

使用杂质延迟法检测水中的邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)

LCMSMS-025

摘要: 本文建立使用超高效液相色谱仪与三重四极杆质谱仪联用快速检测水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)。使用杂质延迟法, 排除流动相及系统中的 DEHP 对检测的干扰, 提高 DEHP 检测的灵敏度。DEHP 在 0.111 ~ 2.775 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, 标准曲线的相关系数均在 0.9994 以上; 对 5.55 $\mu\text{g/L}$ 的 DEHP 准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别为 0.0211% 和 1.965%, 系统精密度良好; 采用本方法对水样进行检测, 具有较好的检测结果。

关键词: 邻苯二甲酸酯 杂质延迟 超高效液相色谱仪 三重四极杆质谱仪

邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP), 是重要的邻苯二甲酸酯之一, 也是使用最广和产量最大的塑化剂。邻苯二甲酸酯类物质进入人体和动物体内会产生类似雌激素的作用, 干扰内分泌。临床研究表明服用或长期暴露于 DEHP 会对心肌细胞产生显著的影响。同时, DEHP 会引发动物的肝脏肿瘤, 被认为是人类可能的致癌物质之一。DEHP 可被水吸收, 而饮用水也是人类接触 DEHP 的主要途径之一。美国国家环境保护局规定饮用水中 DEHP 的含量需小于 6 ppb。目前, 液质联用为检测 DEHP 的分析方法之一。但是由于液相系统连接管线中 DEHP 的溶出以及流动相中含有的 DEHP 均会干扰实际样品的检测, 使得常规条件下, DEHP 的检测难以达到更高的灵敏度。本文建立杂质延迟快速分析饮用水中 DEHP 的液质联用方法, 提高 DEHP 检测的灵敏度。

色谱柱: Shim-pack XR-ODS

(2.0 mm I.D. \times 50 mmL., 2.2 μm)

流动相: A - 水; B - 甲醇

流速: 0.3 mL/min

进样体积: 5 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式: 梯度洗脱, B 相初始浓度为 50%, 时间程序见表 1。

表1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
2.00	Pumps	Pump B Conc.	50
3.00	Pumps	Pump B Conc.	100
7.00	Pumps	Pump B Conc.	100
7.10	Pumps	Pump B Conc.	50
10.00	Controller	Stop	

实验部分

1.1 仪器

液相色谱条件

分析仪器: LC-30A 系统, 包括 LC-30AD \times 2(输液泵), SIL-30AC (自动进样器), CTO-30A (柱温箱), CBM-20A (系统控制器), DGU-20A₅(在线脱气机), LCMS-8030(三重四极杆质谱)和 LabSolutions(工作站)。

延迟柱: Shim-pack XR-ODS

(2.0 mm I.D. \times 30 mmL., 2.2 μm)

质谱条件

分析仪器: LCMS-8030

离子源: ESI(+), ESI(-)

离子源接口电压: 4.5kV, -3.5 kV

雾化气: 氮气 3.0 L/min

干燥气: 氮气 15 L/min

碰撞气: 氩气

脱溶剂管温度: 250°C

驻留时间: 100 ms

加热模块温度: 400°C

延迟时间: 3 ms

扫描模式: 多反应监测 (MRM)

MRM 参数: 见表 2

表2 DEHP的MRM检测参数

ID#	Name	Ret. Time	Mode	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	DEHP	4.565	+	391.10	149.10*	-19.0	-20.0	-10.0
					166.90	-19.0	-15.0	-11.0

*表示定量离子

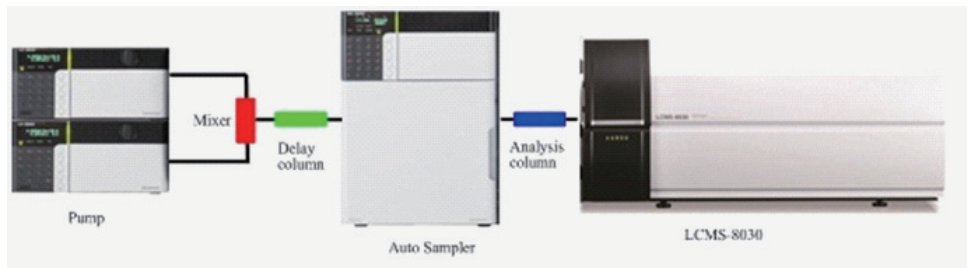


图1 杂质延迟法液相系统连接示意图

1.3 样品制备

标准溶液配制:

用甲醇配制 22.2 µg/L 的标准储备液, 用甲醇稀释成浓度为 0.111、0.2275、0.555、1.11 和 2.775 µg/L 的标准工作液。

样品前处理方法:

