

刘星, 刘茜, 孙禾琳, 等. 海洋水体中 24 种有机磷酸酯的测定分析[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3581-3584.

LIU Xing, LIU Xi, SUN Helin, et al. Determination of 24 kinds of organic phosphate in ocean water[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3581-3584.

## 海洋水体中 24 种有机磷酸酯的测定分析\*

刘星<sup>1,2</sup> 刘茜<sup>3</sup> 孙禾琳<sup>1,2</sup> 王卫平<sup>1,2\*\*</sup> 吴翠玲<sup>3</sup> 姚子伟<sup>1,2</sup>

(1. 国家海洋环境监测中心, 大连, 116023; 2. 国家环境保护近岸海域生态环境重点实验室, 大连, 116023;  
3. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京, 100102)

**摘要** 本文建立了一种 GC-MS/MS 测定海洋水中的 24 种有机磷酸酯的分析方法. 采用 SPE 前处理对海水样品进行前处理, 一次进样完成 24 种有机磷酸酯的定性、定量分析. 24 种有机磷酸酯方法在各自的浓度范围内具有良好的线性关系, 平均回收率在 60%—130%, 相对标准偏差在 5.7%—14.3% 之间.

**关键词** 有机磷酸酯, GC-MS/MS, 海水, 分析.

## Determination of 24 kinds of organic phosphate in ocean water

LIU Xing<sup>1,2</sup> LIU Xi<sup>3</sup> SUN Helin<sup>1,2</sup> WANG Weiping<sup>1,2\*\*</sup> WU Cuiling<sup>3</sup> YAO Ziwei<sup>1,2</sup>

(1. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian, 116023, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Coastal Ecosystem, Dalian, 116023, China; 3. Agilent Technologies (China) Co., Ltd., Beijing, 100102, China)

**Abstract:** This article introduces a method of determination of 24 kinds of organic phosphate in ocean water by GC-MS/MS. This method uses SPE pretreatment to pre-treat seawater samples. This method completes the qualitative and quantitative analysis of 24 kinds of organophosphates with one sample injection. Among them, the 24 kinds of organophosphates have good linear relationships within their respective concentration ranges, and the average recovery rate of 24 kinds of organophosphates is 60%—130%. The relative standard deviation is between 5.7%—14.3%. The method has high sensitivity and strong anti-interference ability, and can be used for the analysis of trace organophosphate in ocean water.

**Keywords:** organic phosphate, GC-MS/MS, ocean water, determination.

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)是由磷酸基团的氢被取代而形成的一类化合物,因其具有良好的阻燃性能以及延展性,因此常作为阻燃剂、增塑剂添加在塑料制品、纺织品、电子设备、建筑材料以及家具装饰材料等中. 因多溴联苯醚的禁用使得 OPEs 成为其主替代产品,用量逐年增加.

近年来,有研究表明,有机磷酸酯可能会以类似有机磷农药的方式对神经发育造成影响,磷酸三丁酯(TBP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(2-氯-1-(氯甲基)乙基)酯(TDCPP)和磷酸三苯酯(TPhP)的急性毒性与一些有机磷杀虫剂如马拉硫磷、乐果、敌敌畏相似. 由此对于其成份含量的分析也成为近年来研究分析重点<sup>[1]</sup>, 本文从对海水中有机磷酸酯的分析着手,进行定性定量的分析.

### 1 实验部分(Experimental section)

#### 1.1 仪器、试剂和样品

Agilent 8890 气相色谱/7000D 串联四极杆质谱联用系统配备 Agilent 7693 液体自动进样器(美国 Agilent 公司); Vac Elut 20 位固相萃取装置(美国 Agilent 公司)和 3K-15 离心机(美国 Sigma 公司); 氮吹仪(普立泰科公司); 涡旋混匀器(德国 IKA 公司); Milli-Q 超纯水装置(美国 Millipore 公司); 24 种待测物标准品及 2 种同位素标准品(美国 AccuStandard 公司, 100  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 甲苯溶剂或异辛烷溶剂).

实验用甲醇、甲酸为色谱纯(美国 Fisher 公司); 实验用水为经 Milli-Q 系统净化的超纯水(电阻率 18.2 M $\Omega$ ); Bond

\* 国家自然科学基金(21777035, 41676097)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21777035, 41676097).

\*\* 通讯联系人, Tel: 0411-84783511; E-mail: wpwang@nmemc.org.cn

Corresponding author, Tel: 0411-84783511; E-mail: wpwang@nmemc.org.cn

Elut PPL 反相聚合物固相萃取柱 (200 mg/3 mL), Bond Elut Plexa (200 mg/3 mL), Bond Elut C18 (500 g, 6 mL) (美国 Agilent 公司), Qasis HLB (美国 Waters 公司). 实验用海水取样后, 海水放入 1 L 密封容量瓶中, 于 4 °C 冰箱冷藏备用.

