

# 岛津技术报告：环境水中邻苯二甲酸酯的在线固相萃取-LC/MS/MS分析

## 1. 前言

近年来，邻苯二甲酸酯用作塑料制品的增塑剂等，用途非常广泛。日本塑料制品的生产量已达约20万吨（据化学工业统计），但邻苯二甲酸酯被指有扰乱内分泌的作用，因此，除了被限制<sup>1),2),3)</sup>用于食品用器具、容器以及玩具外，还成为了REACH<sup>4)</sup>、RoHS<sup>5)</sup>等各种法规限制对象。作为增塑剂使用的邻苯二甲酸二酯进入体内后代谢为邻苯二甲酸单酯，然后排入尿中。为此，在下水中含有这些化合物。当对于含这些单酯类物质的下水没有进行充分的处理时，单酯就可能排放到环境中。环境中的邻苯二甲酸酯以邻苯二甲酸二酯及邻苯二甲酸单酯的混合形式存在，因此，必须对它们进行同时定量分析。本报告介绍使用快速前处理在线固相萃取法与高速三重四极杆型质谱仪相组合的分析系统定量分析邻苯二甲酸酯的方法。

- 1) 2002年8月2日厚生劳动省告示第267号
- 2) 2010年9月6日厚生劳动省告示第336号
- 3) 欧盟指令2005/84/EC
- 4) 2008年10月28日、2010年1月13日、2011年5月
- 5) 2011/65/EU

## 2. 分析

分析装置使用了Nexera UHPLC系统以及三重四极杆型质谱仪LCMS-8030。分析条件如Table 1所示，在线SPE-LCMS-8030系统的流程图如Fig. 1所示，各化合物的MRM参数如Table 2所示。

Table 1 分析条件

online-SPE condition	
Mobile phase A	: 0.1% formic acid in water
Mobile phase B	: Acetonitrile
Scrubber column	: Shim-pack XR-ODS (4.6 mm I.D. × 50 mmL, 2.2 μm)
Preparative column	: ENV-MASK (Purchased from Chemco Inc.) (2.0 mm I.D. × 10 mmL, 8 μm)
Flow rate	: 2 mL/min
Injection vol.	: 1000 μL
LC conditions	
Mobile phase A	: 0.1% formic acid in water
Mobile phase B	: Acetonitrile
Scrubber column	: Shim-pack XR-ODS II (2 mm I.D. × 50 mmL, 2.2 μm)
Analytical column	: Shim-pack XR-ODS II (2 mm I.D. × 75 mmL, 2.2 μm)
Time program	: 30%B (0-2.5 min) → 98%B (10-12.5 min) → 30%B (12.1-15 min)
Flow rate	: 0.25 mL/min
Oven temp.	: 40°C
MS conditions	
Ionization	: ESI pos./neg. polarity switching (pos. for di-esters, neg. for mono-esters)
DL Temp.	: 250°C
Drying Gas	: 10 L/min
Pause time	: 3 msec
Monitoring Ion, Collision energy, Dwell time	: See Table 2
BH Temp.	: 400°C
Nebulize Gas	: 2 L/min
Polarity switching	: 10 msec

