

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019103005

张恒, 郭昌胜, 吕佳佩, 等. 在线固相萃取-超高效液相色谱法检测水中14种有机磷酸酯[J]. 环境化学, 2020, 39(4): 1047-1054.

ZHANG Heng, GUO Changsheng, LYU Jiawei, et al. Determination of 14 organic phosphate esters in water by high performance liquid chromatography coupled with online solid phase extraction[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(4): 1047-1054.

## 在线固相萃取-超高效液相色谱法 检测水中14种有机磷酸酯\*

张恒<sup>1,2</sup> 郭昌胜<sup>2,3,4\*\*</sup> 吕佳佩<sup>2,3,4</sup> 裴莹莹<sup>2,3,4</sup> 殷行行<sup>2,3,4</sup>  
高建峰<sup>1</sup> 徐建<sup>2,3,4</sup>

(1. 中北大学理学院, 太原, 030051; 2. 中国环境科学研究院环境健康风险评估与研究中心, 北京, 100012;  
3. 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京, 100012; 4. 国家环境保护化学品生态效应与风险评估重点实验室, 北京, 100012)

**摘要** 与传统固相萃取耗时长、工作量大、有机溶剂使用量多相比, 本文建立了一种在线固相萃取-超高效液相色谱串联质谱方法同时测定地表水中14种有机磷酸酯的新方法。地表水样过膜后, 直接注入在线固相萃取净化装置, 经净化后进入分离柱分离, 用乙腈和0.1%的甲酸水溶液梯度洗脱, 采用电喷雾离子源正离子多反应监测模式, 对14种有机磷酸酯类化合物进行检测, 内标法定量。该方法分析时长13.0 min, 方法的线性相关系数 $R^2 > 0.98$ , 地表水和自来水样品的加标回收率在64.8%—113%, 相对标准偏差RSD在1.2%—9.3%, 检出限为0.1—2.7 ng·L<sup>-1</sup>。与常规方法相比, 该方法提高了分析通量和灵敏度, 准确度好, 操作简便, 适用于地表水和自来水中有机磷酸酯的检测。

**关键词** 地表水, 有机磷阻燃剂, 在线固相萃取, 超高效液相色谱-质谱联用。

## Determination of 14 organic phosphate esters in water by high performance liquid chromatography coupled with online solid phase extraction

ZHANG Heng<sup>1,2</sup> GUO Changsheng<sup>2,3,4\*\*</sup> LYU Jiawei<sup>2,3,4</sup> PEI Yingying<sup>2,3,4</sup>  
YIN Xingxing<sup>2,3,4</sup> GAO Jianfeng<sup>1</sup> XU Jian<sup>2,3,4</sup>

(1. College of Science, North University of China, Taiyuan, 030051, China; 2. Center for Environmental Health Risk Assessment and Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China;  
3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China; 4. State Environmental Protection Key Laboratory of Ecological Effect and Risk Assessment of Chemicals, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China)

**Abstract:** Compared with conventional solid phase extraction method which is time-consuming, low efficiency, large workload and large amount of organic solvent needed, this study established a new online solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for simultaneous determination of 14 organic phosphate esters in surface water. After passing through the membrane filter, the surface water sample was directly injected into the on-line solid phase extraction purification device. After purification, samples were separated in the

2019年10月30日收稿(Received: October 30, 2019).

\* 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07301005-003, 2017ZX07302001)和国家自然科学基金(41673120)资助。

**Supported by** the National Water Pollution Control and Management Science and Technology Major Project (2017ZX07301005-003, 2017ZX07302001) and the National Natural Science Foundation of China (41673120).

\*\* 通讯联系人, Tel: 010-84916028, E-mail: guocs@ craes.org.cn

**Corresponding author,** Tel: 010-84916028, E-mail: guocs@ craes.org.cn

separation column, and the gradient was eluted with acetonitrile and 0.1% formic acid aqueous solution. The electrospray ion source positive ion multi-reaction monitoring mode was used to detect the organophosphate ester compounds. The total analysis time of this method was 13.0 min, the linear correlation coefficient of the method  $R^2$  was greater than 0.98, the spiked recovery of surface water and tap water samples was between 64.8%—113%, and the relative standard deviation RSD was between 1.2%—9.3%. The detection limit was between 0.1 and 2.7  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . Compared with the conventional method, the online SPE method was suitable for detecting organic phosphate esters in surface water and tap water with high analysis flux and sensitivity, good accuracy and easy to operate.

