

同位素稀释三重串联四级杆质谱法测定 饮用水中4种增塑剂

徐清^{1,2}, 林向阳^{1*}, 王征²

(1. 福州大学生物科学与工程学院, 福州 350108; 2. 福建省产品质量检验研究院, 福州 350002)

摘要: **目的** 建立同位素稀释-气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定饮用水中3种邻苯二甲酸酯和己二酸二(2-乙基己基)酯的方法。**方法** 样品采用正己烷提取后, 气相色谱三重四级杆质谱检测, 内标法定量。**结果** 方法具有良好线性, 相关系数 R 均大于0.998, 定量限为0.1~0.5 g/L。各组分平均回收率为92.3%~105.3%, 相对标准偏差为0.4%~5.5%。实际样品中3种增塑剂有检出。**结论** 该方法操作简单, 准确度和灵敏度高, 重现性好, 可作为生活饮用水中增塑剂含量检测的确证方法。

关键词: 饮用水; 同位素稀释; 气相色谱-三重四级杆质谱法; 增塑剂

Determination of 4 plasticizers in drinking water by isotope dilution triple quadrupole mass spectrometry

XU Qing^{1,2}, LIN Xiang-Yang^{1*}, WANG Zheng²

(1. College of Biological Science and Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;
2. Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT: Objective To develop a method for the simultaneous determination of 4 plasticizers in drinking water by isotope dilution-gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** Four plasticizers in the tested sample were extracted with n-hexane. The extraction was determined by GC-MS/MS, using internal standard method. **Results** The correlation coefficients (R) of 4 plasticizers were over 0.998, the limits of quantitation for 4 plasticizers were 0.1~0.5 g/L. The average recoveries of 4 plasticizers in drinking water were ranged from 92.3 % to 105.3 %. In addition, the relative standard deviations (RSDs) were in the range of 0.4%~5.5 %. **Conclusion** The method has advantages of simplicity, sensitivity and repeatability, and is suitable for the analysis of phthalate acid esters in drinking water.

KEY WORDS: drinking water; isotope dilution; gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry; plasticizers

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2010QK023)

Fund: Supported by the Scientific and Technological Project of the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2010QK023)

*通讯作者: 林向阳, 博士, 教授, 主要研究方向为食物资源综合开发与利用(生物质资源化)。E-mail: xylin@fzu.edu.cn

*Corresponding author: LIN Xiang-Yang, Professor, School of Biological Science and Engineering, Fuzhou University, No.2, Xueyuan Road, University Town, Fuzhou 350108, China. E-mail: xylin@fzu.edu.cn

1 引言

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)和己二酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl)adipate, DEHA)是众所周知的聚合添加剂^[1], 因其加工性能良好且生产成本低廉, 被广泛应用于儿童玩具、包装袋、纺织品等产品的加工生产中^[2-4]。随着使用时间的推移, 这类物质可以从载体中迁移出来, 对水、空气及土壤造成污染^[3], 并可以通过各种途径进入人体。PAEs及DEHA均为生物内分泌干扰素, 可干扰人体激素分泌, 在体内长期积累会导致畸形、癌变和致突变^[5,6]。美国环境保护署对邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和己二酸二(2-乙基己基)酯的控制质量浓度分别为0.006 mg/L和0.4 mg/L^[7]。我国GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》^[8]规定了邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)的限值分别为0.3 mg/L、0.003 mg/L和0.008 mg/L, 但相应的方法标准GB/T 5750-2006《生活饮用水标准检验方法》^[9]中仅有DEHP的气相色谱(gas chromatography, GC)填充柱检测法。目前, PAEs及DEHA常用的仪器检测方法包括气相色谱法(GC)、液相色谱法(liquid chromatography, LC)和气相色谱-质谱(gas chromatography coupled with mass spectrometry, GC-MS)联用法等^[10-13]; 尚未见到气相色谱-三重四级杆质谱检测饮用水中增塑剂的报道。由于增塑剂在饮用水中含量相对较低, 采用传统的方法检测, 需要大体积浓缩, 前处理复杂, 检验周期较长。本研究在极其简单的前处理条件下, 采用同位素稀释-三重四级杆质谱多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式, 能够很好地去除基质的背景干扰, 实现对目标物的定量分析^[14], 且定量限低, 准确可行。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

气相色谱-三重四级杆质谱联用仪(美国 Varian 公司, 450GC/320 MS); 全玻璃重蒸溜水纯化系统(美国 Millipore 公司, Milli-Q); 分析天平(德国 Sartorius 公司, BT224S); XH-C 旋涡混均器(金坛市金南仪器制造有限公司); 所用的全部玻璃器皿均需要在清洗干净后, 用全玻璃重蒸溜水淋洗3次, 丙酮浸泡过夜,

