

Determination of 12 kinds of phthalate esters in the soaking solution of flexible hoses contacted with drinking water by high performance liquid chromatography - triple quadrupole mass spectrometer

Lianjie Ling Jiawei Bai Mengqi Yu Pengfei Jiao Jianwei Mao

Beijing Building Materials Testing Academy Co., Ltd., Beijing, 100041, China

Abstract

A method was set up for the determination of 12 kinds of phthalate esters in the soaking solution of flexible hoses contacted with drinking water by high performance liquid chromatography - triple quadrupole mass spectrometer. The soaking solution of flexible hoses contacted with drinking water was processed using the US EPA 3510C separatory funnel liquid-liquid extraction method, followed by gradient elution with methanol and water as mobile phase. Qualitative and quantitative analysis was performed by multiple reaction monitoring mode in the positive ion mode with the electrospray ionization source. Twelve phthalate esters can be separated by this method. The correlation coefficients of the standard curves for the target analytes were above 0.995 within the linear range. The limits of detection were 0.008 $\mu\text{g/L}$ ~0.030 $\mu\text{g/L}$. The recoveries were 93%~118%. The relative standard deviations were 0.32%~4.44%. This method has low detection limit and is accurate and reliable, which can further improve the detection quality of phthalate esters in the flexible hoses contacted with drinking water.

Keywords

phthalate esters; high performance liquid chromatography - triple quadrupole mass spectrometer; flexible hoses contacted with drinking water

高效液相色谱-串联质谱法测定饮用水软管浸泡液中 12 种邻苯二甲酸酯

凌廉杰 白佳威 于孟琦 焦鹏飞 毛建伟

北京建筑材料检验研究院股份有限公司, 中国·北京 100041

摘要

建立了饮用水软管浸泡液中12种邻苯二甲酸酯的高效液相色谱-串联质谱测定方法。饮用水软管浸泡液经US EPA 3510C分液漏斗液-液萃取法处理后,以甲醇和水为流动相进行梯度洗脱,在电喷雾离子源正离子模式下以多反应监测模式进行定性和定量分析。本方法可以有效分离12种邻苯二甲酸酯,在线性范围内目标物标准曲线的相关系数均 ≥ 0.995 ,检出限为0.008 $\mu\text{g/L}$ ~0.030 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为93%~118%,相对标准偏差为0.32%~4.44%。本方法检出限低且准确可靠,可以进一步提高饮用水软管中邻苯二甲酸酯析出的检测质量。

关键词

邻苯二甲酸酯; 高效液相色谱-串联质谱法; 饮用水软管

1 引言

邻苯二甲酸酯作为增塑剂被广泛应用于工业合成,相关产品包括软管、涂料、胶粘剂、玩具等,涉及建筑材料、生活用品等多个领域^[1]。作为一类环境激素,长期接触邻苯

二甲酸酯会影响生物体内激素的正常分泌,造成生殖系统的损害,导致细胞突变、致畸和癌症^[2-3]。

饮用水是人与邻苯二甲酸酯接触的主要途径之一,而饮用水中的邻苯二甲酸酯主要来源于水源污染以及饮用水软管析出^[4]。相关标准 GB/T 23448-2019《卫生洁具 软管》中给出了饮用水软管中5种邻苯二甲酸酯析出的气相色谱-质谱检测方法,为了进一步提高检测质量,本研究采用高效液相色谱-串联质谱法,同时检测12种邻苯二甲酸酯类有机化合物:邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPRP)、邻苯二甲酸二异丁酯

【基金项目】北京建筑材料检验研究院股份有限公司科研项目(项目编号: KYHJ017)。

【作者简介】凌廉杰(1995-),男,中国河南许昌人,硕士,工程师,从事建筑材料、环境中有害物质检测研究。

(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

AB SCIEX QTRAP 4500 三重四级杆质谱, 配有 Shimadzu LC-20AD 液相进样系统; 恒奥科技 HSC-24B 圆形水浴氮吹仪。

邻苯二甲酸酯混合标准品 (ANPEL, 1000 mg/L); 二氯甲烷 (色谱纯); 甲醇 (LC-MS 级); 超纯水。

2.2 仪器条件

2.2.1 色谱条件

色谱柱: Poroshell 120 SB-C₁₈ 柱 (2.7 μm); 柱温: 40 °C; 流速: 0.3 mL/min; 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

