

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.04.018

气相色谱-质谱联用内标法测定土壤中 11 种酞酸酯^{*}

黄玉娟¹ 陈永山¹ 骆永明^{1,2**} 章海波¹ 宋 静¹

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 南京土壤研究所, 南京, 210008;

2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台, 264003)

摘 要 建立了土壤中 11 种酞酸酯 (PAEs) 的气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 内标分析方法, 通过优化色谱柱升温程序和载气流量后, 11 种酞酸酯在 18 min 内得到良好的分离. 同时以连续 7 次进样后计算 PAEs 峰面积响应值和峰面积变异系数为衡量指标, 并逐个优化 GC-MS 的进样口温度、GC 与 MS 的接口温度、进样方式和进样体积等 GC-MS 仪器操作参数, 确定了 GC-MS 分析 PAEs 的最优条件为进样口温度 250 °C, 接口温度 280 °C, 载气流速 1.2 mL·min⁻¹, 进样体积 1.0 μL, 非脉冲进样方式. 该分析条件下 PAEs 各组分的检出限 (S/N=3) 为 0.37—1.97 μg·L⁻¹. 该分析方法用于土壤样品中酞酸酯含量分析, 并用苯甲酸苄酯 (Benzyl Benzoate) 作为内标物, 用内标法对 11 种酞酸酯进行定量, 方法检出限 0.01—0.07 mg·kg⁻¹, 土壤加标回收率基本在 93.0%—115.0% 范围内, 结果可行.

关键词 气相色谱-质谱联用, 酞酸酯, 土壤.

酞酸酯 (Phthalic Acid Esters, PAEs), 又名邻苯二甲酸酯, 是目前世界上生产量大、应用面广的人工合成有机化合物, 广泛应用于塑料制品^[1]. PAEs 在空气、地下水、底泥、土壤、植物和人体组织等环境介质中均有检出, 污染程度较为普遍, 已成为全球性污染物^[2-9]. 某些 PAEs 具有内分泌干扰效应, 具有或可能存在潜在的环境风险^[10-11]. 据报道, 我国土壤的 PAEs 污染程度较为严重, 北至哈尔滨, 西至安康, 南到雷州半岛以及东部沿海城市均有检测到, 多数在 mg·kg⁻¹ 数量级, 一些发达城市周边的蔬菜基地土壤 PAEs 总量可高达 35.62 mg·kg⁻¹^[12].

环境介质 PAEs 的分析方法主要有气相色谱法 (GC)、高效液相色谱法 (HPLC)、红外光谱法、分光光度计 (包括紫外光和荧光法) 以及色谱-质谱联用 (气相-质谱联用 (GC-MS) 和液相-质谱联用 (HPLC-MS)) 等^[13-20]. 普通的气相色谱和高效液相色谱在分析过程中只根据保留时间来定性和定量 PAEs 可能会出现假阳性的问题. 复杂的环境介质 (如土壤样品) 往往存在众多的干扰物质, 影响和干扰样品中 PAEs 分析的准确性. GC-MS 可通过特征离子扫描 (SIM 模式), 减少定性定量的干扰信息而获得更为可靠的结果. 目前, 用 GC-MS 分析环境 PAEs 也已有一些研究进展, 但系统研究 GC-MS 操作参数对 PAEs 分析结果的影响鲜有报道.

本文选取常见 11 种 PAEs (包括 8 种已被确定为环境内分泌干扰物), 通过改变 GC-MS 操作参数, 如进样口温度、GC-MS 接口温度、进样方式和进样体积等, 系统研究仪器参数的改变对 PAEs 分析结果的影响, 以便确定最优的仪器分析条件, 为开展 PAEs 的研究工作提供技术支持, 同时探讨了该方法应用于土壤酞酸酯含量测定的可行性, 为土壤样品中酞酸酯残留量的测定提供可靠的分析方法.

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

仪器: Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪 (配 CTC 自动进样器) (美国 Agilent 公司); 850 旋

2012 年 6 月 20 日收稿.

^{*} 国家水体污染控制与治理科技重大专项课题 (2008ZX07101-006-05); 中国科学院“优秀博士学位论文; 院长奖获得者科研启动专项资金”资助.

^{**} 通讯联系人, Tel: 0535-2109007; E-mail: ymluo@yic.ac.cn

转蒸发仪(瑞士 BÜCHI 公司);冷冻干燥仪(美国 LABCONCO 公司);Mili-Q Academic 超纯水仪(美国 MILIPORE 公司);SE812 氮吹仪(北京帅恩科技有限责任公司);KQ-600DB 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司).

