

# 气相色谱/质谱法测定水中 15 种酞酸酯类化合物

梁晶, 南淑清, 张军, 熊飏, 申进朝  
(河南省环境监测中心, 河南 郑州 450000)

**摘要:**采用固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中 15 种酞酸酯类化合物, 确定方法的最优条件为: 依次用 10 mL 正己烷和丙酮混合溶剂( $V/V=5:1$ )、甲醇和空白试剂水活化  $C_{18}$  固相萃取柱后, 水样以 5 mL/min 过柱萃取, 再以 8 mL 正己烷: 丙酮( $V/V=5:1$ ) 混合溶剂洗脱后, 浓缩至 1 mL, 进气相色谱/质谱测定。该法的检出限为 0.18 ~ 0.38  $\mu\text{g/L}$ , 在 0.50 ~ 20.0 mg/L 范围内线性良好, 相关系数均 > 0.996。空白水样的加标回收率为 71.8% ~ 120%, 相对标准偏差为 1.73% ~ 12.7%; 实际废水水样的加标回收率为 64.8% ~ 135%, 相对标准偏差为 2.75% ~ 18.0%。

**关键词:**水; 酞酸酯; 固相萃取; 气相色谱/质谱

中图分类号: X832; O657.7<sup>+1</sup>

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2016)05-0022-05

## Determination of 15 Phthalic Acid Esters (PAEs) in Water by GC/MS

LIANG Jing, NAN Shu-qing, ZHANG Jun, XIONG Biao, SHEN Jin-chao

(Henan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450000, China)

**Abstract:** The method was developed for the determination of fifteen phthalic acid esters in water by gas chromatography/mass spectrometry with solid phase extraction. The optimal conditions were discussed in this research. The  $C_{18}$  solid phase extraction column was activated successively with 10 mL mixed solvent of hexane and acetone ( $V/V=5:1$ ), methanol, and blank water. The flow rate of sample was 5 mL/min. The eluting solvent was 8 mL mixed solvent of hexane and acetone ( $V/V=5:1$ ). The sample was concentrated to 1 mL, and then analyzed by gas chromatography/mass spectrometry. The detection limits of this method were from 0.18 to 0.38  $\mu\text{g/L}$ , and the linearity was good from 0.50 ~ 20.0 mg/L with the correlation coefficients greater than 0.996. The recoveries of the spiked blank water samples were 71.8% ~ 120%, and the relative standard deviations were 1.73% ~ 12.7%. The recoveries of the actual water samples were 64.8% ~ 135%, and the relative standard deviations were 2.75% ~ 18.0%.

**Key words:** Water; PAEs; Solid phase extraction; GC/MS

酞酸酯(PAEs)被广泛用作塑料容器中的增塑剂<sup>[1]</sup>。PAEs具有较强的生物富集作用,对动物有致畸、致突变和致癌作用,并显示出较强的内分泌干扰性,被众多国际组织列为优先控制污染物<sup>[2-3]</sup>。

目前,常用于检测水中 PAEs 的方法有气相色谱/质谱法<sup>[4]</sup>、气相色谱法<sup>[5]</sup>和液相色谱法<sup>[6]</sup>等;而常用的前处理方法有液-液萃取<sup>[7-9]</sup>、固相萃取<sup>[10]</sup>等。固相萃取具有溶剂用量少、分析时间短、回收率高、易于自动化等优点,近年来在样品前处理技术中很受重视;而气相色谱/质谱则有定性能力强的特点。

现对固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中 PAEs 化合物的条件进行研究,建立测定水和废水中 15 种 PAEs 化合物的测定方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

6890-5975B 气相色谱/质谱联用仪(Agilent 公司,美国);TTL-DC 氮吹仪(北京同泰联科技发展有限公司),手动固相萃取装置(Supelco 公司,美国),K-D 瓶。

