

# GCMS 法测定环境水样中烷基酚类及双酚 A 含量

GCMS-608

**摘要：**本文参考《新污染物环境监测作业指导书（2023 年版修订）（试行）第六部分》，建立了使用气质联用仪测定环境水样中的烷基酚类及双酚 A 含量的测定方法。样品 SPE 净化、富集，经 BSTFA(含 1%TMCS) 衍生后，采用岛津 GCMS-QP2050 气相质谱仪检测，内标法定量。在 5~200  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内，烷基酚类及双酚 A 等化合物的标准曲线拟合系数均大于 0.995；低浓度标准溶液连续进样，各化合物峰面积重复性 RSD < 9%；低浓度水平加标，平均回收率在 82.86%~99.84% 之间。

**关键词：**气质联用仪 环境水样 烷基酚类

## 技术特点：

- ❖ 采用 SPE 方式进行净化样品，减少复杂样品对仪器的腐蚀和污染。
- ❖ 采用 BSTFA 衍生化试剂对目标物进行硅烷化衍生，有效改善峰形，提高检测灵敏度。

壬基酚类和双酚 A 化合物是一类环境内分泌干扰物质，其主要来源为日化产品、塑料制品的原料和杀菌剂在环境中的释放。2023 年发布的重点管控新污染物清单中，就对壬基酚类化合物进行了管控。

壬基酚常用的检测手段主要有 LCMSMS 和 GCMS 两种，其中 LCMSMS 应用较多，主要因为 LCMSMS 与环境水样较为匹配，能够实现直接进样分析，减轻前处理负担。而对于基质更为复杂的污水、

海水等样品，直接进样可能会导致仪器污染或腐蚀，因此仍需进行前处理进化。

本文采用 SPE 方式对环境水样进行富集、净化，经 BSTFA-1%TMCS 衍生后，利用岛津 GCMS-QP2050 气质联用仪，建立了壬基酚和双酚 A 的检测方法，为环境水样中双酚 A 和烷基酚类化合物的检测提供参考。

## 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2050

### 1.2 分析条件

色谱柱：	SH-Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 $\mu\text{m}$
柱温程序：	50°C (2 min)_20°C /min_100°C _10°C /min_200°C _20°C /min_300°C (5 min)
进样口温度：	300°C
进样量：	1.0 $\mu\text{L}$
载气控制模式：	恒流速度
离子源温度：	230°C
柱流量：	1 mL/min
接口温度：	280°C
进样方式：	不分流进样
采集模式：	SIM

## 样品前处理

### 2.1 样品前处理

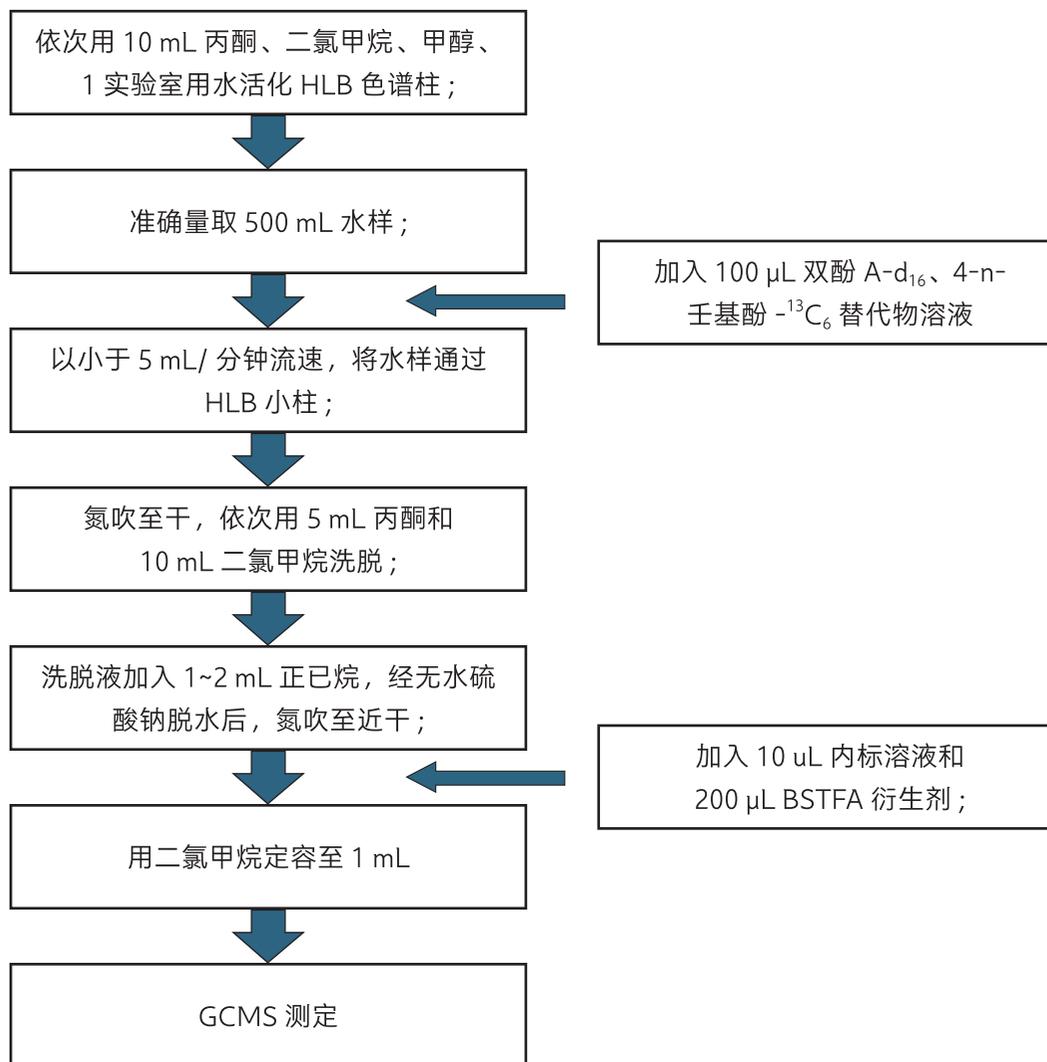
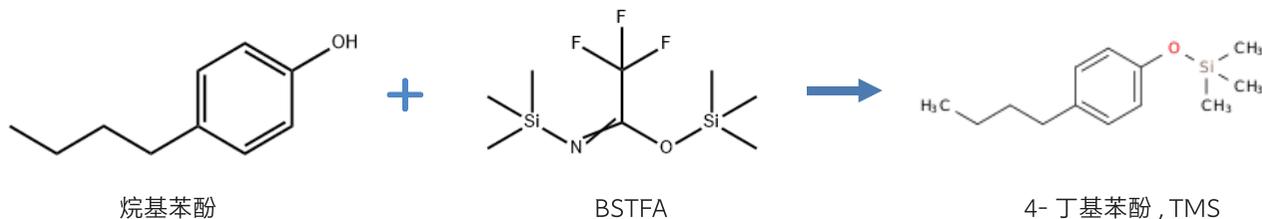