试剂:11 种 PAEs 标准品(购自德国 Dr 公司)(表 1);丙酮(分析纯,购自上海国药集团化学试剂有限公司);正己烷(色谱纯,购自美国 TEDIA 公司);内标物:苯甲酸苄酯(购自德国 Dr 公司);佛罗里硅土:60—100 目,(购自美国 Wz. der Floridin 公司),用于提取液净化.

表 1 11 种 PAEs 基本信息
Table 1 Information of the 11 selected PAEs

中文名	英文名	缩写	纯度/%	化学式	分子量
邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	DMP	99.0	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.18
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	DEP	99.0	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.34
邻苯二甲酸二丙酯	Dipropyl phthalate	DprP	99.0	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	250.29
邻苯二甲酸二正丁酯	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	DBP	99.5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34
邻苯二甲酸二正戊酯	Di- <i>n</i> -pentyl phthalate	DPP	99.5	C ₁₈ H ₁₆ O ₄	306.40
邻苯二甲酸二正己酯	Di- <i>n</i> -hexyl phthalate	DHP	99.0	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	99.0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56
邻苯二甲酸二正辛酯	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	DOP	99.0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56
邻苯二甲酸丁苄酯	Benzylbutyl phthalate	BBP	99.5	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.36
邻苯二甲酸二环己酯	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	99.5	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	330.42
己二酸二(2-乙基)己酯	Di(2-ethylhexyl) adipate	DOA	99.5	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	370.57

1.2 标准溶液的配制

用分析天平(0.0001 g)称取 PAEs 各组分的相应量,用正己烷定容,配成 100.0 mg·L⁻¹的混合标准母液,用安培瓶密封并储存于 4 ℃ 冰箱中保存.取出封存好的 100.0 mg·L⁻¹的混合标准母液,放至室温后,逐级稀释,用正己烷定容配成 1.0 mg·L⁻¹和 10.0 μg·L⁻¹两个浓度混合标样的工作液.

1.3 土壤样品来源及前处理

土壤来源:南京牛首山黄棕壤,浙江富阳水稻土和安徽铜陵水稻土.

土壤样品的预处理采用超声波提取法,该前处理方法是本课题组前期的研究成果^[21].具体步骤如下:

提取:称取 10.00 g 过 60 目筛后风干土样,放入干净的玻璃离心瓶中并加入 1.00 mg·L⁻¹苯甲酸苄酯(BB)内标物 100.0 μL,然后加入 1:1(V/V)丙酮和正己烷混合溶液 30 mL,静置过夜.在水温 25 ℃ 下超声 30 min,离心(1500 r·min⁻¹,5 min),上清液用中速定性滤纸过滤于梨型瓶中.再向离心瓶中加入 1:1(V/V)丙酮和正己烷混合溶液 20 mL,超声 15 min,离心,上清液过滤.再重复一遍,合并 3 次上清液(约 70 mL),旋转蒸发(350 r·min⁻¹,40 ℃ 水浴及转速 80 r·min⁻¹)至 1—2 mL,之后加入 3—4 mL 正己烷混匀,再旋转蒸发至 1—2 mL.

净化:采用湿法装填方式,先在层析柱(玻璃层析柱,内径 0.8 cm,长 26 cm)底部用脱脂棉堵上,填入 2 cm 左右的无水硫酸钠,用正己烷淋洗 3 次后,添加用正己烷浸泡过的佛罗里硅土 10 cm,反复用正己烷淋洗.将浓缩液转至装填好的层析柱中,并用正己烷洗涤梨型瓶 3 次(每次 2 mL),洗涤液也全部倒入层析柱中,等柱中的液体全部滴完后,用 5 mL 正己烷淋洗柱子.将所有过层析柱的液体收集于带刻度的尾型瓶中,并按上述条件旋转蒸发至 1—2 mL,再加正己烷 3 mL,再旋转蒸发至 <1 mL,用正己烷定容至 1 mL,旋涡混合后待上机测定.

1.4 GC-MS 分析条件

色谱柱:DB-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气:He(>99.999%);载气流速 1.2 mL·min⁻¹;进样口温度 250 ℃;进样体积:1 μL;进样方式:非脉冲不分流;定量方法:内标法;柱子的升温程序为:50 ℃(保持 1 min),以 30 ℃·min⁻¹升至 200 ℃(保持 1 min),再以 8 ℃·min⁻¹升至 280 ℃(保持 3 min).溶剂延迟时间 5 min,后运行温度为 285 ℃.

