

## 快速溶剂萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法 测定沉积物中的酞酸酯

罗财红\* , 郭志顺 , 孙 静

(重庆市环境监测中心, 重庆 401147)

**摘要** :建立了快速溶剂萃取( ASE )-气相色谱-三重四极杆质谱( GC-MS/MS )测定沉积物中酞酸酯的方法。样品用二氯甲烷-丙酮( 体积比为 1:1 )混合溶剂在 100 ℃、103.4 MPa ( 1 500 psi )条件下经快速溶剂萃取、以 5 mL/min 的速率经凝胶渗透色谱( GPC )净化去除大分子干扰物后,采用 GC-MS/MS 分析测定。采用内标法定量,17 种酞酸酯的检出限为 0.05 ~ 0.40 μg/kg ;回收率为 50.5% ~ 107.9% ,相对标准偏差为 3.5% ~ 13.9%。采用替代物基体加入法对方法的性能进行了验证,3 种替代物的回收率为 65.3% ~ 95.8%。该方法快速、灵敏度高,能同时准确定量测定 17 种酞酸酯。

**关键词** :快速溶剂萃取 ;气相色谱-三重四极杆质谱 ;酞酸酯 ;沉积物

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713( 2010 )05-0487-04

## Determination of phthalate esters in sediment by accelerated solvent extraction and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

LUO Caihong\* , GUO Zhishun , SUN Jing

( Chongqing Environmental Monitoring Center , Chongqing 401147 , China )

**Abstract** : A method for the determination of seventeen phthalate esters in sediment by accelerated solvent extraction ( ASE ) , gel-permeation chromatography ( GPC ) and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry ( GC-MS/MS ) has been developed. The target compounds were extracted at 100 ℃ and 103.4 MPa ( 1 500 psi ) by ASE using the mixtures of dichloromethane and acetone ( 1:1 , v/v ) as solvent. In order to eliminate the interferences from larger molecular sizes , the extract was purified at a flow rate of 5.0 mL/min by GPC. Following that , the extract was concentrated to a final volume of 1 mL exactly. The GC-MS/MS was applied to quantitative and qualitative analysis. Internal standard calibration approach was adopted , and the detection limits of seventeen phthalate esters ranging from 0.05 to 0.40 μg/kg were obtained. The correlation coefficients were beyond 0.996 , the recoveries were from 50.5% to 107.9% , and the relative standard deviations were from 3.5% to 13.9%. Besides , the surrogate compounds spiked were used to monitor the performance of the method , and the recoveries were from 65.3% to 95.8% for the three surrogate compounds. The method is fast , sensitive and exact for analyzing seventeen phthalate esters simultaneously.

**Key words** : accelerated solvent extraction ( ASE ) ; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry ( GC-MS/MS ) ; phthalate esters ; sediments

酞酸酯主要是指邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二酯二( 2-乙基己基 )酯等邻苯二甲酸酯类物质。已有的

研究表明其为环境雌激素,可致流产、不育等,个别酞酸酯类物质甚至还可致畸<sup>[1]</sup>。因其广泛用于塑

\* 通讯联系人 :罗财红, 硕士, 高级工程师, 主要从事环境监测及相关研究。Tel : ( 023 )67855601 , E-mail : luocaihong2001@ yahoo.com.cn.

基金项目 :国家“ 863 ”计划项目( No. 2007AA061602 )。

收稿日期 2010-01-14

料、食品包装及化妆品等行业并具有不易降解等特性而广泛存在于各种环境介质中,已被我国列为优先控制的环境污染物。沉积物作为水体的一个重要组成部分,其污染具有滞后性、累积性等特点。因此,在被污染沉积物的上覆水体水质已经满足质量标准的情况下,沉积物仍可通过各种作用释放污染物导致水质污染,甚至沉积物本身的污染不断积累,对水生生物形成威胁,因此监测沉积物中酞酸酯浓度对于保证水环境安全具有重要意义。