GC/MSMS 分析条件: 进样量: 1  $\mu\text{L}$ ; 进样口条件: MMI 进样口, 温度: 300 °C; 吹扫: 60  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  在 1 min 后开启; 色谱柱: Agilent HP-5MS 气相色谱柱, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ , 升温程序: 在 40 °C 下保持 1 min, 以 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升至 200 °C, 再以 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至 290 °C. 载气类型及流速: He, 恒流模式, 流速 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 检测模式: 多反应监测模式, 每个化合物选择 3—4 个离子对做为定量与定性离子对, 离子对信息见表 1.

检测器工作参数: 传输线温度: 300 °C; 离子源温度: 300 °C.

表 1 4 种目标化合物信息及检测离子对

Table 1 Information of 24 target compounds and ions

化合物名称	英文缩写	保留时间/min	对应内标	检测离子
磷酸三甲酯	TMP	4.86	TMP-d9	110>47.1(15), 110>95(10), 110>79(15), 140>78.9(5), 140>110.1(5)
磷酸三乙酯	TEP	6.381	TEP-d15	155>98.9(17), 81>62.9(22), 127>80.9(6), 127>99(6), 155>80.9(37)
1-丙醇, 2,3-二溴-磷酸盐(3:1)	TZ3P	6.826	TEP-d15	201>120.9(11), 119>50.7(18), 201>39.9(32)
磷酸三异丙酯	TiPP(TiPrP)	6.919	TEP-d15	99>81(22), 99>62.9(40), 125>81(14), 125>45.1(14), 125>99(14)
磷酸三丙酯	TPrP	8.281	TPrP-d21	99>81(21), 99>63(40), 141>99(6), 141>81(35), 183>99(10)
磷酸三异丁酯	TiBP	9.147	TPrP-d21	99>81(23), 99>62.9(40), 155>98.9(4), 155>81(30)
磷酸三丁酯	TnBP	10.036	TPrP-d21	99>80.9(21), 99>63(39), 155>98.9(6), 155>81.06(36), 155>41.06(29)
2,2-双氯甲基-三亚甲基-双[双(2-氯乙基)磷酸酯]	PXC	10.981	TPrP-d21	204.8>63(8), 204.8>116.6(17), 248.6>62.8(17), 248.6>117(15)
磷酸三(2-氯乙基)酯	TCEP	10.982	TPrP-d21	143>117(10), 205>62.87(30), 205>143.04(6), 143>80.8(27), 249>62.6(20),
磷酸三(2-氯异丙醇)酯	TCEPP	11.324	TPrP-d21	1.0>8.1(0.306), 99>80.9(20), 125>98.9(13), 99>62.9(40), 125>81.0(31)
磷酸三正戊酯	TPeP	12.408	TPrP-d21	99>80.9(21), 99>62.9(40), 239>99.1(10), 239>80.9(40),
磷酸三(2-氯-1-(氯甲基)乙基)酯	TDCEP	17.47	TBEP-d27	75>49.1(22), 99>81.0(20), 75>39.2(10), 209>98.8(10), 191>74.7(10)
磷酸三苯酯	TPP(TPhP)	18.373	TBEP-d27	77>51.0(17), 233>168.0(29), 326>232.9(13), 326>168.3(39), 170>140.8(20)
磷酸三丁氧乙酯	TBEP	18.435	TBEP-d27	125>98.8(15), 125>44.8(25), 125>80.8(35), 57>41.2(15), 199>83.0(5)
2-乙基己基二苯基磷酸酯	EHDPP	18.755	TBEP-d27	251>76.9(38), 251>152.0(30), 94>66.1(13), 251>94.9(19), 94>39.1(38)
磷酸三(2-乙基己基)酯	TEHP	19.256	TEHP-d51	99>81.0(22), 99>62.8(40), 113>71.0(1), 113>57.3(5), 113>43.0(16)
磷酸甲苯二苯酯	CDP	19.528	TEHP-d51	10>8.9(1.37), 339>183.0(30), 339>76.9(37), 340>173.0(25), 339>90.7(27)
三苯基氧化膦	TPPO	20.125	TEHP-d51	277>198.9(32), 277>151.7(40), 77>51.0(19), 201>76.8(24)
磷酸三(2-甲基苯基)酯	O-TCP	TEHP-d51	20.978	368>165.2(39), 368>181.0(10), 165>162.9(40), 165>138.9(37)
磷酸间三甲苯酯	m-TCP, TMTP	TEHP-d51	21.792	91>65.1(12), 91>39.1(33), 368>164.8(34), 165>163.9(29), 368>197.8(22)
磷酸三(4-甲基苯基)酯	p-TCP	TEHP-d51	23.022	368>366.9(15), 368>107.9(24), 261>195.1(40), 261>242.3(9)
三(2-异丙基苯基)磷酸酯	TiPPP	23.573	TEHP-d51	118>91.1(28), 118>76.9(32), 452>118.1(20), 452>250.8(35)
磷酸异癸基二苯酯	IDP	21.074—21.8	TEHP-d51	251>95.2(30), 94>39.2(40), 94>40.2(23)
磷酸三甲苯酯	TCrP	21.791、 22.187、 22.592	TEHP-d51	368>165.1(30), 368>90.8(40), 165>114.9(35), 366.8>194.7(31)

