

饮用水中23种塑化剂的液质快速检测方法

Determination of 23 Phthalate Esters in Drinking Water By LC-MS/MS

张景然, 刘冰洁, 李立军, 郭立海
Zhang Jingran, Liu Bingjie, Li Lijun, Guo Lihai

SCIEX 中国应用支持中心, 上海
SCIEX China, Shanghai

Key Words: Phthalate esters; Drinking water; LC-MS/MS;

邻苯二甲酸酯 (Phthalate esters, PAEs) 是邻苯二甲酸形成的酯的统称, 又称酞酸酯, 是常见的增塑剂。因其加工性能良好且成本低, 被广泛的应用到化妆品、包装材料、农药、玩具等生产过程中。近年来随着塑料垃圾的大量增加, 邻苯二甲酸酯不断的进入环境, 目前已成为全球性的污染物之一。邻苯二甲酸酯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。

近几年, PAEs 在各种饮用水环境及水产品中的检出引起了广泛的关注, 许多国家和地区已经制定了饮用水中邻苯二甲酸酯类物质的相关标准。美国环境保护署对邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯控制质量浓度为 6 $\mu\text{g/L}$ 。我国《生活饮用水卫生标准》

(GB 5749-2006) 规定了生活饮用水中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯的控制浓度分别为 8 $\mu\text{g/L}$ 、300 $\mu\text{g/L}$ 、3 $\mu\text{g/L}$ 。本方法基于SCIEX Triple Quad™ 仪器, 建立了饮用水中23种邻苯二甲酸酯的LC-MS/MS分析方法。

实验方法特点

1. 饮用水经高速离心后可直接进样分析, 无需富集或溶剂转换, 方法简单快速灵敏度高。
2. 采用Kinetex Biphenyl色谱柱, 10 min即可完成23种的液相色谱分离, 且同分异构体分离良好。
3. 通过在液相系统中增加捕集柱, 可以有效降低流动相和管路中的本底干扰。

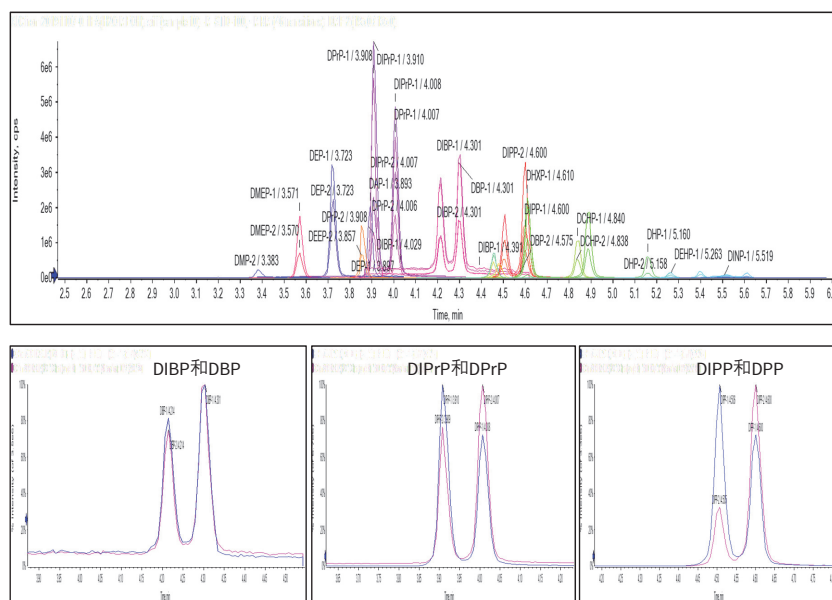


图1. 23种邻苯二甲酸酯类化合物MRM提取离子流色谱图。

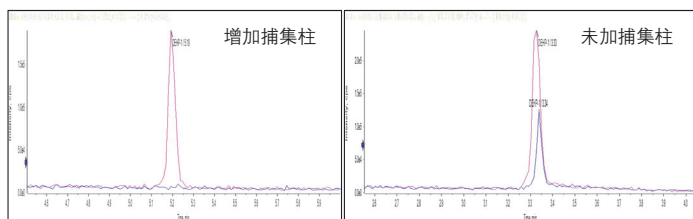
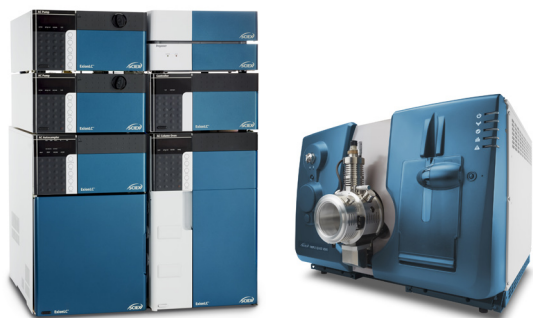