国内已有学者对水、蔬菜和土壤等各类介质中酞酸酯的测定进行了研究<sup>[2-13]</sup>,关于湖库沉积物中酞酸酯的测定也已有报道<sup>[8]</sup>。这些方法中固体样品的前处理采用了固相萃取、快速溶剂萃取(ASE)和超声萃取等方式;定性定量仪器有气相色谱仪、高效液相色谱仪、高效液相色谱-质谱仪、气相色谱-质谱仪等。但是采用 ASE 和凝胶渗透色谱(GPC)净化样品,并用三重四极杆质谱定性定量分析沉积物中酞酸酯还未见报道。ASE 是在加热加压下用常见的溶剂提取样品,具有省时省力、萃取效率高、溶剂消耗少等优点,已在固体样品的分析中广泛使用。GPC 净化可去除沉积物中的大分子干扰物质,对于提高方法的灵敏度具有重要作用。三重四极杆质谱是 GC-MS/MS 中的一种,因其与目前普遍使用的单级质谱相比,具有更强的抗基质干扰能力和定性定量准确性,近年在国内逐渐使用。替代物是样品中不存在的代用化合物,加入已知量的替代物至待测样品中不仅可验证方法的提取和净化效率,而且加入到实际基体样品中可监控方法的有效性。本文采用 ASE 和 GPC 净化前处理样品,用三重四极杆质谱对 17 种酞酸酯目标物进行定性定量分析,为沉积物中酞酸酯的准确分析建立了一种新的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

ASE300 快速溶剂萃取仪(美国戴安公司); Uniop<sup>TM</sup>-1122 凝胶净化浓缩系统(德国 LC tech 公司); EYEL4 MG-2200 氮吹仪(北京康林公司); Quattro Micro<sup>TM</sup>气相色谱-三重四极杆质谱仪(电子轰击离子源(EI),美国 Waters 公司)。

1 000 mg/L 的 17 种酞酸酯组分标准溶液(德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);农残级二氯甲烷、丙酮(美国 TEDIA 公司);4 000 mg/L 替代物三溴苯酚、二氟联苯、三联苯-d14, 2 000 mg/L 内标菲-d10(美

国 Supelco 公司)。无水硫酸钠(优级纯,天津科密欧公司)。氮吹气:99.999% 高纯氮气(重庆朝阳气体公司);载气:99.999% 高纯氦气(株洲铁达燃化公司);碰撞气:99.999% 高纯氩气(重庆朝阳气体公司)。沉积物样品:采集自嘉陵江。

### 1.2 样品处理

取适量的无水硫酸钠置于快速溶剂萃取仪的萃取池内,称量风干且颗粒大小小于 1 mm 的样品 30 g 加入样品池中,再覆盖一层无水硫酸钠。加入 10  $\mu$ L 质量浓度为 10 mg/L 的替代物,以二氯甲烷-丙酮(体积比为 1:1)为萃取溶剂在快速溶剂萃取仪中进行提取<sup>[14]</sup>:提取温度 100  $^{\circ}$ C,提取压力 103.4 MPa(1 500 psi),静态循环次数 2 次,静态时间 5 min。将提取液浓缩至小于 1 mL,加入二氯甲烷稀释至 10.0 mL。转移此稀释液至 GPC 中净化<sup>[15]</sup>:净化速率为 5.0 mL/min。样品净化后,转移至 10 mL 试管中,氮气吹至近干,用二氯甲烷定容至 1 mL,加入 10  $\mu$ L 质量浓度为 10 mg/L 的内标溶液。用微量注射器取 1.0  $\mu$ L 样品迅速注射至色谱仪中进行测定。

### 1.3 仪器操作条件

色谱条件:色谱柱(DB-5, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m),进样口温度 250  $^{\circ}$ C,色谱柱升温程序:初始温度 60  $^{\circ}$ C,保持 4 min,再以 9  $^{\circ}$ C/min 的升温速度升至 300  $^{\circ}$ C,保持 2 min。不分流进样,进样量 1.0  $\mu$ L;载气为恒流模式,流速 1.0 mL/min。

质谱条件:EI 源,电子轰击能量 70 eV,离子阱温度 200  $^{\circ}$ C,离子源温度 200  $^{\circ}$ C,接口温度 250  $^{\circ}$ C,溶剂延迟时间 6 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱定性定量

