

# 柱前衍生/气相色谱-质谱法同时测定 水中壬基酚和邻苯二甲酸酯

周益奇, 许宜平, 马梅, 王子健

(中国科学院生态环境研究中心 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

**摘要:** 在采用 Oasis HLB 固相萃取柱富集水中壬基酚和邻苯二甲酸酯的基础上, 利用壬基酚与 N, O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA) 之间的衍生化反应, 发展了气相色谱-质谱同时测定水中壬基酚和邻苯二甲酸酯类化合物的方法, 能够准确测定 11 种壬基酚同分异构体及 4 种邻苯二甲酸酯, 回收率达到 78.9% ± 24.5%; 具有较高的灵敏度, 方法检出限达到  $(1.9 \sim 5.5) \times 10^{-4} \mu\text{g/L}$ ; 并且具有很好的重现性和精密度。该方法已成功应用于城市污水中壬基酚和邻苯二甲酸酯类内分泌干扰物的分析测定。

**关键词:** 壬基酚; 邻苯二甲酸酯; 气相色谱-质谱; 衍生

中图分类号: O657.63; O625.523 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2005)01-0049-04

## Simultaneous Determination of Nonylphenols and Phthalates in Water by Pre-column Derivatization and Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHOU Yi-qi, XU Yi-ping, MA Mei, WANG Zi-jian

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** A pre-column derivatization technique for simultaneous GC-MS analysis of nonylphenols and phthalates in water was developed. Water samples were preconcentrated with Oasis HLB cartridges and then subject to dehydration. The analytes were derivatized with derivatizing reagent bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA). Eleven isomers of nonylphenols and four phthalates were determined with accuracy using this method, and no significant interference was observed. Recoveries of nonylphenols and phthalates were 78.9% ± 24.5% for spiking experiments, and the method detection limits (MDLs) for the target compounds were in the range of  $(1.9 \sim 5.5) \times 10^{-4} \mu\text{g/L}$ . The reproducibility and precision of the method were also excellent. The method was applied successfully to the measurements of nonylphenols and phthalates in wastewater sampled from a sewage treatment plant in Beijing.

**Key words:** Nonylphenol; Phthalate; Gas chromatography-mass spectrometry; Derivatization

壬基酚和邻苯二甲酸酯类污染物具有内分泌干扰作用, 并且已经证实具有致癌、致突变作用, 因此受到世界各国的高度重视。壬基酚(NP)是非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚( $\text{NP}_n\text{EO}$ ,  $n$ 为聚合度)的生物代谢产物。它是一种化学性质非常稳定的物质, 广泛存在于各种环境介质中<sup>[1-3]</sup>。 $\text{NP}_n\text{EO}$ 被广泛应用于清洁剂、食品防腐剂及家庭和工业用聚合材料, 通过直接或间接排放进入环境, 在光解或微生物作用下生成壬基酚<sup>[4]</sup>。邻苯二甲酸酯类又称酞酸酯, 在工业上主要用作增塑剂<sup>[5]</sup>。这类物质最终排入水环境, 对生态环境的影响不容忽视。

国内外的分析工作者研究了许多分析测试方法, 其中气相色谱和液相色谱是比较常用的方法。液相色谱法有较高的灵敏度, 但是分离度较差; 气质联用直接测定能将各种同分异构体很好地分离, 但存在灵敏度低, 柱寿命短的不足<sup>[6,7]</sup>。本文探索了一种同时测定壬基酚和邻苯二甲酸酯的高灵敏度、高可靠性的方法, 并在污水监测中得到成功应用。

收稿日期: 2004-01-11; 修回日期: 2004-10-19

基金项目: 国家 863 高科技项目(2002AA601120); 国家自然科学基金资助项目(50378089)

作者简介: 周益奇(1975-), 男, 贵州金沙人, 硕士研究生; 王子健, 联系人, Tel: 010-62849135,

E-mail: wangzj@mail.reces.ac.cn

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

Agilent 6890 GC 和 5973 MSD, 采用 HP\_5 MS 色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

### 1.2 试剂、标准品及材料

4-壬基酚同分异构体混标(纯度 99%, ACROS), 由各种不同支链的同分异构体组成; 4-*n*-壬基酚分析标准(纯度 98.4%, SIGMA Aldrich); N, O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺, 简称 BSTFA(FLUKA); 邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯(分析纯, 北京化学试剂公司); 丙酮, HPLC 级(TEDIA); 甲醇, HPLC 级(Fisher 公司); 正己烷、二氯甲烷, 残留农药分析纯(Fisher 公司); 盐酸, 分析纯(北京化工厂); 中性氧化铝(75~300 μm), 超纯, 已活化(ACROS); 无水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 分析纯, 在 400 °C 加热 2 h(北京刘李店化工厂); 超纯水(18.0 MΩ); 0.8~2 μm 孔径、143 mm 直径的 APFF 玻璃纤维滤膜(Millipore, 美国); Oasis HLB 固相萃取柱(6 cc, 500 mg, WATERS 公司)。