离子源温度为 230 ℃;接口温度 280 ℃;检测电压 1.012 kV.

2 结果与讨论

2.1 分析条件的优化与选择

在实际操作过程中,改变分析仪器条件,对 PAEs 的分析会有不同结果. 如升温程序的改变,会导致 PAEs 的保留时间改变;进样口的温度改变会导致峰面积的改变等,以致影响整个分析方法的速度和稳定性等. 通过同时考察 10.0 μg·L⁻¹ (A) 和 1.0 mg·L⁻¹ (B) 两个浓度的混标液,通过对每种 PAEs 的特征离子提取峰进行积分,以连续进样 7 次的峰面积响应度的平均值和变异系数来衡量参数对方法的影响,并逐个优化分析参数(表 2),使 11 种 PAEs 在 18 min 内都得到很好的分离.

表 2 仪器分析参数设置

Table 2 Instrument analysis parameters setting

方法编号	进样口温度/℃	GC-MS 的接口温度/℃	进样时是否脉冲 ^a	进样体积/μL
Method 1	200	280	否	1.0
Method 2	250	280	否	1.0
Method 3	280	280	否	1.0
Method 4	250	280	是	1.0
Method 5	250	250	否	1.0
Method 6	280	250	否	1.0
Method 7	250	280	否	2.0

a 脉冲条件为进样脉冲压力: 25 pis, 1 min; 1.5 min 后分流放空流量: 20 mL·min⁻¹

2.1.1 升温程序的选择

为了使 11 种结构有差异的 PAEs 在较快的时间内全部出峰,且能较好地分离. 采用程序升温(考虑到色谱柱最高承受温度为 320 ℃)对柱温进行优化,并不断调节升温速度和温度的保持时间,另外在实验过程中发现,载气流速的改变对物质的出峰时间、峰形、分离度均有影响. 在恒流状态下,当载气流量为 1.0 mL·min⁻¹ 和 1.5 mL·min⁻¹ 时不能获得良好的分离,因此,设定载气流量为 1.2 mL·min⁻¹,程序升温为初始柱温 50 ℃(保持 1 min),以 30 ℃·min⁻¹ 升至 200 ℃(保持 1 min),再以 8 ℃·min⁻¹ 升至 280 ℃(保持 3 min),在 18 min 内 11 种 PAEs 和 1 种内标物得到良好的分离如图 1 所示.

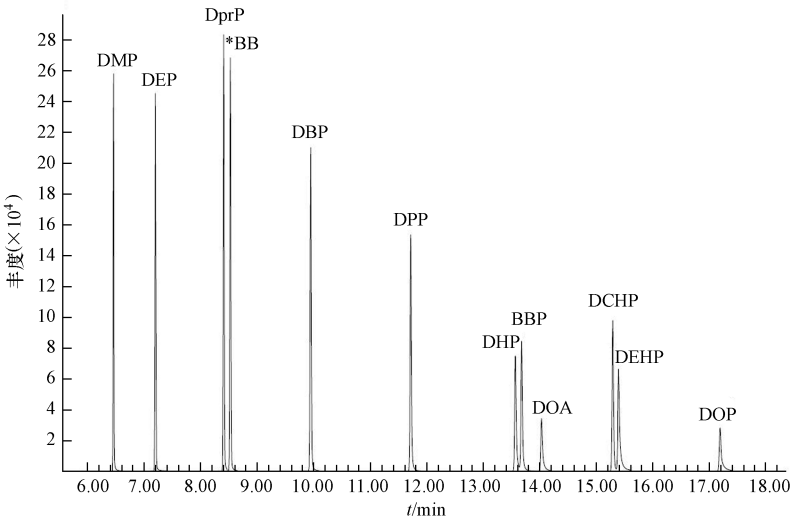


图 1 11 种 PAEs 混标(1.0 mg·L⁻¹) 的 GC-MS 的分离谱图(* BB 为内标物)

Fig.1 Chromatogram of 11 PAE standards (1.0 mg·L⁻¹)

2.1.2 进样口温度的选择

进样口温度是液体进样时汽化的关键参数,要保证所有组分均能汽化,需要选择一个合适的温度,

从图 2 可以看出,随进样口温度的升高,各组分的峰面积响应值有增加的趋势,但高的进样口温度(如 Method 3,进样口为 280 ℃)也产生较大的变异系数,特别是高浓度样品(1.0 mg·L⁻¹,图 2B),峰面积的变异系数较大(>10%),原因可能是温度过高会致使某些组分产生样品歧视现象(发生分解或降解)^[22].因此,在本研究条件下,选择 Method 2,进样口温度为 250 ℃较为合适.