**Keywords:** surface water, organo-phosphorous flame retardants, on-line solid phase extraction, ultra high performance liquid chromatography.

由于溴代阻燃剂多溴联苯醚 (PBDEs) 存在毒性和潜在的生物蓄积性, 近年来有机磷阻燃剂 (organophosphate esters, OPEs) 作为其主要的替代产品. OPEs 具有良好的阻燃作用和增塑效果, 已经被广泛应用在食品包装、建筑材料、电子设备、纺织品、家具等产品中<sup>[1-2]</sup>. OPEs 在使用过程中主要以物理添加的形式混合到材料中, 在其生产、使用、处置过程中不可避免的经由各种途径进入环境中. 目前已经在水体<sup>[3]</sup>、沉积物<sup>[4]</sup>、大气<sup>[5-6]</sup>、灰尘<sup>[7-8]</sup>和土壤<sup>[9]</sup>等多种介质中检测到 OPEs. 环境介质中的 OPEs 可以通过多种不同途径接触人体 (如呼吸、饮食<sup>[10]</sup>、皮肤接触<sup>[11]</sup>等), 并可能对人体健康造成潜在的危害<sup>[12]</sup>.

环境中 OPEs 前处理和分析检测方法在不断的更新和发展. 目前大部分研究采用固相萃取法 (solid phase extraction, SPE) 对水环境样品进行前处理<sup>[13-14]</sup>. 由于 OPEs 理化性质差异较大, 不同 SPE 柱对 OPEs 的萃取效果有较大差异, 例如 HLB 固相萃取柱对 TMP (磷酸三甲酯) 的萃取效率仅为 23%<sup>[15]</sup>, WAX (弱阴离子交换) 和 MAX (阴离子交换) 等固相萃取柱对 TMP 的回收率均小于 20%<sup>[16]</sup>, RP-18 萃取柱对 TEHP (磷酸三(2-乙基己基)酯) 的回收率为 21%<sup>[17]</sup>, 较低的萃取效率难以满足准确定量的分析要求. 此外, 上述固相萃取都需要将样品经过复杂的前处理之后再行测定. OPEs 在自然环境中含量低, 使用萃取、固相萃取等方法会延长样品处理时间, 增加化学试剂的使用量, 增大了分析过程中的系统误差. 而在线固相萃取富集-超高压液相色谱串联质谱法把样品前处理与分析过程结合起来, 能大大提高分析的准确度和灵敏度. 同时, 采用在线 SPE 柱在线净化待测样品, 使得含有复杂基质的样品无需经过人工前处理就可满足分析需要, 最大程度上减少了操作误差, 进样后 13 min 内即可完成 14 种待测物的检测. 此外, 固相萃取柱经在线活化后可反复使用, 解决了离线 SPE 处理耗时长、成本高的问题.

本文采用 Waters OA (Open Architecture) 系统的 Online SPE 模式自动进行水样前处理, 建立了分析水体中 14 种 OPEs 的快速分析方法, 具有适用性强、重现性好、灵敏度高、操作简单等特点.

## 1 实验部分 (Experimental section)

### 1.1 仪器和试剂

在线固相萃取-超高效液相色谱仪 (Waters Open Architecture ACQUITY QSM-BSM-2777C-FLR, Waters 公司, 美国), 乙腈、甲酸 (Formic acid, FA) (色谱纯, Fisher Scientific 公司, 美国), 超纯水 (Milli-Q 系统, MA 公司, 美国), 二氯甲烷 (分析纯, 国药化学试剂有限公司, 中国), ENVI-18 固相萃取柱 (Supelclean 公司, 美国), 玻璃纤维滤膜 (直径 47 mm, 孔径 0.45  $\mu\text{m}$ , Waters 公司, 美国), 0.22  $\mu\text{m}$  聚醚砜 (PES) 水相柱式滤头 (Waters 公司, 美国), 0.22  $\mu\text{m}$  尼龙膜 (Waters 公司, 美国), LabTech-MV5 多通道平行浓缩仪, 14 种 OPEs 购自 Toronto Research Chemicals Inc. 公司 (加拿大), 详细信息见表 1.