### 1.3 采样

采样瓶用 10 L 棕色带塞细口玻璃瓶, 经重铬酸钾洗液润洗保留 20 min 以上, 以自来水、蒸馏水洗净后倒置晾干, 待用。每个样品采集 30 L, 经过玻璃纤维滤膜微滤后, 加入 0.5% 体积甲醇抑制微生物的生长, 4 °C 下保存, 并尽量远离有机物干扰区域, 避免交叉污染。所采样品需在 2 d 内过滤, 7 d 内富集完毕。

### 1.4 样品预处理

用浓盐酸将样品酸化至 pH=2~3。HLB 固相萃取柱使用前依次用甲醇、二氯甲烷、18 MΩ 去离子水各 5 mL 活化(加液后保持 5 min, 开真空泵抽取液体)。

水样以 5 mL/min 左右的流速过柱, 富集完毕后, 将水抽干, 以 10 mL 二氯甲烷-甲醇(体积比 9:1) 混合液为洗脱剂分两次淋洗。洗脱液用 K-D 浓缩管收集, 柔和氮气流吹蒸到 1 mL 左右, 用中性氧化铝填充柱净化<sup>[6]</sup>, 氧化铝层上填充 5 g 无水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 脱水, 以 10 mL 二氯甲烷-甲醇(体积比 9:1) 混合液为洗脱剂分 3 次洗脱。溶剂转换为正己烷, 加入 50 μL N, O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺, 定容到 0.5 mL。

### 1.5 色谱-质谱条件

色谱进样口温度: 280 °C, 质谱检测器温度: 280 °C, 电子能量: 70 eV, 电子倍增器电压: 1529 V, 恒流: 1 mL/min, 进样量: 1 μL, 溶剂延迟: 6 min, 升温程序: 100 °C 起以 25 °C/min 速率升到 180 °C, 保持 15 min, 然后以 20 °C/min 速率升到 300 °C, 保持 5 min。

### 1.6 定性与定量

定性测量采用 SCAN 模式, 扫描范围(*m/z*) 50~400。定量测定采用 SIM 模式。邻苯二甲酸二甲酯特征碎片为 163, 其它邻苯二甲酸酯类特征碎片为 149, 壬基酚衍生物特征碎片为 179、292。

壬基酚同分异构体以 4-*n*-壬基酚为标准进行定量计算。

### 1.7 质量控制

在上述分析测试条件下, 以 18 MΩ 去离子水为介质配制模拟溶液, 进行空白加标实验, 加标浓度 0.2 μg/L。所有计算结果均经回收率校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 图谱分析

图 1 为壬基酚和邻苯二甲酸酯类混标的 GC-MS 总离子流图, 图 1b 是图 1a 的窗口, 由色谱图可看出各组分分离效果良好。

### 2.2 样品前处理条件优化

以 4-*n*-壬基酚为代表化合物, 研究样品前处理条件对实验回收率的影响, 选择最优条件。

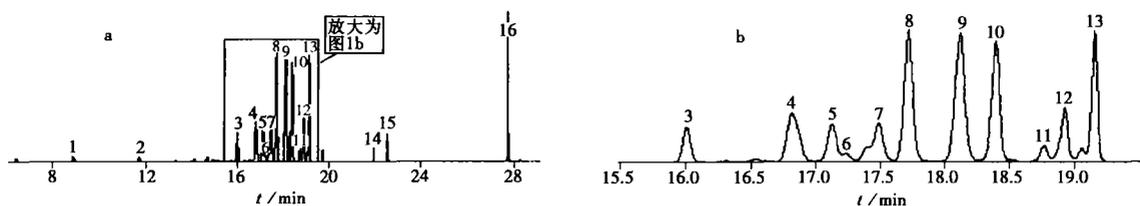


图 1 壬基酚和邻苯二甲酸酯混标的 GC- MS 总离子流图(SCAN 模式)

