

采用自动 SPME 和 GC-MS 测定水中的 亚 ppb 级邻苯二甲酸盐

应用文摘

环境保护

作者

刘文民
安捷伦科技(上海)有限公司
中国上海市外高桥保税区英伦路 412 号
邮编 200131

摘要

在 CTC CombiPAL 自动进样器 GC-MS 平台上采用固相微萃取 (SPME) 方法分析水样品中的邻苯二甲酸酯。在本方法中, 使用 CombiPAL 自动进样器自动进行样品前处理, 包括 SPME 萃取头预调节、吸附和脱附, 从而提高了 SPME 方法的精确度。还研究了萃取温度、萃取时间和盐析效应对方法的影响。选择最佳条件用于分析实际样品。本方法中邻苯二甲酸酯的检测限为亚 ppb 级。

前言

邻苯二甲酸酯 (PAE) 是许多塑料制品中用于保持塑料在室温下柔软性质的主要添加剂。由于邻苯二甲酸酯不是以化学方式而是仅以物理方式与塑料结构结合, 因此它有可能从塑料产品中溶出。由于使用普遍, 这些化合物被相对大量地释放到环境中。近年来, 由于邻苯二甲酸酯具有疑似致癌性和拟雌激素性, 因此接触邻苯二甲酸酯的人群日益受到关注。

液-液萃取 (LLE) 技术已广泛用于从水性样品中分离 PAE。然而这些方法通常耗费大量人力、耗时并且需要使用大量溶剂。固相微萃取 (SPME) 是用于气相色谱分析的一种快速、灵敏、无溶剂并且经济的样品前处理方法。与溶剂萃取相比, SPME 的主要优势在于溶剂用量减少、萃取和分析结合一次进行以及能够检测更少的样品量。它还能够提供高灵敏度的分析结果, 可用于检测溶于大多数基质中的极性和非极性分析物, 样品直接进样到气相色谱 (GC) 和液相色谱 (LC) 中。

将萃取头直接浸入液相或者通过顶空进样来萃取水溶液样品中的分析物。然后在 GC 的注射口热脱附吸附的分析物, 使用适当的色谱柱和检测器进行分析。

CombiPAL 提供了一种完全自动化的 SPME 样品前处理方法。从预调节到吸附再到脱附, SPME 萃取头的移动都被软件所控制, 实现最佳精确度。样品在被萃取之前或在萃取的过程中都可以加热或振摇, 显著缩短半挥发性化合物的样品前处理时间。萃取头伸进样品瓶内的深度可以调整, 因此萃取头可在液相中进行萃取, 也可进行顶空萃取。在高温 GC 进样器中热脱附化合物后, 萃取头可在另一个具有加温及冲洗功能的清洗槽内活化再生。



在该应用中，联用 CombiPAL 和 GC-MS 自动进行 SPME 样品前处理过程，测定水溶液样品中的增塑剂。

浓度为 1,000 ng/mL，然后将所得溶液通过 MiliQ 纯水稀释为测试浓度。

实验部分

CombiPAL

预保温时间:	60 秒
柱温箱温度:	40 °C
振荡速度:	500 rpm
振荡时间:	5 秒
振荡停止时间:	2 秒
样品瓶穿透深度:	25 mm
萃取时间:	1200 s
脱附到:	GC 进样口 1
进样时穿透深度:	54 mm
脱附时间:	120 s
萃取头预调节时间:	300 s

SPME

SPME 萃取头购自 Supelco 公司（美国宾夕法尼亚州 Bellefonte 北哈里森路 595 号），该萃取头类型是聚二甲硅氧烷/二乙烯基苯 (PDMS/DVB)，涂层厚度为 65 μm。

6890 GC

进样口温度:	270 °C
载气类型:	氦气
柱温箱条件:	50 °C, 10.00 °C /min 至 260 °C (3.00 min)
色谱柱:	DB-5ms 30 m × 250 mm, 0.25 μm
模式:	恒流
流速:	1.3 mL/min

5975 MS

采集模式:	同步 SIM/scan
质量范围:	40–300
样品:	3
驻留时间:	30 ms
离子源:	230 °C
四级杆质谱:	150 °C

其他参数参见表 1。

表 1 中的 PAE 标准品可从国药集团（中国上海）购买。将 PAE 标准品溶解于甲醇中，

结果和讨论

由于 PAE 是半挥发性化合物，因此选择浸入萃取模式，样品体积为 18 mL。

当萃取温度超过 40 °C 时，GC 色谱图中会出现许多不相关的峰，这会缩短萃取头的寿命，因此必须权衡萃取相的寿命与平衡速度并作出最佳选择。我们在下列实验中的所有萃取选择 40 °C 的温度。

