

LCMS-8045 测定水中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物

LCMSMS-492

摘要: 本文参照环境标准《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱 - 三重四极杆质谱法 (征求意见稿)》，利用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用，建立了水中 6 种邻苯二甲酸酯类物质 (邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)) 的定量分析方法，并进行了方法学验证。DMP、DEP、BBP、DBP、DEHP 和 DNOP 的方法检出限分别为 0.15、0.10、0.23、0.88、1.01 和 0.76 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限分别为 0.58、0.41、0.94、3.50、4.03 和 3.03 $\mu\text{g/L}$ 。DMP、DEP、BBP 在 1-500 $\mu\text{g/L}$ 范围内，DBP、DEHP、DNOP 在 5-500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好，相关系数 $R^2 > 0.999$ ，精确度 91.5~112.6%。空白加标 $\text{RSD} < 11\%$ ，回收率 89~110%；地表水加标 $\text{RSD} < 9\%$ ，回收率 90~118%。

关键词: LCMS-8045 液相色谱 - 三重四极杆质谱 邻苯二甲酸酯 增塑剂 水环境标准

邻苯二甲酸酯 (Phthalate esters, PAEs)，又称酞酸酯，是邻苯二甲酸 (又名 1,2-苯二甲酸) 的二烷基或烷芳基酯；它们是由邻苯二甲酸酐和适当醇类 (通常 6-13 个碳原子) 反应生成的无色无味液体。将邻苯二甲酸酯加入塑料中会形成长聚乙烯醇分子以防止彼此滑动，基于这样的性质，PAEs 作为增塑剂广泛应用于塑料工业，尤其是 PVC 材料中。由于 PVC 材料在生产建筑材料、包装材料、电子材料、日用消费品、玩具、纺织品、汽车部件和医用制品中广泛应用，而邻苯二甲酸酯在塑料中并非以化学键结合于聚合物中，很容易溶出并迁移到环境中。目前多项研究表明，PAEs 已普遍存在于大气飘尘、工业废水、地表水和土壤、固体废弃物中；食品、玩具、饮用水、人体体液中也检测到该类物质。

邻苯二甲酸酯被归类为内分泌破坏性物质，分子结构大多与生物内源性雌激素有一定的相似性。进入人体后与相应的激素受体结合，产生与激素相同的作用，干扰体内激素正常水平并表现出生物累积性，可改变人体荷尔蒙中的雌激素水平，影响生物体内激素的正常分泌，导致细胞突变、畸形和癌症、生殖及发育损害等，从而导致严重的健康问题。

基于以上原因，PAEs 引起的环境污染已引起全球性的关注，对 PAEs 的监测也已列入多项标准。目前对

PAEs 的分析方法主要基于 LC 和 GC-ECD/GC-MS，前者为正相色谱，推广难度较大，后者受限于仪器灵敏度，需要进行较复杂的前处理浓缩过程，从而引入前处理污染。液相色谱 - 串联质谱法具有更高的灵敏度和更好的抗干扰能力，在环境复杂基质中邻苯二甲酸酯类化合物的测定中具有明显优势，而目前国际上尚无采用液相色谱 - 质谱联用技术测定水中邻苯二甲酸酯类化合物的标准通用方法。

基于此，生态环境部发布了《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱 - 三重四极杆质谱法 (征求意见稿)》，使用用小体积乙腈液液萃取法处理地表水、海水、生活污水、废水等多种水体，利用 LC-MS/MS 分析邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP) 等 6 种邻苯二甲酸酯类物质。方法简便易用，各项指标满足各水体的实际测定需求。

本应用参照标准征求意见稿，利用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用建立了 6 种 PAEs 的仪器分析方法，结合乙腈液液萃取法对空白和实际水样 (地表水) 进行了分析和方法学验证，可供相关工作人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统，为去除流动相及系统管路中的本底干扰，需在混合器与自动进样器之间加装延迟色谱柱。具体配置为：

系统控制器：CBM-20A	柱温箱：CTO-20AC
脱气机：DGU-20A _{5R}	检测器：LCMS-8045
输液泵：LC-30AD×2	色谱工作站：LabSolutions Ver. 5.99 SP2
自动进样器：SIL-30AC	