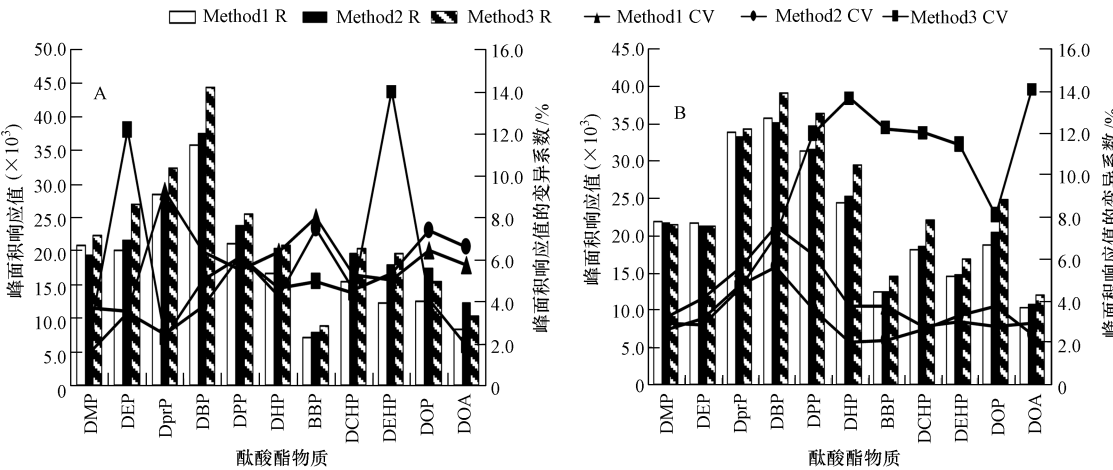


图 2 进样口温度对 PAEs 峰面积响应值(R)和变异系数(CV)的影响
(A. 10.0 µg·L⁻¹;B. 1.0 mg·L⁻¹)

Fig.2 The response values (R) and coefficient of variation (CV) of PAEs peak area with inlet temperature

2.1.3 GC 与 MS 接口温度的选择

GC 与 MS 的接口是分析组分从色谱柱流出进入 MS 离子源的重要部位,GC 与 MS 的接口温度过低可能会引起色谱柱流出物的冷凝^[23],影响分析结果的准确度,温度过高会影响仪器的使用寿命,因此本文对接口温度也进行了优化,图 3 结果表明,峰面积响应度随接口温度的降低而降低(Method 2 与 Method 5 的比较),但这种降低可以被进样口温度的升高而补偿(Method 6),但变异系数较大,因此,选择 Method 2,进样口温度(250 ℃)和接口温度(280 ℃)进行下一步实验.

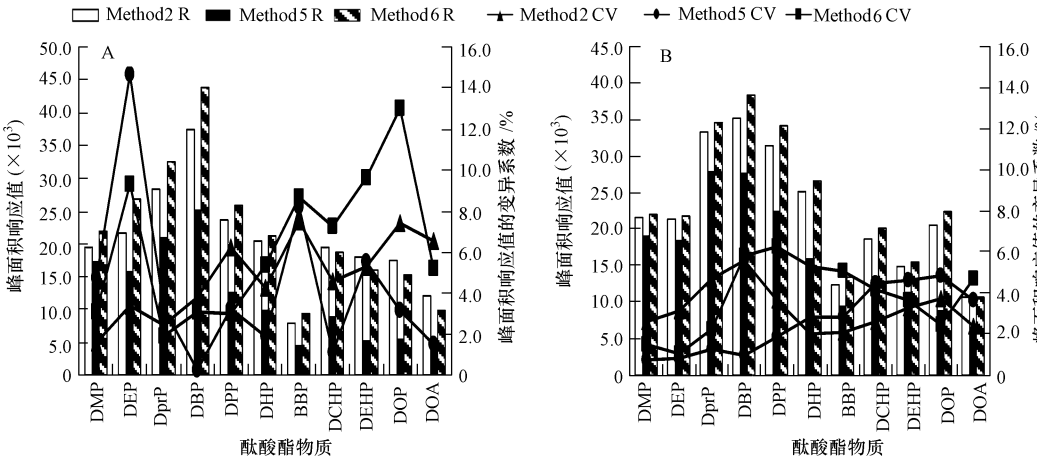


图 3 GC 与 MS 接口温度对 PAEs 峰面积响应值(R)和变异系数(CV)的影响
(A. 10.0 µg·L⁻¹;B. 1.0 mg·L⁻¹)

