



# 使用 Agilent 5977A 系列 GC/MSD 高灵敏度和高重现性地分析邻苯二甲酸酯

## 应用简报

环境

### 作者

Shuang Feng  
安捷伦科技（中国）有限公司  
中国广州

Brian J. Hom  
安捷伦科技公司  
加利福尼亚州圣克拉拉市  
美国

### 摘要

利用 Agilent 5977A 系列 GC/MSD 开发出一种邻苯二甲酸酯的分析方法，该方法在 Etune 和电子电离 (EI) 模式下对六种邻苯二甲酸酯的最低检测限 (MDL) 小于 0.01 mg/mL 且相对标准偏差 (RSD) 小于 5%。还开发出另一种使用甲烷或氨气的正化学电离 (PCI) 方法，该方法可使邻苯二甲酸酯化合物的谱图差异更加明显。

### 引言

邻苯二甲酸酯是由邻苯二甲酸形成的酯类，通常用作增塑剂，有助于提高塑料的柔韧性、透明度、耐久性和使用寿命。它们广泛存在于各种产品中，包括粘合剂和胶水、电子产品、个人护理产品、医疗设备和导管、包装以及儿童玩具等。这些化合物很容易释放到环境中，因为它们并非共价结合到塑料中，而只是混合在塑料中。已有研究发现，邻苯二甲酸酯可能引起许多健康问题，包括哮喘、内分泌失调、生殖异常、癌症、低体重儿、孤独症和注意力缺陷多动症 (ADHD) 等。

因此，欧盟 (EU)、美国 (USA) 和许多其他国家都已经开始对邻苯二甲酸酯的暴露水平进行监管。欧盟自 2007 年开始限制六种邻苯二甲酸酯在儿童玩具和儿童护理用品中的使用 (2005/84/EC)，美国则从 2009 年起对其进行限制 (表 1)。

本应用简报证明 5977A 系列 GC/MSD 在 EI 和 PCI 模式下对六种受监管的邻苯二甲酸酯可以实现高线性和高重现性的检测，使 0.05 mg/L (50 ppb) 的六种邻苯二甲酸酯中的五种化合物的相对标准偏差 (RSD) 低于 2%，而第六种化合物的 RSD 则低于 5%。



**Agilent Technologies**

表 1. 受到美国和欧盟监管的玩具中的六种邻苯二甲酸酯

化合物名称	缩写	CAS 号
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2
邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	85-68-7
双-2-乙基己基邻苯二甲酸酯	DEHP	117-81-7
邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0
邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	28553-12-0
邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	26761-40-0

## 实验部分

### 标样和试剂

邻苯二甲酸酯标样由商购获得，并利用 Agilent 7696A 样品前处理工作台制得以二氯甲烷为溶剂的校准工作溶液。

### 仪器

本研究采用配有分流/不分流进样口的 Agilent 7890B 系列气相色谱仪与 Agilent 5977A 系列 GC/MSD 联用，在 EI 和 PCI 采集模式下进行 SIM/SCAN 数据同步采集。表 2 列出了仪器条件。

表 2. Agilent 7890B/5977A 气相色谱仪和质谱仪条件

GC 运行条件	
分析型色谱柱	Agilent HP-5ms 30m × 0.25 mm, 0.25 μm (部件号 19191S-433UI)
进样量	1 μL
进样模式	不分流
进样口温度	290 °C
衬管	超高惰性衬管，单细径锥，带玻璃毛 (部件号 5190-2293)
载气	氮气，恒流，1.0 mL/min
柱温箱升温程序	在 50 °C 下保持 1 分钟 以 30 °C/min 升至 280 °C 以 15 °C/min 升至 310 °C 保持 5 分钟
传输线温度	290 °C

### 质谱条件 EI

溶剂延迟	5 分钟
采集模式	SIM/SCAN 数据同步采集
调谐	Atune 和 Etune
增益因子	1
Extractor 离子源温度	230 °C
四极杆温度	150 °C