图2. 捕集柱对液相系统本底影响对比图（红线为DEHP标准品图，蓝线为空白梯度图）。

仪器设备

液质系统：SCIEX ExionLC™液相 + Triple Quad™ 质谱系统



实验方法

前处理方法：

取5 mL饮用水，高速离心后取1 mL转移至1.5 mL棕色玻璃样品瓶中，待进样分析。

液相方法：

色谱柱：Phenomenex Kinetex Biphenyl
100 × 3.0 mm, 2.6 μm

捕集柱：Phenomenex Kinetex C18 (50 × 4.6 mm, 2.6 μm)；

流动相A：0.1%甲酸的水溶液；

流动相B：0.1%甲酸的甲醇溶液；

流速：0.4 mL/min；

柱温：40 °C；

洗脱方式：梯度洗脱；

质谱方法：

扫描方式：多反应监测（MRM）；

离子源：ESI+

IS电压：3000 V

源温度TEM：450 °C

气帘气CUR：40 psi

碰撞气CAD：7

雾化气GS1：45 psi

辅助气GS2：40 psi

结果与讨论

实验本底

邻苯二甲酸酯作为常见塑化剂，广泛的存在于有机溶剂及塑料制品中。实验过程中应避免使用塑料制品，并对实验中所使用的试剂、实验材料进行本底考察验证。本方法前处理方法简单，可有效避免实验过程中的污染和本底干扰等问题。并通过捕集柱的使用，最大限度的降低了液相系统的本底问题（详见图2）。

标准曲线及检出限

本方法中23种塑化剂的线性关系良好，相关系数均大于0.995，定量限满足相关标准的要求，详见表1。

方法重现性

使用阴性饮用水样品进行添加回收实验，添加浓度为5 μg/L，平行6份。实验结果表明（见表2）23种邻苯二甲酸酯的重现性RSD均小于3%。

总结

1. 本文应用SCIEX Triple Quad™系统，建立了饮用水中23种邻苯二甲酸酯的定量检测方法。一针进样仅需10 min，且同分异构体分离情况良好，省时省力。
2. SCIEX 专利技术的Turbo V™ 离子源，专利的离子源温度设计和主动排空功能带来高离子化效率和极强的抗污染能力。在日常大批量样本检测过程中仍保证的稳定的高灵敏度和重现性。
3. 该方法能快速准确的对饮用水中的邻苯二甲酸酯进行定量分析，化合物灵敏度远高于标准要求。