样品经 0.22 µm 微孔滤膜过滤后即可进样。

结果与讨论

2.1 MRM 色谱图

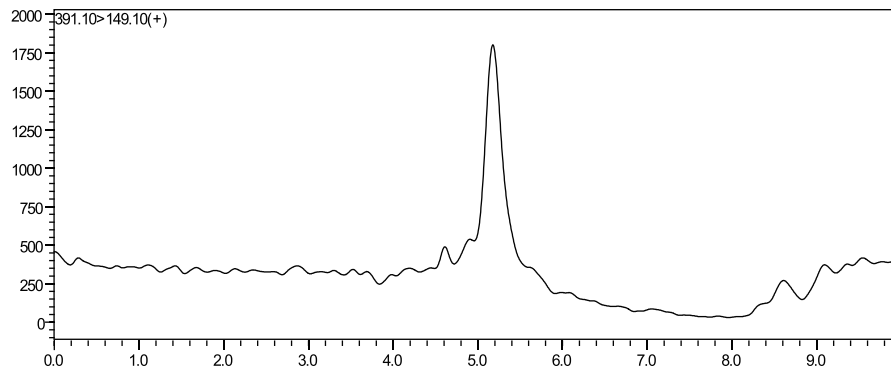


图2 不进样空白梯度(延迟系统)MRM色谱图

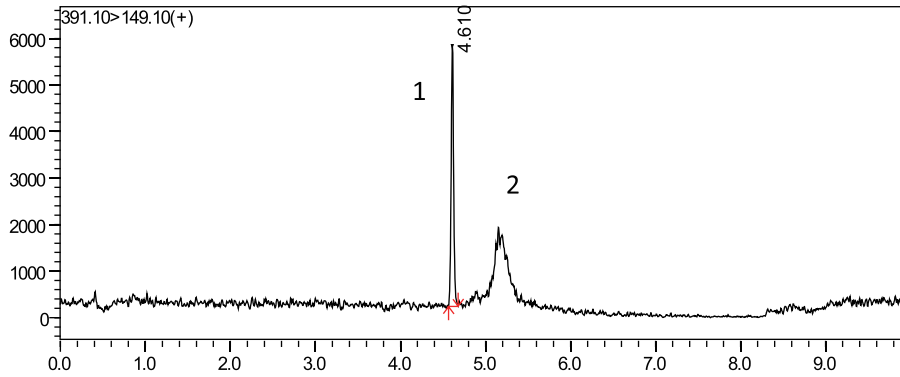


图3 DEHP标准品(0.111µg/L)MRM色谱图(1.DEHP；2.延迟峰)

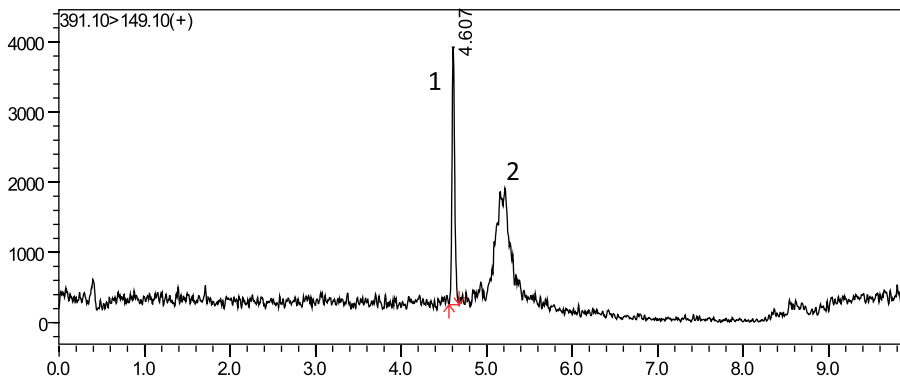


图4 空白甲醇MRM色谱图(1.DEHP；2.延迟峰)

2.2 线性关系

将浓度为 0.111、0.2275、0.555、1.11 和 2.775 µg/L 的标准工作液以及空白甲醇按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度为横坐标，以扣除空白甲醇峰面积后的标准工作溶液峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如下图所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程及相关系数如图 5 所示。

