

# 气相色谱-质谱联用法测定水中的邻苯二甲酸酯 Determination of Phthalate Esters in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

邓敏军, 黄小佳

DENG Min-jun, HUANG Xiao-jia

(广西壮族自治区环境监测中心站, 广西南宁 530022)

(Environmental Monitoring Center of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning,  
Guangxi, 530022, China)

**摘要:**采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用法测定水中9种邻苯二甲酸酯, GC-MS选择SIM扫描方式。邻苯二甲酸酯的方法检出限为0.67~1.84 g/L, 平均加标回收率为63.0%~107%, RSD为2.3%~8.0%。该方法用于检测环境水体中邻苯二甲酸酯类化合物, 分离效果好, 简便快捷, 定量准确, 但是, 检测实验过程中, 无水硫酸钠和溶剂都有可能造成邻苯二甲酸酯分析污染。

**关键词:**水质 邻苯二甲酸酯 气相色谱-质谱

**中图分类号:**X830.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2011)02-0085-03

**Abstract:** A method based on the gas chromatography-mass spectrometry was established to determine 9 kinds of phthalate esters. With selected ion monitoring mode, the detection limits, average recoveries and RSD were 0.67~1.84mg/L, 63.0%~107% and 2.3%~8.0%, respectively. The proposed method had been applied in the determination of benzene series in water samples with effective separation, easy operation and high accuracy. However, the sodium sulfate and solvent might cause the interference in phthalate and adipate esters determination.

**Key words:** water, phthalate esters, gas chromatography-mass spectrometry

邻苯二甲酸酯(PAEs), 又称酞酸酯, 工业上主要用作塑料制品的改性添加剂(增塑剂)<sup>[1]</sup>。随着工业生产的发展及塑料制品的大量使用, PAEs大量进入环境, 普遍存在于土壤、底泥、水体、生物、空气及大气降尘物等环境中, 成为全球性的最普遍的一类污染物<sup>[2]</sup>。由于PAEs增塑剂与塑料介质之间没有形成化学共价键, 而是以氢键和范德华力连接, 彼此保持各自独立的化学性质, 因而在接触到包装食品中所含的水、油脂等时, 便会溶出<sup>[3]</sup>。PAEs具有致突变、致癌和致畸性<sup>[4]</sup>。美国环保局已将6种PAEs列入重点控制的污染物名单中, 我国优先污染物名单中包括: 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯

二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)<sup>[1]</sup>。

PAEs测定通常采用气相色谱法(GC)或高效液相色谱法(HPLC)完成。本文研究建立用液-液萃取前处理方法, 将水样萃取、富集, 浓缩定量后, 用GC-MS测定邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯, 共9种酞酸酯。该方法检出限和加标回收测定结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

美国Agilent 6890N/5973int气相色谱-质谱联用仪, 色谱柱为HP-5MS石英毛细管柱(30m×

收稿日期: 2011-03-29

作者简介: 邓敏军(1977-), 男, 工程师, 硕士, 主要从事环境监测分析工作。

0.25mm×0.25 $\mu$ m),美国 Zymark Turbovap II 浓缩仪。使用的玻璃器皿经铬酸浸泡过夜,超纯水清洗,有机溶剂润洗,最后在烘箱中 300 $^{\circ}$ C 烘 4h。

邻苯二甲酸酯(德国 Dr. Ehrenstorfer 标准样品)。甲醇和正己烷为进口色谱纯。无水硫酸钠为分析纯,马弗炉 400 $^{\circ}$ C 烘 4h。实验用水为哇哈哈纯净水,高纯氮气的纯度 99.999%。

## 1.2 实验步骤

### 1.2.1 液液萃取

取 500ml 超纯水,向其加入 3 个不同浓度点回收率指示物,每个浓度点做 2 个空白、7 个加标回收实验。以 3×40ml 正己烷萃取 3 次,萃取时剧烈振荡 5min,静置 30min 后收集正己烷层,合并 3 次收集的正己烷。正己烷层经无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,转移至 Turbovap II 浓缩仪,在 40~50 $^{\circ}$ C 水浴下用高纯  $\text{N}_2$  吹扫浓缩至在样品浓缩至 2ml 时,用约 2ml 正己烷淋洗氮吹管内壁(接触过洗脱液的部分),当样品浓缩到约 0.5ml 时,用正己烷定容至 1ml,转移至样品瓶,压好瓶盖直接供 GC-MS 分析。