表1. 23种塑化剂的线性方程及定量限。

| 编号 | 中文名 | 简写 | 线性范围, $\mu\text{g/L}$ | 线性方程 | 相关系数r | 定量限, $\mu\text{g/L}$ |
|----|------------------|-------|-----------------------|----------------------------------|--------|----------------------|
| 1 | 邻苯二甲酸二甲酯 | DMP | 1-100 | $y = 2.10918e5 x + 2.76634e5$ | 0.9990 | 0.50 |
| 2 | 邻苯二甲酸二乙酯 | DEP | 1-100 | $y = 2.36484e5 x + 4.64645e5$ | 0.9996 | 0.20 |
| 3 | 邻苯二甲酸二烯丙酯 | DAP | 0.1-100 | $y = 1.48601e5 x + -10569.54408$ | 0.9997 | 0.02 |
| 4 | 邻苯二甲酸二丙酯 | DPrP | 0.1-100 | $y = 3.26333e5 x + 4.03621e5$ | 0.9985 | 0.02 |
| 5 | 对苯二甲酸二异丙脂 | DIPrP | 0.1-100 | $y = 2.41646e5 x + 9.57886e4$ | 0.9992 | 0.01 |
| 6 | 邻苯二甲酸二丁酯 | DBP | 1-100 | $y = 1.53209e5 x + -1.51001e5$ | 0.9973 | 1.00 |
| 7 | 邻苯二甲酸二异丁酯 | DIBP | 1-100 | $y = 1.85440e5 x + 1.40197e6$ | 0.9990 | 0.80 |
| 8 | 邻苯二甲酸二甲氧乙酯 | DMEP | 0.1-100 | $y = 1.44607e5 x + -7.24808e4$ | 0.9996 | 0.01 |
| 9 | 邻苯二甲酸二异戊酯 | DIPP | 0.1-100 | $y = 6.02576e4 x + -5.74517e4$ | 0.9985 | 0.10 |
| 10 | 邻苯二甲酸二戊酯 | DPP | 0.1-100 | $y = 1.39511e5 x + -6.80252e4$ | 0.9991 | 0.03 |
| 11 | 邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯 | DEEP | 0.1-100 | $y = 1.00124e5 x + -6.72314e4$ | 0.9994 | 0.01 |
| 12 | 邻苯二甲酸丁苄酯 | BBP | 0.1-100 | $y = 5.36560e4 x + -11628.18777$ | 0.9993 | 0.04 |
| 13 | 邻苯二甲酸二苯酯 | DPhP | 0.1-100 | $y = 4.94897e4 x + -16148.92318$ | 0.9989 | 0.04 |
| 14 | 邻苯二甲酸二环己酯 | DCHP | 0.1-100 | $y = 1.04890e5 x + -9.71292e4$ | 0.9989 | 0.02 |
| 15 | 邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯 | BMPP | 0.1-100 | $y = 1.51165e5 x + -9.22654e4$ | 0.9995 | 0.02 |
| 16 | 邻苯二甲酸二己酯 | DHXP | 0.1-100 | $y = 1.47388e5 x + -8.83857e4$ | 0.9990 | 0.01 |
| 17 | 邻苯二甲酸双庚酯 | DHP | 0.1-100 | $y = 7.57822e4 x + -6.70860e4$ | 0.9982 | 0.01 |
| 18 | 邻苯二甲酸二丁氧基乙酯 | DBEP | 0.1-100 | $y = 9.55361e4 x + -4.64194e4$ | 0.9992 | 0.03 |
| 19 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 | DEHP | 1-100 | $y = 28863.58580 x + 1.00282e5$ | 0.9974 | 0.20 |
| 20 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | DNOP | 1-100 | $y = 6.17214e4 x + -7.77608e4$ | 0.9986 | 0.30 |
| 21 | 邻苯二甲酸二异壬酯 | DINP | 1-100 | $y = 7.56735e4 x + 3.11357e5$ | 0.9985 | 0.20 |
| 22 | 邻苯二甲酸二壬酯 | DNP | 1-100 | $y = 1.28049e4 x + -2/58158e4$ | 0.9977 | 1.00 |
| 23 | 邻苯二甲酸二异癸酯 | DIDP | 1-100 | $y = 16036.92458 x + 2753.24917$ | 0.9985 | 0.50 |

表2. 23种邻苯二甲酸酯的重现性结果 (n=6)。

| 编号 | 中文名 | 简写 | RSD, % | 编号 | 中文名 | 简写 | RSD, % |
|----|----------------|-------|--------|----|------------------|------|--------|
| 1 | 邻苯二甲酸二甲酯 | DMP | 1.52 | 13 | 邻苯二甲酸二苯酯 | DPhP | 1.79 |
| 2 | 邻苯二甲酸二乙酯 | DEP | 2.28 | 14 | 邻苯二甲酸二环己酯 | DCHP | 1.25 |
| 3 | 邻苯二甲酸二烯丙酯 | DAP | 2.80 | 15 | 邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯 | BMPP | 1.50 |
| 4 | 邻苯二甲酸二丙酯 | DPrP | 1.17 | 16 | 邻苯二甲酸二己酯 | DHXP | 2.02 |
| 5 | 对苯二甲酸二异丙脂 | DIPrP | 2.45 | 17 | 邻苯二甲酸双庚酯 | DHP | 1.70 |
| 6 | 邻苯二甲酸二丁酯 | DBP | 2.40 | 18 | 邻苯二甲酸二丁氧基乙酯 | DBEP | 0.92 |
| 7 | 邻苯二甲酸二异丁酯 | DIBP | 2.03 | 19 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 | DEHP | 2.40 |
| 8 | 邻苯二甲酸二甲氧乙酯 | DMEP | 2.64 | 20 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | DNOP | 2.21 |
| 9 | 邻苯二甲酸二异戊酯 | DIPP | 2.34 | 21 | 邻苯二甲酸二异壬酯 | DINP | 1.30 |
| 10 | 邻苯二甲酸二戊酯 | DPP | 1.87 | 22 | 邻苯二甲酸二壬酯 | DNP | 2.90 |
| 11 | 邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯 | DEEP | 2.64 | 23 | 邻苯二甲酸二异癸酯 | DIDP | 2.01 |
| 12 | 邻苯二甲酸丁苄酯 | BBP | 1.75 | | | | |