### 质谱条件 PCI

溶剂延迟	5 分钟
采集模式	SCAN
增益因子	1
CI 气体流速	甲烷 29%；氦气 20%
Extractor 离子源温度	300 °C
四极杆温度	150 °C

### 采集参数

表 3 列出了采集所用的 SIM 离子。

表 3. 采集参数

SIM 组	化合物	保留时间 (分钟)	定量离子	定性离子
1 (5–9.2 min)	DBP	8.46	223	149, 167, 205
	BBP	9.77	206	91, 149
2 (9.2–10.7 min)	DEHP	10.358	279	149, 167
	DNOP	11.01	279	149, 167, 261
3 (10.7 min -结束)	DINP	11.3	293	149, 167
	DIDP	12.05	307	149, 167

## 结果与讨论

### SIM/SCAN 数据同步采集分析

图 1 显示了在电子电离 (EI) 模式下对六种邻苯二甲酸酯混合物的同步 Scan 和 SIM 总离子流 (TIC) 色谱图，图 2 则显示了共洗脱的 DINP 和 DIDP 的定量离子色谱图。

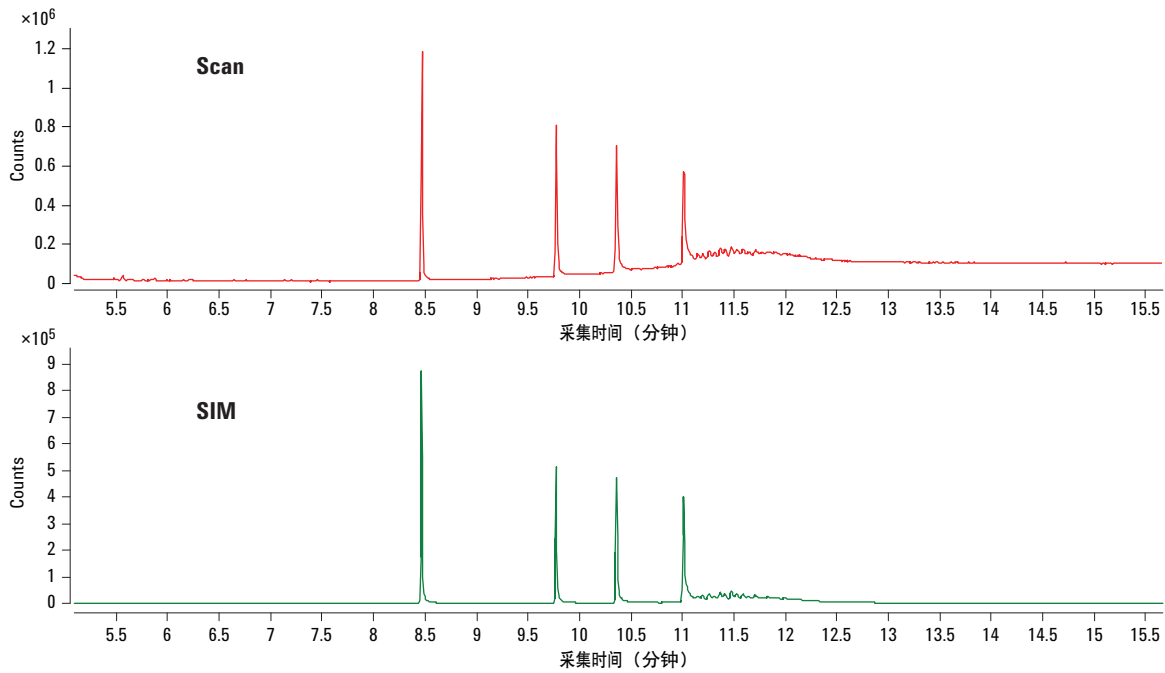


