

关键词

全自动固相萃取；气相色谱-串联质谱；塑化剂类化合物；Fotector Plus；AutoEVA-60

介绍

塑化剂又叫增塑剂，化学学名即邻苯二甲酸盐类（Phthalates）是一组化合物，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（添加在塑料当中增加塑料弹性的物质）的作用。它被普遍应用于玩具、食品包装材料、医用血袋和胶管、乙烯地板和壁纸、清洁剂、润滑油、个人护理用品，如指甲油、头发喷雾剂、香皂和洗发液等数百种产品中。鉴于此，本文研究了水中多种邻苯二甲酸酯类增塑剂的固相萃取检测方法，加入10%丙酮对水样进行改性，可实现对水中13种痕量增塑剂化合物的富集，化合物中的加标回收率在60-120%之间，RSD%值也落在5%-20%之间。

1. 仪器与试剂

Raykol Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪

Raykol AutoEVA-60 全自动平行浓缩仪

GC-MS, Agilent 7890A/5975C 气相色谱/质谱联用仪

气相色谱柱: HP-5 MS 气相 a 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

HLB 固相萃取柱 (RayCure HLB, 500 mg/6mL, RC-204-36477)

甲醇 (HPLC), 二氯甲烷 (HPLC), 超纯水

2. 样品前处理

2.1 固相萃取净化条件

序号	命令	溶剂	排出	流速 (mL/min)	体积 (mL)	时间 (min)
1	活化	CH ₂ Cl ₂	废液1	20	5	1.1
2	活化	CH ₃ OH	废液1	3	5	2.1
3	活化	H ₂ O	废液1	3	7	2.8
4	大体积上样	sample-1	废液2	15	550	50.7
5	气推		废液1	10	5	1.1
6	吹干					7
7	清洗注射泵	CH ₃ OH		40	2	0.4
8	清洗注射泵	CH ₂ Cl ₂		40	2	0.6
9	洗脱	CH ₂ Cl ₂	收集	1	10	11.3
10	气推		收集	5	5	1.6
11	气推		收集	20	20	2.3
12	结束					

图1. 水中邻苯二甲酸酯类化合物固相萃取方法

3. 气质检测条件

3.1 气相色谱柱条件

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析, SIM 选择离子模式进行定量分析, 选择离子见表 1。GC-MS 检测条件: 进样口温度 260 °C, 不分流进样, 进样量 1.0 μL; 载气为高纯 He 气, 恒流模式, 流速为 1.0 mL/min; 电子轰击电离源 (EI), 离子源温度

全自动固相萃取仪	Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪
固相萃取柱	HLB (RayCure, 500 mg/6mL)
活化	甲醇
淋洗	纯水
洗脱	二氯甲烷

2.2 样品富集与净化

首先以二氯甲烷 (6 mL) 进行淋洗, 甲醇 (5 mL) 和水 (7 mL) 以 3.0 mL/min 的速率活化/平衡和 HLB 固相萃取柱 (Oasis, 500 mg/6 mL)。取待测水样 500 mL, 加入 50 mL 丙酮进行助溶, 避免邻苯类化合物粘附在样品瓶上。以 10 mL/min 的上样速度进行样品富集, 5 mL 纯净水淋洗除去填料上残留的无机盐及有机物, 氮吹 25 min 除尽柱子上残留的水分。以 10 mL 二氯甲烷洗脱, 详细的做样流程请见图-1。将收集的洗脱液在 25 °C, 5 psi 条件下浓缩至 1.0 mL, 供 GC-MS 或 GC-MS/MS 分析。

230 °C, 接口 (传输线) 温度 280 °C, 质量分析器温度 150 °C, 溶剂延迟时间 6 min。

GC 程序升温程序: 初始温度 60 °C, 保持 1 min; 以 10 °C/min 速度升温至 200 °C, 保持 2 min; 以 5 °C/min 速度升温至 300 °C, 保持 2 min。