15 种 PAEs 混标(1 000 mg/L)、 $C_{18}$  玻璃固相萃取柱(12 mL/g)、Florisi 玻璃固相萃取柱(6 mL/g)、PSA 玻璃固相萃取柱(12 mL/g)均购自美国 Supel-

收稿日期:2016-04-29;修订日期:2016-06-29

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)(2013AA06A308)

作者简介:梁晶(1985—),女,工程师,硕士,主要从事环境科学工作。

co公司,正己烷、二氯甲烷、甲醇、丙酮均为色谱纯,购自德国CNW公司,无水硫酸钠(分析纯,中国国药)。

## 1.2 实验步骤

### 1.2.1 样品采集和保存

将水样采集于洁净的具塞棕色玻璃瓶中,装满不留气泡,于4℃保存,7 d内分析完毕<sup>[11]</sup>。

### 1.2.2 萃取

取500 mL水样,调节至pH值=7。萃取柱依次用10 mL正己烷和丙酮混合溶剂(V/V=5:1)、甲醇和空白试剂水活化。水样以5 mL/min的流速经过活化后的萃取柱萃取,再以洗脱溶液洗脱,洗脱溶液氮吹浓缩至1 mL,进气相色谱/质谱仪分析。

### 1.2.3 仪器条件

气相条件:HP-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度250℃,载气流速1.0 mL/min,不分流进样,进样体积1 μL;色谱柱温度:初温80℃,保持1 min,以8℃/min升至280℃,保持4 min。

质谱条件:气质接口温度280℃,离子源温度230℃,溶剂延迟10 min。

### 1.2.4 定性与定量

采用全扫描方式定性,扫描质量范围为50~450 u。选择离子扫描方式检测,外标法定量,定量质量数见表1,定量离子图见图1,图中各峰号对应化合物同表1。

表1 定量、定性离子、标准曲线与检出限

峰号	化合物	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	标准曲线	相关系数	检出限/ (μg·L <sup>-1</sup> )
1	DMP	163	77	$y = 1.474 \times 10^5 x - 8.381 \times 10^4$	0.999 8	0.35
2	DEP	149	177	$y = 1.412 \times 10^5 x - 6.710 \times 10^4$	0.999 8	0.30
3	DIBP	149	57	$y = 2.128 \times 10^5 x - 9.121 \times 10^4$	0.999 7	0.20
4	DBP	149	150	$y = 2.496 \times 10^5 x - 1.087 \times 10^5$	0.999 7	0.19
5	DMEP	59	58,149	$y = 6.395 \times 10^4 x - 3.851 \times 10^4$	0.999 5	0.20
6	BMPP	149	167,85	$y = 5.974 \times 10^4 x - 1.718 \times 10^4$	0.998 2	0.18
7	DEEP	72	73,149	$y = 3.965 \times 10^4 x - 2.095 \times 10^4$	0.999 5	0.33
8	DPP	149	150,237	$y = 2.445 \times 10^5 x - 7.490 \times 10^4$	0.999 7	0.20
9	DHXP	149	150,251	$y = 2.500 \times 10^5 x - 1.605 \times 10^5$	0.999 6	0.23
10	BBP	149	91,206	$y = 1.051 \times 10^5 x - 4.570 \times 10^4$	0.999 6	0.25
11	DBEP	149	57,101	$y = 3.601 \times 10^4 x - 3.124 \times 10^4$	0.999 3	0.32
12	DCHP	149	167,249	$y = 1.743 \times 10^5 x - 9.217 \times 10^4$	0.999 8	0.31
13	DEHP	149	167,279	$y = 1.437 \times 10^5 x - 7.420 \times 10^4$	0.999 8	0.28
14	DOP	149	279,150	$y = 2.134 \times 10^5 x - 2.101 \times 10^5$	0.998 6	0.38
15	DNP	149	293,150	$y = 1.844 \times 10^5 x - 2.331 \times 10^5$	0.996 1	0.36