Fig.3 The response values (R) and coefficient of variation (CV) of PAEs peak area with GC-MS interface temperature

2.1.4 进样方式的选择

脉冲进样即在进样时加大柱头压,使样品快速进入柱子.脉冲进样方式可以减少样品在进样口停留时间,减少分析组分的损失和热分解,有利于低浓度组分分析^[9],但是瞬间的高压也容易引起分析组分在进样口的失真.因此,是否选择脉冲进样方式与待分析组分和分析方法有关.图 4 结果显示,高浓度样

品($1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,图 4B)采用脉冲进样方式的组分峰面积响应值和变异系数均优于非脉冲进样方式的,但低浓度样品($10.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,图 4A)脉冲进样方式并没表现出优越性,反而对于高分子量组分的峰面积响应值和变异系数均劣于非脉冲进样方式的.这可能是瞬间高压引起分析组分的歧视现象.综合考虑,选择 Method 2 非脉冲进样方式比较合适.

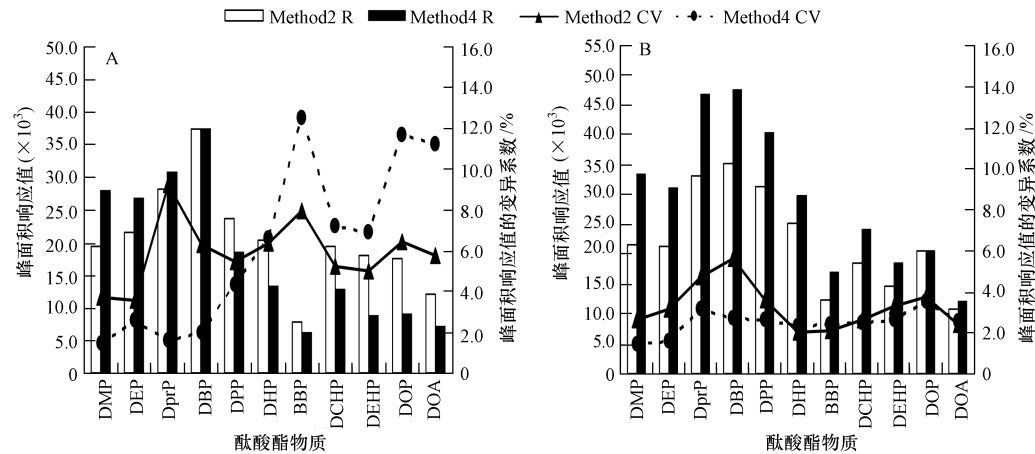


图 4 进样方式对 PAEs 峰面积响应值(R)和变异系数(CV)的影响
(A. $10.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;B. $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig. 4 The response values (R) and coefficient of variation (CV) of PAEs peak area with injection methods

2.1.5 进样体积的选择

由于 MS 检测器是质量型检测器,在一定浓度范围(线性范围)内,响应值大小与单位时间内通过检测器的分析物质的量呈正比,即响应值与单位时间内进入检测器中的某组分质量呈正比,当高浓度样品,进样体积变化时,可明显增加分析物质的量,因此响应值会明显加大,但是低浓度样品,进样体积变化时,分析物质的量增加没有高浓度样品那样明显,响应值也未得到明显的增加,从图 5 也可以看出,分析样品浓度大($1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,图 5B)时,增加进样体积可以增加峰面积的响应值,但在低浓度时($10.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,图 5A),增加进样体积并没有表现出好的分析效果,同时考虑到毛细管柱的过载问题,进样体积选择为 method 2 的进样体积 $1\text{ }\mu\text{L}$.