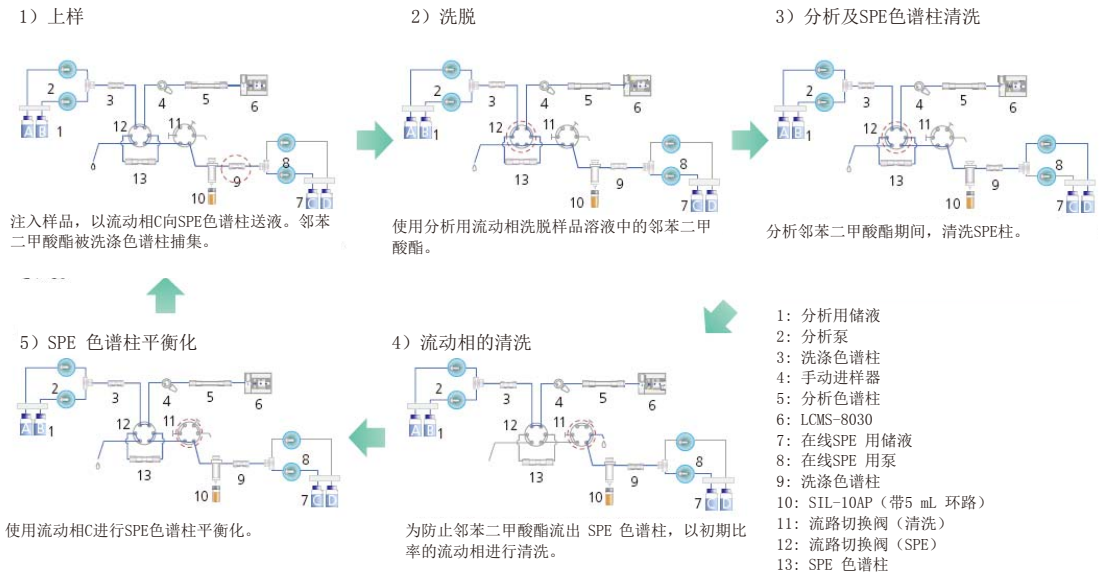


Fig. 1 在线 SPE LCMS-8030 系统的流路图

Table 2 各化合物的MRM参数

Compound name	Abbreviation	+/-	Q1 m/z	CE	Q3 m/z	Dwell Time
monomethylphthalate	MMP-N	-	179	11	77.3	200
monomethylphthalate	MMP-IS	-	183	11	79.3	200
monoethylphthalate	MEP-N	-	193	19	77.3	50
monoethylphthalate	MEP-IS	-	197	19	79.3	50
monoethylhydroxyhexylphthalate	MEHHP-N	-	293	18	121.2	30
monoethylhydroxyhexylphthalate	MEHHP-IS	-	297	18	124.2	30
monobutylphthalate	MnBP-N	-	221	20	77.3	30
monobutylphthalate	MnBP-IS	-	225	20	79.3	30
monobenzylphthalate	MBzP-N	-	255	23	77.3	30
monobenzylphthalate	MBzP-IS	-	259	23	79.3	30
monoethylhexylphthalate	MEHP-N	-	277	14	134.3	30
monoethylhexylphthalate	MEHP-IS	-	281	14	137.3	30
monooctylphthalate	MOP-N	-	277	26	77.3	30
monooctylphthalate	MOP-IS	-	281	26	79.3	30
monononylphthalate	MNP-N	-	291	19	141.3	30
monononylphthalate	MNP-IS	-	295	19	141.3	30
dimethylphthalate	DMP-N	+	195	-11	163.1	3
diethylphthalate	DEP-N	+	223.1	-20	149.05	3
diisobutylphthalate	DBP-N	+	279.2	-17	149.05	3
diisooctylphthalate	DOP-N	+	391.3	-23	149.05	50
diethylhexylphthalate	DEHP-N	+	391.3	-23	149.05	50
benzylbutylphthalate	BzBP-N	+	313.2	-25	91.1	3

### 3. 结果

#### 3-1. 构建分析系统

基于高速正负离子切换MRM测定方式，进行了邻苯二甲酸酯及单酯的同时分析（Fig. 2）。对来自背景的鬼峰进行了确认，较多地检测出邻苯二甲酸酯，因此，分别在分析流路以及前处理流路上设置了洗涤色谱柱，除去了鬼峰。