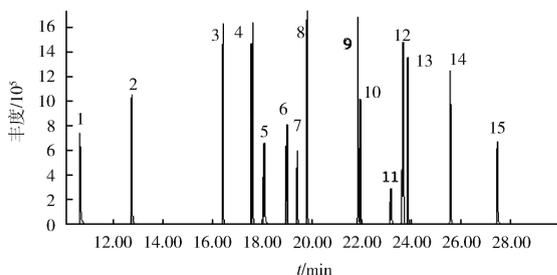


图1 SIM模式15种酞酸酯类化合物TIC色谱图

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取条件

固相萃取中,对萃取效果影响较大的因素主要为固相萃取柱、萃取溶剂和洗脱溶剂种类及用量、样品基质。

根据王磊<sup>[12]</sup>、伍后英<sup>[13]</sup>等的研究,确定先以二氯甲烷为固相萃取柱洗脱溶剂。其他条件为:固相萃取的上样流速为5.0 mL/min,洗脱流速为2.0 mL/min。

#### 2.1.1 萃取柱

配置各目标化合物质量浓度为10 μg/L的水样,选择3种不同萃取原理的萃取柱(C<sub>18</sub>柱、Florisi柱和PSA柱)进行萃取,二氯甲烷洗脱,考察不同萃取柱对目标化合物的萃取效率,结果见图2。

由图2可见,C<sub>18</sub>柱对15种目标物回收率均>40%;Florisi柱对15种目标物回收率均<C<sub>18</sub>柱;PSA柱对DHP、DCHP、DEHP、DOP和DNP5种化合物的回收率较C<sub>18</sub>固相萃取柱略高,但对于DMP、DEP、DMEP和DEEP的回收率均<5%。故确定C<sub>18</sub>柱为15种目标化合物的固相萃取柱。

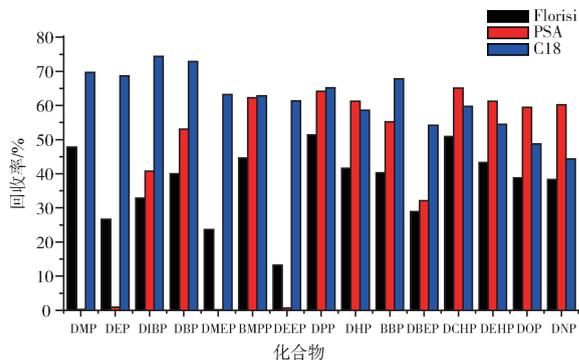


图 2 萃取柱选取

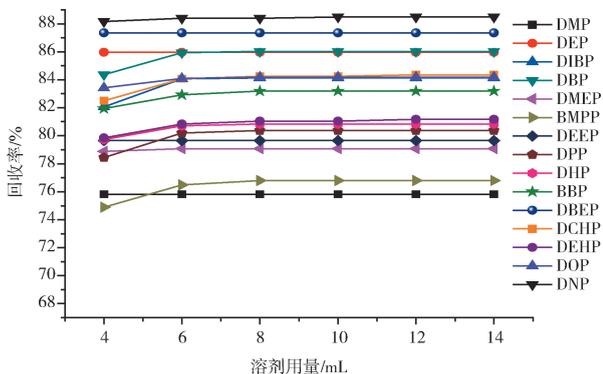


图 4 洗脱溶剂用量

2.1.2 洗脱溶剂

配置各目标化合物质量浓度为 10  $\mu\text{g/L}$  的水样, 选用 4 种不同极性的溶剂(二氯甲烷、正己烷、5:1 (V/V) 的二氯甲烷和丙酮、5:1 (V/V) 的正己烷和丙酮进行洗脱, 考察其对目标化合物的萃取洗脱效率, 结果见图 3。由图 3 可见, 5:1 (V/V) 的正己烷和丙酮对 15 种目标物的洗脱效率远高于其他 3 种洗脱溶剂, 所以最终选定洗脱溶剂为 5:1 (V/V) 的正己烷和丙酮。