梯度时间 /min	A 相 (水) /%	B 相 (甲醇) /%
0-2	90	10
13	0	100
16-18	90	10

2.2.2 质谱条件

离子模式: 电喷雾离子源 (ESI), 正离子模式; 离子化电压: 5500 V; 离子源温度: 500 °C; 雾化器压力: 50 psi; 监测方式: 多反应监测 (MRM); 质谱参数条件见表 2。

表 2 质谱参数条件

	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压 (V)	去簇电压 (V)
DMP	195.1	163.0	16	31
		77.0	46	
DEP	223.1	177.0	12	79
		149.0	23	
DPRP	251.1	149.0	20	85
		191.1	11	
DIBP	279.1	149.0	21	116
		205.0	10	
DBP	279.1	149.0	21	116
		205.1	10	
BBP	313.1	149.0	17	106
		91.1	40	
DCHP	331.2	149.0	36	100
		167.0	19	
DHXP	335.2	149.0	19	116
		233.1	11	
DEHP	391.2	149.0	28	110
		166.8	19	
		278.9	13	

	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压 (V)	去簇电压 (V)
DNOP	391.2	149.0	28	118
		166.8	19	
		121.0	69	
DINP	419.2	149.0	38	114
		71.0	27	
DIDP	447.2	141.2	16	111
		149.0	50	

2.3 样品处理

按照 GB/T 23448-2019《卫生洁具 软管》附录 B 规定的浸泡方式获得饮用水软管的浸泡液, 浸泡液参照 US EPA 3510C 分液漏斗液-液萃取法进行提取。

3 结果与讨论

3.1 邻苯二甲酸酯标准品检测结果

12 种邻苯二甲酸酯的多反应监测总离子流色谱图见图 1。DIBP 和 DBP、DEHP 和 DNOP 为两对同分异构体, 在定量选择离子相同时, 同分异构体出峰时间较为接近, 但仍可进行有效分离。DINP、DIDP 均为同分异构体的混合物, 在采用气相色谱质谱法检测时, 两者出峰存在部分重叠且均为“五指峰”, 对峰面积进行积分比较困难^[5], 采用高效液相色谱-串联质谱法检测时两者出峰不重叠且峰形较为尖锐, 易进行峰面积积分。

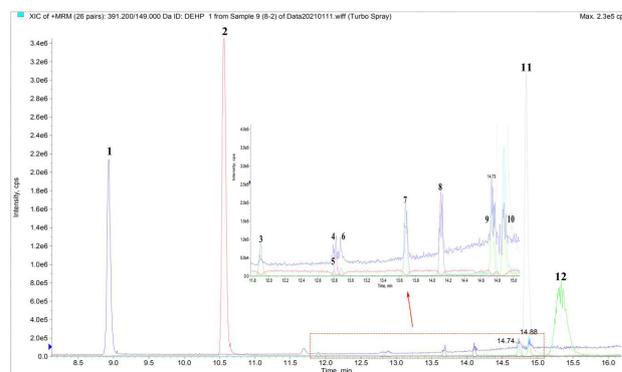


图 1 12 种邻苯二甲酸酯的多反应监测总离子流色谱图 (1-DMP; 2-DEP; 3-DPRP; 4-DIBP; 5-BBP; 6-DBP; 7-DCHP; 8-DHXP; 9-DEHP; 10-DNOP; 11-DINP; 12-DIDP)

3.2 标准曲线及检出限

采用多反应监测模式对 12 种邻苯二甲酸酯的标准工作溶液进行定量分析, 通过空白样品加标的方法测定各组分的检出限, 结果见表 3。DINP 和 DIDP 在 0.2 mg/L~50 mg/L、其余组分在 0.02 mg/L~5 mg/L 范围内浓度与响应值呈良好的线性关系, 相关系数均 ≥ 0.995。12 种邻苯二甲酸酯的检出限为 0.008 μg/L~0.030 μg/L。