### 1.2 实验条件

全自动 Online SPE 装置配有两根在线固相萃取柱 (XBridge C8, 2.1 mm $\times$ 30 mm, 20  $\mu\text{m}$ , Waters 公司, 美国) 交替使用, 此外还有四元泵 (quaternary solvent manager, QSM) 用于 Online SPE 富集样品和二元泵 (binary solvent manager, BSM) 用于色谱分析. 在 0—3.8 min, QSM 开始富集从自动进样器注入的样品到一根在线固相萃取柱中, 完成样品的萃取富集和净化; 4.1 min 时, 六通阀开始切换至分析流路中,

BSM 将富集在固相萃取柱上的磷酸酯类目标物洗脱至色谱柱,色谱柱开始对样品进行分离检测,同时 QSM 开始对另一根在线固相萃取柱进行冲洗和活化。

表 1 OPEs 的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of OPEs

目标化合物 Target compound	简称 Abbreviation	CAS. No	分子量 Molecular weight	$\log K_{ow}$	溶解度 Solubility/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
磷酸三甲酯	TMP	512-56-1	140.08	-0.65	-
磷酸三乙酯	TEP	78-40-0	182.16	0.80	$5.00\times 10^5$
磷酸三丙酯	TPrP	513-08-06	224.23	1.87	827
磷酸三正丁酯	TnBP	126-73-8	266.31	4.00	280
磷酸三异丁酯	TiBP	126-71-6	266.31	3.60	3.72
磷酸三(2-氯乙基)酯	TCEP	115-96-8	285.49	1.44	$7.00\times 10^3$
磷酸三苯酯	TPhP	115-86-6	326.28	4.59	1.9
磷酸三(1-氯-2-丙基)酯	T CPP	1374-84-5	327.57	2.59	$1.60\times 10^3$
磷酸甲苯二苯酯	CDPP	26444-49-5	340.31	-	-
2-乙基己基二苯基磷酸酯	EHDPP	1241-94-7	362.41	6.64	1.9
磷酸三甲苯酯	TCrP	563-04-2	368.36	5.11	0.36
磷酸三丁氧乙酯	TBEP	78-51-3	398.47	3.75	$1.20\times 10^3$
磷酸三(1,3-二氯-2-丙基)酯	TDCP	13674-87-8	430.90	3.65	1.5
磷酸三(2-乙基己基)酯	TEHP	78-42-2	434.63	9.49	0.6

### 1.2.1 固相萃取流程

传统固相萃取过程:水样经过  $0.45\ \mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜过滤后,加入一定量的内标混合标准液(TnBP-d27、TCPP-d18、TPrP-d21) ( $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。用 10 mL 二氯甲烷预洗 ENVI-18 固相萃取柱,再依次用 10 mL 的乙腈和超纯水分两次活化 ENVI-18 固相萃取柱,每次 5 mL 水样以  $5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流速上样富集。样品加载完后,用 10 mL 超纯水淋洗 ENVI-18 固相萃取柱,继续真空抽滤 1h,使柱子完全干燥。用 8 mL 含有 25% 二氯甲烷的乙腈(V/V)洗脱,收集洗脱液在多通道平行浓缩仪中氮气吹至近干,用乙腈定容至 1 mL,经  $0.22\ \mu\text{m}$  尼龙膜过滤后待测。

Online SPE 过程:水样加入一定量的内标混合标准液(TnBP-d27、TCPP-d18、TPrP-d21) ( $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),经过聚醚砜水相针式滤头过滤后,放入全自动在线固相萃取装置中。QSM 流动相 A 为超纯水,B 为 0.1% FA 乙腈(V/V),流动相梯度详见表 2。

表 2 QSM 流动相梯度表

Table 2 QSM flow phase gradient

序号 Sequence	时间 Time/min	流速 Flow rate/ ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	A/%	B/%	C/%	D/%	曲线 Curve*
1	0.00	1.500	100.00	0.0	0.0	0.0	11
2	0.50	1.500	100.00	0.0	0.0	0.0	11
3	3.80	0.010	100.00	0.0	0.0	0.0	11
4	4.10	1.500	10.00	90.0	0.0	0.0	11
5	10.00	1.500	100.00	0.0	0.0	0.0	11
6	13.00	1.500	100.00	0.0	0.0	0.0	6