PAEs 在碱性条件下萃取回收率较低, 而在中性和酸性条件下萃取的回收率均在 70% 以上。在水样 pH 值 = 7 时, 15 种目标物的萃取效率略高于其他 pH 值下的萃取效率。因此, 最终选择水样 pH 值为 7。

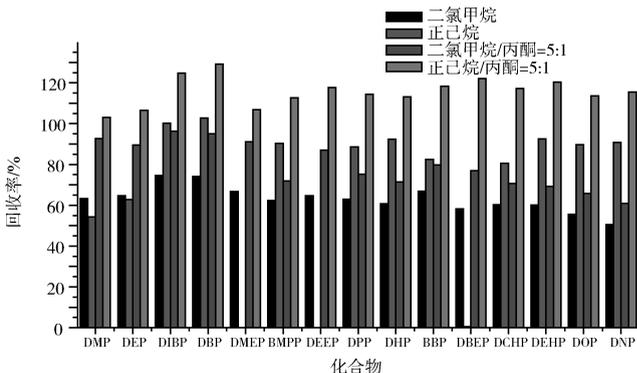


图 3 洗脱溶剂类别

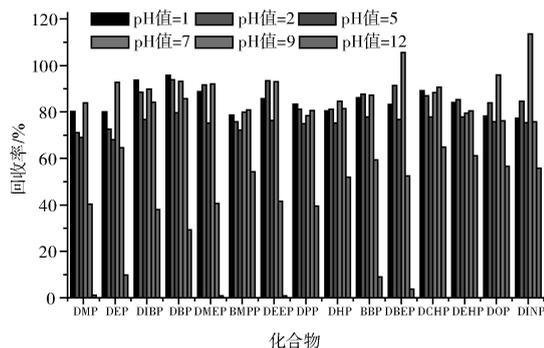


图 5 基质酸碱度

2.1.3 洗脱溶剂用量

以  $\text{C}_{18}$  柱进行固相萃取, 5:1 (V/V) 的正己烷和丙酮为洗脱溶剂, 考察不同洗脱剂用量对洗脱效果影响, 结果见图 4。由图 4 可见, 随着洗脱剂用量增加, 淋洗效果稍有增加; 当洗脱溶剂用量为 8 mL 时, 所有目标物的洗脱效果基本达到平衡, 洗脱效率均  $>75\%$ 。故确定洗脱溶剂用量为 8 mL。

2.2 标准曲线与检出限

配制 15 种 PAEs 混合标准溶液系列 (0.50, 1.00, 2.00, 5.00, 10.0, 15.0 和 20.0  $\text{mg/L}$ ), 采用优化后实验条件分析, 计算标准曲线, 结果显示, 15 种 PAEs 在 0.50 ~ 20.0  $\text{mg/L}$  范围内均线性良好, 相关系数均  $>0.996$  (见表 1)。

2.1.4 基质酸碱度

调节空白水样 pH 值分别为 1, 2, 5, 7, 9 和 12, 根据已优化的固相萃取条件进行萃取, 考察水样 pH 值对萃取效率的影响, 结果见图 5。结果表明,

配制各目标化合物质量浓度均为 1.0  $\mu\text{g/L}$  的空白加标水样 7 个, 测定并计算方法检出限<sup>[14]</sup>, 得 15 种 PAEs 检出限为 0.18 ~ 0.38  $\mu\text{g/L}$  (见表 1)。

2.3 回收率和精密度

选用 3 组空白水样和 3 组某工厂的实际废水水样, 进行实际水样加标试验, 每组均为 6 个平行样, 加标浓度分别为 1, 4 和 10  $\mu\text{g/L}$ , 测定并计算加标回收率和精密度, 结果见表 2。由表 2 可见, 空白水样的加标回收率为 71.8% ~ 120%, 相对标准