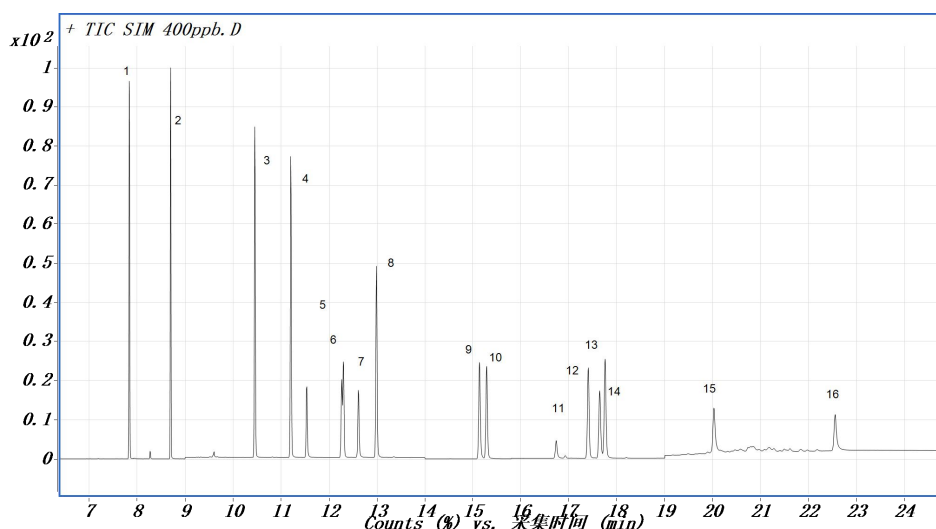
以上气质分析条件仅供参考, 具体的气相条件请参照各自的实验仪器条件进行设定。

3.2 定量离子及定性离子信息

表 1. 13 种邻苯二甲酸酯类的定量离子和定性离子

中文名称	(Compound)	CAS 号	定量离子	定性离子
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	163	77
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	149	177
邻苯二甲酸二正丁酯	DBP	84-74-2	149	205, 223
邻苯二甲酸二异丁酯	DiBP	84-69-5	237	219, 149, 104
邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯	DMEP	117-82-8	59	
邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	149	223, 104, 121
邻苯二甲酸二正己酯	DnHP	84-75-3	149	233, 251
邻苯二甲酸丁基苄酯	BBP	85-68-7	149	206, 238
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	117-81-7	149	167, 279
邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	149	167
邻苯二甲酸二苯酯	DPP	84-62-8	104	132, 189
邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	149	261, 279
邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	68515-48-0	212	213, 202

3.3 色谱图



1 DMP, 2 DEP, 3 DiBP, 4 DnBP, 5 DMEP, 6 BMPP, 7 DEEP, 8 DPP, 9 DnHP, 10 BBP, 11 DBEP, 12 DCHP, 13 DEHP, 14 DPhP, 15 DNOP, 16 DINP

图 2. 16 种塑化剂的色谱图(400 ppb)

4. 方法可行性验证

为了验证该方法的回收率，本实验向纯净水（500 mL）中加入上述 13 种邻苯二甲酸酯类的标

准品（50 μL，1 mg/L）进行加标回收验证（n=4）。测试结果如表-2 所示，13 种邻苯二甲酸酯类在 60.00-130.00%之间，RSD 值在 5.07-18.51%之间。

表 2. 13 种邻苯二甲酸酯类的加标回收率及 RSD 值(100 ng/L)

化合物 (Compound)	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)	回收率 (%)	平均回收率 Average Recoveries (%)	RSD (%)
	样品-1 Sample-1	样品-2 Sample-2	样品-3 Sample-3	样品-4 Sample-4		
DMP	96.88	91	116.04	106.48	102.59	10.74
DEP	91.04	105	100.38	137.28	108.48	18.51

DBP	79.6	101	73.46	100.89	88.72	16.12
DIBP	104.72	96.2	117.02	115.81	108.43	9.1
DPP	105.39	104	123.99	128.78	115.45	11.08
DPP	100.51	90.5	113.45	113.86	104.57	10.78
DnHP	113.73	125	136.97	114.27	122.44	8.94
BBP	104.69	93.7	128.94	114.01	110.34	13.53
DEHP	62.17	73	84.94	69.37	72.37	13.14
DCHP	132.07	125	136.33	101.96	123.82	12.37
DNOP	78.03	84.1	77.34	90.78	82.56	7.59
DNOP	95.43	101	133.61	130.86	115.24	17.18
DINP	82.24	84.9	87.26	92.56	86.73	5.07

5. 结果与讨论

5.1 由于邻苯二甲酸酯化合物广泛存在于塑料制品中，故前处理过程中不可使用塑料制品，如塑料滴管，塑料容量瓶，一次性 pp 移液枪枪头等。所使用的玻璃容器需用色谱纯的有机溶剂进行润洗，倒扣玻璃器皿，润洗液自然挥发后，100 °C 烘箱烘干 1-2 h 后方可使用，如有条件使用马弗炉 400 °C 烘干效果更佳。

5.2 样品富集前，在待测水样中加入不同比例的丙酮溶剂，对于邻苯类化合物的分析有明显影响：不加入丙酮助溶，大部分化合物的回收率较低，只有 5 种化合物的回收率在 80-120% 之间，8 种在 30-80% 之间；加入 5% 的丙酮助溶后，9 种化合物的回收率在 80-120%，4 种非极性化合物的回收率在 30-80% 之间。继续增大丙酮的比例至 10%，13 种化

合物的回收率提高至 60-130% 之间。故方法采用 10% 的丙酮处理样品。

5.3 所用的色谱级溶剂仍有邻苯类化合物残留，故需要对溶剂空白进行实验。因此邻苯类化合物的空白水样经过前处理后，分析仪器上有一定响应，实验过程中请扣除空白背景的影响后计算其加标浓度。

6. 解决方案的优势

Fotector Plus 高通量全自动固相萃取仪能同步进行 6 个样品处理，自动连续处理 60 个样品，从活化、上样、淋洗到洗脱等多种基础命令全部实现自动化，大大提高了仪器精度和可靠性，保证了回收率。

AutoEVA-60 全自动平行浓缩仪可自动完成对样品的快速，平行浓缩。



全自动固相萃取仪
净化



全自动平行浓缩仪
浓缩



睿科集团股份有限公司
RayKol Group Corp., Ltd.

自动化样品前处理解决方案领先供应商

网址: www.raykol.com

电话: 400-885-1816

邮箱: info@raykol.com



本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知

© 睿科集团股份有限公司

2020年5月版