注: \* Curve: Waters 液相分析方法中液相梯度的变换曲线,预编了 11 种梯度曲线,分别为线性、步进、凹线、凸线等 4 种类型。其中 11 表示立即在某一设定时刻变成相应的流动相比例;6 表示从上一时刻到某一设定时刻平均转换成相应的流动相比例。

Note: \* Curve: The conversion curve of the liquid phase gradient in the liquids analysis method, that is, the pre-programmed 11 gradient curves, which are divided into four types: linear, stepped, concave, and convex. 11 indicates that the flow is immediately changed to a corresponding flow ratio at a certain set time; and 6 indicates an average flow conversion to the corresponding flow ratio from the previous time to a certain set time.

### 1.2.2 BSM 色谱条件

色谱柱:反相色谱柱(ACQUITYUPLC® BEH C18,  $1.7\ \mu\text{m}$ ,  $2.1\times 50\ \text{mm}$ , Waters, MA 公司,美国),BSM

流动相 A 为 0.1% FA 水 (V/V), B 为乙腈, 流动相梯度详见表 3.

表 3 BSM 流动相梯度表  
Table 3 BSM flow phase gradient

序号 Sequence	时间 Time/min	流速 Flow rate/ (mL·min <sup>-1</sup> )	A/%	B/%	曲线 Curve*	序号 Sequence	时间 Time/min	流速 Flow rate/ (mL·min <sup>-1</sup> )	A/%	B/%	曲线 Curve*
1	0.00	0.450	98.0	2.0	11	6	8.60	0.450	70.0	30.0	6
2	3.80	0.010	98.0	2.0	11	7	9.10	0.450	10.0	90.0	6
3	4.10	0.450	98.0	2.0	6	8	10.10	0.450	10.0	90.0	6
4	4.60	0.450	98.0	2.0	6	9	10.30	0.450	98.0	2.0	6
5	7.10	0.450	86.0	14.0	7	10	13.00	0.450	98.0	2.0	6

\* Curve: 同上. \* Curve: Same as above.

### 1.2.3 质谱检测条件

配制 500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准品溶液置于进样口, 利用仪器自动调谐功能自动优化锥孔电压, 碰撞能等质谱参数后, 手动微调即可完成质谱优化过程. 使用 Online SPE 模式进样, 仪器检测进样体积 1000  $\mu\text{L}$ , 柱温箱温度 40  $^{\circ}\text{C}$ , 毛细管电压设定为 2.15 kV. 去溶剂化温度为 400  $^{\circ}\text{C}$ , 离子源温度为 150  $^{\circ}\text{C}$ . 采用正离子多反应监测 (MRM) 模式记录色谱图. 使用氮气作为去溶剂化和雾化气体. 表 4 中给出了详细的 UPLC-MS/MS 参数. 使用 Online SPE 模式对浓度为 5  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  的 14 种加标的有机磷酸酯的离子流色谱图如图 1 所示.

表 4 优化后的目标化合物 UPLC-MS/MS 参数  
Table 4 Optimized UPLC-MS/MS parameters for the target compounds

化合物 Compound	母离子 Parent ion (m/z)	保留时间 Retention time/min	子离子 Product ion (m/z)	锥孔电压 Cone voltage/V	碰撞电压 Collision voltage/V	对应内标化合物 Corresponding internal standard compounds
TMP	140.6	5.12	108.9	30	18	TPrP_d21
			78.9	30	22	
TEP	183.1	5.39	98.9	30	16	TPrP_d21
			127.0	30	10	
TPrP	225.2	6.13	98.9	26	18	TPrP_d21
			141.0	26	8	
TnBP	267.2	7.18	98.9	21	14	TnBP_d27
			155.1	21	10	
TiBP	266.9	7.21	98.9	26	12	TnBP_d27
			155.2	26	6	
TCEP	287.1	5.71	98.9	4	22	TCPP_d18
TPhP	327.1	7.19	152.1	39	39	TnBP_d27
			77.0	39	36	
TCPP	329.0	6.28	99.0	20	20	TCPP_d18
			152.1	35	33	
CDPP	341.2	7.70	152.1	35	33	TnBP_d27
			77.0	31	39	
EHDPP	363.2	4.76	77.0	31	39	TnBP_d27
			251.0	30	6	
TCrP	368.9	9.02	165.4	98	32	TnBP_d27
			91.0	98	32	
TBEP	399.2	7.82	199.1	3	14	TnBP_d27
			299.2	3	12	
TDCP	429.4	6.91	99.1	24	26	TCPP_d18
TEHP	435.3	11.85	98.9	32	20	TnBP_d27
			113.1	32	12	
TPrP_d21	246.08	7.00	101.9	36	18	
			150.0	36	10	
TnBP_d27	294.19	8.15	101.9	36	18	
			166.1	36	12	
TCPP_d18	346.90	7.25	101.9	38	20	
			183.0	38	10	