分别从标准物质的一级质谱、二级质谱全扫描获取的样品总离子流图中选定特征母离子、特征子离子等特征离子。对每一种选定的特征子离子,在 10、15、20、25、30、35、40 V 能量下,初筛最优的碰撞能量,再在此能量点附近缩小能量间隔,优化选择最佳碰撞能量,以获得最佳的子离子响应值进行定性定量。对于 17 种标准物质、内标物及 3 种替代物,其母离子、子离子及最佳碰撞能量见表 1。在 1.3 节及最佳碰撞能量条件下,17 种酞酸酯标准物质、内标物及 3 种替代物多反应监测(MRM)模式下的总离子流图见图 1,具体保留时间见表 1。

表 1 17 种酞酸酯、内标物和 3 种替代物的色谱保留时间、特征离子及其碰撞能

Table 1 Retention times, collision energies and characteristic ions of seventeen phthalate esters, IS and three surrogates

Compound	Retention time/min	Characteristic ion ( $m/z$ )				Collision energy 1/V	Collision energy 2/V
		Parent ion 1	Daughter ion 1	Parent ion 2	Daughter ion 2		
1,1-Biphenyl, 2-fluoro (surr)	14.72	171	151	172	151	20	20
Phthalic acid, bis-methyl ester	15.91	163	77	163	133	15	10
Phthalic acid, bis-ethyl ester	17.85	149	93	177	149	15	10
Phenol, 2,4,6-tribromo- (surr)	18.60	330	222	330	141	28	28
Benzoic acid-benzyl ester	20.26	105	77	212	165	15	30
Phenanthrene-d10 (IS)	20.45	188	158	-	-	35	-
Phthalic acid, bis-iso-butyl ester	21.26	149	93	149	121	15	10
Phthalic acid, bis-butyl ester	22.33	149	93	149	121	15	10
Phthalic acid, bis-methylglycol ester	22.72	149	93	176	149	15	10
Phthalic acid, bis-4-methyl-2-pentyl ester	23.52	149	93	167	149	15	10
Phthalic acid, bis-hexyl ester	23.53	149	93	251	149	15	10
Phthalic acid, bis-2-ethoxyethyl ester	23.96	149	93	193	149	15	10
Phthalic acid, bis- <i>n</i> -pentyl ester	24.36	149	93	237	149	15	10
p-Terphenyl-d14 (surr)	24.88	244	160	-	-	35	-
Phthalic acid, bis-nonyl ester	26.26	149	93	238	104	15	15
Phthalic acid, benzylbutyl ester	26.36	149	93	238	104	15	15
Phthalic acid, hexyl-2-ethylhexyl ester	27.17	149	93	251	149	15	10
Phthalic acid, bis-2- <i>n</i> -butoxyethyl ester	27.42	149	93	176	149	15	10
Phthalic acid, bis-cyclohexyl ester	27.92	149	93	167	149	15	10
Phthalic acid, bis-2-ethylhexyl ester	28.01	149	93	167	149	15	10
Phthalic acid, bis- <i>n</i> -octyl ester	29.68	149	93	279	149	15	10

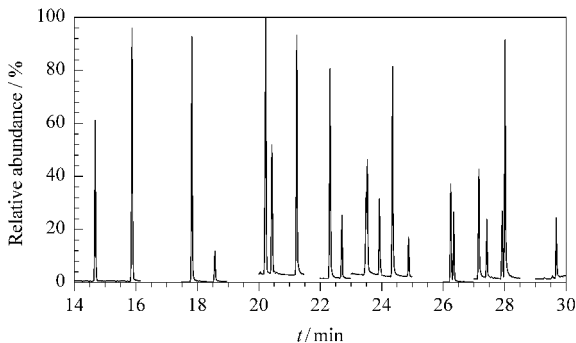


图 1 17 种酞酸酯标准品、内标物和 3 种替代物的多反应监测模式下的总离子流色谱图

Fig. 1 MRM total ion current chromatogram of seventeen phthalate ester standards, internal standard (IS) and three surrogates (surr)

