

固相萃取-气相色谱-质谱法同时测定 黑臭水中 15 种邻苯二甲酸酯化合物

李新洪 向垒* 黄裕宏 莫测辉* 李彦文 李慧 蔡全英

(广东省环境污染控制与修复材料工程中心,暨南大学生命科学技术学院,广州 510632)

摘要 建立了固相萃取-气相色谱-质谱(GC-MS)法同时测定黑臭水中 15 种典型 PAEs 化合物的高效分析方法。采用 HP-5MS 色谱柱分离,以电子轰击(EI)-选择离子模式(SIM)和基质标准曲线进行定量测定。最佳萃取条件为:取水样 100 mL,调节 pH 值为 3,过 WondaSep C₁₈ 萃取柱进行固相萃取,以 6 mL 甲醇-二氯甲烷(1:4, V/V)进行洗脱。在此条件下,15 种 PAEs 的线性范围为 0.05 ~ 2.0 mg/L ($R^2 > 0.991$),检出限为 0.04 ~ 0.38 $\mu\text{g/L}$;在不同浓度基质加标(2 和 10 $\mu\text{g/L}$)条件下,各 PAEs 回收率在 70% ~ 115% 之间,标准偏差为 10%。以此方法测定实际黑臭水样中 PAEs,总浓度为 2.57 ~ 13.69 $\mu\text{g/L}$,加标(2 $\mu\text{g/L}$)回收率为 62% ~ 115%。

关键词 固相萃取;气相色谱-质谱;邻苯二甲酸酯;黑臭水样;基质效应

1 引言

随着城镇化和工业化快速发展,部分城市河道沦为工业废水和生活污水排污的主要通道,大量有机质、氨氮等物质排入水体,超过水体自净能力,造成缺氧和富营养化,形成黑臭水体^[1,2]。黑臭水呈现令人不悦的颜色和(或)散发令人不适气味,其主要评价指标包括氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)、溶解氧(DO)、透明度等^[2]。当水样溶解氧和氨氮浓度分别在 0.2 ~ 20.0 mg/L 和 8.0 ~ 15.0 mg/L 之间时为轻度黑臭水,当二者浓度分别为 <0.2 mg/L 和 >15 mg/L 时为重度黑臭水^[2]。黑臭水体是影响城市环境质量的重要问题之一,不仅带来极差的感官体验,也直接影响生活、生产用水的质量。中国国务院颁布的《水污染防治行动计划》提出“到 2020 年,地级及以上城市建成区黑臭水体均控制在 10% 以内,到 2030 年,城市建成区黑臭水体总体得到消除”的控制性目标。

黑臭水体通常含有多类有机污染物,特别是一些难降解有机污染物,如邻苯二甲酸酯(PAEs)、多环芳烃(PAHs)等普遍检出,且对水中动植物和微生物毒性大,并严重影响水体和沉积物的生物群落结构和功能,以及水体自净能力^[3~5]。目前,国内外建立的水体有机污染物分析方法主要针对饮用水、自来水、河水、污水等样品。以 PAEs 为例,针对上述不同来源水样品建立了液-液萃取/固相萃取以及气相色谱质谱联用-液相色谱质谱联用的高效分析方法(回收率 73% ~ 120%, $\text{RSD} \leq 20\%$)^[6,7],但有关黑臭水中 PAEs 高效分析方法尤其是基质效应方面的研究还缺乏报道。本研究建立了同时测定黑臭水体中 15 种典型 PAEs 化合物的固相萃取-气相色谱-质谱(GC-MS)分析方法,并将其成功应用于城市黑臭水样的分析。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

AgiLent 7890A 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司); RE-2000B 旋转蒸发仪(上海亚荣公司); SB25-12DTS 超声波清洗机(宁波新艺公司); Mill-Q A10 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

15 种邻苯二甲酸酯(PAEs)混合标准溶液(溶于甲醇,单个化合物浓度均为 1000 mg/L)购自美国 Sigma-Aldrich 公司(表 1)。甲醇(色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司);二氯甲烷(色谱纯,Burdick & Jackson

2019-05-10 收稿;2019-07-11 接受

本文系国家基金委-广东省政府联合基金(NSFC)重点项目(No. U1501233)、广东省自然科学基金研究团队项目(No. 2016A030312009)、广东省科技计划项目(Nos. 2017B020238002, 2015B090903070)和 2017 年度广州市水务科技项目(No. GZCPJ/YB-2016-15)资助

* E-mail: xianglei@jnu.edu.cn; tchmo@jnu.edu.cn

公司); 其余试剂均为分析纯, 购自广州化学试剂厂。实验用水为超纯水(18 MΩ·cm), 由 Mill-Q A10 超纯水系统制备。

2.2 实验方法

2.2.1 黑臭水质基质的制备 考虑到黑臭水样中普遍检出多种有机污染物, 为获得无污染的基质水样, 本研究根据黑臭水形成关键因素(COD、氨氮、Fe²⁺等)及文献[1]报道的方法, 以超纯水为母液, 以少量无污染清澈湖水(取自暨南大学人工湖, 湖水/母液 = 1:100)为微生物媒介, 并添加淀粉、葡萄糖、尿素、Na₂HPO₄、KH₂PO₄、CaCl₂、MgSO₄、FeCl₃等提供碳源、氮源和其它营养, 在避光条件下, 静置密封培养6 d, 制备黑臭水水样, 测得其 COD、氨氮、总铁、DO 含量分别为 173、31、1 和 0.1 mg/L^[8~11], 未检出 PAEs 化合物。向制备黑臭水样中添加 PAEs 标准储备液, 使其 PAEs 浓度为 20 μg/L, 以此作为模拟黑臭水基质, 优化建立黑臭水中 PAEs 分析方法。

2.2.2 标准溶液配制 以甲醇为溶剂, 将 15 种 PAEs 混标母液稀释成 10 mg/L 标准储备液, 于 4℃ 保存备用。采用甲醇和制备黑臭水基质萃取液分别稀释 PAEs 标准储备液, 制备 PAEs 的溶剂和基质标准曲线工作液(0.05、0.1、0.2、0.5、1 和 2 mg/L)。

2.2.3 样品溶液制备 取 100 mL 黑臭水水样, 以 1 mol/L HCl 调节至 pH 3, 过 WondaSep C₁₈ 萃取柱(日本 Shimadzu 公司)进行固相萃取富集, 以 6 mL 甲醇-二氯甲烷溶液(1:4, V/V)进行洗脱, 收集洗脱液于鸡心瓶中, 40℃ 下旋转蒸发至近干, 用甲醇溶解并定容至 1 mL, 待测。

2.3 色谱质谱条件

2.3.1 色谱条件 HP-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.1 μm), 进样口温度 270℃, 载气为高纯氮气(≥99.999%), 柱流量 1.0 mL/min, 不分流进样(1 μL); 程序升温: 60℃ 保留 1 min, 以 20℃/min 升至 220℃, 保留 1 min, 再以 5℃/min 升至 280℃, 保留 5 min。

2.3.2 质谱条件 电子轰击(EI)源温度 230℃, 进样口温度 230℃, 检测电压 1.1 kV, 采用选择离子模式(SIM)检测, 基质标线外标法定量分析。各 PAEs 化合物的色谱条件和定量和定性离子见表 1。

表 1 15 种邻苯二甲酸酯化合物的色谱-质谱参数

Table 1 Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) parameters for 15 kinds of phthalate esters (PAEs)

序号 Serial number	化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	定量离子 Quantitative ion (m/z)	定性离子 Qualitative ion (m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯 Dimethyl phthalate (DMP)	7.78	163	77, 135
2	邻苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate (DEP)	8.68	149	121, 177
3	邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate (DIBP)	10.83	149	205, 233
4	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate (DBP)	11.76	149	205, 233
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 Bis(2-methoxyethyl) phthalate (DMEP)	12.17	59	149, 193
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate (BMPP)	13.07	149	167, 251
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 Bis(2-ethoxyethyl) phthalate (DEEP)	13.53	73	45, 149
8	邻苯二甲酸二戊酯 Din-pentyl phthalate (DPP)	14.00	149	219, 237
9	邻苯二甲酸二己酯 Di-n-hexyl phthalate (DHXP)	16.97	149	104, 251
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯 Butyl benzyl phthalate (BBP)	17.17	91	149, 206
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 Bis(2-n-butoxyethyl) phthalate (DBEP)	21.10	149	205, 223
12	邻苯二甲酸二环己酯 Dicyclohexyl phthalate (DCHP)	23.85	149	167, 249
13	邻苯二甲酸二(2-丙基庚)酯 Diphenyl phthalate (DPHP)	25.69	225	77, 153
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	26.01	149	167, 279
15	邻苯二甲酸二正辛酯 Di-n-octyl phthalate (DNOP)	30.66	149	167, 279

3 结果与讨论

3.1 色谱-质谱条件优化和分析

以相同规格(30 m×0.25 mm×0.1 μm)不同固定相的石英毛细管色谱柱,包括 DB-5MS 色谱柱(5% 苯基+95% 二甲基聚硅氧烷)、HP-5MS(5% 二苯基+95% 二甲基聚硅氧烷)及 HP-1MS(100% 二甲基聚硅氧烷)分别分离 15 种 PAEs 化合物(0.1 mg/L)。其中 HP-5MS 色谱柱对 PAEs 的分离效果最优,各 PAEs 化合物在溶剂(甲醇)及黑臭水基质样品中均达到基线分离(图 1),并且在空白黑臭水基质中未发现干扰峰,选择性良好,因此选择此柱作为分析色谱柱。

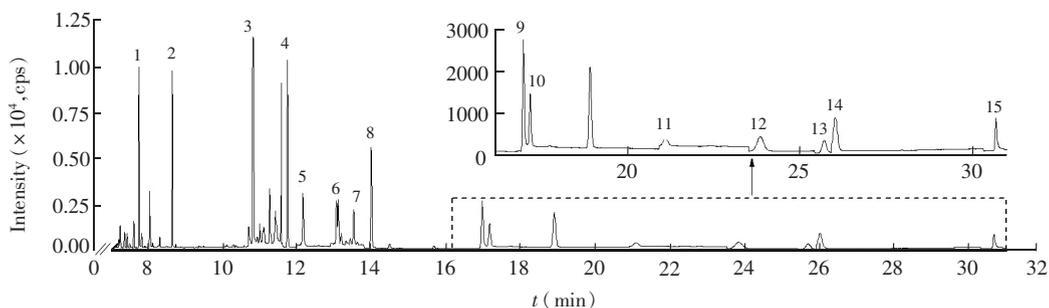


图 1 黑臭水中 15 种 PAEs 的色谱图(0.1 mg/L 基质加标)

Fig. 1 Chromatograms of 15 kinds of PAEs in black and odorous water (spiked at 0.1 mg/L). The compound number is the same as in Table 1

以 EI 源为质谱源,采用全扫描离子模式扫描 15 种 PAEs 的特征离子,扫描范围设置为 m/z 50 ~ 300。在 EI 源轰击条件下,PAEs 分子可通过 α 断裂和 γ -H 重排脱去酯基碳链部分,形成 m/z 149、 m/z 167 等特征碎片离子(表 1)。以 DNOP 和 DEHP 为例(图 2),DNOP 可通过诱导的 α 断裂先脱去一侧的酯基碳链($\cdot C_8H_{17}O$),再通过 γ -H 重排脱去另一侧的酯基碳链($\cdot C_8H_{16}$),最终形成 m/z 149 特征离子碎片; DEHP 则通过 3 次 γ -H 重排脱去两侧酯基碳链($\cdot C_8H_{15}$ 和 $\cdot C_8H_{16}$)形成次丰度特征离子碎片 m/z 167,再脱去 1 分子 H_2O 后形成主丰度特征离子碎片 m/z 149^[12,13]。根据各化合物的特征碎片离子(表 1),建立 SIM 方法进行后续分析。

3.2 前处理条件的优化

3.2.1 萃取小柱的选择 考察了常用于 PAEs 萃取的同规格(500 mg/6 mL)不同填料和品牌的固相萃取小柱对黑臭水中 15 种目标 PAEs 的萃取回收率。考察的固相萃取小柱包括 Sep-Pak C₁₈ 柱(十八烷基键合硅胶, Waters, 美国)、WondaSep C₁₈ 柱(十八烷基键合硅胶, 日本 Shimadzu 公司)、弱阴离子柱 PWAX(聚苯乙烯/二乙烯苯, 博纳艾杰尔公司)和 Oasis HLB 柱(亲脂性二乙烯苯和亲水性 N-乙烯基吡咯烷酮, 美国 Waters 公司)。结果表明,以 PAWX 柱萃取时,多数 PAEs 化合物回收率 $\leq 60\%$,且部分化合物如 DEHP 和 DNOP 标准偏差较大($>30\%$)(图 3),这与 PAEs 化合物为弱极性类化合物有关^[14]。以 Oasis HLB 柱和 Sep-Pak C₁₈ 柱萃取时,PAEs 化合物回收率总体在 60% ~ 120% 之间,但前者对 DEHP 和 DNOP 回收率低于 40%,而后者对这两种化合物测定回收率的标准偏差较大($>20\%$)。以 WondaSep C₁₈ 柱为柱萃取时,各 PAEs 化合物回收率总体在 80% ~ 120% 之间,且对 DEHP 和 DNOP 的萃取回收率也优于其它固相萃取柱,因此后续优化实验选择此柱。

3.2.2 洗脱剂的选择 尽管 PAEs 为弱极性类化合物,但由于酯基碳链长度和结构的差异,不同 PAEs 化合物极性也存在一定差异^[14]。考察了甲醇(MeOH, 较强极性溶剂)和二氯甲烷(DCM, 较弱极性溶

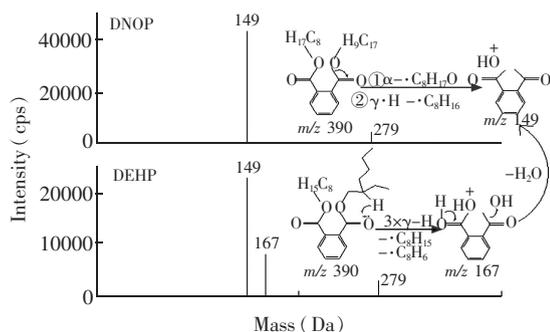


图 2 黑臭水中 DNOP 和 DEHP(0.1 mg/L)的质谱图
Fig. 2 Mass spectra of DNOP and DEHP (0.1 mg/L) in black and odorous water

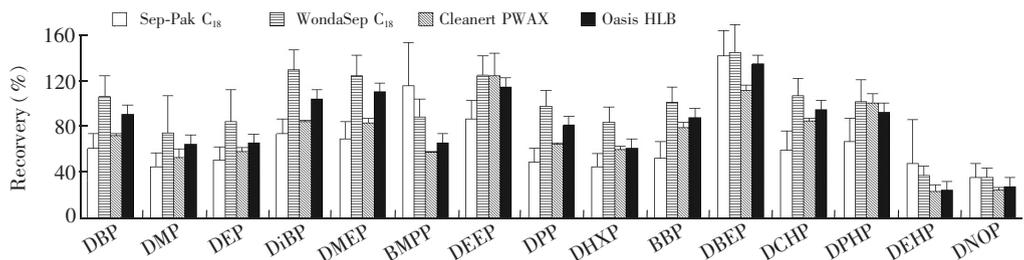


图 3 不同萃取柱对 15 种 PAEs 的回收率

Fig. 3 Recoveries of 15 kinds of PAEs on different solid phase extraction (SPE) columns

剂)单一溶剂及二者不同配比混合溶剂对目标 PAEs 的洗脱效果,洗脱剂用量均为 4 mL。如图 4 所示,以 MeOH 为洗脱剂时,除 DBP、BiBP 和 DMEP 外,其余 PAEs 回收率均较低,普遍在 60% 以下,这与甲醇具有较强极性有关。以 DCM 为洗脱剂时,PAEs 化合物回收率较以 MeOH 为洗脱剂时有所提高,但 DMP、DEP 和 DNOP 等化合物回收率较低(40% ~ 60%)。以 MeOH 和 DCM 混合溶剂为洗脱剂时,目标 PAEs 回收率较单一溶剂时有明显改善,其中以 MeOH-DCM(1:4, V/V)时洗脱效果最优,各 PAEs 的回收率在 65% ~ 110% 之间,故以此作为洗脱溶剂。

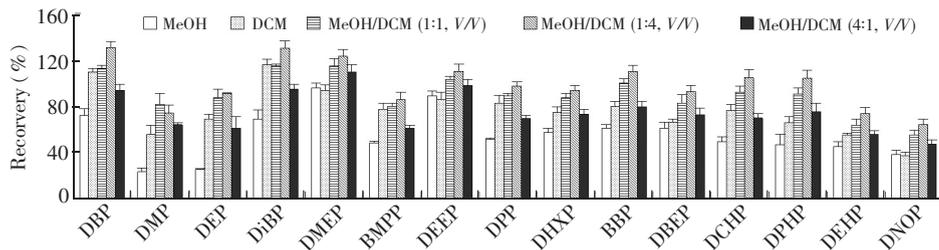


图 4 不同洗脱剂对 15 种 PAEs 化合物的回收率

Fig. 4 Extraction recoveries of 15 kinds of PAEs using various eluents

DCM, dichloromethane; MeOH, methanol

3.2.3 洗脱剂用量的优化 考察了以 MeOH/DCM(1:4, V/V)作为洗脱溶剂时,不同洗脱剂用量对目标 PAEs 回收率的影响。结果表明,洗脱剂体积为 2 mL 时,目标 PAEs 的回收率在 60% 以下;随着洗脱剂体积的增加,各目标化合物的回收率明显提高;体积为 4 或 6 mL 时,二者对目标 PAEs 提取的回收率相当,在 70% ~ 120% 之间,但前者 DPHP 和 DNOP 的回收率较差(低于 60%),显著低于后者(65% ~ 77%);继续增加洗脱剂体积至 8 或 10 mL 未能进一步增加目标 PAEs 的回收率,反而造成部分化合物回收率过高(DiBP、DMEP 和 DEEP 回收率 > 120%)或过低的现象(DNOP < 60%),这可能与共萃取基质成分造成的干扰和基质效应有关。因此,选择洗脱剂用量为 6 mL。

3.2.4 pH 值的影响 溶液 pH 值可显著影响 PAEs 化合物在 C_{18} 柱的萃取富集效率,过高的 pH 值 (>7)导致 PAEs 化合物难以键合于 C_{18} 柱硅胶固定相,过低的 pH 值 (<2)则会导致柱硅胶固定相溶解,降低回收率和稳定性^[6]。为此,调节水样 pH 值为 2、3、4、5、7,考察 pH 值对目标 PAEs 化合物回收率的影响。结果表明,pH 值为 5 或 7 时,大部分 PAEs 回收率低于 40%;随着 pH 值的降低(2 ~ 4),回收率大幅度提高,在 pH=3 时回收率最优,在 80% ~ 115% 之间,且 RSD < 15% (图 5)。故萃取水样前,调节其 pH=3。

3.3 基质效应、线性范围和检出限

尽管通过前处理过程可有效去除样品基质成分,但萃取质中残留的基质成分仍会影响 GC-MS 对痕量有机物污染物的分析,使目标化合物信号相对于溶剂信号增强或减弱,并影响准确定量,即产生基质效应^[15,16]。为此,分别用溶剂甲醇和模拟黑臭水基质配制标准 PAEs 溶液,并绘制标准曲线,以二者的斜率比($K_{基}/K_{甲}$)分析黑臭水基质对 PAEs 测定的基质效应。一般而言, $K_{基}/K_{甲} < 0.9$ 表现为基质减弱效应; $K_{基}/K_{甲} > 1.1$,表现为基质增强效应; $0.9 \leq K_{基}/K_{甲} \leq 1.1$,基质效应可忽略^[15,16]。如表 2 所示,溶

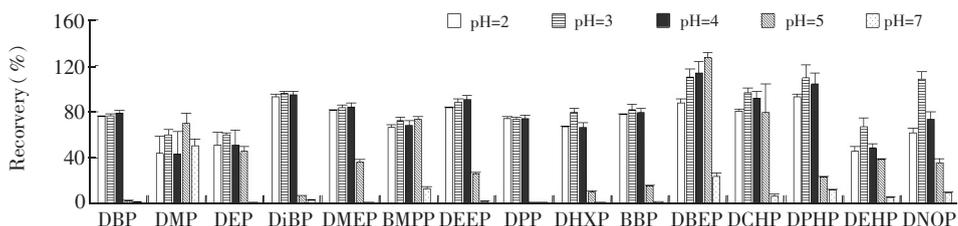


图 5 溶液 pH 值对 15 种 PAEs 化合物回收率的影响

Fig. 5 Effects of solution pH value on recoveries of 15 kinds of PAEs

剂和黑臭水中各目标 PAEs 化合物在 0.05 ~ 2 mg/L 浓度范围均具有良好的线性关系 ($R^2 > 0.991$); 除 DBP、DMP、DEP、DIBP 等二者的 $K_{基}/K_{甲}$ 在 0.9 ~ 1.1 间, 其余的 $K_{基}/K_{甲}$ 主要在 1.1 ~ 1.5 之间, 表现为基质增强效应。因此, 为提高样品分析的准确性, 应采用基质标线进行定量分析。采用优化的前处理条件萃取空白模拟黑臭水基质, 以获得的基质萃取液稀释 PAEs 化合物储备液, 当稀释液中目标化合物出峰信噪比 (S/N) 为 3 时的浓度作为该化合物检出限^[16,17]。各 PAEs 的检出限为 0.04 ~ 0.38 $\mu\text{g/L}$, 与已报道的用于测定饮用水、自来水、河水等样品的 GC-MS 法相当 (0.65 ~ 1.57 $\mu\text{g/L}$)^[7]。若考虑水样萃取过程的浓缩倍数 (100), 则实际样品中目标 PAEs 的样品检出限为 0.4 ~ 3.8 ng/L。

表 2 黑臭水中 15 种邻苯二甲酸酯的线性范围和检出限

Table 2 Linear range and limit of detection (LOD) of 15 kinds PAEs in black and odorous water

化合物 Compound	线性范围 Linear range (mg/L)	检出限 LOD ($\mu\text{g/L}$)	样品检出限 ^a SLOD (ng/L)	化合物 Compound	线性范围 Linear range (mg/L)	检出限 LOD ($\mu\text{g/L}$)	样品检出限 ^a SLOD (ng/L)
DBP	0.05 ~ 2	0.28	2.8	DHXP	0.05 ~ 2	0.13	1.3
DMP	0.05 ~ 2	0.20	2.0	BBP	0.05 ~ 2	0.14	1.4
DEP	0.05 ~ 2	0.24	2.4	DBEP	0.05 ~ 2	0.12	1.2
DIBP	0.05 ~ 2	0.36	3.6	DCHP	0.05 ~ 2	0.06	0.6
DMEP	0.05 ~ 2	0.20	2.0	DPHP	0.05 ~ 2	0.04	0.4
BMPP	0.05 ~ 2	0.21	2.1	DEHP	0.05 ~ 2	0.38	3.8
DEEP	0.05 ~ 2	0.28	2.8	DNOP	0.05 ~ 2	0.15	1.5
DPP	0.05 ~ 2	0.21	2.1				

^a 样品检出限为仪器检出限除以萃取浓缩倍数 (100)。

^a The limit of detection of sample (scop) are defined as instrument detection limits/concentrating ratio (100).

3.4 黑臭水中不同浓度 PAEs 的回收率和精密度

在优化条件下, 进一步测定了模拟黑臭水基质中不同浓度目标 PAEs 化合物 (2、10 $\mu\text{g/L}$) 的回收率和标准偏差。结果表明, 不同浓度 PAEs 的萃取回收率在 70% ~ 110% 之间, RSD 低于 10% ($n=5$, 表 3), 与已报道的采用 GC-MS 测定饮用水、自来水、河水、污水等样品的结果相当 (回收率 73% ~ 120%, RSD \leq 20%)^[7], 说明本方法测定黑臭水中 PAEs 化合物具有较高的准确度和精密度。

3.5 环境水样分析

采集了广州市 6 个典型黑臭水体水样, 测定其氨氮、溶解氧、COD 含量为 7.9 ~ 20.0 mg/L、2.6 ~ 3.3 mg/L、32 ~ 100 mg/L^[8-11]。以建立的优化方法测定了目标物 PAEs 在所采实际样品中的回收率 (加标浓度 2 $\mu\text{g/L}$) 和含量。结果表明, 各目标化合物回收率在 62% ~ 115% 之间, RSD 小于 10% (表 4), 说明本方法适用于实际黑臭水样中 PAEs 化合物的测定。含量分析显示, 所采黑臭水样中 15 种 PAEs 均不同程度被检出, 总量为 2.57 ~ 13.69 $\mu\text{g/L}$, 其中 DBP、DEP、DiBP、DPHP、DEHP 检出率为 100%, DNOP 和 DMP 分别只在 1 和 2 个样品中检出, 而 DPP 和 DHXP 未在水样中检出 (表 4)。各化合物中, DPHP 检出量最高 (0.66 ~ 8.71 $\mu\text{g/L}$), 其次是 DEHP (0.30 ~ 4.11 $\mu\text{g/L}$)、DiBP (0.20 ~ 0.86 $\mu\text{g/L}$) 和 DBP (0.18 ~ 0.46 $\mu\text{g/L}$)。鉴于所采黑臭水样中普遍检出 PAEs 化合物, 需进一步针对广州黑臭水河涌开展 PAEs 化合物污染调查及风险评估工作。

表 3 不同加标水平下 15 种邻苯二甲酸酯的回收率和精密度

Table 3 Recoveries and precision of 15 kinds of PAEs

化合物 Compound	添加水平 Spiked level ($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=5$)	化合物 Compound	添加水平 Spiked level ($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=5$)
DBP	2	113	6.7	DHXP	2	79	6.0
	10	94	2.4		10	80	0.6
DMP	2	78	9.6	BBP	2	101	6.8
	10	65	9.2		10	96	2.0
DEP	2	86	8.7	DBEP	2	108	8.7
	10	75	6.8		10	73	2.3
DiBP	2	115	7.5	DCHP	2	86	6.0
	10	94	3.1		10	90	2.0
DMEP	2	100	5.4	DPHP	2	96	7.2
	10	97	3.4		10	97	3.7
BMPP	2	83	4.7	DEHP	2	107	8.1
	10	78	1.6		10	79	4.0
DEEP	2	102	7.2	DNOP	2	73	6.0
	10	98	2.9		10	70	2.6
DPP	2	87	5.9				
	10	84	1.7				

表 4 环境水样测定结果($\mu\text{g/L}$)Table 4 Determination results of environmental water samples($\mu\text{g/L}$)

化合物 Compound	水样 1 Sample 1	水样 2 Sample 2	水样 3 Sample 3	水样 4 Sample 4	水样 5 Sample 5	水样 6 Sample 6	加标回收率 Recovery (%)	RSD (%, $n=5$)
DBP	0.46	0.36	0.35	0.18	0.26	0.23	106	5.4
DMP	0.04	0.05	ND	ND	ND	ND	62	8.4
DEP	0.05	0.06	0.06	0.08	0.16	0.06	80	5.4
DiBP	0.86	0.56	0.48	0.20	0.33	0.25	104	4.7
DMEP	0.03	ND	0.13	0.12	0.14	0.16	115	5.3
BMPP	0.03	ND	0.04	0.03	0.03	ND	80	3.1
DEEP	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	112	1.5
DPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	84	1.7
DHXP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	80	2.2
BBP	0.02	ND	ND	0.03	ND	0.02	104	2.2
DBEP	0.05	0.21	0.12	ND	0.02	0.15	94	4.7
DCHP	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	89	3.4
DPHP	0.66	6.64	6.72	5.33	5.75	8.71	85	4.5
DEHP	0.30	3.12	3.18	2.50	2.71	4.11	93	4.3
DNOP	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	79	1.8
总含量 Total Concentration	2.57	11.00	11.07	8.46	9.39	13.69		

ND: 未检出(No detected); 加标水平 2 $\mu\text{g/L}$ (Spiked level 2 $\mu\text{g/L}$).

References

- SUN Shao-Ling, SHENG Yan-Qing, SUN Rui-Chun, YANG Jian, ZHENG Meng. *Environmental Science & Technology*, **2018**, 41(3): 15-22
孙韶玲, 盛彦清, 孙瑞川, 杨剑, 郑猛. *环境科学与技术*, **2018**, 41(3): 15-22
- Guideline for Urban Black and Odorous Water Treatment*. Beijing: Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China
城市黑臭水体整治工作指南. 国家住房和城乡建设部
- Huang Y H, Liu Y, Du P P, Zeng L J, Mo C H, Li Y W, Lu H X, Cai Q Y. *Sci. Total Environ.*, **2019**, 670: 170-180
- Sun S J, Zhao Z B, Li B, Ma L X, Fu D L, Sun X Z, Thapa S, Shen J M, Qi H, Wu Y N. *Environ. Pollut.*, **2019**, 245: 764-770

- 5 ZHANG Lu-Lu, LIU Jing-Ling, HE Jian-Zong, LI Hua. *Asian Journal of Ecotoxicology*, **2016**, 11: 421-435
张璐璐, 刘静玲, 何建宗, 李华. *生态毒理学报*, **2016**, 11: 421-435
- 6 HU Feng, LIU Gong-Bin, YUAN Xin-Long. *Arid Environmental Monitoring*, **2015**, (2): 61-65
胡锋, 刘功斌, 袁新龙. *干旱环境监测*, **2015**, (2): 61-65
- 7 Song X L, Chen Y, Yuan J P, Qin Y J, Zhao R S, Wang X. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1468: 17-22
- 8 HJ/T 345-2007, *Water Quality-Determination of Iron-phenanthroline Spectrophotometry*. National Environmental Protection Industry Standard of the People's Republic of China
水质-铁的测定-邻菲罗啉分光光度法. 中华人民共和国国家环境保护行业标准. HJ/T 345-2007
- 9 HJ 828-2017, *Water quality-Determination of the Chemical Oxygen Demand-Dichromate Method*. National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China
水质-化学需氧量的测定-重铬酸钾法. 中华人民共和国国家环境保护标准. HJ 828-2017
- 10 HJ 535-2009, *Water Quality-Determination of Ammonia Nitrogen-Nessler's Reagent Spectrophotometry*. National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China
水质-氨氮的测定-纳氏试剂分光光度法. 中华人民共和国国家环境保护标准. HJ 535-2009
- 11 HJ 506-2009, *Water Quality-Determination of Dissolved Oxygen-Electrochemical Probe Method*. National Environmental Protection Standard of the People's Republic of China
水质-溶解氧的测定-电化学探头法. 中华人民共和国国家环境保护标准. HJ 506-2009
- 12 WU Hui-Qin, ZHU Zhi-Xin, HUANG Xiao-Lan, LIN Xiao-Shan, HUANG Fang, MA Ye-Fen, LUO Hui-Tai, DENG Xin, PAN Liang-Jun. *Journal of Instrumental Analysis*, **2011**, 30(10): 1079-1087
吴惠勤, 朱志鑫, 黄晓兰, 林晓珊, 黄芳, 马叶芬, 罗辉泰, 邓欣, 潘亮君. *分析测试学报*, **2011**, 30(10): 1079-1087
- 13 ZHANG Yin-Hua, CHEN Xu-Dong, LI Zhi-Sheng, LEI Zhi-Hong, LIANG Xiao-Min. *Journal of Instrumental Analysis*, **1995**, 14(5): 17-21
张银华, 陈旭东, 李植生, 雷志洪, 梁小民. *分析测试学报*, **1995**, 14(5): 17-21
- 14 Xiang L, Wang X D, Chen X H, Li Y W, Li H, Cai Q Y, Zhou D M, Wong M H, Li Q X. *J. Agric. Food Chem.*, **2019**, 67 (17): 4734-4745
- 15 Xiang L, Chen L, Xiao T, Mo C H, Li Y W, Cai Q Y, Li H, Zhou D M, Wong M H. *J. Agric. Food Chem.*, **2017**, 65 (39): 8763-8772
- 16 Xiang L, Wang X K, Li Y W, Huang X P, Wu X L, Zhao H M, Li H, Cai Q Y, Mo C H. *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63(30): 6689-6697
- 17 ZHENG Mei-Jie, XIANG Lei, LI Yan-Wen, MO Ce-Hui, CAI Quan-Ying, HUANG Xian-Pei, WU Xiao-Lian, ZHAO Hai-Ming. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(5): 735-740
郑美洁, 向垒, 李彦文, 莫测辉, 蔡全英, 黄献培, 吴小莲, 赵海明. *分析化学*, **2014**, 42(5): 735-740

Simultaneous Determination of 15 Kinds of Phthalate Esters in Black and Odorous Water by Solid Phase Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LI Xin-Hong, XIANG Lei^{*}, HUANG Yu-Hong, MO Ce-Hui^{*}, LI Yan-Wen, LI Hui, CAI Quan-Ying
(Guangdong Provincial Research Center for Environment Pollution Control and Remediation Materials,
College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract A solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) method was developed for simultaneous extraction and determination of fifteen phthalate esters (PAEs) in black and odorous water. The quantification of 15 kinds of PAEs was performed using a HP-5MS column for chromatographic separation, followed by electron ionization (EI) mass spectra and selected ion monitoring (SIM). Under optimal extraction conditions, 100 mL of water sample at pH 3 was loaded into a WondaSep

C₁₈ cartridge, and then eluted with 6 mL of methanol/dichloromethane (1:4, V/V). Satisfactory linearity ($R^2 > 0.991$) for the target PAEs in matrix of black and odorous water was obtained in the range of 0.05–2 $\mu\text{g}/\text{mL}$, with detection limit of 0.04–0.38 $\mu\text{g}/\text{L}$. The recoveries at two spiked levels (2 and 10 $\mu\text{g}/\text{L}$) in the matrix of black and odorous water generally ranged from 70% to 115%, with relative standard deviation of lower than 10%. The developed method was successfully used to detect PAEs in the actual black and odorous water samples, with total concentration and recoveries (spiked at 2 $\mu\text{g}/\text{L}$) ranging from 2.57 $\mu\text{g}/\text{L}$ to 13.69 $\mu\text{g}/\text{L}$ and 62% to 115%, respectively.

Keywords Solid-phase extraction; Gas chromatography-mass spectrometry; Phthalic acid esters; Black and odorous water; Matrix effect

(Received 10 May 2019; accepted 11 July 2019)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China-Guangdong Joint Fund (No. U1501233), the Research Team Project of the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 2016A030312009), the Program of the Guangdong Science and Technology Department (Nos. 2017B020238002, 2015B090903070), and the 2017 Science and Technology Project of Guangzhou Water Resources Bureau, China (No. GZCPJ/YB-2016-15).

《分析化学》获 2019 年中国最具国际影响力学术期刊

《中国学术期刊影响因子年报》(下简称《年报》)是中国科学文献计量评价研究中心自 2002 年开始,连续 17 年对中国学术期刊的国内影响力进行定量统计和分析的年度评价报告。

《年报》(2019 版)共筛选来源期刊 4904 种(自然科学与工程技术期刊 3306 种、人文社会科学期刊 1690 种)以及优秀硕士学位论文 29.1 万篇、会议论文 17.3 万篇;被评价期刊共计 5969 种,其中自然科学与工程技术期刊 3900 种,人文社会科学期刊 2199 种。

《年报》分自然科学与工程技术、人文社会科学两版共 105 个学科,主要发布期刊影响力指数 CI(将总被引频次和影响因子二者结合起来考量,是反映期刊学术影响力的综合评价指标)、量效指数 JMI(反映影响因子与发文量关系的综合指标),并对各学科期刊按影响力指数 CI 降序排列、按期刊数量等分为 4 个区。

《年报》同时发布各类期刊影响因子、总被引频次以及被引期刊数、被引半衰期、互引指数、引用期刊数、引用半衰期、可被引文献量、基金论文比、平均引文数、Web 即年下载率、总下载量等一系列评价指标,以便更全面准确地反映期刊学术状况。

《中国学术期刊国际引证年报》主要基于引文统计与分析的文献计量学方法对我国学术期刊的国际影响力进行评价,并按年度定期发布评价结果,旨在客观反映我国学术期刊的国际影响力水平和发展优劣势,进而为期刊的质量提升和国际化发展提供有力支持。

报告自 2012 年以来,已连续 8 年发布各项统计数据,并遴选“国际影响力 TOP 学术期刊”,得到了学术界和期刊界以及相关部门的高度认可,对我国学术期刊的国际品牌建设发挥了积极的作用。

《中国学术期刊国际引证年报》(2019 版)共统计了我国出版的 6344 种学术期刊的国际被引频次等指标,其中自然科学与工程技术期刊 4133 种、人文社会科学期刊 2211 种。该报告统计了科睿维安 WoS(Web of Science)数据库的 20962 种各国优秀学术期刊以及其他国际知名数据库的 1609 种社科期刊对我国学术期刊的引用情况,发布我国学术期刊被国际期刊引用的他引总被引频次、他引影响因子等评价指标。

《中国学术期刊国际引证年报》(2019 版)将中国期刊分为自然科学与工程技术和人文社会科学两类,分别计算期刊国际影响力指数 CI 并遴选“国际影响力 TOP 学术期刊”470 种。其中, TOP 5% 为“中国最具国际影响力学术期刊”、TOP 5–10% 为“中国国际影响力优秀学术期刊”(自然科学与工程技术各 175 种、人文社会科学各 60 种)。