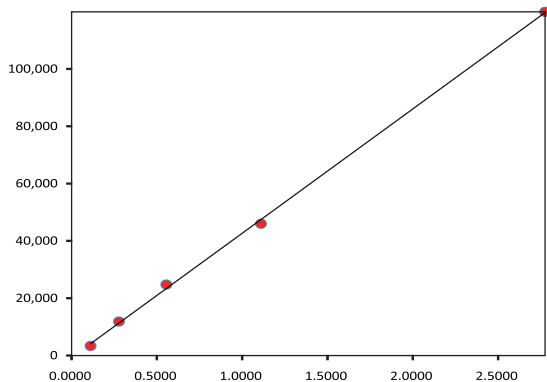


图5 DEHP校准曲线视图、线性方程及相关系数
 $Y = 43374X - 700.83 \quad R^2 = 0.9994$

2.3 精密度实验

对 5.55 µg/L 的 DEHP 标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 3 所示。结果显示：5.55 µg/L 标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为 0.0211% 和 1.965%，仪器精密度良好。

表3 5.55µg/LDEHP标准溶液保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

	Data Filename	Ret. Time	Area
1	5-5.55ppb-1.lcd	4.610	193,430
2	5-5.55ppb-2.lcd	4.611	195,393
3	5-5.55ppb-3.lcd	4.612	187,783
4	5-5.55ppb-4.lcd	4.611	188,935
5	5-5.55ppb-5.lcd	4.613	185,632
6	5-5.55ppb-6.lcd	4.610	188,243
	Average	4.611	189.902
	%RSD	0.0211	1.956

2.4 空白基质加标实验

在空白水基质中添加 DEHP, 配制 1.35 $\mu\text{g/L}$ 的样品。通过 LabSolutions 软件计算 1.35 $\mu\text{g/L}$ 信噪比、仪器检测限 (3 倍噪声计算), 空白水基质中 DEHP 信噪比 (1.35 $\mu\text{g/L}$)、检测限如表 4 所示, 满足美国国家环境保护局规定饮用水中 DEHP 含量限值的检测要求。

表4 1.35 $\mu\text{g/L}$ 信噪比、检测限

样品名称	S/N	LOD($\mu\text{g/L}$)
DEHP	97.2	0.05

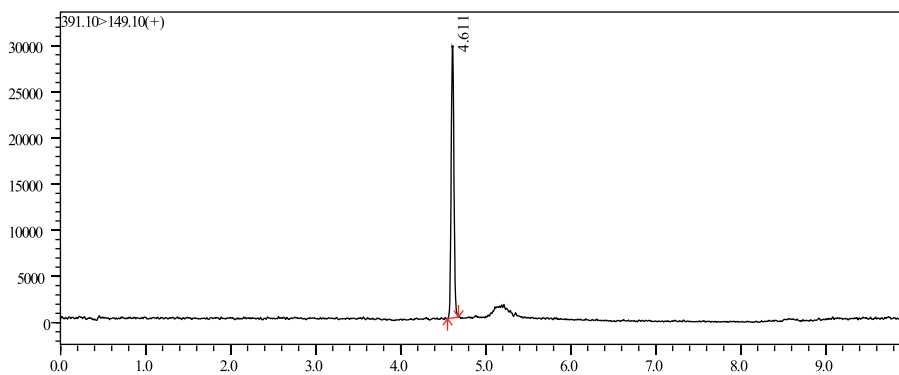


图6 1.35 $\mu\text{g/L}$ 空白水基质加标MRM色谱图

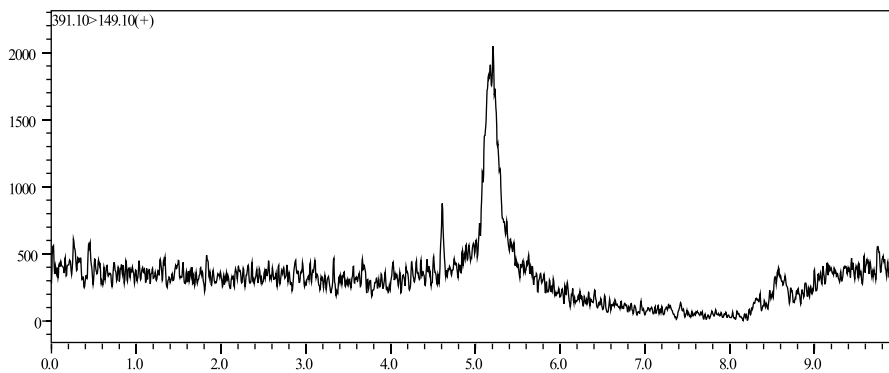


图7 空白水基质MRM色谱图

结论

本文建立了超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用检测 DEHP 的方法。通过使用杂质延迟法, 避免流路以及流动相中 DEHP 对检测的影响, 从而提高 DEHP 的检测灵敏度, 满足饮用水中低浓度 DEHP 检测的要求。