## 2.2 线性关系及检出限

配制质量浓度分别为 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mg/L 的酞酸酯混合标准溶液作为曲线点溶液, 在各溶液中加入与标准溶液质量浓度相同的替代物, 定容至 1 mL 后, 加入 10  $\mu$ L 质量浓度为 10 mg/L 的内标物质, 进行 GC-MS/MS 测定。以峰面积对质量浓度做校准曲线, 各组分的线性回归方程的线性相关系数的范围为 0.996 ~ 0.999。加入质量浓度相当于曲线最低点的标准溶液到 30 g 空白固体样品中, 按照样品分析的步骤连续分析 7 个样品, 计算标准差, 信噪比为 3.143 倍的标准差即为检出限, 各组分的方法检出限见表 2。

表 2 17 种酞酸酯和 3 种替代物的检出限、线性相关系数、回收率和精密度 ( $n=6$ )Table 2 Limits of detection (LOD), correlation coefficients, recoveries and precisions (RSDs) for seventeen phthalate esters and three surrogate compounds ( $n=6$ )

Compound	Correlation coefficient	LOD/( $\mu$ g/kg)	Recovery/%	RSD/%
1,1-Biphenyl, 2-fluoro (surr)	0.997	0.03	95.8	2.4
Phthalic acid, bis-methyl ester	0.998	0.17	67.2	12.7
Phthalic acid, bis-ethyl ester	0.998	0.26	64.3	9.6
Phenol, 2,4,6-tribromo- (surr)	0.999	0.18	65.3	11.3
Benzoic acid-benzyl ester	0.998	0.43	68.4	13.2
Phthalic acid, bis-iso-butyl ester	0.998	0.22	63.9	10.5
Phthalic acid, bis-butyl ester	0.999	0.40	70.3	13.5
Phthalic acid, bis-methylglycol ester	0.998	0.11	72.5	6.5
Phthalic acid, bis-4-methyl-2-pentyl ester	0.999	0.13	50.5	11.6
Phthalic acid, bis-hexyl ester	0.997	0.08	52.4	6.5
Phthalic acid, bis-2-ethoxyethyl ester	0.998	0.06	96.7	12.9

表 2 ( 续 )  
Table 2 ( Continued )

Compound	Correlation coefficient	LOD/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Recovery/%	RSD/%
Phthalic acid, bis- <i>n</i> -pentyl ester	0.996	0.05	93.6	3.5
p-Terphenyl-d14 ( surr )	0.999	0.72	87.7	2.5
Phthalic acid, bis-nonyl ester	0.999	0.04	86.2	5.4
Phthalic acid, benzylbutyl ester	0.999	0.05	96.5	4.1
Phthalic acid, hexyl-2-ethylhexyl ester	0.999	0.07	74.6	6.3
Phthalic acid, bis-2- <i>n</i> -butoxyethyl ester	0.997	0.21	87.9	13.9
Phthalic acid, bis-cyclohexyl ester	0.996	0.06	75.2	4.9
Phthalic acid, bis-2-ethylhexyl ester	0.998	0.37	102.6	7.3
Phthalic acid, bis- <i>n</i> -octyl ester	0.996	0.09	106.7	8.5

### 2.3 回收率和精密度

称取 30 g 已知浓度的沉积物样品,加入曲线中间点浓度的标准溶液和替代物溶液,按照样品分析的步骤分析 6 份样品,酞酸酯的回收率范围为 50.5% ~ 107.9%,相对标准偏差( RSD )为 3.5% ~ 13.9%,替代物的回收率范围为 65.3% ~ 95.8%, RSD 为 2.4% ~ 11.3%( 见表 2 )。

