

采用气相色谱-质谱联用仪分析

土壤中邻苯二甲酸酯

刘鑫顺, 陈旭汉, 赵鹏

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 本文使用禾信GCMS 1000按照GB/T39234-2020方法对实际土壤进行加标回收实验。实验结果表明, 在20 ng/mL-2000 ng/mL的浓度范围内, 目标物的标准曲线相关系数 r 均大于0.995, 精密度为1.34%-7.40%, 土壤加标回收率为72.8%-128.0%, 方法检出限在0.226 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -0.539 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内, 均满足GB/T39234-2020标准要求。

关键词: 土壤;邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 又称酞酸酯, 主要用于聚氯乙烯材料, 令聚氯乙烯由硬塑胶变为有弹性的塑胶, 起到增塑剂的作用。PAEs 被普遍应用于玩具、食品包装材料、医用血袋和胶管等数百种产品中。近年来, 这类化合物引起了许多危害环境健康的问题, 因而受到环境科学, 公共卫生等领域广泛关注。2017年10月27日, 世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单初步整理参考, 二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯在2B类致癌物清单中。

本文参考《土壤中邻苯二甲酸酯测定 气相色谱-质谱法》标准 (GB/T 39234-2020), 使用气相色谱-质谱联用仪进行邻苯二甲酸酯类化合物分析, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明 GCMS 1000 满足土壤中邻苯二甲酸酯类化合物检测的需要。

1 材料和方法

1.1 样品制备

称取 5g 新鲜土样, 转移至超声提取装置中进行萃取, 萃取后使用旋转蒸发浓缩仪浓缩至 1mL。按照 GB/T 39234 中 6.4.3 柱层析净化方法进行净化, 净化后的溶液使用旋转蒸发仪浓缩至 1mL 以下, 加入适量正己烷准确定容至 1mL, 混匀后转移至 2mL 样品瓶中, 待测。

1.2 仪器条件

表1 仪器方法参数

模块	参数	值
色谱	进样口温度	280°C

进样方式	不分流
色谱柱系统	DB-5ms (30m×0.25mm×0.25μm)
升温程序	起始温度80°C, 保持1 min, 以30°C/min升至230°C, 以40°C/min升至300°C, 保持3min
载气	氦气
柱流量	1mL/min 恒流模式
离子源	EI, 70eV
离子源温度	230°C
接口温度	280°C
检测器电压	-1200V
质量采集范围	45-400amu
采集速率	1000amu/s
溶剂延迟	3.5min
采集模式	SIM
3.5-8min	离子: 77.1,105.1,149.0,163.1,167.1,177.0,194.0,205.1, 233.1 驻留时间: 31ms
8-10.75min	离子: 91.0,149.1,167.0,205.0,261.1,279.2 驻留时间: 34ms

2 结果与讨论

2.1 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图1, 目标化合物的出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

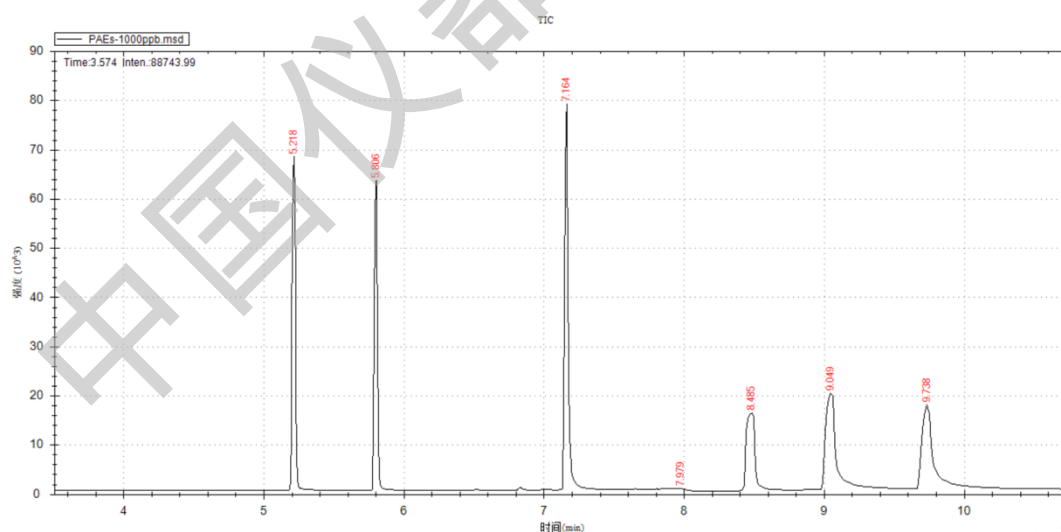


图1 GB/T 39234-2020土壤加标实验总离子流图 (1000ng/mL)