偏差为1.73%~12.7%;实际废水水样的加标回收率为64.8%~135%,相对标准偏差为2.75%~18.0%。

#### 2.4 空白控制

APEs通过塑料制品普遍存在于环境中,很容易

造成实验室污染,从而导致分析测试结果偏高。因此在进行环境样品中APEs分析时,应严格控制各个环节的空白值,保证测定结果的准确性和可靠性。

表2 加标回收率和精密度<sup>①</sup>

峰号	化合物	加标量 ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	空白水样		实际废水水样	
			回收率范围/%	RSD/%	回收率范围/%	RSD/%
1	DMP	1	77.3~103	12.7	64.8~73.4	4.72
		4	92.7~105	5.12	73.4~107	14.8
		10	78.2~97.4	9.19	83.2~103	7.96
2	DEP	1	97.3~120	8.23	68.2~73.4	2.75
		4	106~117	3.73	70.8~110	17.3
		10	91.1~109	7.09	86.6~112	8.73
3	DIBP	1	86.6~100	5.48	76.6~111	6.55
		4	100~107	2.24	72.9~109	8.24
		10	97.6~105	2.52	85.1~107	9.62
4	DBP	1	89.2~105	5.27	109~135	7.85
		4	99.4~106	2.07	80.9~108	9.46
		10	101~107	1.73	89.2~116	10.9
5	DMEP	1	94.4~109	5.06	75.4~108	6.17
		4	105~118	3.79	95.7~121	7.85
		10	82.9~111	10.5	80.4~108	12.3
6	BMPP	1	88.1~103	5.65	78.5~115	7.93
		4	97.2~108	4.35	85.2~112	5.94
		10	93.1~104	5.98	86.8~115	9.84
7	DEEP	1	87.6~109	10.2	79.5~126	12.8
		4	98.2~114	5.55	96.7~124	7.11
		10	84.2~104	8.32	85.8~118	9.55
8	DPP	1	90.3~105	6.02	80.4~113	9.51
		4	94.2~106	5.45	89.7~117	10.1
		10	89.0~107	6.20	90.2~109	9.57
9	DHXP	1	90.5~108	5.80	76.5~123	8.56
		4	97.3~108	4.85	85.3~118	12.7
		10	91.2~107	5.58	82.9~108	9.61
10	BBP	1	81.8~101	7.29	80.8~116	13.1
		4	97.3~112	6.10	79.5~125	18.0
		10	91.3~109	6.31	84.4~126	14.5
11	DBEP	1	94.6~117	9.10	77.3~119	12.5
		4	100~111	4.54	86.2~115	8.43
		10	87.0~110	8.66	92.3~121	9.77
12	DCHP	1	84.1~105	7.82	79.2~115	9.75
		4	71.8~92.2	9.97	80.5~105	7.63
		10	91.8~111	6.76	88.6~115	11.3
13	DEHP	1	95.1~116	7.84	101~118	6.73
		4	75.5~94.7	9.66	111~119	2.92
		10	89.5~103	4.99	77.4~109	12.8
14	DOP	1	84.3~111	10.9	79.4~113	12.4
		4	93.8~105	4.35	85.8~109	9.82
		10	87.7~108	7.94	92.7~130	14.1
15	DNP	1	82.3~111	10.6	80.4~129	11.7
		4	98.6~105	2.36	78.5~110	9.58
		10	84.5~107	9.15	85.6~120	12.8

①实际水样 DEHP 为 1.34  $\mu\text{g}/\text{L}$ , DOP 为 1.10  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 其余化合物均未检出。

玻璃器皿,放入铬酸中浸泡过夜,再用自来水和蒸馏水洗净后烘干使用。固相萃取柱选用玻璃固相萃取小柱,避免塑料小柱对测定干扰。无水硫酸钠,550℃烘4h后,置于干燥器中平衡至室温,储存于玻璃瓶内用色谱纯正己烷浸泡过夜,浓缩上机测定无目标化合物。实验中用到的其他试剂、器皿等进行空白实验,经试验证明无目标化合物检出,方可使用。