注: 括号内为各检测离子对应能量

## 1.2 样品处理

准确量取海水样品 500 mL, 静置沉降取上层清液, 加入浓度 1  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  混合内标液 10  $\mu\text{L}$ , 50 mL 甲醇混匀. Bond Elut PPL 柱使用前用 3 mL 乙酸乙酯淋洗, 固相萃取装置抽 3 min 至干, 然后用 3 mL 甲醇和 3 mL 水依次活化. 小柱上方用适配器连接 Bond Elut 60 mL 储液管上水样, 保持流速 5—8  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 上样结束后用 10 mL 10% 甲醇水淋洗, 抽干小柱 3 min, 6 mL 乙酸乙酯洗脱, 收集全部洗脱液, 氮吹近干, 正己烷定容至 1 mL, 进 GC-MS/MS 检测.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 标准样品的总离子流色谱图

将 26 种目标化合物和内标物的标准品配制成 200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的混合标准溶液进样, 总离子流色谱图如图 1 所示.

### 2.2 条件优化

海水基质相对复杂, 其中含盐较高, 在分析过程出现部分目标物回收偏高的情况, 原因为基质增强效应, 因此选择自制海水样品进行基质标配制, 以保证结果的准确性.

方法评价了不同的聚合物反相固相萃取柱, Bond Elut PPL, Plexa 和 HLB 200 mg, 3 mL, 以及硅胶基体反相柱 Bond

Elut C18 500 mg, 6 mL 固相萃取产品。10 mL 水加入一定量的代表性 OPEs 标准品, 采用甲醇:乙腈 (50:50, V/V) 进行洗脱, Bond Elut PPL 对多数化合物都具有较好的回收率。洗脱溶剂使用丙酮-乙酸乙酯 (1:1)、正己烷-二氯甲烷 (1:1)、乙腈-甲醇 (1:1)、乙腈、5% 氯化乙腈、乙酸乙酯作为洗脱溶剂进行洗脱, 确定乙酸乙酯 6 mL 时可保证 OPEs 化合物的回收率结果。上样溶剂采用超纯水作为评价基质, 分别在 500 mL 水样中加入为 0、25、50、75、100 mL 甲醇过 PPL 柱, 综合考虑选择 500 mL 水中加入 50 mL 甲醇混合后上样 (甲醇含量约为 10%)。

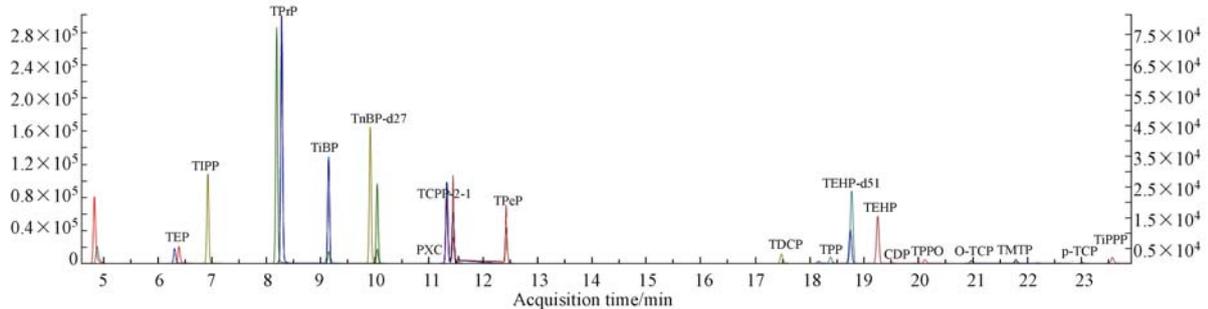


图 1 24 种磷酸酯混合标准液  $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的总离子流色谱图

Fig.1 TIC chromatogram of 24 kinds of OPEs mix standard solution

### 2.3 方法的线性、检出限及重现性

采用空白海水样品进行样品前处理, 最终以处理后的样品为溶剂, 配制不同浓度的基质校准曲线, 并使得最终目标物浓度——1、2、5、10、20、50、80、100、200  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以目标物浓度横坐标、目标物峰面积为纵坐标绘制校准曲线, 实验结果表明, 该方法用于测定海洋水体中的 26 种有机磷酸酯, 分析时表现出良好的线性相关性, 相关系数大于 0.99。