### 2.4 实际样品的测定

采用本文建立的方法对嘉陵江沉积物样品进行了分析测试,结果如表 3 所示。其中 3 种替代物的回收率分别为 96.5%、100% 和 102%。

表 3 沉积物样品中 17 种酞酸酯的含量

Table 3 Contents of seventeen phthalate esters in a sediment sample

No.	Compound	Content/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
1	phthalic acid, bis-methyl ester	1.81
2	Phthalic acid, bis-ethyl ester	1.08
3	benzoic acid-benzyl ester	1.38
4	phthalic acid, bis-iso-butyl ester	288
5	phthalic acid, bis-butyl ester	30.4
6	phthalic acid, bis-methylglycol ester	ND
7	phthalic acid, bis-4-methyl-2-pentyl ester	ND
8	phthalic acid, bis-hexyl ester	ND
9	phthalic acid, bis-2-ethoxyethyl ester	ND
10	phthalic acid, bis- <i>n</i> -pentyl ester	ND
11	phthalic acid, bis-nonyl ester	ND
12	phthalic acid, benzylbutyl ester	2.32
13	phthalic acid, hexyl-2-ethylhexyl ester	ND
14	phthalic acid, bis-2- <i>n</i> -butoxyethyl ester	ND
15	phthalic acid, bis-cyclohexyl ester	ND
16	phthalic acid, bis-2-ethylhexyl ester	33.4
17	phthalic acid, bis- <i>n</i> -octyl ester	1.32

ND : not detected.

### 3 结语

沉积物中持久性污染物对水生生物具有潜在的危害,但是其基体的复杂性使得酞酸酯的定性定量难度较大。本文建立的 ASE-GPC-GC-MS/MS 方法具有快速灵敏、回收率高的优点,这对于客观反映

沉积物中的酞酸酯污染情况、控制其污染具有重要的作用。

### 参考文献:

- [ 1 ] Deng Y, Tu X M. Capital Journal of Public Health ( 邓瑛,涂晓明. 首都公共卫生 ), 2007, 1( 4 ): 161
- [ 2 ] Liu Z L, Li C H, Wu C Y. Chinese Journal of Analysis Laboratory ( 刘振岭,李聪辉,吴采樱. 分析试验室 ), 2002, 21( 1 ): 71
- [ 3 ] Wang M L, Kou L J, Zhang Y Q, et al. Chinese Journal of Chromatography ( 王明林,寇立娟,张玉倩,等. 色谱 ), 2007, 25( 4 ): 577
- [ 4 ] Zhang Y, Zhang X S, Yang P, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry ( 张渝,张新申,杨坪,等. 分析化学 ), 2009, 37( 10 ): 1535
- [ 5 ] Yu S D. Analysis and Testing Technology and Instruments ( 俞是聃. 分析测试技术与仪器 ), 2006, 12( 3 ): 161
- [ 6 ] Zhang J, He S L, Zhang Y, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry ( 张晶,何士龙,张昱,等. 分析化学 ), 2007, 35( 12 ): 1706
- [ 7 ] Chen H M, Wang C, Wang X, et al. Journal of Instrumental Analysis ( 陈会明,王超,王星,等. 分析测试学报 ), 2004, 23( 4 ): 61
- [ 8 ] Tong B F, Liu L H, Liu X R, et al. Environmental Chemistry ( 童宝峰,刘玲花,刘晓茹,等. 环境化学 ), 2006, 25( 6 ): 800
- [ 9 ] Lin Z G, Sun R N, Zhang L L, et al. Chinese Journal of Chromatography ( 林竹光,孙若男,张莉莉,等. 色谱 ), 2008, 26( 3 ): 280
- [ 10 ] Gao J, Yang C, Ye C W, et al. Chinese Journal of Chromatography ( 高洁,杨偲,叶长文,等. 色谱 ), 2009, 27( 3 ): 356
- [ 11 ] Tan J, Lin Z G. Chinese Journal of Analysis Laboratory ( 谭君,林竹光. 分析试验室 ), 2008, 27( 9 ): 5
- [ 12 ] Chen H, Wang Y, Zhu R H. Chinese Journal of Chromatography ( 陈惠,汪媛,朱若华. 色谱 ), 2006, 24( 1 ): 69
- [ 13 ] Li M G, Li Y X, Mao L Q. Chinese Journal of Chromatography ( 李玫瑰,李元星,毛丽秋. 色谱 ), 2007, 25( 1 ): 35
- [ 14 ] US EPA. US EPA Standard Method 3545a : Pressurized Fluid Extraction ( PFE ). ( 2007-02-01 ). [http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/3\\_series.htm](http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm)
- [ 15 ] US EPA. US EPA Standard Method 3640a : Gel-Permeation Cleanup. ( 1994-09-01 ). [http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/3\\_series.htm](http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm)