

# 超高效液相色谱法测定饮用水中壬基酚、辛基酚

张珏 奚晔 詹铭\*

浦东新区疾病预防控制中心,上海 200136

**摘要:** **目的** 建立了饮用水中壬基酚、辛基酚的 UPLC 分析方法。 **方法** 样品经二氯甲烷液液萃取、浓缩定容后经 UPLC 分析。 **结果** 本方法线性范围在 1-50  $\mu\text{g/L}$ , 方法的检测下限在 0.005-0.020  $\mu\text{g/L}$ , 加标回收率为 72%~115%, 相对标准偏差 2.7~7.0%。 **结论** 本方法灵敏度高、操作简单、线性范围宽等优点, 适用于饮用水中壬基酚、辛基酚的检测。

**关键词:** 壬基酚; 辛基酚; 饮用水; 超高效液相色谱

## Determination of nonylphenol and octylphenol in drinking-water using uplc

ZHANG Jue,XI Ye, ZHAN Ming\*

(Pudong Centre for Disease Control and Previention, Shanghai 200136, China)

Corresponding author:ZHAN Ming, E-mail: mzhan@pdcdc.sh.cn

**Abstract: Objective** The method was established to determine Nonylphenol and Octylphenol in drinking-water by uplc . **Methods** The water sample was extracted with dichloromethane.After concentrated,the target analytes were performed chromatographic separation and detection with uplc . **Results** The linear ranges of the calibration curves for Nonylphenol and Octylphenol were 1-50  $\mu\text{g/L}$ . The method detection limit (MDL) for Nonylphenol and Octylphenol were 0.005-0.020  $\mu\text{g/L}$ . The average recoveries of Nonylphenol and Octylphenol in drinking-water ranged from 72% to 115%, and the relative standard deviations were 2.7~7.0%. **Conclusion** The method is applicable to the determination of Nonylphenol and Octylphenol in drinking water with the advantages of simple,low detection limit and good reproducibility.

**[Key words]** Nonylphenol;Octylphenol;Drinking-water; UPLC

环境内分泌干扰物 (EDCs) 也称为环境激素, 是指存在于环境中对人类和动物体内的激素产生影响, 干扰机体正常内分泌物质的合成与代谢、激活或抑制内分泌系统功能的外源性化学物质<sup>[1]</sup>。包括烷基酚类、邻苯二甲酸酯类、农药类、重金属等。烷基酚作为一种合成的非离子表面活性剂的原料, 由于高效廉价而被广泛应用。烷基酚中以壬基酚、辛基酚为代表, 具有较大的毒性, 且不易降解。目前, 文献报道的水中烷基酚的检测方法主要有衍生-气相色谱/质谱(GC/MS)法、液相色谱-紫外检测器 (LC-UV) 法、液相色谱-荧光检测器 (LC-FL) 法、高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 等<sup>[2-6]</sup>。其中 LC-UV、LC-FL 法难以排除基质干扰的影响, 使用受到限制。富集技术基本都集中在液液萃取和固相萃取技术的应用。由于烷基酚类物质的污染较普遍, 试剂、耗材中均能检出, 采用固相萃取技术的本底污染较难控制。本研究建立液液萃取-超高效液相色谱-荧光法检测水中壬基酚、辛基酚, 进行了萃取条件优化, 并对辖区内自来水进行检测。本方法操作简单, 灵敏度高, 干扰易控制, 无需复杂衍生步骤。

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器与试剂

基金项目:上海市浦东新区卫生系统学科带头人培养计划资助(PWRd2011-09)

作者简介:张珏(1979—),女,学士,主管技师,主要从事理化检验。

\*通讯作者: Email:mzhan@pdede.sh.cn

超高效液相色谱仪 (Waters Acquity UPLC H-class, Waters 公司); 氮吹仪 (Biotage)。

二氯甲烷 (农残级)、甲醇 (LCMS 级)、乙腈 (LCMS 级)、纯水 (HPLC 级) 均为 MERCK 公司产品, 氯化钠优级纯 (国药)。

壬基酚标准品的两种异构体: 4-正壬基酚 CAS 104-40-5、支链壬基酚混合物 CAS 84852-15-3; 辛基酚标准品的两种异构体: 4-正辛基酚 CAS1806-26-4、4-特辛基酚 CAS 140-66-9。

1.2 前处理

取 200mL 水样, 加入 5g 氯化钠 (优级纯, 经过净化处理), 加入 6mol/L 盐酸数滴调节酸度, 用 30mL 二氯甲烷分 2 次萃取, 合并萃取液后用氮吹仪 (40℃) 浓缩, 以乙腈: 水 (1:1) 定容至 1mL。

1.3 仪器条件

超高效液相色谱仪: Waters 超高效色谱柱(Acquity UPLC BEH C<sub>18</sub>, 2.1×100mm, 1.7 μm); 柱温: 30℃; 13 μL LARGEVOLUMN 荧光检测流通池; 流动相: A 相为水, B 相为乙腈, 梯度洗脱程序如表 1 所示; 进样量 30 μL; 荧光检测器, 激发波长 227nm, 发射波长 303nm。

表 1 液相色谱条件

时间 Time (min)	流速 Flow rate (mL/min)	A (%)	B (%)	曲线 Curve
Initial	0.400	60.0	40.0	initial
1.00	0.400	20.0	80.0	6
4.00	0.400	20.0	80.0	6
5.00	0.400	60.0	40.0	6
7.00	0.400	60.0	40.0	6

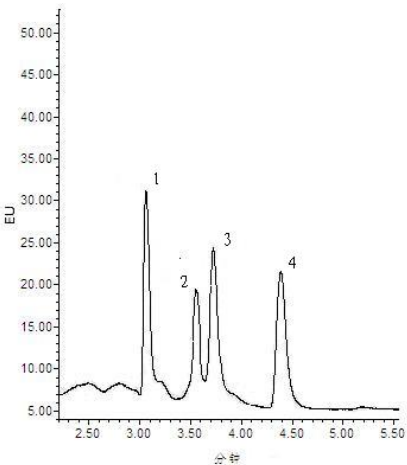


图 1 典型色谱分离图

1-4-正壬基酚 2-支链壬基酚 3-4-正辛基酚 4-4-特辛基酚

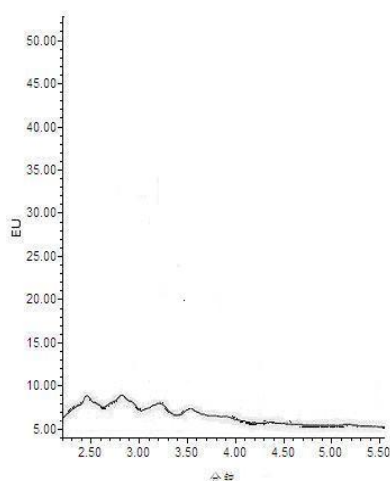


图 2 纯水空白色谱分离图

## 2 结果

### 2.1 标准品的选择和配制

壬基酚（NP）和辛基酚（OP）都有异构体,本研究选用 4-正壬基酚（CAS 104-40-5）、支链壬基酚混合物（CAS 84852-15-3）、4-正辛基酚（CAS1806-26-4）、4-特辛基酚（CAS 140-66-9）。其中取适量各异构体配制储备液，以甲醇稀释定容，冷藏待用。临用前用乙腈:水（1:1）稀释成浓度系列：0、1.0、2.5、10.0、25.0、50.0  $\mu\text{g/L}$ 。典型色谱分离图见图 1。

### 2.2 样品前处理过程中的本底控制

烷基酚的实验室污染来源很多，试剂、器皿、洗涤剂、固相萃取小柱、管路以及其他塑料耗材等都会带来污染。本实验研究采用液液萃取方法，对所用试剂、器皿严格控制本底污染，达到了较好的效果。纯水空白色谱分离图见图 2。

#### 2.2.1 氯化钠的净化

实验中发现分析纯和优级纯的氯化钠均含有较高的烷基酚本底，因此需要作净化处理。本实验中以二氯甲烷浸没氯化钠，充分浸泡、搅拌 30min 后弃去，重复 3 次，再 500℃ 以上烘干备用。

#### 2.2.2 分液漏斗的清洗

分液漏斗等玻璃器具尽可能专用，在使用洗涤剂清洗后，应充分冲洗，使用前应以适量二氯甲烷润洗干净。

#### 2.2.3 其他耗材的本底控制

氮吹仪应使用高纯氮气，气路应使用聚四氟乙烯管。采样和分析用器皿都应避免使用塑料制品。

### 2.3 方法的线性、精密度、检出限和回收率

分别配制不同浓度壬基酚、辛基酚各异构体的混合标准溶液，在上述实验条件下绘制校准曲线。结果表明方法的线性范围广（1-50  $\mu\text{g/L}$ ），相关性好（ $r>0.995$ ）。以 1  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液重复测定 21 次，按照公式  $DL=4.6\sigma_{wb}$ （ $\sigma_{wb}$  为平行测定批内标准偏差）计算得到检出限。在空白自来水水样中分别加入混合标准物质配制成 0.02、0.10、0.20  $\mu\text{g/L}$  3 个浓度水平，分三日测定，每日测定 6 次，计算精密度。在空白水样中分别加入混合标准物质配制成 0.05、0.20  $\mu\text{g/L}$  2 个浓度水平的，测得平均回收率，结果见表 4。

表 4 检出限和精密度试验结果

化合物 Compound	检出限 LOD ( $\mu\text{g/L}$ )	检测下限 LOQ ( $\mu\text{g/L}$ )	日内精密度 RSD (%)	日间精密度 RSD (%)	平均回收率 REC (%)
4-特辛基酚	0.002	0.005	3.0	3.6	88~115
支链壬基酚	0.002	0.005	2.7	3.0	75~93
4-正辛基酚	0.007	0.020	6.7	7.0	72~97
4-正壬基酚	0.005	0.016	5.1	5.5	74~95

## 2.4 样品测定

对辖区内某季度 70 份管网水、155 件二次供水进行检测，壬基酚检出率 43%，以支链混合物（CAS 84852-15-3）为主，其浓度范围在 0~0.20  $\mu\text{g/L}$ 。辛基酚均未检出。

## 3 结论

建立了生活饮用水中壬基酚、辛基酚的液液萃取-超高效液相色谱-荧光检测方法。对样品前处理参数进行了优化和验证，均得到了满意的结果。本方法稳定性好，灵敏度高，可操作性强，提高了工作效率，降低了检测成本，很好的控制了烷基酚类物质的实验室污染问题，适用于日常检测工作。

## 参考文献

- [1] 黄斌,刘晶靓,高建培,等. 水环境中类固醇类内分泌干扰物分析方法研究进展[J]. 环境科学导刊, 2008, 27(5):6-9.
- [2] 陈丽,周颖,等. 以黄浦江为水源的管网末梢水中微量有机物污染现状[J]. 卫生研究, 2008, 37(2):137-143.
- [3] 乔丽丽,蔡德培,申建伟,等. 某市郊区养殖池塘水产品及其底泥中环境内分泌干扰物的调查[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(5):439-440.
- [4] 郑唯桦,王霞,田大军,等. 固相萃取-气质联用法检测上海市不同水厂各处理工艺环节水中几种除草剂、杀菌剂和雌激素水平[J]. 中华预防医学杂志, 2010, 44(10):899-902.
- [5] 王静,潘荷芳,文莹,等. 地表水中烷基酚类化合物的超高效液相色谱/串联质谱分析方法[J]. 中国环境监测, 2008, 24(5):8-11.
- [6] 熊丽蓓,卢大胜,戴艺,等. 水中双酚 A 和烷基酚聚氧乙烯醚降解物的 GC-MS 测定方法研究. 环境卫生学杂志, 2013, 3(6):566-574.

1