经350 °C烘烤3 h, 冷却至室温, 重蒸正己烷淋洗, 晾干备用。

邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、己二酸二(2-乙基己基)酯(DEHA), 邻苯二甲酸二乙酯-d₄(DEP-d₄)、邻苯二甲酸二异丁酯-d₄(DIBP-d₄)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯-d₄(DEHP-d₄)、己二酸二(2-乙基己基)酯-d₄(DEHA-d₄)均购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司, 农残级正己烷购于美国 Sigma 公司。其余试剂均为重蒸色谱纯。

2.2 色谱质谱条件

HP-5MS 石英弹性毛细管色谱柱(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度260 °C; 不分流进样, 进样量为1.0 μL; 气相色谱与质谱接口温度250 °C; 升温程序: 起始温度80 °C, 保持1.0 min, 以20 °C/min的速率升温至220 °C, 再以5 °C/min的速率升温至280 °C, 保持5 min。仪器载气为高纯氦气(>99.999%), 恒流1 mL/min。离子源为电子轰击源(electron impact, EI); 离子源、四极杆温度分别为230 °C、150 °C, 电子能量70 eV; 碰撞气为氩气 Ar(>99.999%), 溶剂延迟时间7.5 min。检测方式为MRM模式, DEP、DBP、DEHP、DEHA及同位素内标物的质谱分析参数见表1。

2.3 标准溶液的制备

分别准确称取4种增塑剂标准品各10 mg于100 mL容量瓶中, 用正己烷定容, 配制成4种增塑剂100 mg/L标准储备液(冷藏保存)。分别准确称取4种氘代内标各5 mg于25 mL容量瓶中, 用正己烷定容, 配制成4种氘代内标各含200 mg/L内标储备液(冷藏保存)。将标准储备液逐级稀释成4种增塑剂质量浓度分别为0.1、0.5、1、5、10、100和500 g/L的混合标准工作溶液, 其中4种氘代内标质量浓度均为50 g/L, 于4 °C下保存, 现配现用。

分别准确称取4种氘代内标各5 mg于25 mL容量瓶中, 用甲醇(经重蒸, 确定无增塑剂背景干扰)定容, 配制成4种氘代内标各含200 mg/L内标储备液2(冷藏保存)。再用全玻璃重蒸溜水将内标储备液2稀释到4种氘代内标质量浓度均为1.0 mg/L的内标使用液。

2.4 样品处理

取20 mL水样, 加入2.5 g的氯化钠及0.1 mL内

表 1 4 种增塑剂及内标物的质谱分析参数
Table 1 MS parameters for 4 plasticizers and 4 internal standards analysis

化合物	保留时间 (min)	扫描离子对 (m/z)	碰撞电压 (eV)	定量离子对 (m/z)
DEP	9.485	177/121, 177/149	19, 8	177/121
DEP-d ₄	9.457	181/125, 181/153	18, 8	181/125
DBP	12.023	223/149, 223/121	8, 25	223/149
DIBP-d ₄	11.234	227/153, 227/125	9, 25	227/153
DEHP	18.543	279/167, 279/149	6, 11	279/149
DEHP-d ₄	18.521	171/153, 171/125	7, 20	171/153
DEHA	16.696	147/111, 147/129	8, 5	147/111
DEHA-d ₄	16.660	133/115, 133/105	5, 6	133/115

标使用液, 涡旋溶解均匀, 静置约 10 min 后, 用 2 mL 正己烷涡旋萃取 2 min, 静置分层后, 取上层正己烷过无水硫酸钠脱水后待测。同时作空白对照实验, 测试结果扣除空白。

3 结果与讨论

3.1 前处理条件的确定

3.1.1 提取试剂的选择及背景控制

结合实验需要测定了多种溶剂中 4 种增塑剂的含量包括色谱纯环己烷、正己烷、乙酸乙酯、石油醚、重蒸过的正己烷以及农残级正己烷, 结果表明农残级正己烷背景干扰最小, 故选定农残级正己烷作为溶剂, 在条件不足的情况下重蒸过的正己烷也能满足基本检验要求。

实验均采用玻璃容器, 所用玻璃器皿洗净后, 经马弗炉 350 °C 烘烤 3 h。氯化钠及无水硫酸钠在马弗炉中 500 °C 烘烤 2 h, 冷却装入玻璃容器中, 贮存于干燥器中备用。