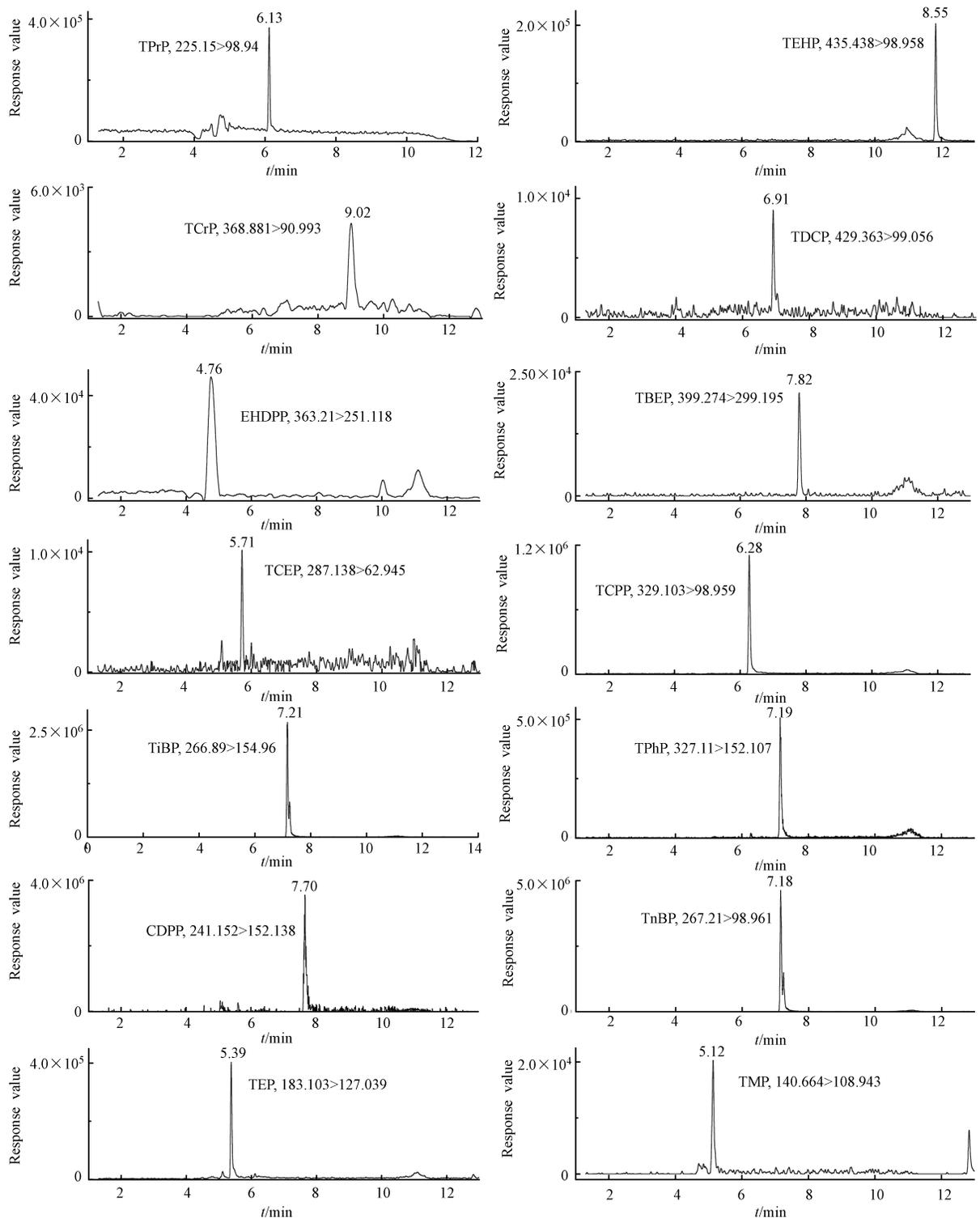


图 1 在线固相萃取加标  $5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  MRM 模式下 14 种有机磷酸酯色谱图