已研究了 40 °C 下萃取时间对萃取量的影响。不同化合物的萃取效率与萃取时间成比例。图 1 显示萃取时间与响应的关系曲线。如图 1 所示，萃取时间超过 20 分钟时，响应变化较小，这意味着大多数化合物的萃取在该点达到平衡。在该实验中，选择萃取时间为 20 分钟。

还研究了向该样品中加入 NaCl 带来的盐析效应。结果表明当加入盐时，DEP、DMP 和 DBP 的萃取效率提高，而 DCHP、DEHP 和 DPP（参见表 1 中的化合物名称）的萃取效率降低，如图 2 所示。在该实验中，选择盐浓度为 20% (W/V)。图 3 显示了在最佳条件得到的 PAE 的 SIM 色谱图。该色谱图表明可以通过调节柱温箱升温程序来缩短分析时间。

表 1. 化合物信息

化合物名称	缩写	保留时间 (分钟)	SIM 离子
邻苯二甲酸二戊酯	DPP	10.179	135, 149, 163, 177
邻苯二甲酸二异壬酯	DEHP	11.862	93, 105, 149, 177
邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	15.749	93, 104, 149, 167
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	17.517	93, 105, 149, 177
邻苯二甲酸二甲酯	DMP	20.666	104, 135, 163, 194
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	20.836	93, 149, 104, 205

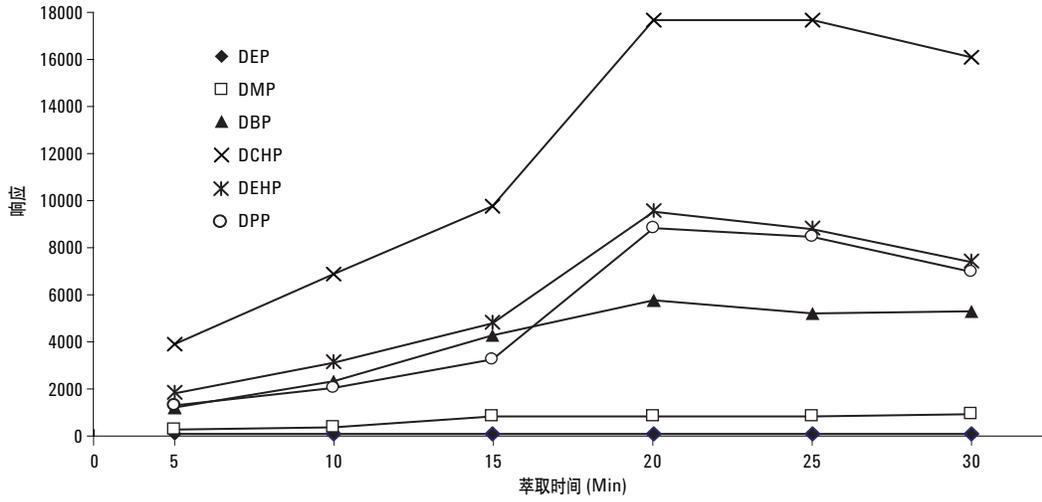


图 1. 萃取时间-响应曲线 (40 °C)