3.1.2 提取条件的选择

通过对不同浓度的阳性样品的提取效果实验, 考察了不同提取时间的提取效果, 阳性样品在加入适当溶剂后分别涡旋提取 0.5~5.0 min, 结果发现涡旋 2 min 时间就可以完全提取。因此选取提取时间为 2 min。传统的液液萃取方法, 由于取样量大, 所以使用的有机溶剂量也较大, 且需要浓缩, 既费时又会造成成本底增加, 易导致假阳性。本实验由于仪器灵敏度极高, 所以取样量减少为 20 mL 水样。取已知浓度的阳性样品, 加入 0.1 mL 内标使用液后, 分别加入 0.5

mL、1 mL、2 mL、5 mL 及 10 mL 正己烷实验涡旋提取效率, 发现正己烷小于 2 mL 的条件下提取回收率较低, 大于等于 2 mL 后提取回收率均可达到 90% 以上且保持不变, 考虑到提取溶剂体积增大会使检测限升到, 因此选取 2 mL 为提取溶剂体积。另外, 加入少量氯化钠可使液液分层易于进行, 有效释放出水相中的增塑剂, 该前处理方法既简单快速又环保经济。

3.2 色谱质谱条件的优化

增塑剂是一类非极性到弱极性的化合物, 所以应选用非极性或弱极性的色谱柱。通过实验发现 30 m 的 HP-5MS 色谱柱在适当的色谱条件下对 4 种增塑剂及 4 种氘代内标均有很好的响应和分离度, 故选用 HP-5MS 非极性毛细管气相色谱柱作为实验用色谱柱。

根据增塑剂在 EI 电离方式下的不同质谱裂解方式, 选定的检测灵敏度较高的离子其作为备选母离子。根据欧盟 2002/657/EC 指令^[15]规定, 对于质谱确证方法必须达到 4 个确证点的要求, 低分辨气相色谱-质谱联用仪应在确定母离子的基础上选择两个以上的子离子。采用子离子扫描方式进行二级质谱分析, 分别选取丰度较强的主要碎片离子作为定量离子, 丰度次强的主要碎片离子作为辅助定性离子, 详见表 1。通过优化碰撞电压、离子能量、质谱分辨率等质谱参数, 使各种增塑剂的基峰离子与特征碎片离子产生的离子对强度均达到最大^[9]。4 种增塑剂标准品及内标物的总离子流图及定量离子流图见图 1。