Fig.1 Extracted ion chromatograms of the multiple reaction monitoring (MRM) chromatograms of the OPEs with Online SPE ( $5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  each in water)

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 两种前处理方式回收率对比

根据 1.2.1 试验方法进行样品前处理.传统 SPE 使用  $500 \text{ mL}$  浓度为  $2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  超纯水配制的标准液

为水样,经前处理后进样量为 5  $\mu\text{L}$ ,采用 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准溶液绘制标准曲线。Online SPE 使用标准液浓度为 1  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,进样量为 1000  $\mu\text{L}$ ,采用 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  的浓度绘制工作曲线。如表 5 所示,使用传统 SPE 方法处理,回收率为 30.6%—108.2%;使用 Online SPE 方法,回收率为 62.4%—98.7%。使用 Online SPE 方法在回收率方面与传统固相萃取方法无明显偏差,但 Online SPE 方法样品量少,操作简单,有机试剂使用量少等优点。

表 5 两种前处理方式的回收率

Table 5 Comparison of recovery rates between two pretreatment methods

序号 Sequence	化合物 Compound	回收率 Recovery rate/%		序号 Sequence	化合物 Compound	回收率 Recovery rate/%	
		传统 Traditional	在线 Online			传统 Traditional	在线 Online
1	TMP	30.6	62.4	8	TBEP	102.8	98.7
2	TEP	96.3	92.8	9	TCrP	51.4	69.9
3	TCEP	108.2	93.2	10	TPrP	69.4	88.7
4	TCPP	59.8	87.2	11	TPhP	73.0	95.3
5	TDCP	93.1	94.0	12	CDPP	69.2	85.9
6	TnBP	86.9	85.4	13	EHDPP	51.2	91.6
7	TiBP	87.4	85.0	14	TEHP	50.1	90.4

## 2.2 Online SPE 洗脱溶剂的选择

为了提高回收率、减小杂峰干扰,研究对比了 3 种不同有机溶剂分别作为 QSM 有机相对检测结果的影响。对比使用乙腈和 0.1%FA 乙腈的检测结果显示,在乙腈中添加 0.1% 的 FA 后,信号响应强度和峰面积有所增加;对比 0.1%FA 乙腈和 0.5%FA 乙腈的检测结果显示,两者在信号响应强度上相差不大,但是 0.5%FA 乙腈会增加基线强度,因此本文中选用 0.1%FA 乙腈作为 QSM 的有机相。

## 2.3 精密度和检出限

以色谱峰 3 倍信噪比时浓度为检出限 (LOD),10 倍信噪比时浓度为定量限 (LOQ),标准曲线浓度范围为 0.1—20  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,线性方程、线性相关系数、检出限及精密度详见表 6。14 种磷酸酯类物质均呈现良好的线性关系,线性相关系数  $R^2 > 0.98$ ,LOD 为 0.1—2.7  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,LOQ 为 0.4—10.8  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 6 14 种 OPEs 的线性方程、线性相关系数、检出限及定量限

Table 6 Linear equations, linear correlation coefficients, detection limits, and quantitative limit of 14 OPEs