Fig. 1 GC- MS total ion chromatogram of calibration standards for nonylphenols and phthalates( scan mode)  
 1. Dimethyl phthalate; 2. Diethyl phthalate; 3. 4-(1,3-dimethyl-1-propyl-butyl)-phenol; 4. 4-(1,1,3,3-tetramethyl-pentyl)-phenol;  
 5. 4-(1-ethyl-3-methyl-hexyl)-phenol; 6. 4-(1-ethyl-1-methyl-hexyl)-phenol; 7. 4-(1-ethyl-1,3-dimethyl-pentyl)-phenol; 8. 4-(1,1,3-trimethyl-hexyl)-phenol; 9. 4-(1,3-dimethyl-heptyl)-phenol; 10. 4-(1-ethyl-1,3-dimethyl-butyl)-phenol; 11. 4-(1,5-dimethyl-heptyl)-phenol; 12. 4-(1,1-dimethyl-heptyl)-phenol; 13. 4-(1,1-dimethyl-heptyl)-phenol; 14. 4-n-nonylphenol; 15. Dibutyl phthalate;  
 16. Di-iso-octyl phthalate

2.2.1 洗脱剂极性对回收率的影响 洗脱剂的极性以二氯甲烷在混合溶剂中的体积分数来表示, 实验中控制 pH 在 2.0~ 4.0 范围内。由洗脱剂- 回收率关系曲线(图 2A) 可看出二氯甲烷在洗脱剂(二氯甲烷- 甲醇混合液) 中所占比例在 20% ~ 100% 时, 回收率随二氯甲烷所占比例升高而升高, 在二氯甲烷所占比例为 90% 左右达到最高值。

2.2.2 pH 对回收率的影响 实验中控制洗脱剂极性为二氯甲烷体积分数 80%。由 pH- 回收率曲线(图 2b) 可看出, pH 在 2.0~ 4.0 范围内回收率较高, 而且在此范围内回收率差别不大。

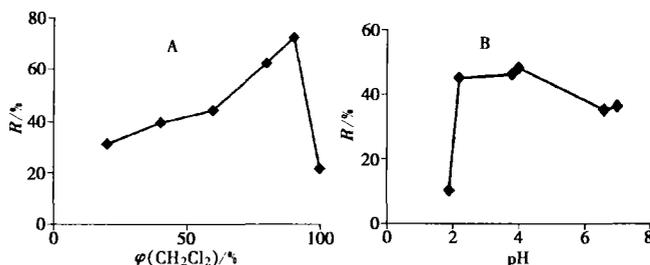


图 2 二氯甲烷的体积分数(A) 及 pH(B) 对测定 4-n-壬基酚回收率的影响

Fig. 2 Effects of the relative volume of methylene chloride in the eluting solvent mixture(A) and pH values(B) on the recovery(%) of 4-n-nonylphenol

2.3 质量控制

表 1 为各组分的加标实验结果。由表 1 可看出在 pH 2~ 4, 洗脱剂甲醇- 二氯甲烷(9: 1, 体积比) 时, 除邻苯二甲酸二甲酯外各组分均有较高的回收率和精密度。

表 1 目标化合物的空白加标实验回收率  
 Table 1 Recoveries of target compounds in spiking blanks

Compound	Recovery R/%			$\bar{R}/\%$	RSD $s_r/\%$
	1	2	3		
4-n-Nonylphenol(4-n-壬基酚)	81.9	80.2	81.2	81.1	1.0
Dimethyl phthalate(邻苯二甲酸二甲酯)	34.9	55.4	29.6	40.0	34.1
Diethyl phthalate(邻苯二甲酸二乙酯)	60.4	86.4	75.0	73.9	17.6
Dibutyl phthalate(邻苯二甲酸二丁酯)	99.5	99.8	99.6	99.6	0.1
Di-iso-octyl phthalate(邻苯二甲酸二异辛酯)	99.9	99.7	99.9	99.8	0.1

2.4 案例分析

将前述实验方法应用于北京市北小河污水处理厂水样分析中, 获得较好实验结果。图 3 为北小河污水处理厂总进水经固相萃取、净化脱水然后衍生, 分析所得谱图。由图 3 可看出该方法用于测定环境样品时背景干扰小, 谱图清晰, 各组分分离良好。

各种处理工艺对壬基酚与邻苯二甲酸酯这两类内分泌干扰化合物的去除效果见表 2 的

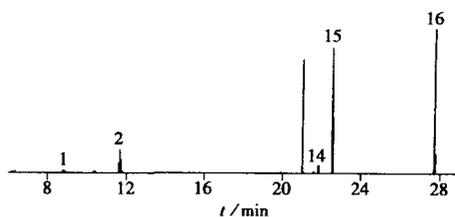


图 3 北小河污水处理厂总进水的 GC- MS 总离子流图

Fig. 3 GC- MS total ion chromatogram of influent from Beixiaohe Sewage Treatment Plant the sequence number is consistent with that in Fig. 1