图 1. 在 EI 模式下对 1 mg/L 的六种邻苯二甲酸标样进行同步 Scan (上图) 和 SIM (下图) 所得到的总离子流色谱图

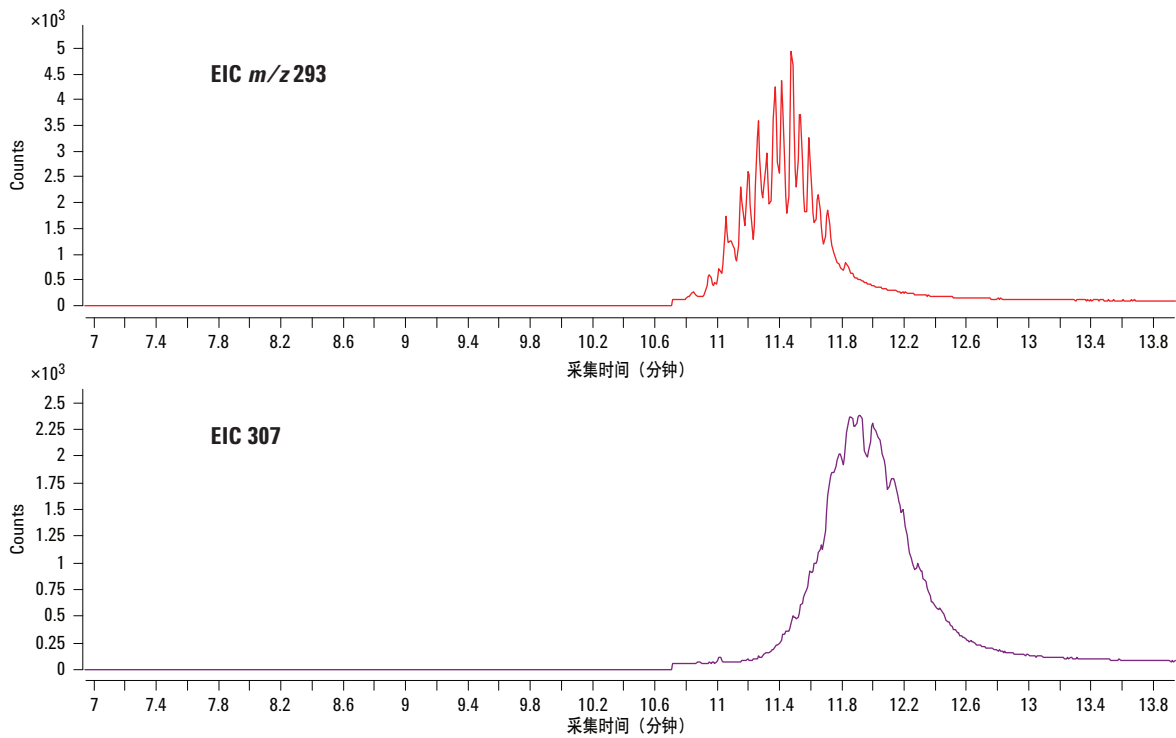


图 2. 在 EI 模式下得到的 2 mg/L DINP (上图,  $m/z$  293) 和 DIDP (下图,  $m/z$  307) 的定量离子 SIM 色谱图

## 线性灵敏度

在 EI 模式下构建 0.05 mg/L 至 1 mg/L 范围内的校准曲线。在 Etune 和 Atune 设置下获得的校准曲线均具有非常高的  $R^2$  值 (表 4)。在 Etune 设置下所产生的离子数比 Atune 设置下多 2–3 倍 (图 3)，因此有助于获得更低的最低检测限 (MDL, 表 5)。

表 4. 在 EI 模式下使用 Etune 或 Atune 得到的校准系数 ( $R^2$ )

化合物	Etune	Atune
DBP	0.9988	0.9986
BBP	0.9976	0.9956
DEHP	0.9971	0.9950
DNOP	0.9937	0.9954
DINP	0.9950	0.9920
DIDP	0.9942	0.9918