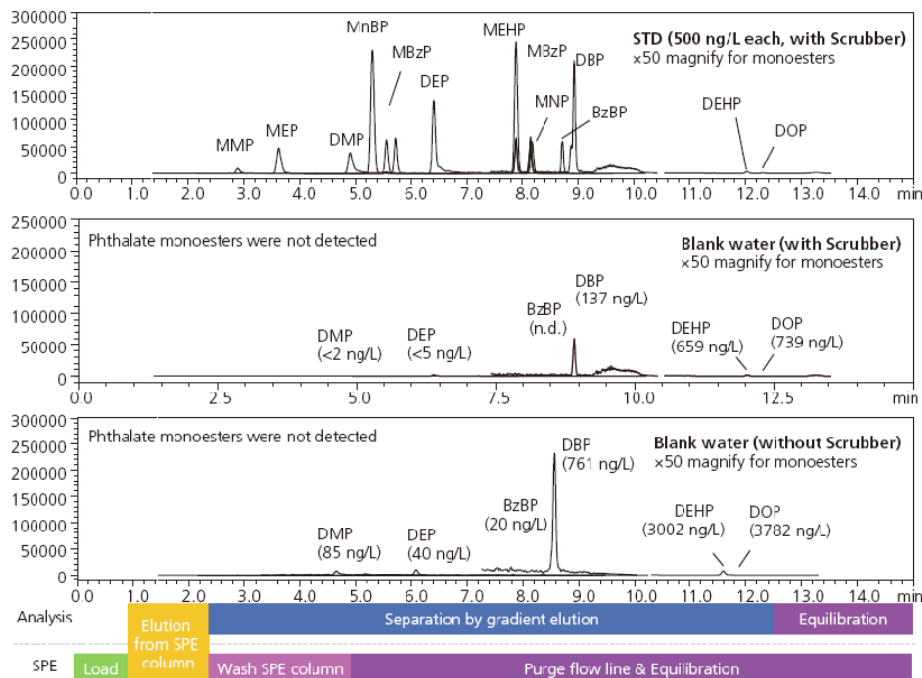


Fig. 2 标准样品溶液和空白溶液的MRM色谱图

#### 3-2. 基于江河水样品的分析系统确认

使用本系统制作了江河水中添加邻苯二甲酸酯的样品的工作曲线。各化合物的回收率以及定量结果如Table 3所示。各化合物都在线性、回收率方面得到了良好的结果，确认了本系统也可有效地应用于实际样品的分析。

Table 3 江河水中邻苯二甲酸酯的回收率及定量结果

Compound	RT (min)	Recovery (%) at 500 ng/L*	Linear range (ng/L)	R <sup>2</sup>	RSD (%) at LOQ
MMP	2.85	69.5 ± 11.6	100-10000	0.9997	9.3
MFP	3.65	103.6 ± 14.6	20-10000	0.9995	14.2
MEHHP	5.32	72.8 ± 0.1	10-10000	0.9996	13.0
MnBP	5.57	133.9 ± 16.1	10-10000	0.9991	11.1
MBzP	5.73	39.2 ± 3.5	5-10000	0.9974	12.7
MEHP	7.87	68.3 ± 12.7	5-10000	0.9994	8.5
NOIP	8.12	53.3 ± 2	5-10000	0.9978	14.2
MNP	8.14	55.6 ± 12.6	5-10000	0.9987	17.8
DMP	4.95	37.4 ± 5.1	2-10000	0.9997	17.4
DEP	6.42	100.8 ± 17.8	5-10000	0.9991	8.4
DBP	8.92	101.1 ± 15.5	50-10000	0.9998	4.2
DEHP	12.04	105.3 ± 19.6	20-10000	0.9956	8.4
DOP	12.30	105.4 ± 4.7	20-10000	0.9966	7.2
BzBP	8.71	115.5 ± 9.8	5-10000	0.9994	19.7

$$* \text{回收率} (\%) = \frac{\text{由在线SPE加载的各化合物的峰面积} (500 \text{ ng/L} \times 1 \text{ mL})}{\text{由手动进样器加载的各化合物的峰面积} (100 \text{ } \mu\text{g/L} \times 5 \text{ } \mu\text{L})}$$

#### 4. 结论

建立了使用在线固相萃取的邻苯二甲酸酯类同时分析系统。包括在线固相萃取在内的分析时间为15分钟/循环。通过使用2根洗涤色谱柱，可以降低背景峰。确认了本系统可以有效地应用于江河水样品的分析。