参考文献

1. GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006

附录 23种邻苯二甲酸酯的MRM列表。

| 中文名 | 缩写 | Q1 | Q3 | DP | CE | 中文名 | 缩写 | Q1 | Q3 | DP | CE |
|----------------|-------|-----|-----|----|----|------------------|------|-----|-----|-----|----|
| 邻苯二甲酸二甲酯 | DMP | 195 | 163 | 50 | 17 | 邻苯二甲酸二苯酯 | DPhP | 319 | 225 | 75 | 17 |
| | | 195 | 135 | 50 | 32 | | | 319 | 77 | 75 | 50 |
| 邻苯二甲酸二乙酯 | DEP | 223 | 149 | 50 | 25 | 邻苯二甲酸二环己酯 | DCHP | 331 | 167 | 70 | 19 |
| | | 223 | 177 | 50 | 15 | | | 331 | 249 | 70 | 15 |
| 邻苯二甲酸二烯丙酯 | DAP | 247 | 189 | 55 | 11 | 邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯 | BMPP | 335 | 167 | 63 | 18 |
| | | 247 | 135 | 55 | 20 | | | 335 | 251 | 63 | 11 |
| 邻苯二甲酸二丙酯 | DPrP | 251 | 149 | 50 | 26 | 邻苯二甲酸二己酯 | DHXP | 335 | 149 | 70 | 34 |
| | | 251 | 191 | 50 | 12 | | | 335 | 233 | 70 | 11 |
| 对苯二甲酸二异丙酯 | DIPrP | 251 | 149 | 55 | 23 | 邻苯二甲酸双庚酯 | DHP | 363 | 149 | 85 | 25 |
| | | 251 | 191 | 55 | 13 | | | 363 | 247 | 85 | 13 |
| 邻苯二甲酸二丁酯 | DBP | 279 | 149 | 60 | 19 | 邻苯二甲酸二丁氧基乙酯 | DBEP | 367 | 101 | 80 | 17 |
| | | 279 | 205 | 60 | 10 | | | 367 | 249 | 80 | 12 |
| 邻苯二甲酸二异丁酯 | DIBP | 279 | 149 | 60 | 19 | 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 | DEHP | 391 | 167 | 80 | 19 |
| | | 279 | 205 | 60 | 10 | | | 391 | 279 | 80 | 14 |
| 邻苯二甲酸二甲氧乙酯 | DMEP | 283 | 207 | 60 | 11 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | DNOP | 391 | 261 | 90 | 12 |
| | | 283 | 59 | 60 | 33 | | | 391 | 149 | 90 | 29 |
| 邻苯二甲酸二异戊酯 | DIPP | 307 | 219 | 60 | 11 | 邻苯二甲酸二异壬酯 | DINP | 419 | 275 | 90 | 13 |
| | | 307 | 149 | 60 | 24 | | | 419 | 149 | 90 | 30 |
| 邻苯二甲酸二戊酯 | DPP | 307 | 219 | 70 | 12 | 邻苯二甲酸二壬酯 | DNP | 419 | 275 | 100 | 12 |
| | | 307 | 149 | 70 | 21 | | | 419 | 149 | 100 | 23 |
| 邻苯二甲酸双-2-乙氧基乙酯 | DEEP | 311 | 221 | 72 | 11 | 邻苯二甲酸二异癸酯 | DIDP | 447 | 149 | 110 | 40 |
| | | 311 | 73 | 72 | 16 | | | 447 | 289 | 110 | 14 |
| 邻苯二甲酸丁苄酯 | BBP | 313 | 149 | 70 | 21 | | | | | | |
| | | 313 | 205 | 70 | 11 | | | | | | |

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。

获取有关具体可用信息, 请联系当地销售代表或查阅 <https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。

本文提及的商标和/或注册商标的所有权, 归属于AB SCIEX Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。AB SCIEX™ 商标经许可使用。

© 2019 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-10732-ZH-A



SCIEX中国公司

北京分公司
地址: 北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808 1388
传真: 010-5808 1390

上海公司及中国区应用支持中心
地址: 上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419 7200
传真: 021-2419 7333

广州分公司
地址: 广州市天河区珠江江西路15号
珠江城1907室
电话: 020-8510 0200
传真: 020-3876 0835

全国免费垂询电话: 800 820 3488, 400 821 3897 网址: sciex.com.cn 官方微信: ABSciex-China