化合物 Compound	线性方程 Linear equations	$R^2$	检出限 LOD/( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	定量限 LOQ/( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )
TMP	$Y = 11373x + 498.42$	0.9946	0.12	0.48
TEP	$Y = 46794x - 5907.3$	0.9983	0.4	1.6
TCEP	$Y = 460.99x + 33.945$	0.9963	1.6	6.4
TCPP	$Y = 9769.4x + 5264.8$	0.9992	2.3	9.2
TDCP	$Y = 156.12x + 35.706$	0.9893	2.7	10.8
TnBP	$Y = 73368x - 13345$	0.9972	0.7	2.8
TiBP	$Y = 29379x - 2875.7$	0.9983	0.7	2.8
TBEP	$Y = 3836.6x - 1040.3$	0.9946	0.3	1.2
TCrP	$Y = 2576.7x - 479.18$	0.9967	0.1	0.4
TPrP	$Y = 42470x - 1491.4$	0.9993	0.4	1.6
TPhP	$Y = 8193.8x + 616.55$	0.9964	0.1	0.4
CDPP	$Y = 828.75x + 166.23$	0.9954	0.1	0.4
EHDPP	$Y = 5466.7x - 515.7$	0.9994	0.3	1.2
TEHP	$Y = 146173x + 1131.8$	0.9999	0.5	2.0

注:标准曲线的横坐标(X)表示标准溶液的浓度,纵坐标(Y)表示仪器的响应值。

## 2.4 方法回收率

利用优化后的 Online SPE 方法检测在实际水体中磷酸酯的回收率.分别选取实验自来水(北京朝阳区)和北京市清河水两种样品进行检测.水样经过聚醚砜水相针式滤头过滤后,分别添加一定量浓度为  $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准溶液后测定.由表 7 可知,自来水加标检测 14 种磷酸酯的 RSD 在 1.2%—8.2%之间,加标回收率在 64.8%—112%之间;清河水中加标检测结果 RSD 在 1.9%—9.3%,加标回收率在 69.9%—113%之间.

表 7 两种水样中 OPEs 的加标回收率( $n=5$ )

Table 7 Recovery rate of OPEs in different water matrices ( $n=5$ )

化合物 Compound	自来水 Tap water				清河水 Qinghe water			
	加标值 Added/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检测值 Detected/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率 Recovery rate /%	RSD/%	加标值 Added/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	检测值 Detected/ ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率 Recovery rate /%	RSD/%
TMP	5	4.94	98.8	5.0	5	5.6	112	4.4
TEP	5	4.95	99.0	1.8	5	5.25	105	2.5
TCEP	5	5.2	104	4.9	5	4.77	95.4	3.7
TCPP	5	4.95	99.9	1.2	5	4.82	96.2	2.0
TDCP	5	3.24	64.8	3.7	5	3.49	69.9	2.9
TnBP	5	5.05	101	2.5	5	4.95	99.9	1.9
TiBP	5	5.0	100	1.9	5	5.0	100	2.2
TBEP	5	5.45	109	3.1	5	5.65	113	3.6
TCrP	5	3.98	79.6	8.2	5	4.12	82.4	9.3
TPrP	5	4.84	96.9	2.1	5	5.1	102	2.6
TPhP	5	4.98	99.7	2.5	5	4.96	99.3	3.7
CDPP	5	4.02	80.4	3.2	5	4.05	80.9	3.3
EHDPP	5	5.15	103	4.5	5	3.77	75.4	8.9
TEHP	5	5.6	112	6.1	5	5.5	110	6.8

## 2.5 实际样品测定

采用本方法检测了实验室自来水及北京市清河 3 个地表水样品中 14 种 OPEs 污染物残留量,样品编号分别为 TW、QH1、QH2、QH3.样品采集后,加入内标并用  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤后按 Online SPE 检测条件进行测定.每个样品均测定 3 次.在所测样品中均检出 OPEs,各采样点 OPEs 的含量特征见表 8.

表 8 实际样品中 OPEs 的残留量( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Table 8 Residue of OPEs in actual samples ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )

化合物 Compound	TW	QH1	QH2	QH3
TMP	15	232.4	450.9	326.2
TEP	30	53.5	50.9	67.7
TCEP	ND	30.7	65.4	45.6
TCPP	ND	52.3	89.3	76.7
TDCP	ND	43.9	37.0	30.2
TnBP	ND	12.4	22.3	11.7
TiBP	ND	12.2	22.9	12.0
TBEP	1.8	16.0	49.8	11.7
TCrP	ND	3.2	0.9	1.1
TPrP	ND	0.3	0.1	3.1
TPhP	ND	1.1	47.5	2.6
CDPP	1.0	2.5	0.7	3.6
EHDPP	ND	0.4	1.8	1.9
TEHP	ND	1.2	2.8	1.4

ND: 未检出. ND: not detected.