浓度分别为 0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.25 mg/L、0.5 mg/L 和 1 mg/L 的五种校准溶液。

表 5. 在 Etune 和 Atune 设置下所得到的最低检测限 (mg/L)

化合物	Etune	Atune
DBP	0.009	0.004
BBP	0.003	0.005
DEHP	0.002	0.003
DNOP	0.003	0.005
DINP	0.008	0.016
DIDP	0.006	0.012

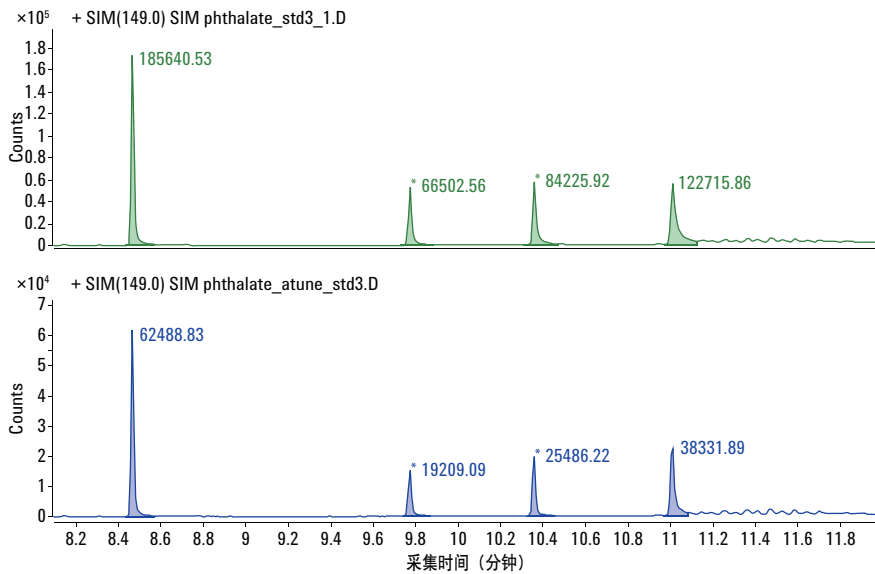


图 3. 利用 Etune 和 Atune 所得到的峰面积的比较。DBP、BBP、DEHP 和 DNOP 均为 0.25 mg/L (ppm); DINP 和 DIDP 均为 0.5 mg/L

## 重现性

图 4 和图 5 表明, 使用 5977A GC/MSD 在 EI 模式下能够获得优异的重现性, 即便对低浓度分析物也是如此。在 Etune 设置下, 对 0.05 mg/L 的六种邻苯二甲酸酯进样十次所得到的 RSD 值全都低于 2% (DBP 例外, 其 RSD 低于 5%) (表 6)。除 DBP 以外, 在 Etune 设置下得到的所有六种邻苯二甲酸酯的 RSD 均低于 Atune 设置下的值。

表 6. 在 Etune 和 Atune 设置下所得到的相对标准偏差值 (RSDs, %)

化合物	Etune	Atune
DBP	4.6%	2.1%
BBP	1.3	2.4
DEHP	1.0	1.6
DNOP	1.3	2.6
DINP	1.8	3.5
DIDP	1.2	2.6