对 1.0、5.0、10.0、50.0、100.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  基质校准溶液重复测定 8 次, 计算得到该方法对 24 种磷酸酯方法检出限, 如下表。因不同的目标物的影响不同, 因此分别在以上浓度连续进样, 在各浓度水平下, 计算各化合物方法检出限及重复性结果, 如表 2 所示。

表 2 连续六针的样品 RSD、MDL 及定量限 LOQ

Table 2 RSD, MDL and limit of quantification LOQ for six consecutive samples

化合物	线性/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	样品 RSD	MDL/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	LOQ/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
TMP	1—200	1.0	6.6	0.412	1.311
TEP	1—200	5.0	7.1	0.276	0.878
TZ3P	5—200	5.0	8.3	2.04	6.81
TiPP (TiPrP)	1—200	1.0	5.5	0.091	0.288
TPrP	1—200	1.0	4.8	0.097	0.311
TiBP	1—200	1.0	1.8	0.126	0.402
TnBP	1—200	1.0	6.7	0.191	0.608
PXC	50—200	50	5.6	17.9	57.2
TCEP	10—100	5.0	9.8	1.95	6.20
TCPP	1—200	1.0	8.1	0.306	0.973
TPeP	1—200	5.0	5.7	0.467	1.56
TDCEP	2—200	1.0	3.7	0.233	0.334
TPP (TPhP)	5—200	10	9.0	2.88	7.71
TBEP	100—500	100	5.8	33.01	105.01
EHDPP	1—200	5.0	8.1	0.358	1.14
TEHP	1—200	5.0	5.7	0.451	1.44
CDP	10—200	10	8.9	1.37	4.11
TPPO	10—200	10	4.3	0.323	1.02
O-TCP	5—200	5.0	7.5	0.868	2.90
IDP	100—1000	100	5.2	28.54	85.62
TCrP	10—100	5.0	5.6	2.92	9.74
m-TCP, TMTP	5—200	50	4.8	4.52	13.56
p-TCP	50—500	5.0	2.1	1.30	4.35
TiPPP	2—200	5.0	8.7	1.56	5.19

分别选择人工海水作为基质来评价方法的准确度和精密度。综合考虑各种化合物在 GC-MS/MS 仪器上的检测灵敏

度,选择 20、50、100 ng·L<sup>-1</sup> 添加水平,每个添加水平做 3 个重复,OPEs 各化合物的回收率结果均在 52.1%—118.1%之间,相对标准偏差均小于 12.0%.

#### 2.4 实际样品的测定

取渤海湾海洋水样,采用本方法对该水样进行测定,检出的化合物为:磷酸三乙酯,磷酸三异丁酯,磷酸三丁酯,磷酸三(2-氯-乙基)酯,磷酸三(2-氯异丙醇)酯,磷酸三正戊酯,磷酸三(2-氯-1-(氯甲基)乙基)酯,三苯基氧化磷,检出量在 0.42—73.4 ng·L<sup>-1</sup>(表 3).

表 3 实际样品测定结果

Table 3 Actual sample determination result

检出目标物	检出量/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	实际样品中含量/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )
磷酸三乙酯 TEP	0.68	1.36
磷酸三异丁酯 TiBP	0.81	1.62
磷酸三丁酯 TnBP	0.21	0.42
2,2-双氯甲基-三亚甲基-双[双(2-氯乙基)磷酸酯] PXC	36.7	73.4
磷酸三(2-氯-乙基)酯 TCEP	25.57	51.1
磷酸三(2-氯异丙醇)酯 TCPP	2.622	5.24
磷酸三正戊酯 TPeP	0.31	0.62
磷酸三(2-氯-1-(氯甲基)乙基)酯 TDCP	1.40	2.80
三苯基氧化磷 EHDPP	0.53	1.06

### 3 结论(Conclusion)

本文建立了气相色谱-三重四极杆质谱仪检测海洋水中 24 种有机磷酸酯方法,采用固相萃取方式,复合硅胶中性氧化铝层析柱净化,净化效果好,减少有机溶剂使用量,同时通过三重四极杆降低了基质对检测结果的干扰.该方法灵敏度高,抗干扰能力强,适用于海洋水体中有机磷酸酯的检测.

#### 参考文献(References)

- [1] 陈玫宏,徐怀洲,宋宁慧. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水体和沉积物中 12 种有机磷酸酯类化合物 [J] 分析化学 2017,45 (7):987-995.