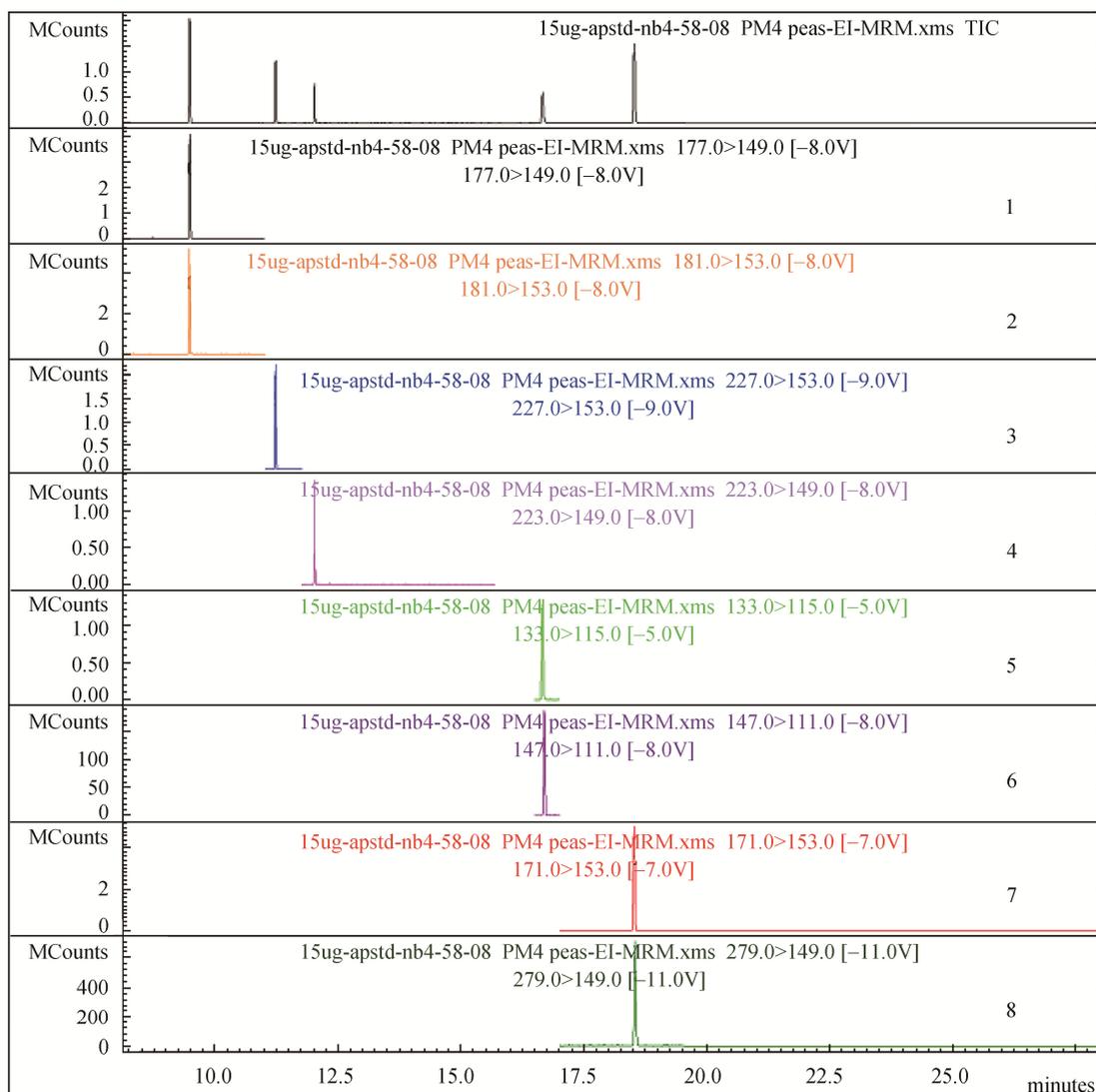


图1 4种增塑剂标准品及内标物的总离子流图及定量离子流图

Fig. 1 TIC for 4 plasticizers and 4 internal standards

1: DEP; 2: DEP-d₄; 3: DIBP-d₄; 4: DBP; 5: DEHA-d₄; 6: DEHA; 7: DEHP-d₄; 8: DEHP

3.3 方法线性和检测限

取4种增塑剂的混合标准系列溶液,按照本研究选定的操作条件分析。平行测定2次,4种增塑剂以内标法定量以消除前处理操作过程中产生的误差。取4种增塑剂的混合标准系列溶液,在本实验优化的操作条件下进行分析,以某种增塑剂与相应内标物峰面积比(Y)对目标物质量浓度与相应内标物浓度比值(X)进行线性回归,按照取水样20 mL,萃取溶剂2 mL,计算方法的定量检测限,结果见表2。从表2中可看出,各组分在0.1~500 g/L线性范围内具有良好的线性关系,相关系数均大于0.999,定量限范围为0.1~0.5 g/L。

3.4 方法回收率和精密度

取全玻璃重蒸馏水样品20 mL,分别加入两个不同浓度水平的混合标准工作液(包含内标液),各做6个平行样,计算回收率和相对标准偏差。结果如表3所示,各组分平均回收率为92.3%~105.3%,相对标准偏差在0.4%~5.5%,说明该方法对测定水样中增塑剂的含量具有较强的可靠性。

3.5 实际样品检测

用建立好的方法对山泉水、矿物质水、矿泉水、自来水等各种类饮用水共15个批次进行了检测,结果显示,DEHP在15件水样中均被检出,含量为0.0015~

表 2 4 种增塑剂的回归参数和最低检测限($n=2$)Table 2 Linear equations, correlation coefficients, linear ranges and limits of quantification of 4 plasticizers ($n=2$)

化合物	线性方程	相关系数	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	定量限/($\mu\text{g/L}$)
DEP	$Y=5.2015X-0.3362$	0.9998	0.1~500	0.10
DBP	$Y=4.4161X-0.2987$	0.9998		0.20
DEHP	$Y=4.9765X-0.3518$	0.9999		0.25
DEHA	$Y=7.2154X-0.6271$	0.9997		0.50

表 3 加标回收率和重复性实验结果($n=6$)Table 3 The results of recovery and relative standard deviation test ($n=6$)

化合物	添加含量 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
DEP	1.00	102.6	0.8
	10.0	92.3	3.0
DBP	1.00	104.9	0.4
	10.0	96.5	3.6
DEHP	1.00	102.8	2.2
	10.0	105.3	5.5
DEHA	10	97.5	1.2
	100	102.1	3.4

0.0072 mg/L; 7 件水样中检出 DEHA, 含量为 0.001~0.02 mg/L; 5 件水样中检出 DBP, 含量为 0.001~0.003 mg/L。