1.2 分析条件

液相色谱条件

分析色谱柱：Shim-pack GIST C18, 50 mm x 2.1 mm I.D., 2 μm, P/N: 227-30001-02;
岛津（上海）实验器材有限公司

延迟色谱柱：InertSustain C18, 30 mm x 4.6 mm I.D., 5 μm, P/N: 5020-07341;
岛津（上海）实验器材有限公司

流动相：A：0.2% 甲酸水；B：甲醇

流速：0.4 mL/min

进样体积：5 μL

柱温：40°C

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度 10%（表 1）

表 1 液相梯度时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.00	Pumps	B. Conc.	10
13.00	Pumps	B. Conc.	100
16.00	Pumps	B. Conc.	100
16.20	Pumps	B. Conc.	10
18.00	Controller	STOP	

质谱条件

离子源：ESI (+)

接口电压：4.0 kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 10 L/min

加热气：空气 10 L/min

质谱条件 碰撞气：氩气 230 kPa

DL 温度：230°C

加热模块温度：400°C

接口温度：300°C

扫描模式：MRM（表 2）

表 2 MRM 参数

编号	物质	英文简称	CAS #	类型	前体离子	产物离子	Q1 pre (V)	CE (V)	Q3 Pre (V)
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	目标物	195.1	77.2* 92.1	-14	-33 -41	-12 -30
2	四氘代邻苯二甲酸二甲酯	d4-DMP	-	内标	199.1	81.1* 96.05	-22	-34 -41	-12 -27
3	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	目标物	223.1	149.05* 177.1	-24	-17 -8	-30 -10
4	四氘代邻苯二甲酸二乙酯	d4-DEP	-	内标	227.2	153.1* 181.1	-16	-17 -8	-28 -10
5	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	85-68-7	目标物	313.2	91.05* 149	-22	-25 -13	-27 -13
6	四氘代邻苯二甲酸丁基苄基酯	d4-BBP	-	内标	317.2	91.1* 153.1	-22	-24 -13	-30 -14
7	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	目标物	279.2	149.05* 205.15	-20	-13 -8	-26 -21
8	四氘代邻苯二甲酸二丁酯	d4-DBP	-	内标	283.3	153.1* 209.15	-20	-16 -8	-30 -20
9	邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	DEHP	117-81-7	目标物	391.4	167.1* 149.1	-14	-13 -22	-15 -30
10	四氘代邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	d4-DEHP	-	内标	395.4	171.1* 153.1	-14	-13 -22	-15 -30
11	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	目标物	391.4	261.2* 149.05	-28	-9 -16	-26 -30
12	四氘代邻苯二甲酸二正辛酯	d4-DNOP	-	内标	395.4	265.2* 153.05	-28	-9 -16	-26 -30

* 定量离子

1.3 标准曲线

用乙腈配制浓度为 1、2、5、10、20、50、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 的目标物标准系列溶液，取 990 μL 标准系列溶液，加入 10 μL 浓度为 10 mg/L 的内标使用液，配制成标准曲线溶液，待上机分析。

1.4 样品前处理

参照《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱 - 三重四极杆质谱法（征求意见稿）》，使用乙腈液 - 液萃取法对待测水样进行前处理，具体如下：取调节 pH 后的 10 mL 样品于 25 mL 玻璃离心管中，加入 10 mg/L 内标使用液 50 μL ，然后加入 4 g NaCl，混匀。移取 5 mL 乙腈于玻璃离心管中，涡旋混匀 1 min，静置 5 min，取上层清液 1 mL 过滤膜后，置于进样瓶中待测。

■ 结果与讨论

2.1 标准曲线

上机分析标准系列溶液（图1），以目标物与内标浓度比为横坐标，面积比为纵坐标，绘制DMP、DEP、BBP浓度范围1-500 μg/L，DBP、DEHP、DNOP浓度范围5-500 μg/L的标准曲线（图2），相关系数 $R^2 > 0.999$ ，精确度91.5~112.6%（表3）。