对 0.05 mg/L 的邻苯二甲酸酯混合标样的 10 次进样

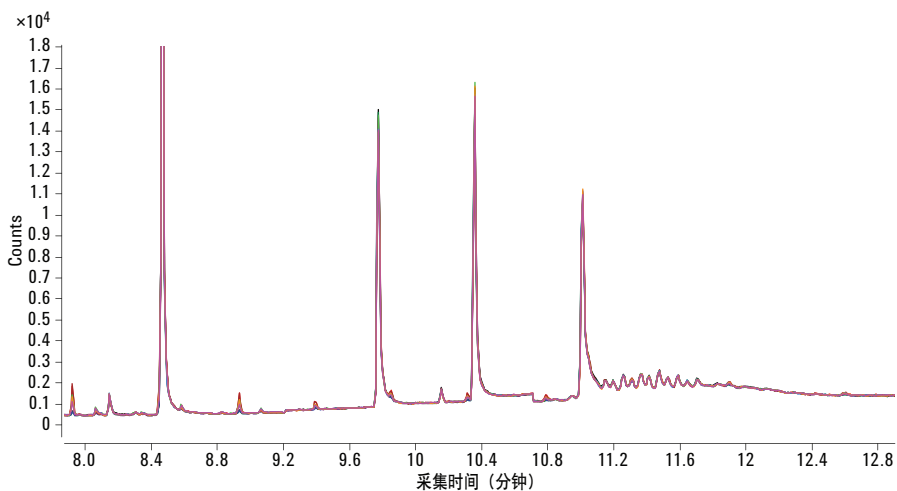


图 4. 在 EI 模式下对六种邻苯二甲酸酯混合标样连续进样十次所得到的总离子流色谱图的叠加。DBP、BBP、DEHP 和 DNOP 均为 0.05 mg/L; DINP 和 DIDP 均为 0.1 mg/L

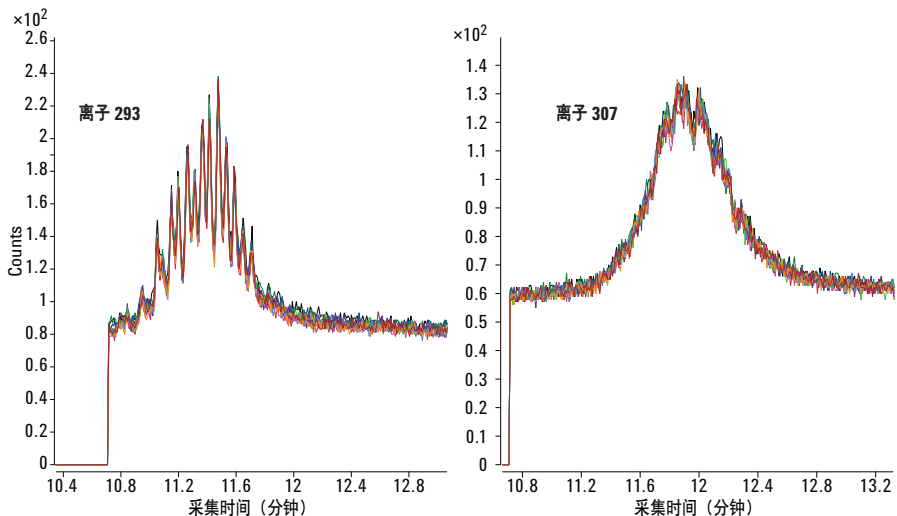


图 5. 对 0.1 mg/L 的 DINP (左图) 和 DIDP (右图) 连续进样十次所得到的 SIM 叠加色谱图

## PCI 氮气的优势

在 EI 模式下利用 GC/MS 分析大多数邻苯二甲酸酯所得到的所有邻苯二甲酸酯的基峰均相同 ( $m/z$  149), 因此很难通过谱库检索进行定性。当存在可能干扰低丰度离子的基质时将更难定性。

应用 PCI (使用合适的气体) 能够提高电离的特异性, 能够克服 EI 分析所存在的问题。尽管 PCI 技术的灵敏度通常较低, 但它可以生成更多的分子/伪分子离子。对于大多数邻苯二甲酸酯, 采用甲烷 CI 能够获得与 EI 相同的基峰 ( $m/z$  149), 而且还可以获得其他的谱峰, 这些谱峰能够反映烷基侧链和较高质量数的碎片的信息, 而这些信息代表的是质子化物种和加成分子物种。氮气生成的谱图几乎完全由质子化的分子物种组成, 有利于清楚地区分具有相近保留时间的邻苯二甲酸酯 (图 6)。