### 1.2.2 仪器条件

色谱条件:载气为 He,平均线速度 40cm/s,流速为 1.0ml/min;进样口温度 240 $^{\circ}$ C。柱升温程序:起始温度 50 $^{\circ}$ C 保持 1min,以 35 $^{\circ}$ C/min 升到 240 $^{\circ}$ C 保持 14min。进样方式为不分流进样,进样体积 1 $\mu$ l;

质谱条件:离子源为 EI,离子源温度 230 $^{\circ}$ C,离子化能量 70eV,质量扫描范围 45~450 amu。

## 2 结果与分析

### 2.1 分离效果

标样中 9 种目标化合物:邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的选择离子流图如图 1 所示。由图 1 可知,9 种物质在本文色谱和质谱条件下,峰形较好,在 19min 内,能得到较好的分离。各目标化合物的保留时间和定量离子见表 1。

### 2.2 方法的检出限和回收率

根据文献[5],方法检出限结果见表 2。用 3 个不同浓度点考查回收率,每个浓度点做 2 个空白、7 个空白加标回收实验的结果见表 3。表 2 和表 3 的结果显示,方法检出限为 0.67~1.84 g/L,平均加标回收率为 63.0%~107%,RSD 为 2.3%~

8.0%。

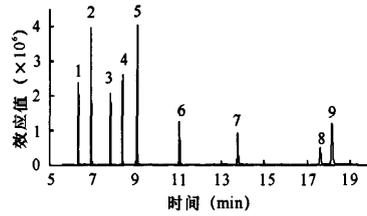


图 1 目标化合物总离子流

1. 邻苯二甲酸二甲酯;2. 邻苯二甲酸二乙酯;3. 邻苯二甲酸二丙酯;4. 邻苯二甲酸二异丁酯;5. 邻苯二甲酸二正丁酯;6. 邻苯二甲酸二戊酯;7. 邻苯二甲酸二正己酯;8. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯;9. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

表 1 目标化合物保留时间和定量离子

化合物名称	保留时间 (min)	定量离子
邻苯二甲酸二甲酯	6.32	194,163,77
邻苯二甲酸二乙酯	6.94	177,149
邻苯二甲酸二丙酯	7.83	209,149
邻苯二甲酸二异丁酯	8.39	223,149
邻苯二甲酸二正丁酯	9.08	205,149
邻苯二甲酸二戊酯	11.04	237,149,71
邻苯二甲酸二正己酯	13.77	251,149
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	17.62	149,167
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	18.16	149,167,279

表 2 仪器检出限和方法检出限

化合物名称	标准偏差 ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	方法检出限 ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
邻苯二甲酸二甲酯	0.18	0.67
邻苯二甲酸二乙酯	0.24	0.73
邻苯二甲酸二丙酯	0.28	0.86
邻苯二甲酸二异丁酯	0.46	0.94
邻苯二甲酸二正丁酯	0.57	1.84
邻苯二甲酸二戊酯	0.25	1.42
邻苯二甲酸二正己酯	0.17	1.28
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.32	1.19
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.27	1.37

### 2.3 污染源分析

无水硫酸钠和有机试剂是实验过程中主要的污染源。溶剂污染的分析采用 10 ml 二氯甲烷,用高纯氮气浓缩到 0.7 ml 左右,加入内标,定容,GC-MS 测定的结果显示,在实验过程中溶剂中可能存在着邻苯二甲酸二正丁酯和邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯的污染。实验全过程污染的分析采用 1 L 超纯水经过所有的实验过程,做 2 次平行测定,浓缩到 1 ml 后的测定结果显示,在实验过程中比较容易受到邻苯二甲酸二正丁酯的污染,其次,也会受到邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸二乙酯的

污染。

表 3 液液萃取回收率和精密度

化合物名称	加标量 80μg		加标量 250μg		加标量 500μg	
	平均回收率(%)	RSD (%)	平均回收率(%)	RSD (%)	平均回收率(%)	RSD (%)
邻苯二甲酸二甲酯	70.2	4.6	76.5	5.3	85.3	2.3
邻苯二甲酸二乙酯	66.8	7.2	79.6	4.8	83.2	4.5
邻苯二甲酸二丙酯	66.3	3.6	95.2	6.8	87.8	3.8
邻苯二甲酸二异丁酯	73.5	6.8	104	8.0	102	4.8
邻苯二甲酸二正丁酯	83.2	7.9	79.3	7.6	107	5.7
邻苯二甲酸二戊酯	66.3	5.3	72.6	2.5	89.6	3.5
邻苯二甲酸二正己酯	74.2	4.2	70.1	3.8	83.5	4.8
邻苯二甲酸二环己酯	69.5	5.1	76.7	5.4	80.1	6.1
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	63.0	3.9	79.5	6.0	82.3	3.4