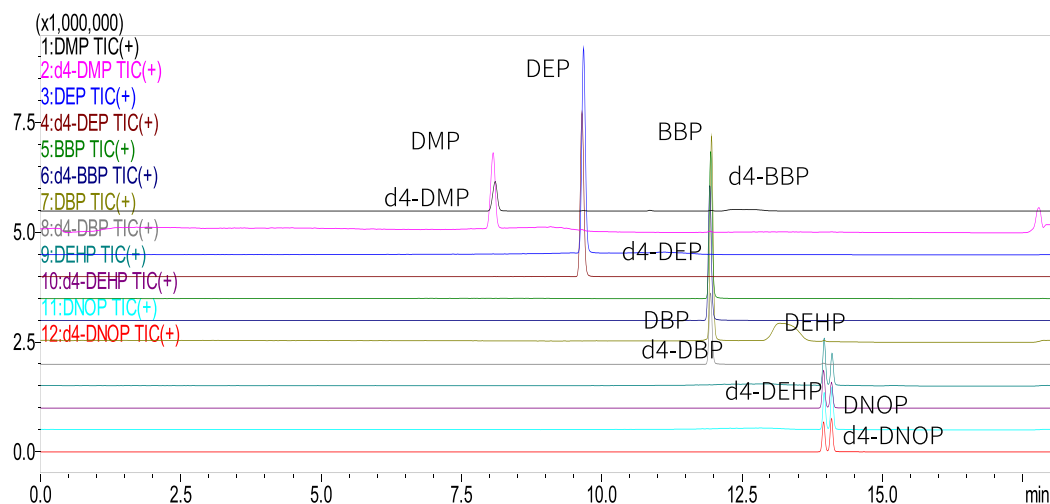


图1 100 μg/L 标准溶液色谱图

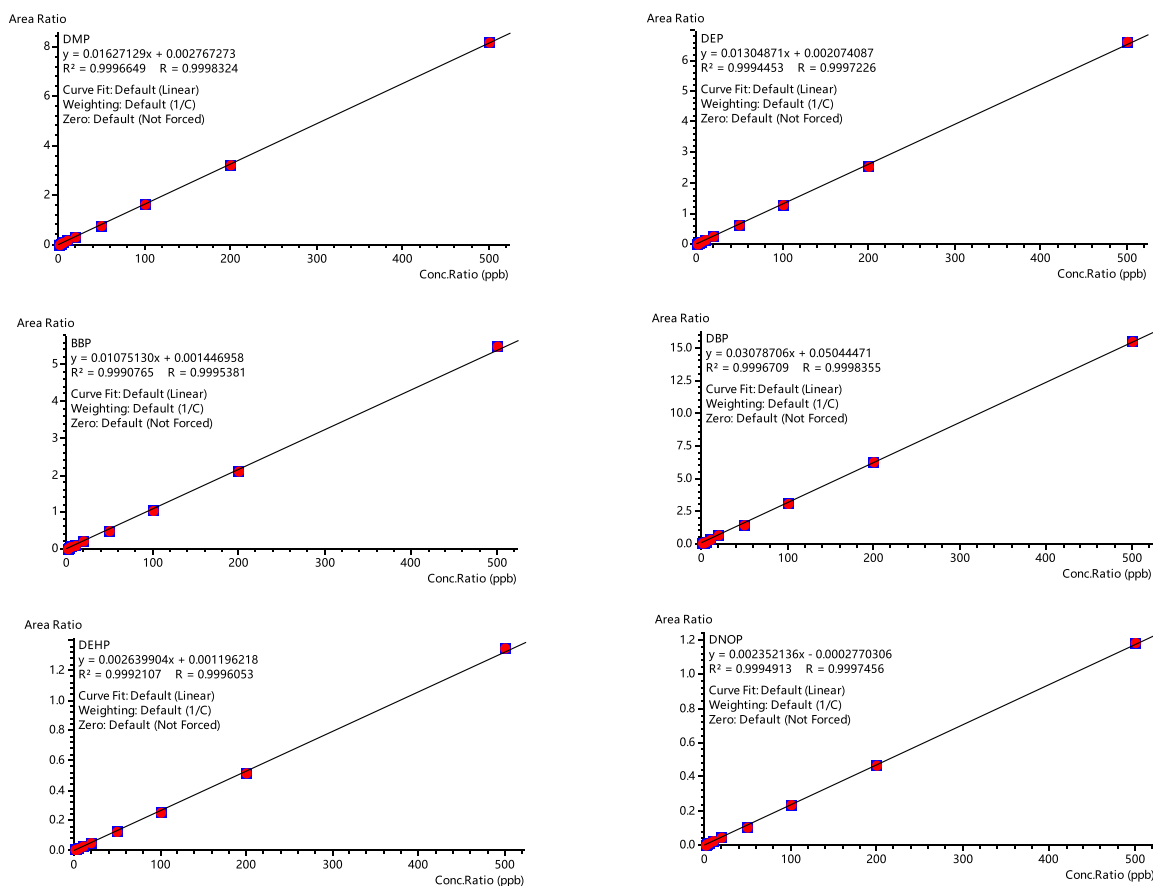


图2 六种邻苯二甲酸酯的标准曲线

表 3 标准曲线相关信息

编号	物质	曲线方程	相关系数 R ²	浓度范围 (μg/L)	精确度 (%)
1	DMP	Y=0.01627X+0.002767	0.9997	1-500	93.0-105.9
2	DEP	Y=0.01305X+0.002074	0.9994	1-500	94.1-109.9
3	BBP	Y=0.01075X+0.001447	0.9991	1-500	92.4-112.6
4	DBP	Y=0.03079X+0.05044	0.9997	5-500	93.2-104.1
5	DEHP	Y=0.002640X+0.001196	0.9992	5-500	95.4-106.2
6	DNOP	Y=0.002352X-0.0002770	0.9995	5-500	91.5-104.6

2.2 方法检出限与测定下限

依据《环境监测分析方法标准值修订技术导则》(HJ 168-2010) 计算方法检出限与测定下限: 若空白试验中检出目标物, 则按照样品分析的全步骤, 平行处理 7 份空白样品, 上机分析, 计算测定浓度的标准偏差 (SD), 其方法检出限 (MDL) = 3.143*SD, 测定下限为 4 倍的 MDL; 若空白试验中未检出目标物, 则手动配制低浓度加标样品, 平行处理 7 次, 计算方法检出限与测定下限。