### 3 结语

该方法测定水中15种APEs,检出限为0.18~0.38 μg/L,在0.50~20.0 mg/L范围内线性良好,相关系数均>0.996。空白水样的加标回收率为71.8%~120%,相对标准偏差为1.73%~12.7%,实际废水水样的加标回收率为64.8%~135%,相对标准偏差为2.75%~18.0%。说明该法适用于测定水和废水中15种APEs,检出限低,灵敏度高,精密度好。

#### [参考文献]

- [1] 陈玺,孙继朝,黄冠星,等. 酞酸酯类物质污染及其危害性研究进展[J]. 地下水, 2008, 30(2): 57-59.
- [2] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. 环境监测管理与技术, 1991, 3(4): 18-20.
- [3] Water Quality Criteria Documents[R]. U. S Environmental Protection Agency, 1979.

- [4] 田福林,李红,刘成雁,等. 气相色谱/串联质谱法分析水中痕量酞酸酯[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(3): 143-146.
- [5] 戴树桂,张东梅,张仁江,等. 固相萃取技术预富集环境水样中邻苯二甲酸酯[J]. 环境科学, 2000, 21(2): 61-69.
- [6] 王超英,李碧芳,李攻科. 固相萃取/高效液相色谱联用分析水样中邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报, 2005, 24(5): 35-38.
- [7] 杨丽莉,胡恩宇,母应锋. 水中酞酸酯类化合物的测定[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(4): 46-48.
- [8] 易睿. 液液萃取-气相色谱-质谱法同时测定饮用水中的酞酸酯、百菌清和联苯胺[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(2): 25-28.
- [9] 刘浩,王海棠,尹卫萍. 水污染事故中半挥发性有机物预处理方法研究[J]. 环境监控与预警, 2015, 7(3): 35-38.
- [10] 戴树桂,张东梅,张仁江,等. 环境水样中邻苯二甲酸酯固相膜萃取预富集方法[J]. 中国环境科学, 2000, 20(2): 146-149.
- [11] EPA METHOD 606. U. S Environmental Protection Agency[S].
- [12] 王磊,张睿,程爱华,等. 固相萃取气质联用测定水中邻苯二甲酸酯类物质[J]. 中国给水排水, 2007, 23(14): 86-89.
- [13] 伍后英. 固相萃取、气质联用法测定水环境中邻苯二甲酸酯[J]. 中国计量, 2015, 2: 82-84.
- [14] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

## 欢迎订阅 2017 年《四川环境》

中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)

《四川环境》杂志(国内统一刊号:CN51-1154/X,国际标准刊号:ISSN1001-3644)是由四川省环境保护局主管,四川省环境保护科学研究院、四川省环境科学学会联合主办的一种综合性、科技性学术类期刊。

本刊设有:试验研究、生态环境、环境监测、治理技术、环境科研、环境工程、环境医学、环境经济、综述、环境法规、环境评价、环境规划、环境教育、环境管理、环境对策、环境咨询、环境论坛、人口资源与环境、综合利用、污染与防治、调查报告、考察报告、问题探讨、知识介绍、动态简讯等栏目。可供从事环境科研、监测和管理等科技人员交流学习,也可供大专院校环境专业师生参阅。

本刊为双月刊,大16开国际标准版,128页,每逢双月26日出版。国内订价(含邮费)15元/期,全年6期订价90元。邮发代号62-75,全国各地邮局均可订阅。如漏订,欢迎直接与本刊联系,通过邮局汇款订购,随时办理。

本刊还承接彩色或单色广告业务,刊出技术成果及信息服务项目,需者与本刊编辑部联系。广告许可证号:5100004000530。

邮局订阅:邮发代号62-75 自行订阅:邮局汇款后回执单传真或E-mail至本编辑部 地址:四川省成都市人民南路四段18号 邮编:610041 电话:(028)85511646,85530081 传真:(028)85511646 E-mail:schj@scaes.cn;schj@scemc.cn

银行汇款:开户行:成都市工商银行跳伞塔支行 账号:4402248009008901014 单位:四川省环境保护科学研究院