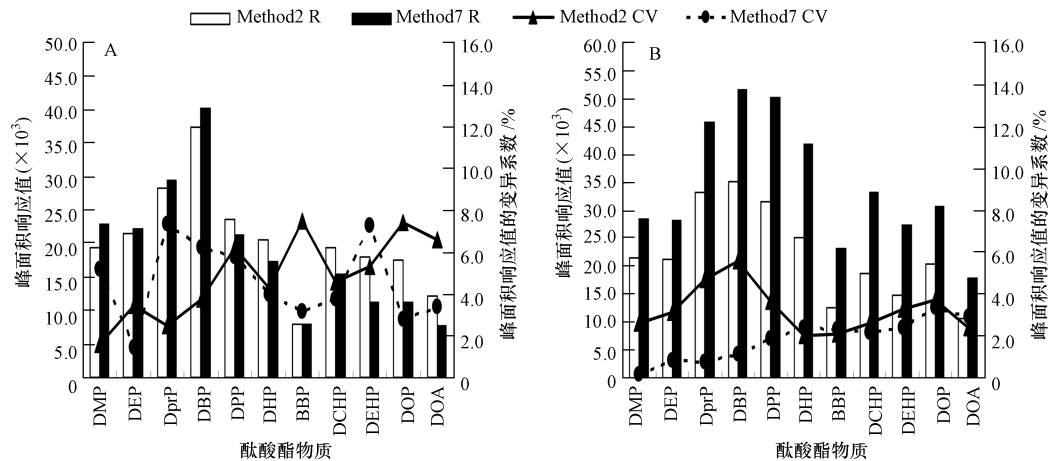


图 5 进样体积对 PAEs 峰面积响应值(R)和变异系数(CV)的影响
(A. $10.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;B. $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig. 5 The response values (R) and coefficient of variation (CV) of PAEs peak area with injection volumes

2.2 分析方法评价

2.2.1 PAEs 各组分的线性关系和检出限

取出封存好的 $100.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准母液,放至室温后,逐级稀释,用正己烷定容,配制 10.0 、

50.0、100.0、250.0、500.0、1000.0、2500.0、5000.0、10000.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 系列的标准溶液,内标物浓度为 1000.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,分别进行 GC-MS 测定,用峰面积和各组分的质量浓度作图,计算 PAEs 各组分的回归方程及相关系数,并不断稀释低浓度进样,获得各组分的信噪比(S/N),当 $S/N=3$ 时所对应的浓度为各组分的检出限.结果表明 PAEs 各组分线性关系良好,检出限较低(表 3),为 0.37—1.97 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2.2 方法回收率

选择南京牛首山黄棕壤、浙江富阳水稻土和安徽铜陵水稻土 3 种土壤作为 PAEs 加标的土壤基体,在已知样品中加入 1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PAEs 混合标样 50.0 μL ,按“1.3 节”所示的前处理方法,3 种土壤的加标回收率基本在 93.0%—115.0% 范围内^[21],除了 DMP、DEP 回收率较低(68.9%、53.1%),原因可能是 DMP 和 DEP 的饱和蒸汽压较高,在蒸发浓缩的过程中有损失^[24];而 DEHP 的回收率较高(160%),可能原因是 DEHP 的环境背景值较高,或者添加的标样和土壤体系的老化程度不够充分,导致其回收率偏高^[21,25].

表 3 PAEs 各组分的线性方程,检出限

Table 3 Regression equations and detection limits of PAEs

PAEs	定量特征离子	出峰时间/ min	回归方程	相关系数 (<i>r</i>)	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
DMP	163,77,194	6.46	$y=1.2171x-0.0541$	0.9998	0.42
DEP	149,77,222	7.19	$y=1.2023x-0.0704$	0.9997	1.21
DprP	149,191,209	8.42	$y=1.8985x-0.1821$	0.9997	1.15
DBP	149,223,278	9.95	$y=2.0298x-0.2429$	0.9995	0.37
DPP	149,237,219	11.73	$y=1.7689x-0.218$	0.9987	0.40
DHP	149,251,334	13.58	$y=1.5721x-0.3958$	0.9971	1.34
BBP	149,91,206	13.69	$y=0.8464x-0.1311$	0.9990	0.87
DCHP	129,121,147	14.05	$y=0.6346x-0.1658$	0.9982	1.58
DEHP	149,167,249	15.31	$y=1.232x-0.2588$	0.9981	0.58
DOP	149,167,279	15.41	$y=1.0191x-0.222$	0.9924	1.97
DOA	149,279,390	17.21	$y=1.3152x-0.4627$	0.9969	1.74

2.2.3 方法检出限

在已知土壤中添加 1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PAEs 混合标样 50.0 μL ,按“1.3 节”所示的前处理方法,连续做 7 个回收重复实验,计算该方法条件下的方法检出限 MDLs($\text{MDLs}=S\times t_{(n-1,0.99)}$; S 为 7 个重复的标准偏差($n=7$); $n-1$ 为自由度;0.99 为 99% 的置信区间),结果见表 4,11 种 PAEs 方法检出限在 0.01—0.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内,这种处理方法可以满足土壤 PAEs 的分析要求.