本实验中, 以质谱级纯水为空白样品, DMP、DEP、BBP、DNOP 均未检出, DBP 与 DEHP 依照空白样品检出值标准偏差计算 MDL 与测定下限 (表 4), DBP 空白试验测定值极差在“空白试验测定值的均值 ± 估计检出限的 1/2”以内, 满足 HJ 168-2010 要求; DEHP 不符合该要求, 使用低浓度加标样品重新测定检出限。

表 4 空白样品测定值及方法检出限与测定下限计算结果 (μg/L)

物质	测定值							极差	平均值	标准偏差	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7					
DBP	0.92	0.68	0.32	0.54	0.40	0.97	1.00	0.68	0.69	0.28	0.88	3.50
DEHP	0.42	1.84	0.10	0.59	0.11	0.98	0.46	1.74	0.64	0.60	1.90	7.60

以质谱级纯水为空白基质, 配制 DMP、DEP、BBP 浓度为 1 μg/L, DEHP、DNOP 浓度为 4 μg/L 的加标样品, 平行处理 7 次, 计算 MDL 与测定下限 (表 5), 50% 目标物加标浓度在 3 ~ 5 倍 MDL 范围内, 所有目标物加标浓度均在 1 ~ 10 倍 MDL 范围内, 满足 HJ 168-2010 要求。

表 5 低浓度加标样品测定值及方法检出限与测定下限计算结果 (μg/L)

