

Chromatography/
Mass Spectrometry

作者：

蔡成元

范莹莹

高级质谱产品专家

珀金埃尔默中国

珀金埃尔默公司QSight LC-MS/MS应对水质中6种 邻苯二甲酸酯类化合物测定 的解决方案



珀金埃尔默 LX50 UHPLC-QSight 系列
三重四极杆质谱仪

背景

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 是邻苯二甲酸酐与醇的反应产物，是全球生产量大，应用广泛的一类人工合成化工原料，常用作增塑剂和软化剂，用于增大塑料的可塑性和韧性。但PAEs易溶解出来，从而进入环境危害人类的健康。美国环保局将邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二异辛酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP) 以及邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP) 列为优先控制污染物。我国的生活饮用水卫生标准中也规定了部分PAEs的限值。目前，我国生态环境部在2022年4月发布标准HJ 1242-2022《水质 6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》，于2022年11月正式实施，为防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中邻苯二甲酸酯类化合物的测定方法，制定了本标准。

本文针对该标准，珀金埃尔默公司采用QSight LC-MS/MS液质联用系统，成功建立了水质中6种邻苯二甲酸酯类化合物的分析方案，根据保留时间及离子比率进行快速准确定性，内标法定量，其检出限完全满足标准中的检测限量要求，轻松应对日常检测分析要求。

实验方法

样品制备

参考标准HJ 1242-2022的萃取步骤。

LC-MS/MS仪器方法

珀金埃尔默 LX50 UHPLC参数：

色谱柱:Quasar SPP C18, 2.1×100mm, 2.6μm

捕集柱:C18, 4×150mm, 5μm

柱温:40℃

流速:0.4mL/min

进样量:2μL

质谱参数：

采用珀金埃尔默 QSight 420三重四极杆液质联用系统进行分析, 离子源参数及目标化合物质谱参数见表2和表3。

表1 液相色谱梯度洗脱表

Time/min	A/%	B/%
	水 (0.1%甲酸)	甲醇
0.0	80	20
6.0	30	70
10.0	2	98
13.0	2	98
13.2	80	20
19.0	80	20

表2 质谱离子源参数

离子源	ESI+
喷雾电压	5000 V
反吹气	100
雾化气	250
离子源温度	300 °C

表3 化合物质谱参数列表

化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	EV	CCL2	CE
邻苯二甲酸二甲酯 DMP	195.2	163.1	13	-52	-26
		77.1	7	-52	-31
邻苯二甲酸二乙酯 DEP	223	177.1	3	-52	-11
		149.1	2	-56	-16
邻苯二甲酸丁基苄基酯 BBP	313.4	91.1	15	-68	-13
		205.4	16	-72	-11
邻苯二甲酸二丁酯 DBP	279.1	149	1	-168	-13
		205	4	-104	-14
邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 DEHP	391.1	166.8	19	-72	-19
		149.2	15	-68	-18
邻苯二甲酸二正辛酯 DNOP	391.3	261.1	15	-124	-12
		149.1	15	-128	-14
邻苯二甲酸二甲酯-d4 DMP-d4	199	167.1	7	-64	-24
邻苯二甲酸二乙酯-d4 DEP-d4	227.2	181.2	12	-56	-11
邻苯二甲酸丁基苄基酯-d4 BBP-d4	317.2	91.1	13	-64	-36
邻苯二甲酸二丁酯-d4 DBP-d4	283.4	153	16	-64	-31
邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 d4DEHP-d4	395.4	171.3	2	-88	-20
邻苯二甲酸二正辛酯-d4 DNOP-d4	395.4	265.3	26	-84	-12

结果与讨论

由于该类化合物为增塑剂, 部分待测化合物会出现在液相色谱的管路中, 形成本底干扰, 故在泵的混合器出口后和自动进样器的进样阀前连接一根色谱柱作为捕集柱, 可将溶剂中的干扰物与样品瓶中待测物在分析色谱柱上分开, 如右图1所示。本方法一针进样测定6种邻苯二甲酸酯类化合物, 图2中展示了6种化合物的提取离子谱图。可见各个化合物的峰型对称, 所有异构体均取得良好的分离, 并保证每个色谱峰上有足够的采集点数, 以便获得准确的结果及优异的重复性。