表 4 方法检出限

Table 4 Method detection limits(MDLs)

PAEs	DMP	DEP	DprP	DBP	DPP	DHP	BBP	DCHP	DEHP	DOP	DOA
检出限/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.03	0.01	0.02	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.018	0.03	0.03

2.2.4 土壤中 PAEs 含量测定

用上述方法测定了长三角地区某蔬菜地 3 个不同点位的土壤样本,按“1.3 节”所述进行样品前处理后上机测定,根据 PAEs 标准品的保留时间确定样品中的 PAEs 种类,再根据各组分的峰面积用内标法定量(表 5). Σ PAEs 含量在 2.7—4.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,其中 DMP、DprP、DPP 为未检出,DCHP 浓度较低,在 0.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右,DEP、DEHP 的含量较高,约 1.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,由于我国目前还没有土壤 PAEs 的控制标准和治理标准,参考美国 6 种土壤 PAEs 控制标准和治理标准,DEP 和 DBP 已超过美国 PAEs 控制标准(0.071 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、0.081 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),但低于治理控制标准(7.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、8.1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[26].

表 5 3 个不同点位土壤样本中 11 种 PAEs 的含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 5 Determination results of the PAEs in three different site soils

PAEs	点位 1	点位 2	点位 3
DMP	ND	ND	ND
DEP	1123.9	1061.3	1049.1
DprP	ND	ND	ND
DBP	127.7	434.5	384.1
DPP	ND	ND	ND
DHP	85.8	65.3	61.9
BBP	182.4	66.3	33.3
DCHP	55.1	53.8	48.4
DEHP	887.8	1725.9	1273.5
DOP	101.9	495.6	206.8
DOA	146.6	135.2	100.2
Σ PAEs	2711.3	4037.8	3157.3

注：ND 为未检出。

3 结论

通过改变 GC-MS 的某些常用操作参数,以连续 7 次进样的 PAEs 峰面积响应值和变异系数为衡量指标,优化并建立一个在 18 min 内能良好分离 11 种 PAEs 的分析方法. 结果表明,进样口温度、GC-MS 接口温度、进样方式以及进样体积均会对 7 次进样的峰面积响应值和峰面积变异系数产生影响. 其中以 Method 2(进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,接口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,载气流速为 1.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样体积为 1.0 μL ,非脉冲进样方式)为较为合适的操作参数体系. 该分析条件下灵敏度较高,PAEs 各组分的检出限为 0.37—1.97 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 方法应用于土壤样品的测定,方法检出限 0.01—0.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,3 种土壤的加标回收率基本在 93.0%—115.0% 范围内,可为日后开展环境 PAEs 分析提供技术支持.

参 考 文 献

[1] Staples C A, Peterson D R, Parkerton T F, et al. The environmental fate of phthalate esters: A literature review[J]. Chemosphere, 1997, 35 (4) : 667-749

[2] Fromme H, Kuchler T, Otto T, et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment[J]. Water Research, 2002, 36(6) : 1429-1438

[3] Yuan S Y, Liu C, Liao C S, et al. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments[J]. Chemosphere, 2002, 49(10) : 1295-1299

[4] 王平, 陈文亮, 蔡维维. 南京市大气气溶胶中酞酸酯的分布特征[J]. 环境化学, 2004, 23(4) : 447-450

[5] Xie Z, Ebinghaus R, Temme C, et al. Occurrence and air-sea exchange of phthalates in the Arctic[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(13) : 4555-4560

[6] Klamer H J C, Leonards P E G, Lamoree M H, et al. A chemical and toxicological profile of Dutch North Sea surface sediments[J]. Chemosphere, 2005, 58(11) : 1579-1587

[7] Xie Z, Ebinghaus R, Temme C, et al. Atmospheric concentrations and air-sea exchanges of phthalates in the North Sea (German Bight)[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(18) : 3209-3219

[8] Peijnenburg W J G M, Struijs J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, 63(2) : 204-215

[9] Fernandez M P, Ikonomidou M G, Buchanan I. An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters[J]. Science of The Total Environment, 2007, 373(1) : 250-269