4 结 论

建立了同位素稀释-气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定饮用水中 4 种增塑剂的方法, 该方法操作简单、准确度和灵敏度高, 采用多种氘代化合物进行内标法定量, 定量准确, 可以满足目前国内外对生活饮用水中增塑剂的监管和检测要求。

参考文献

- [1] 张娜, 刘欣. 邻苯二甲酸酯类化合物的研究进展[J]. 环境科学导刊, 2009, 28(3): 25-28.
Zhang N, Liu X. Summary of study progress on phthalate esters [J]. Environ Sci Sur, 2009, 28(3): 25-28
- [2] 王鑫. 食品中邻苯二甲酸酯类污染物分析方法及迁移规律的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
Wang X. Studies on the determination and migration of phthalate esters in food [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [3] Inoue K, Kawaguchi M, Okada F, *et al.* Column-switching high-performance liquid chromatography electrospray mass spectrometry coupled with on-line of extraction for the determination of mono- and di-(2-ethylhexyl) phthalate in blood samples [J]. Anal Bioanal Chem, 2003, 375(4): 527-533.
- [4] Tienpont B, David F, Dewulf E, *et al.* Pitfalls and solutions for the trace determination of phthalates in water samples [J]. Chromatographia, 2005, 61 (7-8): 365-370.
- [5] Yano K, Hirose W N, Sakamoto Y, *et al.* Phthalate levels in beverages in Japan and Korea [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2002, 68(4): 463-469.
- [6] Lovekamp ST, Davis BJ. Mechanisms of phthalate ester toxicity in the female reproductive system [J]. Environ Health Perspect, 2003, 111: 139-145.
- [7] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
Institute of Environmental Health and Related Product Safety, China CDC. GB 5749-2006 Standards for drinking water quality [S]. Beijing: Standards Press of China National Standard, 2006
- [8] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所. GB/T 5750-2006 生活饮用水标准检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006
Institute of Environmental Health and Related Product Safety, China CDC. GB 5750-2006 Standards examination methods for drinking water [S]. Beijing: Standards Press of China National Standard, 2006
- [9] 杨艳伟, 朱英. 化妆品中 10 种邻苯二甲酸酯类化合物的高效液相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2006, 23(4): 360-362.
Yang YW, Zhu Y. Determination of 10 kinds of phthalates in cosmetics by high performance liquid chromatography [J]. J Environ Health, 2006, 23(4): 360-362.
- [10] 周相娟, 赵玉琪, 李伟, 等. 气相色谱-质谱法测定化妆品中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. 日用化学工业, 2010, 40(2): 148-152.
Zhou XJ, Zhao YQ, Li W, *et al.* Determination of sixteen kinds of phthalic ester in cosmetics by gas chromatography - mass spectrometry [J]. China Surfact Deterg Cosmet, 2010, 40(2): 148-152.
- [11] 马康, 汤福寿, 何雅娟, 等. 食品包装材料中 13 种增塑剂的毛细管气相色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2011, 30(3):

- 284–288.
- Ma K, Tang FS, He YJ, *et al.* Determination of thirteen plasticizers in food plastic packaging materials by capillary column gas chromatography [J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(3): 284–288.
- [12] 黄永辉, 郑小严, 梁敏, 等. 同位素稀释-气相色谱-质谱法同时测定化妆品中 25 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. *日用化学工业*, 2013, 43(3): 235–238.
- Huang YH, Zheng XY, Liang M, *et al.* Simultaneous determination of 25 kinds of phthalic acid ester in cosmetics by isotope dilution-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *China Surfact Deterg Cosmet*, 2013, 42(3): 235–238.
- [13] 巩余禾, 赵文良. 环境水体中邻苯二甲酸酯类化合物的方法研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2009, 19(11): 235–2469, 2486.
- Gong YH, Zhao WL. Determination of phthalate esters in environmental water [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2009, 19(11): 235–2469, 2486.
- [14] 王征. 气相色谱-负化学源-三重四极杆质谱法测定化妆品中的硝基麝香类化合物[J]. *色谱*, 2012, 30(11): 1178–1182.
- Wang Z. Determination of synthetic nitro-musks in cosmetics by gas chromatography coupled with negative chemical ionization-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(11): 1178–1182.
- [15] Commission Decision 2002/657/EC of 12 August 2002, implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of result [Z]. *Official Journal of the European Communities*, 2002

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



徐清, 研究生, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 331628321@qq.com



林向阳, 博士, 教授, 主要研究方向为食物资源综合开发与利用(生物质资源化)。

E-mail: xylin@fzu.edu.cn