水样分析结果。北小河污水处理厂所采用的几种污水处理工艺中,对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯及壬基酚去除效率最高的是超滤+反渗透工艺;活性炭处理工艺对邻苯二甲酸二异辛酯去除效率最高,对邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯去除效率最低。在两种过滤工艺中,微滤处理工艺的去效率明显高于超滤处理工艺的去效率。

表 2 北小河污水处理厂各工艺段出水中壬基酚与邻苯二甲酸酯的测定( $\mu\text{g/L}$ )

Table 2 Levels( $\mu\text{g/L}$ ) of nonylphenols and phthalates in effluents from each treatment stages in beixiaohe sewage treatment plant

Compound	Raw water (总进水)	Effluent from the secondary sedimentation (二沉出水)	Added with activated char (+ 活性炭)	+ Microstraining (+ 微滤)	+ Ultrafiltration (+ 超滤)	+ Ultrafiltration and reverse osmosis (+ 超滤+ 反渗透)
Dimethyl phthalate	0.028	0.011	0.026	0.006	0.015	ND*
Diethyl phthalate	0.405	0.019	0.029	0.009	0.018	0.008
Dibutyl phthalate	0.449	0.153	0.272	1.078	0.293	0.202
Di_ iso_ octyl phthalate	0.204	0.154	0.039	0.042	0.208	0.164
4_ n_ Nonylphenol	0.011	ND	ND	ND	ND	ND

\* . no detection

### 3 结 论

该方法背景干扰小,重现性好,灵敏度高,并成功应用于环境样品测定。其中壬基酚、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯的方法检出限分别为  $5.5 \times 10^{-13}$  ( $w$ )、 $3.7 \times 10^{-13}$  ( $w$ )、 $4.2 \times 10^{-13}$  ( $w$ )、 $1.9 \times 10^{-13}$  ( $w$ )、 $0.8 \times 10^{-13}$  ( $w$ ) ( $S/N=3$ )。

参考文献:

- [1] BLACKBURN M, WALDOCK M, WALDOCK M. Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales[J]. *Water Res*, 1995, 29(7): 1623-1629.
- [2] NAYLOR C, MIEURE J, ADAMS W, *et al.* Alkylphenol ethoxylates in the environment[J]. *J Amer Oil Chemists Soc*, 1992, 69(3): 695-702.
- [3] AHEL M, GIGER W. Determination of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography[J]. *Anal Chem*, 1985, 57(8): 1577-1583.
- [4] LI DH, JONGMAN P. Silyl derivatization of alkylphenols, chlorophenols, and bisphenol A for simultaneous GC/MS determination [J]. *Anal Chem*, 2001, 73: 3089-3095.
- [5] 张银华, 陈旭东, 李植生, 等. 湖泊沉积物中邻苯二甲酸酯类的 GC/MS 分析[J]. *分析测试学报*, 1995, 14(5): 17-21.
- [6] 陈正夫, 朱 坚, 周亚康, 等. 环境激素的分析与评价[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 175.
- [7] ROLAND J W, HORST M, SCHRÖDER F. Simultaneous determination of 4-nonylphenol and bisphenol A in sewage sludge[J]. *Anal Chem*, 2002, 74: 3566-3574.

(上接第 48 页)

的浓度极低,不易定量,故本文只对双氢青蒿素的  $\alpha$  体进行了定量测定。

参考文献:

- [1] 赵凯存, 宋振玉. 双氢青蒿素在人的药代动力学及与青蒿素的比较[J]. *药学学报*, 1993, 28(5): 342-346.
- [2] THOMAS C G, WARD S A, EDWARDS G. Selective determination, in plasma, of artemether and its major metabolite dihydroartemisinin by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection[J]. *J Chromatogr*, 1992, 583(1): 131-136.
- [3] KARBANG J, NA- BANG CHANG K, MOLUNTO P, *et al.* Determination of artemether and its major metabolite, dihydroartemisinin, in plasma using high-performance liquid chromatography with electrochemical detection[J]. *J Chromatogr B Biomed Sci Appl*, 1997, 690(1-2): 259-265.
- [4] SANDRENAN N, SIOUFI A, GODBILLON J, *et al.* Determination of artemether and its metabolite, dihydroartemisinin, in plasma by high-performance liquid chromatography and electrochemical detection in the reductive mode[J]. *J Chromatogr B Biomed Sci Appl*, 1997, 691(1): 145-153.
- [5] 刘 宁, 杨腊虎, 张中行, 等. 双氢青蒿素差向异构体转化的研究[J]. *药物分析杂志*, 2002, 22(4): 303-306.