表2 PAEs化合物的保留时间和特征离子信息表

序号	名称	CAS	RT, min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
1	邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	5.218	163.1	77.1、194.0

2	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	5.801	149.0	177.0、105.1
3	邻苯二甲酸二正丁酯	84-74-2	7.164	149.1	223.1、205.1
4	邻苯二甲酸丁基苄基酯	85-68-7	8.485	149.0	91.1、206.1
5	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	117-81-7	9.049	149.0	167.1、279.2
6	邻苯二甲酸二正辛酯	117-84-0	9.738	149.1	279.2、261.1

2.2 标准曲线

正己烷作为溶剂，分别配制目标物浓度为 20ng/mL、50ng/mL、100ng/mL、200ng/mL、500ng/mL、1000ng/mL 和 2000ng/mL 的标准曲线溶液进行分析。6 种邻苯二甲酸酯类化合物的线性相关系数 r 均大于 0.995，满足标准的要求。

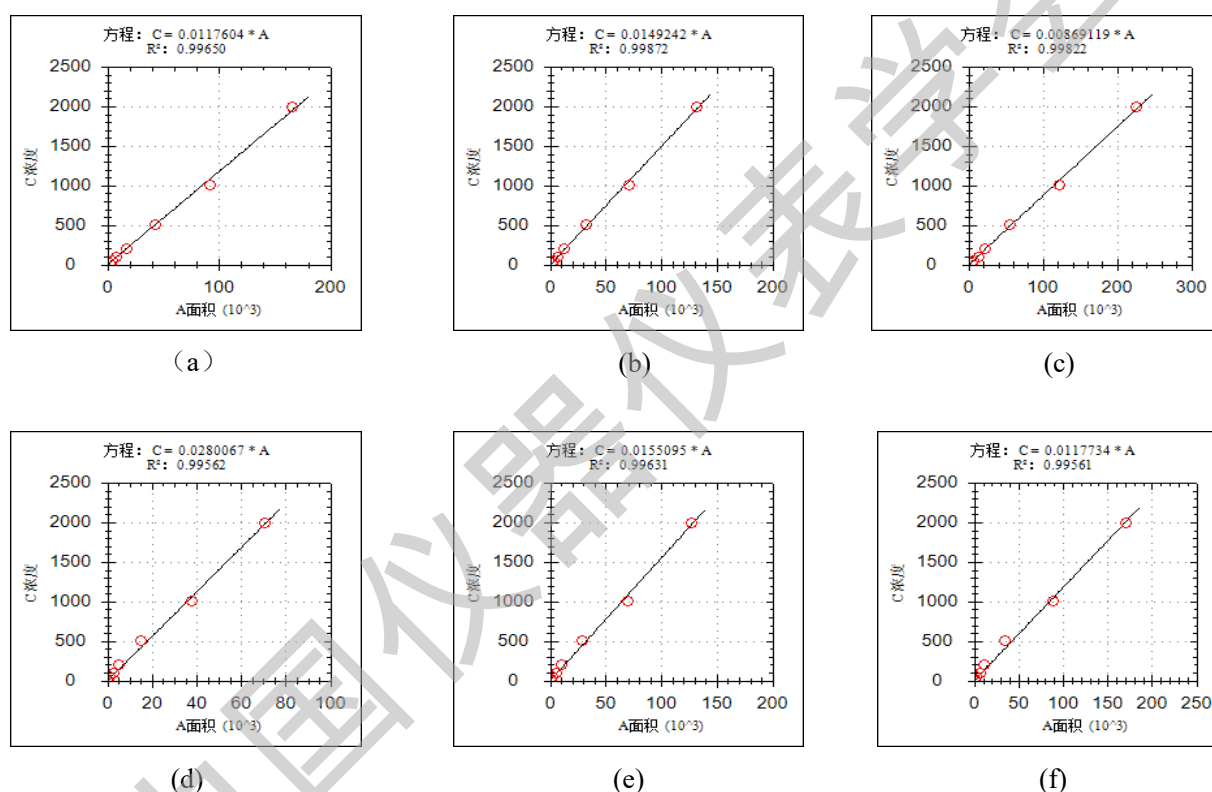


图2 六种PAEs物质标准曲线图：(a) 邻苯二甲酸二甲酯，(b) 邻苯二甲酸二乙酯，(c) 邻苯二甲酸二正丁酯，(d) 邻苯二甲酸丁基苄基酯，(e) 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯，(f) 邻苯二甲酸二正辛酯