表 3 12 种邻苯二甲酸酯的标准曲线及检出限

	标准曲线方程	相关系数 R ²	检出限 (μg/L)
DMP	y = 3760640 x + 4449.75	0.99977	0.008
DEP	y = 7123050 x + 387467	0.99600	0.012
DPRP	y = 49447.3 x - 2032.73	0.99886	0.027
DIBP	y = 10014.97 x + 559.84	0.99903	0.025
DBP	y = 5665.58 x - 55.47	0.99945	0.030
BBP	y = 29524.47 x - 861.56	0.99953	0.019
DCHP	y = 105361 x - 3694.21	0.99973	0.012
DHXP	y = 130994 x + 4969.35	0.99963	0.020
DEHP	y = 90789.1 x + 142966	0.99873	0.018
DNOP	y = 96874.4 x + 29487.95	0.99606	0.019
DINP	y = 959063 x + 146224	0.99762	0.014
DIDP	y = 587786 x + 212521	0.99989	0.021

3.3 精密度和回收率

通过实际样品加标的方法进行精密度和回收率试验, 检测结果表明, 12 种邻苯二甲酸酯的回收率为 93 %~118 %, 相对标准偏差为 0.32 %~4.44 %, 方法准确可靠。

3.4 实际样品测试

采用高效液相色谱 - 串联质谱法对 8 种饮用水软管的浸泡液以及空白浸泡液中 12 种邻苯二甲酸酯含量进行检测, 检测结果见表 4。BBP、DNOP 在 8 个样品中均未检出; DPRP、DIBP、DCHP、DHXP 仅在 1 个或 2 个样品中有检出且含量较低; DEP、DBP、DEHP、DINP、DIDP 在一半以上样品中可以检出, 其中 DEHP 含量相对较高, 应该重点关注; DMP 在 8 个样品中均有检出, 同样值得关注。

表 4 实际样品检测结果 (单位: μg/L)

	DMP	DEP	DPRP	DIBP	DBP	BBP	DCHP	DHXP	DEHP	DNOP	DINP	DIDP
空白	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
样 1	1.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.82
样 2	3.18	0.036	—	—	—	—	—	—	17.7	—	0.176	8.66
样 3	7.12	0.368	—	—	2.38	—	—	—	65.6	—	0.683	18.5
样 4	8.27	0.200	—	—	0.936	—	—	—	18.1	—	0.243	9.24
样 5	6.52	0.211	—	—	0.867	—	—	—	10.6	—	0.301	10.9
样 6	4.76	0.785	—	—	2.08	—	—	—	7.99	—	0.329	—
样 7	7.60	0.252	—	—	1.18	—	—	0.135	—	—	0.201	5.91
样 8	2.20	0.287	0.222	0.114	0.520	—	0.190	0.417	—	—	1.83	5.26

4 结论

建立了可以同时测定饮用水软管浸泡液中 12 种邻苯二甲酸酯的高效液相色谱 - 串联质谱法, 该方法检出限低且准确可靠, 可以进一步提高饮用水软管中邻苯二甲酸酯析出的检测质量。

参考文献

[1] 王小逸,林兴桃,客慧明,等.北京地区家庭中邻苯二甲酸酯类环境污染物的调查[J].环境与健康杂志,2007,24(010):820-821.

[2] 林兴桃,王小逸,任仁.环境内分泌干扰物——邻苯二甲酸酯的研究[J].环境污染与防治,2003(05):286-288.

[3] 叶曦雯,王卉卉,牛增元,等.高效液相色谱法对水性涂料中11种邻苯二甲酸酯类的同时测定[J].分析测试学报,2009,028(005):550-554.

[4] 张付海,张敏,朱余,等.合肥市饮用水和水源水中邻苯二甲酸酯的污染现状调查[J].环境监测管理与技术,2008,20(002):22-24.

[5] 王成云,张绍文,张伟亚. PVC玩具和儿童用品中6种限用邻苯二甲酸酯类增塑剂的同时测定[J].聚氯乙烯,2008,36(002):30-33.