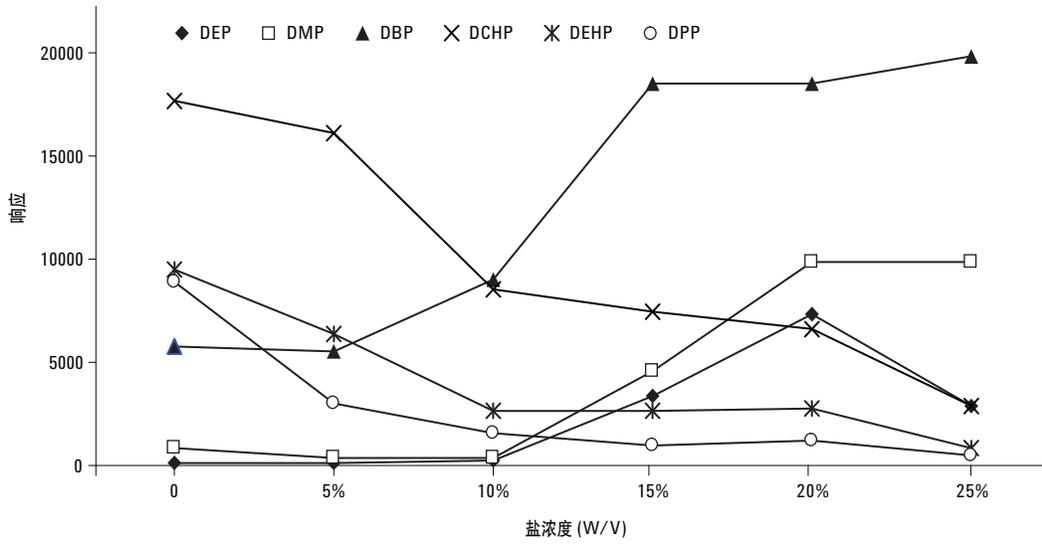


图 2. 盐浓度对萃取的影响

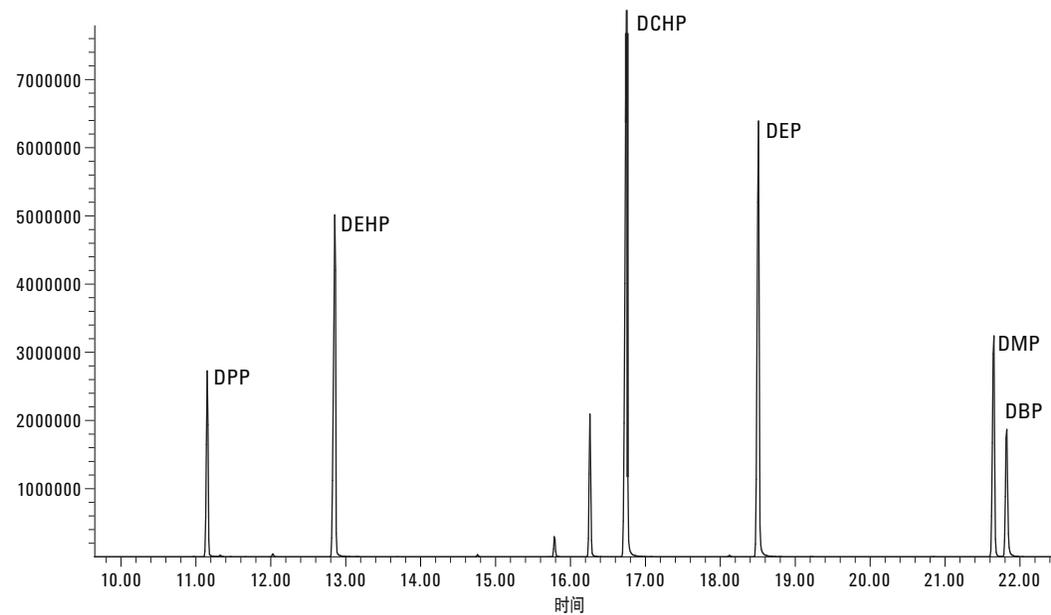


图 3. 最佳萃取条件得到的 PAE 的 SIM 图

使用浓度范围在 0.5 ppb 至 1 ppm 的标准溶液在最佳萃取条件下测定分析物的线性关系。表 2 显示出浓度范围及相关系数。分析的精确性以 1 ppb 的相对标准偏差 (RSD) 表示, 结果在表 2 中显示。除 DPP 之外, 这些有机酯的 RSD 小于 10%; 计算了信噪比为 3 时的检测限。

为了说明最佳 SPME 方法的性能, 分析自来水、饮用水和饮水机的纯净水中的邻苯二甲酸酯含量。表 3 显示了这三个样品中检测到的邻苯二甲酸酯含量。

结论

配有 SPME 模块的 CombiPAL 自动进样器可用于分析水中的 PAE。自动进行 SPME 的预调节、萃取、吸附和脱附及精确控制等特性, 提高了 SPME 方法的精确性。由于这些分析物浓缩到 SPME 的涂层中, 因此可使用 SPME 检测痕量污染物。在这类应用中, PAE 的检测限低至亚 ppb 级。

更多信息

有关我们产品与服务的详细信息, 请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

表 2. 方法验证结果

	线性范围 (ng/mL)	相关系数 (r^2)	RSD(%) N=7 (1 ppb)	检测限 (ng/mL)
DPP	1-1000	0.996	12	0.34
DEHP	1-1000	0.996	8.6	0.29
DCHP	0.5-1000	0.989	8.9	0.08
DEP	1-1000	0.999	7.8	0.29
DMP	1-1000	0.998	7.1	0.38
DBP	1-1000	0.970	5.6	0.23

表 3. 样品分析结果 (单位 ng/mL)

	自来水	饮用水	纯净水
DPP	n.d. ¹	n.d.	n.d.
DEHP	n.d.	n.d.	n.d.
DCHP	40.5	n.d.	n.d.
DEP	n.d.	78.9	n.d.
DMP	n.d.	23.6	n.d.
DBP	61.3	45.7	25.0

¹ 未检测到

安捷伦对本资料中出现的错误, 以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标, 如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2008

中国印制
2008 年 1 月 14 日
5989-7726CHCN