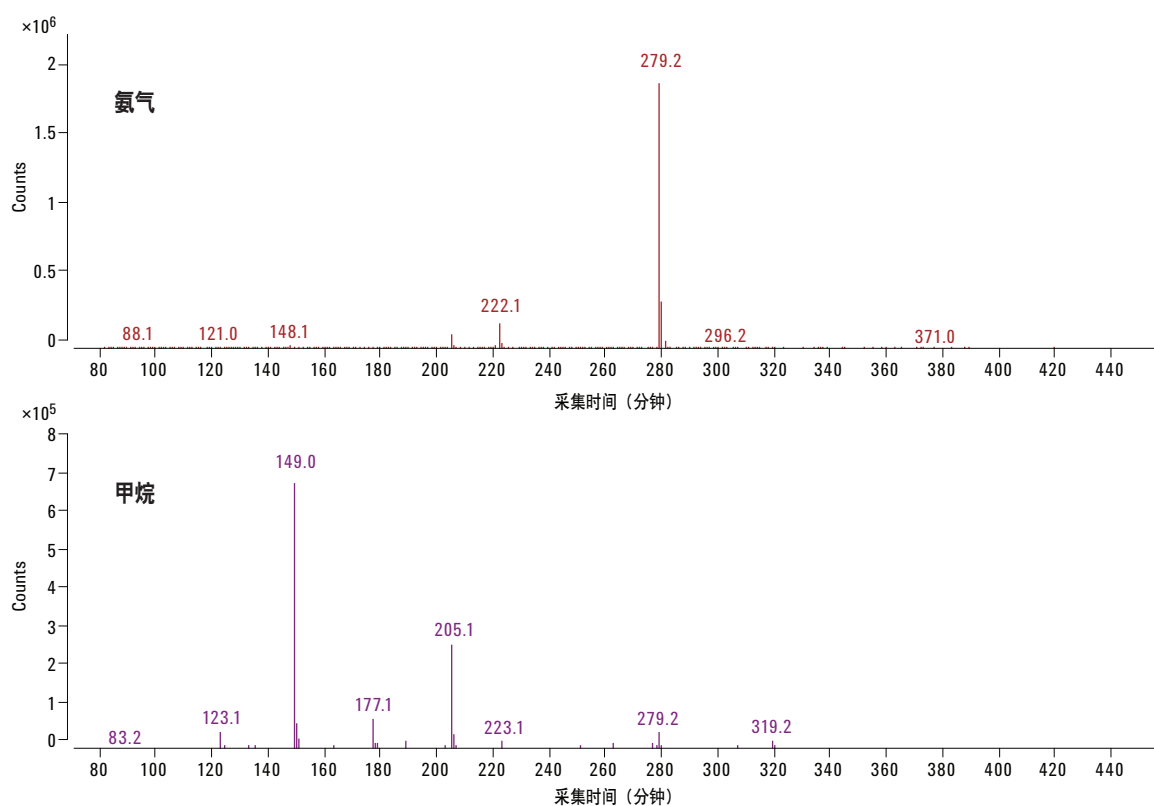


图 6. 5 mg/L DBP 的氮气和甲烷 PCI 谱图

## 结论

Agilent 5977A 系列 GC/MSD 在 EI 模式下能够高灵敏度、高准确性、高重现性地分析浓度低至 0.05 mg/L 的邻苯二甲酸酯。使用新型 Extractor EI 源能使邻苯二甲酸酯检测获得更高的峰面积和更低的 MDL 和 RSD。5977A 系列 GC/MSD 也支持 PCI，在 PCI 模式下生成分子种属作为主要离子的谱图，从而使邻苯二甲酸酯类化合物之间表现出显著的差异。使用 7696A 样品前处理工作台等自动化装置来制备标准品能够获得可重现的校准系数 ( $R^2$ ) 值。

## 如需更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本资料中可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、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，2013

中国印刷

2013年2月28日

5991-1810CHCN



**Agilent Technologies**