从表 8 可知,自来水中检测出多种 OPEs,这与 Stackelberg 等<sup>[18]</sup>报道在饮用水厂出水中检测出多种 OPEs 的研究相吻合,说明自来水存在 OPEs 的暴露风险.同时清河地表水中检测出 14 种 OPEs,检出率为 100%.OPEs 对环境 and 人体存在潜在危害,其环境风险和环境效应不容忽视.

### 3 结论(Conclusion)

本研究采用直接进样-在线固相萃取富集净化方法,结合超高压液相色谱-串联质谱法测定地表水中 14 种 OPEs 的残留,样品不需复杂的前处理即可进样分析,该方法在  $0.1\text{--}20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内线性关系良好, $R^2>0.98$ ,检出限介于  $0.1\text{--}2.7\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  之间,回收率处于 64.8%—113%之间,相对标准偏差 RSD 在 1.2%—9.3%之间.与常规方法相比,直接进样在线固相萃取富集净化的方法提高了分析的准确度和灵敏度,该方法不仅样品用量少,操作简便,有机试剂使用量少,可有效提高了大批量水样的检测精度和检测效率,适用于地表水及自来水中 OPEs 的快速测定.

#### 参考文献(References)

- [ 1 ] MARKLUND A, ANDERSSON B, HAGLUND P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(9): 1137-1146.
- [ 2 ] LUO Y, GUO W, NGO H H et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 473-474: 619-641.
- [ 3 ] QUINTANA J B, REEMTSMA T. Potential of membrane-assisted solvent extraction for the determination of phosphoric acid triesters in wastewater samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1124(1-2): 22-28.
- [ 4 ] BESTER K. Comparison of TCPP concentrations in sludge and wastewater in a typical German sewage treatment plant-Comparison of sewage sludge from 20 plants[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(5): 509-513.
- [ 5 ] HARTMANN P C, BÜRGI D, GIGER W. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(8): 781-787.
- [ 6 ] MARKLUND A, ANDERSSON B, HAGLUND P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in air from various indoor environments[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(8): 814-819.
- [ 7 ] KIM J W, ISOBE T, SUDARYANTO A et al. Organophosphorus flame retardants in house dust from the philippines: Occurrence and assessment of human exposure[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(2): 812-822.
- [ 8 ] ZHENG X, XU F, CHEN K et al. Flame retardants and organochlorines in indoor dust from several e-waste recycling sites in South China: Composition variations and implications for human exposure[J]. *Environment International*, 2015, 78: 1-7.
- [ 9 ] DAVID M D, SEIBER J N. Analysis of organophosphate hydraulic fluids in U.S. Air Force base soils[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, 36(3): 235-241.
- [ 10 ] HOU R, XU Y, WANG Z. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research[J]. *Chemosphere*, Elsevier Ltd, 2016, 153: 78-90.
- [ 11 ] HUGHES M F, EDWARDS B C, MITCHELL C T et al. In vitro dermal absorption of flame retardant chemicals[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2001, 39(12): 1263-1270.
- [ 12 ] MEEKER J D, STAPLETON H M. House dust concentrations of organophosphate flame retardants in relation to hormone levels and semen quality parameters[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(3): 318-323.
- [ 13 ] SCHINDLER B K, FÖRSTER K, ANGERER J. Determination of human urinary organophosphate flame retardant metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2009, 877(4): 375-381.
- [ 14 ] SCHINDLER B K, FÖRSTER K, ANGERER J. Quantification of two urinary metabolites of organophosphorus flame retardants by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(4): 1167-1171.
- [ 15 ] DIXON E R, BLACKWELL M S A, DHANOA M S et al. Measurement at the field scale of soil  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  under improved grassland [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, 24(5): 511-518.
- [ 16 ] WANG X W, LIU J F, YIN Y G. Development of an ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for high throughput determination of organophosphorus flame retardants in environmental water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(38): 6705-6711.
- [ 17 ] RODIL R, QUINTANA J B, LÓPEZ-MAHÍA P et al. Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(14): 2958-2969.
- [ 18 ] STACKELBERG P E, FURLONG E T, MEYER M T et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 329(1-3): 99-113.