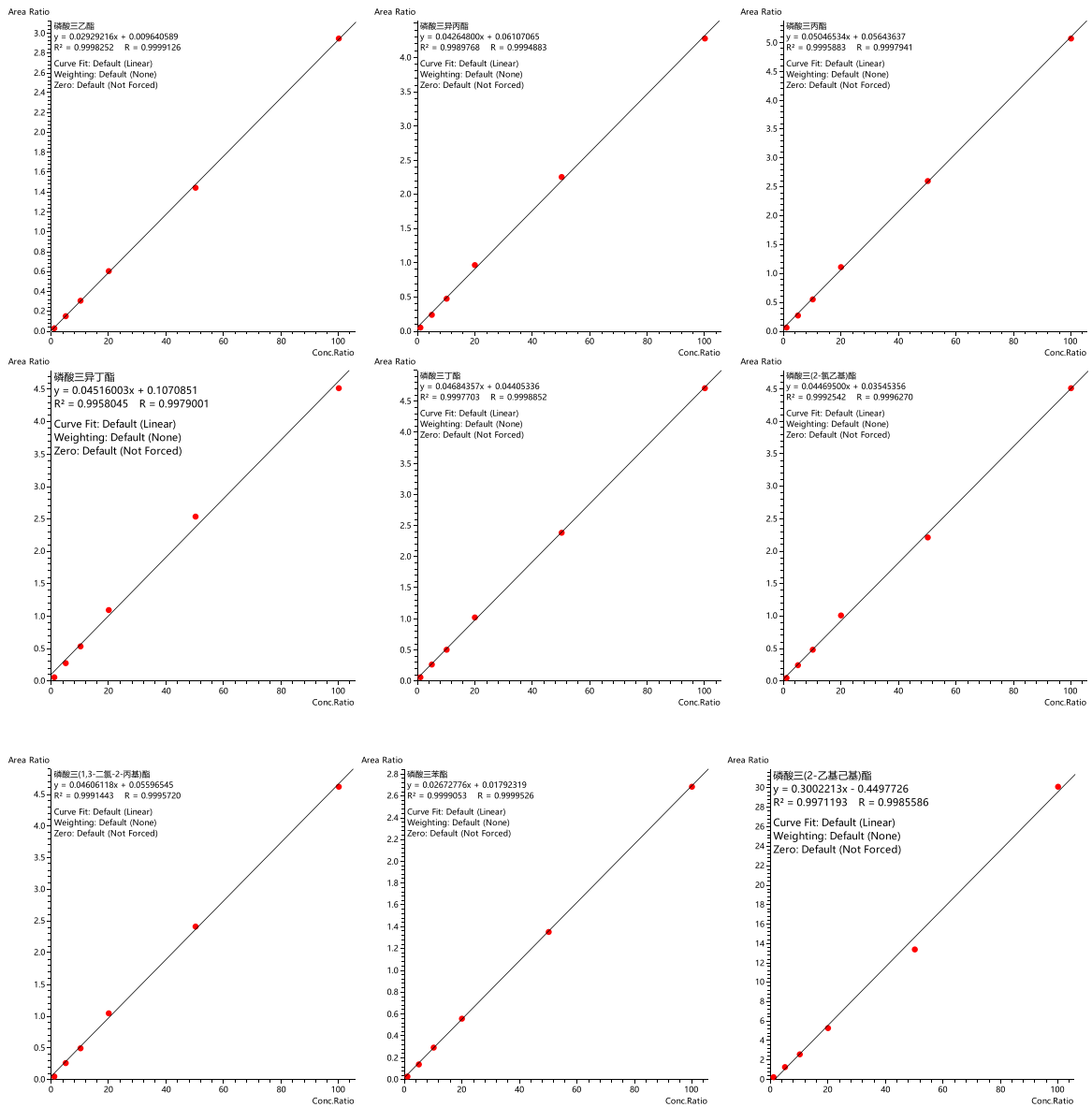


图4 有机磷酸酯类化合物标准曲线

表 2 有机磷酸酯类化合物线性相关系数、仪器检出限及重复性 (n=6)

No.	化合物名称	相关系数 r	检出限 (μg/L)	峰面积 RSD%
1	TEP	0.9998	0.024	4.37
2	TIPP	0.9990	0.023	2.12
3	TnPP	0.9996	0.017	1.52
4	TIBP	0.9958	0.019	1.20
5	TBP	0.9998	0.022	4.17
6	TCEP	0.9993	0.076	3.77
7	TDCIPP	0.9991	0.082	5.46
8	TPhP	0.9999	0.048	8.22
9	TEHP	0.9971	0.023	5.73

### 3.3 重复性实验

对浓度为 1 μg/L 的 9 种有机磷酸酯类标准混合溶液连续进样 6 次，考察重复性，测定结果见表 2 中峰面积 RSD%。

### 3.4 回收率

在待测样品中添加 9 种有机磷酸酯类化合物标准混合溶液，添加水平为 40 ng/g，加标样品平行处理 3 份，样品的加标回收率结果见表 3。

表 3 回收率实验结果

No.	化合物名称	添加浓度 40 ng/g	
		平均回收率 (%)	RSD (%)
1	TEP	87.0	1.37
2	TIPP	86.9	1.66
3	TnPP	90.8	0.17
4	TIBP	91.6	6.42
5	TBP	92.9	2.03
6	TCEP	94.5	3.69
7	TDCIPP	99.6	0.75
8	TPhP	94.2	1.68
9	TEHP	83.0	1.98

### 3.5 样品测试结果

取三文鱼样品 2.5 g，按 2 样品前处理流程进行样品前处理，GCMS-TQ8050 NX 测定，样品谱图如图 5 所示，未检出 9 种有机磷酸酯类阻燃剂。

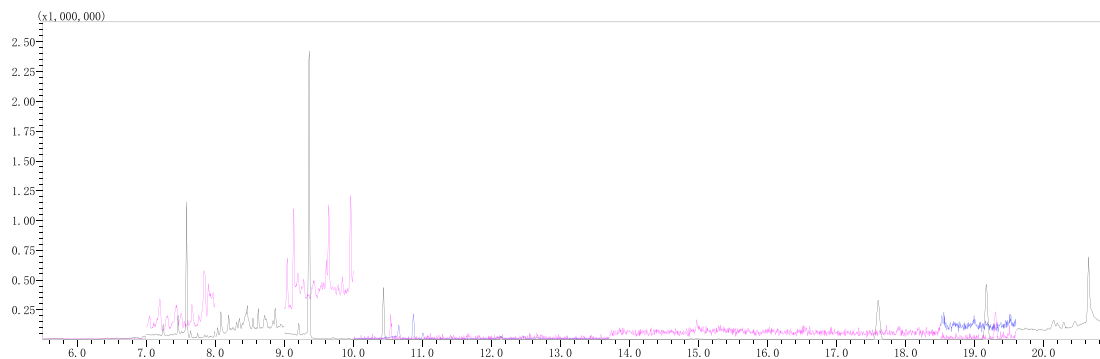


图5 样品MRM谱图

## ■ 结论

采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪对海水鱼体中 9 种有机磷酸酯类阻燃剂进行测定。9 种有机磷酸酯类阻燃剂标准曲线线性相关系数均大于 0.995，目标化合物的检测限均小于 0.082  $\mu\text{g/L}$ ，在 40  $\text{ng/g}$  加标浓度下，各组分加标回收率分布在 83.0~99.6% 之间，此方法定量准确、灵敏度高，可为海水鱼体中有机磷酸酯类化合物的准确测定提供一种参考。

岛津应用云