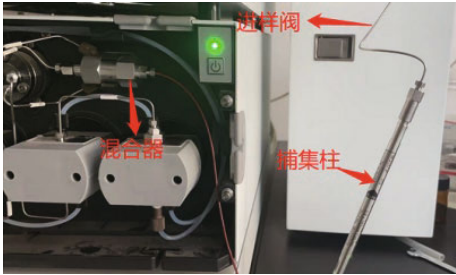


图1 捕集柱的连接示意图

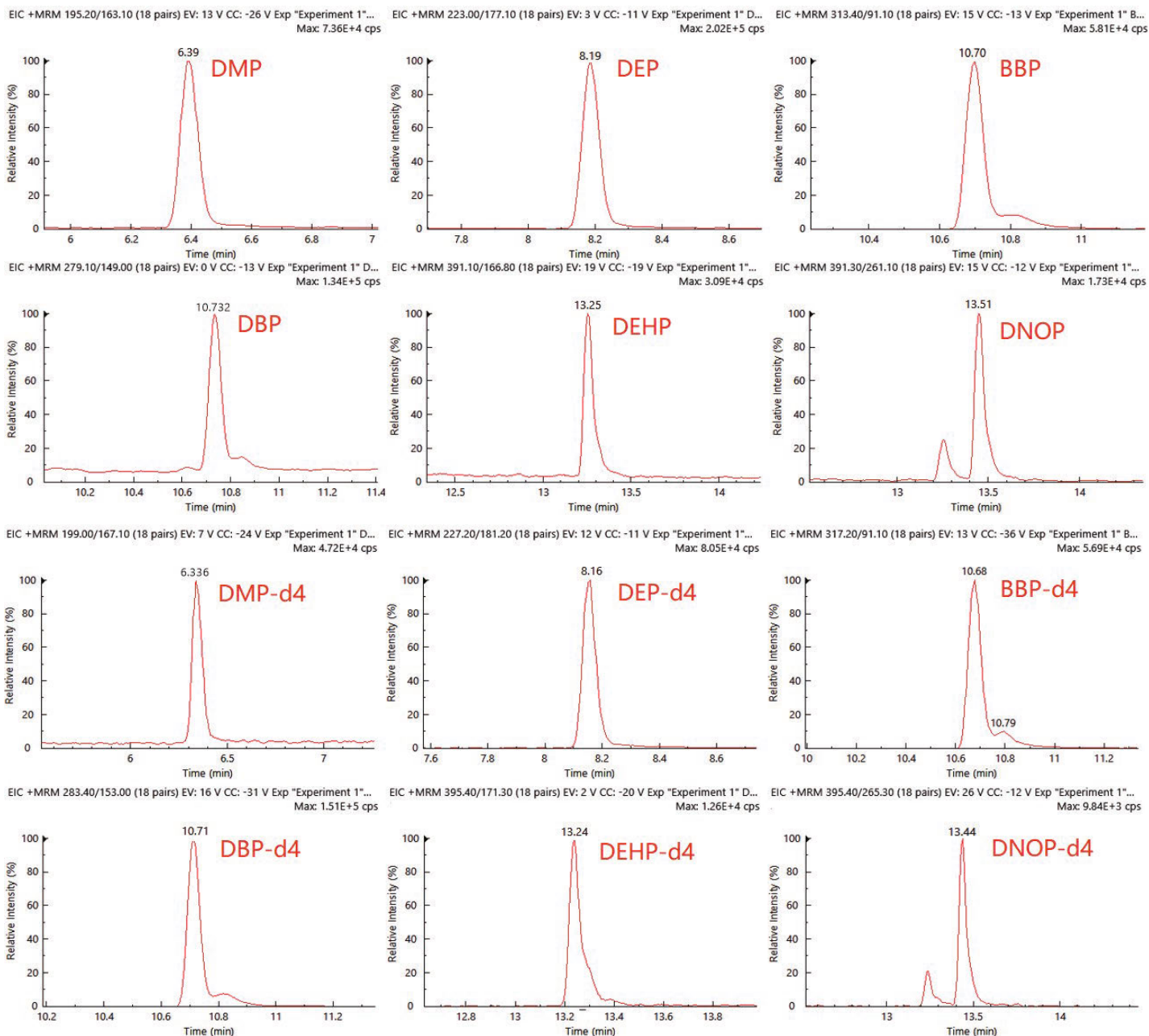


图2 6种邻苯二甲酸酯类化合物及其内标的提取离子色谱图 (浓度为100 $\mu\text{g/L}$)

用乙腈稀释混合标准溶液, 制成 $5\mu\text{g/L}$ – $400\mu\text{g/L}$ 的系列校准标准溶液, 其中DBP和DEHP为 $10\mu\text{g/L}$ – $400\mu\text{g/L}$, 以目标化合物的质量浓度为横坐标, 以其对应响应值与内标物响应值的比值为纵坐标, 建立标准曲线。图3为6种化合物的标准曲线情况, 各个化合物在线性范围内, 线性关系均较好, 相关系数 R^2 均大于0.997。同时考察了仪器方法的检出限浓度以及低中高三个浓度下的6针重现性测试 (见表4), 实验结果表明, 该仪器方法对于测定6种化合物具有优异的线性及重现性, 以及较高的灵敏度。