[10] Asakura H, Matsuo T, Tanaka N. Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan[J]. Waste Management, 2004, 24(6) : 613-622

[11] 赵振华. 酞酸酯对人与环境潜在危害的研究概况[J]. 环境化学, 1991, 10(3) : 64-68

[12] 蔡全英, 莫测辉, 李云辉, 等. 广州、深圳地区蔬菜生产基地土壤中邻苯二甲酸酯(PAEs)研究[J]. 生态学报, 2005, 25(2) : 283-288

[13] 黄卫红,杨岚钦,黄婷婷,等. 超声微波协同萃取-气相色谱法测定土壤中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 分析科学学报,2010,26(3): 305-309

[14] 徐向华,方晓明,丁卓平,等. 高效液相色谱测定牛奶中邻苯二甲酸酯的方法研究[J]. 化学通报,2008,71(6):420-424

[15] 童宝锋,刘玲花,刘晓茹,等. 快速溶剂萃取-气相色谱/质谱联用法测定北京市玉渊潭沉积物中酞酸酯[J]. 环境化学,2006,26(6):800-801

[16] 陈海东,鲜放鸣,邹惠仙,等. 超声波萃取气相色谱法测定植物样中邻苯二甲酸酯[J]. 环境化学,2006,25(2):228-231

[17] Carlo M D,Pepe A,Sacchetti G,et al. Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry,2008,111(3):771-777

[18] Lin Z P,Ikonomou M G,Jing H,et al. Determination of phthalate ester congeners and mixtures by LC/ESI-MS in sediments and biota of an urbanized marine inlet[J]. Environmental science and technology,2003,37(10):2100-2108

[19] 李满秀,王华燕. 荧光法测定环境样品中的邻苯二甲酸酯[J]. 分析化学研究简报,2005,33(9):1315-1317

[20] 杨荣静,卫碧文,高欢,等. 高效液相色谱-串联质谱法检测食品接触材料中的 17 种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 环境化学,2012,31(6):925-929

[21] 陈永山,骆永明,章海波,等. 土壤样品中酞酸酯含量分析的前处理研究[J]. 土壤学报,2011,48(2):311-319

[22] 武杰,庞增义. 气相色谱仪器系统[M]. 北京:化工出版社,2006:80

[23] 盛龙生,苏焕华,郭丹滨. 色谱质谱联用技术[M]. 北京:化工出版社,2005:48

[24] 陈永山. 典型流域土壤及水体酞酸酯和抗生素测定方法优化、污染特征及风险消减研究[D]. 北京:中国科学院研究生院博士学位论文,2010:45

[25] 陈永山,骆永明,章海波,等. 环境样品酞酸酯分析中溶剂背景的影响[J]. 分析实验室,2010,29(10):33-36

[26] 赵胜利,杨国义,张天彬,等. 珠三角城市群典型城市土壤邻苯二甲酸酯污染特征[J]. 生态环境学报,2009,18(1):128-133

Determination of phthalic acid esters in soil samples by gas chromatography-mass spectrometry with internal standard method

HUANG Yujuan¹ CHEN Yongshan¹ LUO Yongming^{1,2*} ZHANG Haibo¹ SONG Jing¹

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008, China; 2. Yantai Institute of Costal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China)

ABSTRACT

This work was conducted to develop a method for the determination of 11 phthalic acid esters (PAEs) by gas chromatography-mass spectrometry with internal standard substance, and the separation of the 11 PAEs was achieved by optimization of the oven temperature program and the carrier gas flow rate. After seven repeated sample injections, the response values (R) and coefficient of variation (CV) of PAE peak area were calculated, by changing some of the instrument parameters such as inlet temperature, the interface temperature between GC and MS, injection methods, and the volume injected. The optimal conditions, of the GC-MS for analysis of PAEs were as follows: the inlet temperature was 250 ℃, the interface temperature between GC and MS was 280 ℃, the carrier gas flow rate was 1.2 mL·min⁻¹, the volume injection was 1.0 μL and the injection method was non-pulsed. Under the optimal conditions, the detection limit of 11 PAEs was from 0.37 to 1.97 μg·L⁻¹. This method was then used for analysis of PAEs in soil samples using Benzyl benzoate as internal standard for quality assurance and high sensitivity. The detection limits of the PAEs in soil samples were 0.01—0.07 mg·kg⁻¹ and the spiked recoveries were in the range of 93.0%—115.0%.

Keywords: GC-MS, phthalic acid esters, soil.