### 3 结论

采用液-液萃取-GC/MS 法测定水中邻苯二甲酸酯,检出限为 0.67~1.84 g/L,平均加标回收率为 63.0%~107%,RSD 为 2.3%~8.0%。灵敏度高,回收率好,能够满足水质监测的要求。

在实验测定过程中会出现一些污染情况,主要

的污染来源是无水硫酸钠和有机试剂。因此实验中应尽量不与塑料制品接触,同时减少试剂和仪器的污染。实验用器具使用前必须清洗干净,有机溶剂在使用前必须经仪器测定,确认不存在干扰物质。无水硫酸钠一般装在塑料瓶内,这往往是空白值特别高的主要原因,因此无水硫酸钠应在高温下烘干数小时,比如在 500~700℃下烘 8 h。

#### 参考文献:

- [1] 魏复盛.水和废水监测分析方法[M].第4版.北京:中国环境科学出版社,2002:556.
- [2] 王超英,李碧芳.环境中邻苯二甲酸酯样品前处理研究进展[J].贵州教育学院学报:自然科学版,2004,15(2):52-57.
- [3] 陈惠,汪瑗,朱若华.两种色谱法对塑料食品包装袋中邻苯二甲酸酯类化合物的分析[J].分析实验室,2006,25(4):45-48.
- [4] 甘家安,王西奎.酞酸酯的生态毒性及其在植物中的吸收积累[J].山东建材学院学报,1995,9(4):23-26.
- [5] 杨丽莉,胡思宇,纪英.环境水体中痕量酚类化合物气相色谱-质谱联用测定法研究[J].中国环境监测,2007,23(4):41.

(责任编辑:邓大玉)

## 中国新能源产业异军突起

中国新能源产业 2009 年的投资总额已经超过美国,这主要得益于中央政府采取了坚定的产业扶持政策。《国务院关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》不仅将新能源产业列入了现阶段培育和发展的重点,与其密切相关的节能环保、新能源汽车产业也被包括在内。

地方政府也积极响应号召,纷纷将新能源产业作为支柱产业来重点发展。如山东省将在未来 3 年内安排 12 亿元,重点支持太阳能光热及光伏利用、风力发电、生物质能利用、地源热泵等清洁能源示范项目;吉林省在“十二五”时期将围绕风电、太阳能、生物质能和核电等四大领域,着力建设新能源产业基地等。在地方政府的大力推动下,中国的新能源企业快速成长。如无锡尚德已经成为中国最大的太阳能电池生产商以及全球光伏产业的领军企业之一,比亚迪成为全球最大的汽车动力电池供应商之一以及新能源汽车的领跑者等。这些企业不仅在国内赫赫有名,在国际上也颇具竞争力。为加快新能源产业的健康快速发展,各地还着力推进产业集群,鼓励企业与科研机构等结成产业技术联盟,目前国内已设立了 100 多个新能源产业基地,规模都非常庞大。为保障产业发展,输送高素质、高水平的专门人才,教育部决定从 2011 年起高校招生将新增 140 个新专业,全部为国家确定的战略性新兴产业相关本科专业。目前已有不少高校增设了新能源相关专业,如华北电力大学陆续增加了本科阶段核工程与核技术、水利水电工程、风能与动力工程、水文与水资源以及工程造价专业;厦门大学增加了硕士和博士研究生阶段光伏工程、核能工程、化学能源工程和能源经济学专业等。由此可见,从中央到地方,从政府到企业、科研机构以及高校,新能源产业在中国已经全面铺开,通过各个环节的相互配合,呈现出蓬勃之势。目前,中国已成为世界上最大的新能源产业研发出口基地、清洁能源市场、风力涡轮发电机生产国、太阳能电池板生产国,成为世界上核电在建规模最大的国家,在新能源汽车领域也已经处于先驱地位。

据《科学时报》