表4 6种邻苯二甲酸酯类化合物定量限、线性范围及其相关系数

化合物	仪器方法检出限 (µg/L)	线性范围 (µg/L)	重复性RSD (%)			线性相关系数 (R ²)
			10µg/L	50µg/L	100µg/L	
邻苯二甲酸二甲酯DMP	0.5	5-400µg/L	3.874	3.229	4.035	0.998
邻苯二甲酸二乙酯DEP	0.2	5-400µg/L	6.009	4.419	3.406	0.998
邻苯二甲酸丁基苄基酯BBP	0.03	5-400µg/L	4.999	4.221	3.637	0.997
邻苯二甲酸二丁酯DBP	0.5	10-400µg/L	6.099	4.953	5.045	0.997
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯DEHP	0.6	10-400µg/L	5.988	3.577	3.608	0.999
邻苯二甲酸二正辛酯DNOP	1	5-400µg/L	5.689	3.647	3.461	0.998

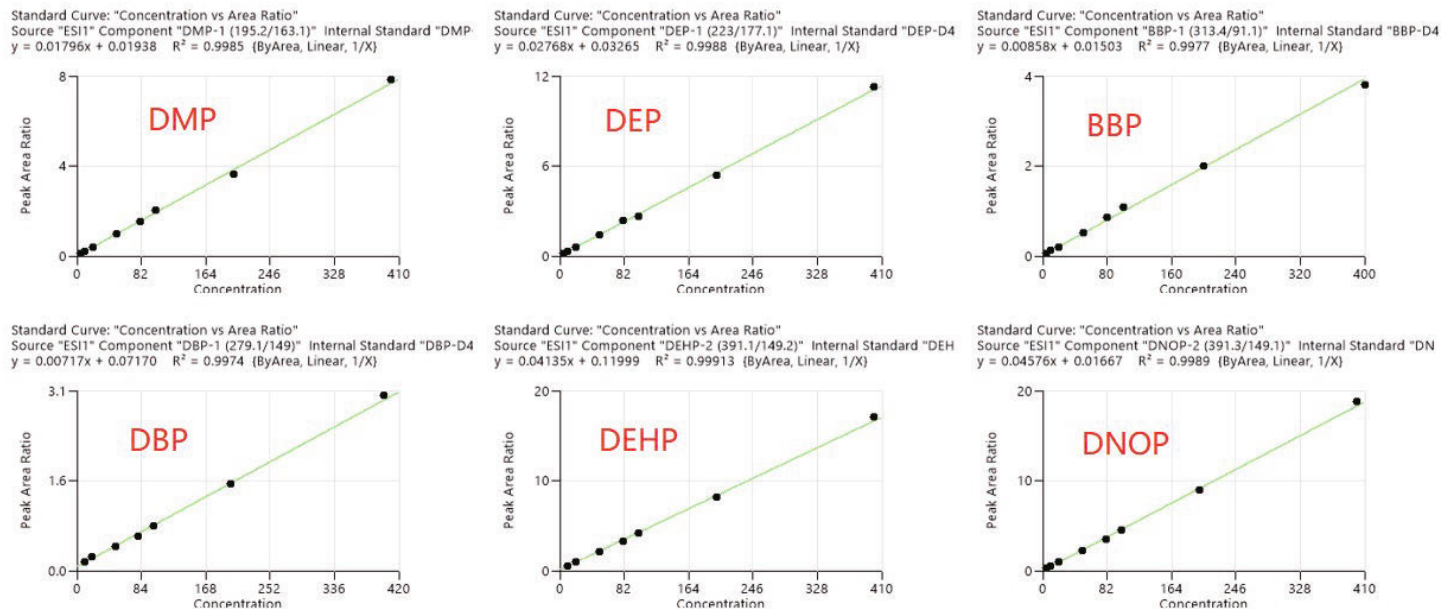


图3 6种邻苯二甲酸酯类化合物的标准曲线情况

结论

本文采用QSight LX50 UHPLC-QSight 420三重四极杆液质联用系统建立了快速、高灵敏度和可靠的LC-MS/MS实验方法测定水质中6种邻苯二甲酸酯类化合物的含量。本方法具有分析速度快、灵敏度高、准确度好等特点,且检出限低于HJ 1242-2022《水质 6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》标准中限量的要求,同时数据显示,其重复性和线性均较好,为后期高通量的样品测定提供可靠的保障。

珀金埃尔默的QSight三重四极杆液质联用系统具有其独特专利的HSID自清洁技术,应对高通量复杂样品分析时,无需清洗维护,不损失灵敏度,即可完成大量样品的分析,节省维护时间及成本。

参考文献

[1]. HJ 1242-2022《水质 6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法》,中华人民共和国国家生态环境标准,生态环境部

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司

地址: 上海张江高科技园区张衡路1670号

邮编: 201203

电话: 021-60645888

传真: 021-60645999

www.perkinelmer.com.cn



要获取我们位于全球的各个办公室的完整列表, 请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs/>

版权所有 ©2022, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。

本资料中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知。