物质	加标浓度	测定值							平均值	标准偏差	检出限	测定下限
		1	2	3	4	5	6	7				
DMP	1	1.05	0.98	1.06	0.94	0.95	0.99	1.02	1.00	0.05	0.15	0.58
DEP	1	1.02	0.96	0.97	0.93	0.95	0.99	1.01	0.98	0.03	0.10	0.41
BBP	1	0.93	1.05	1.04	0.92	0.89	0.88	0.86	0.94	0.07	0.23	0.94
DEHP	4	4.04	3.94	4.74	3.91	3.93	4.11	3.76	4.06	0.32	1.01	4.03
DNOP	4	4.40	4.28	4.36	4.47	4.16	4.36	3.76	4.26	0.24	0.76	3.03

2.3 方法精密度与准确度

2.3.1 空白加标

分别以 4、40、120 μg/L 为低、中、高浓度进行空白加标, 重复 6 次测定, 计算相对标准偏差 (RSD) 与回收率, RSD < 11%, 回收率 89~115% (表 6-8)。

表 6 低浓度 (4 µg/L) 空白加标精密度与准确度 (n=6)

物质	平均浓度 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
DMP	4.59	0.11	2.5	114.6
DEP	4.50	0.14	3.1	112.4
BBP	4.55	0.11	2.4	113.8
DBP	4.38	0.19	4.4	109.5
DEHP	4.03	0.35	8.8	100.7
DNOP	4.26	0.26	6.2	106.6

表 7 中浓度 (40 µg/L) 空白加标精密度与准确度 (n=6)

物质	平均浓度 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
DMP	40.99	1.18	2.9	102.5
DEP	37.75	1.01	2.7	94.4
BBP	39.63	1.36	3.4	99.1
DBP	38.17	1.79	4.7	95.4
DEHP	41.99	4.46	10.6	105.0
DNOP	41.83	3.91	9.4	104.6

表 8 高浓度 (120 µg/L) 空白加标精密度与准确度 (n=6)

物质	平均浓度 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
DMP	119.18	3.01	2.5	99.3
DEP	124.08	3.39	2.7	103.4
BBP	114.76	4.29	3.7	95.6
DBP	136.55	6.72	4.9	113.8
DEHP	106.93	3.84	3.6	89.1
DNOP	107.10	3.15	2.9	89.3

2.3.2 实际样品

取地表水样品, 平行测定 7 次, 取平均浓度作为样品本底浓度。取 4、40 µg/L 两个加标浓度平行测定 6 次, 计算 RSD 考察方法精密度, 以扣除本底后的浓度值计算回收率, 考察方法准确度 (表 9、10)。

表 9 4 µg/L 地表水加标精密度与准确度 (n=6)

物质	样品浓度 (µg/L)	平均加标浓度 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
DMP	0.50	5.22	0.11	2.0	118.1
DEP	N.D.	4.67	0.17	3.6	116.8
BBP	N.D.	4.30	0.14	3.3	107.5
DBP	1.72	5.33	0.48	9.0	90.3
DEHP	2.92	6.78	0.44	6.4	96.6
DNOP	N.D.	4.62	0.20	4.4	115.5

* N.D. 表示未检出

表 10 40 µg/L 地表水加标精密度与准确度 (n=6)

物质	样品浓度 (µg/L)	平均加标浓度 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
DMP	0.50	40.46	0.88	2.2	99.9
DEP	N.D.	39.75	0.75	1.9	99.4
BBP	N.D.	37.55	1.83	4.9	93.9
DBP	1.72	41.46	2.30	5.5	99.4
DEHP	2.92	41.99	3.19	7.6	97.7
DNOP	N.D.	39.20	2.71	6.9	98.0

■ 结论

本文参照标准《水质 邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱 - 三重四极杆质谱法 (征求意见稿)》建立了水中 6 种邻苯二甲酸酯类物质的 LC-MS/MS 分析方法。方法检出限 0.10-1.01 µg/L, 优于标准要求的 0.9-9 µg/L。DMP、DEP、BBP 在 1-500 µg/L 范围内, DBP、DEHP、DNOP 在 5-500 µg/L 范围内线性良好, 相关系数 $R^2 > 0.999$, 精确度 91.5~112.6%。空白加标 RSD% < 11%, 回收率 89~110%; 地表水加标 RSD < 9%, 回收率 90~118%。精密度与准确度符合标准要求。该方法可供相关工作人员参考。

岛津应用云