2.3 实际土壤加标回收实验

1) 精密度

分别对实际土壤进行加标浓度为 50ng/mL、500ng/mL 和 2000ng/mL 各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 3。浓度为 50ng/mL 的目标物的相对标准偏差 (RSD) 在 3.20%-7.40% 范围内，浓度为 500ng/mL 和 2000ng/mL 时，RSD 分别在 1.34%-6.65% 和 1.46%-4.26% 范围内，实验结果显著优于标准要求的精密度 (RSD 小于 30.00%)。

表3 6种目标物实际土壤加标精密度

序号	化合物	加标浓度 (ng/mL)			序号	化合物	加标浓度 (ng/mL)		
		50	500	2000			50	500	2000
1	邻苯二甲酸	3.20	1.34	3.57	4	邻苯二甲酸丁基	4.87	6.65	2.64
	二甲酯	%	%	%		苄基酯	%	%	%
2	邻苯二甲酸	4.16	1.74	2.97	5	邻苯二甲酸二(2-	6.18	3.05	4.26
	二乙酯	%	%	%		乙基)己酯	%	%	%
3	邻苯二甲酸	7.40	2.30	3.70	6	邻苯二甲酸二正	3.71	2.60	1.46
	二正丁酯	%	%	%		辛酯	%	%	%

2) 准确度

分析 5g 土壤样品加标 (浓度分别为 10 μ g/kg、100 μ g/kg、400 μ g/kg)，对方法回收率进行评估，具体信息详见下表 4。加标浓度为 50ng/mL、500ng/mL 和 2000ng/mL 土壤基质的回收率分别为 72.8%-102.0%、105.3.0%-112.2%、105.0%-128.0%，均符合标准加标回收率在 60.0%-130.0%的水平。

表4 6种目标物实际土壤加标回收率

序号	化合物	加标浓度 (ng/mL)			序号	化合物	加标浓度 (ng/mL)		
		50	500	2000			50	500	2000
1	邻苯二甲	101.6%	105.8	105.0	4	邻苯二甲酸	81.8%	108.8	120.0
	酸二甲酯		%	%		丁基苄基酯		%	%
2	邻苯二甲	102.0%	107.2	107.0	5	邻苯二甲酸	101.1	112.2	128.0
	酸二乙酯		%	%		二(2-乙基)		%	%
3	邻苯二甲	95.6%	105.3	111.0	6	邻苯二甲酸	72.8%	109.6	117.0
	酸二正丁		%	%		二正辛酯		%	%
	酯								

3) 检出限

方法 GB/T 39234 建议对 5.00g 土壤进行提取，并浓缩到 1mL 正己烷溶液中。计算的仪器检出限 (20ng/mL) 可转换为方法检出限 (4 μ g/kg, 5 g 样品)。从下表 6 可知，方法检出限范围 0.226 μ g/kg-0.539 μ g/kg，全部物质检出限均显著优于 GB/T 39234-2020 标准要求的 20 μ g/kg-70 μ g/kg。

表5 6种目标物方法检出限信息表

序号	化合物	方法检出限 (μ g/kg)	序号	化合物	方法检出限 (μ g/kg)
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.226	4	邻苯二甲酸丁基苄基酯	0.324
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.490	5	邻苯二甲酸二(2-乙基)	0.298
3	邻苯二甲酸二正丁酯	0.539	6	邻苯二甲酸二正辛酯	0.362

2.4 结论

本文依据标准 GB/T 39234-2020，采用禾信 GC-MS 1000 分析了实际土壤中邻苯二甲酸酯类化合物。实验结果：6 种邻苯二甲酸酯的线性相关系数 r 均大于 0.995，符合标准要求；加标精密度 RSD 在 1.34%-7.40% 范围，显著优于标准要求的精密度（RSD 小于 30%）；土壤基质加标回收率在 72.8%-128.0% 范围，符合标准要求的土壤加标回收率水平（60.0%-130.0%）。目标物方法检出限在 0.226 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -0.539 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内，显著优于 GB/T 39234-2020 标准要求的 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ -70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。上述结果表明禾信 GC-MS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 GB/T 39234-2020 标准要求。

参考文献

[1] GB/T 39234-2020 土壤中邻苯二甲酸酯测定 气相色谱-质谱法