图 1 前处理流程图

## 2.2 衍生化结构示意图



## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准品色谱图

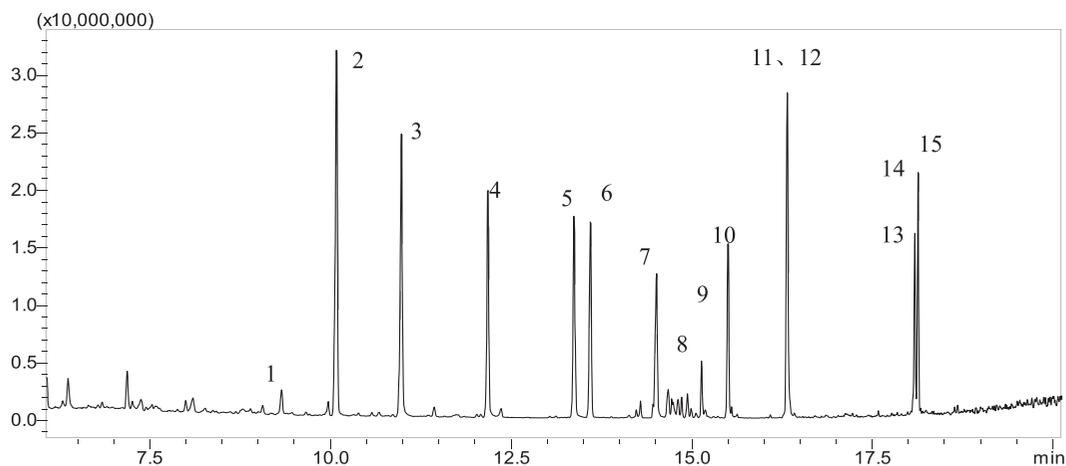


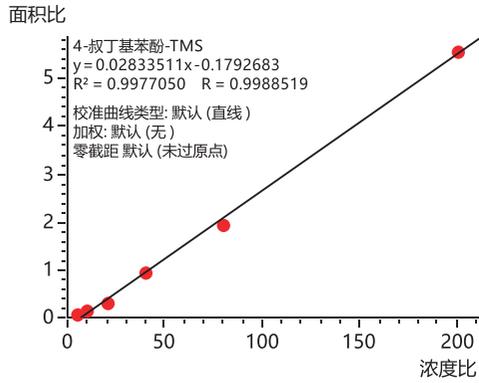
图 2 烷基酚类及双酚 A 标准溶液色谱图

表 1 化合物信息

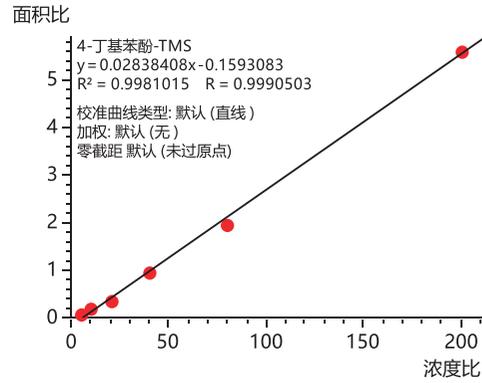
No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
1	萘-d <sub>8</sub> (ISTD)	Naphthalene-d <sub>8</sub>	1146-65-2	8.088	136	—
2	4-叔丁基苯酚	4-t-Butylphenol	98-54-4	10.095	207	222
3	4-丁基苯酚	4-n-Butylphenol	1638-22-8	10.997	179	222
4	4-戊基苯酚	4-n-pentylphenol	14938-35-3	12.197	179	236
5	4-己基苯酚	4-n-hexylphenol	2446-69-7	13.389	179	250
6	4-叔辛基苯酚	4-t-Octylphenol	140-66-9	13.618	207	278
7	4-庚基苯酚	4-n-Heptylphenol	1987-50-4	14.532	179	264
8	4-支链壬基酚	4-nonyl-branched phenol	84852-15-3	14.623~15.454	207	221、193
9	菲-d <sub>10</sub> (ISTD)	Phenanthrene-d <sub>10</sub>	1517-22-2	15.372	188	—
10	4-辛基苯酚	4-n-Octylphenol	1806-26-4	15.523	179	278
11	4-壬基酚	4-n-Nonylphenol	104-40-5	16.342	179	292
12	4-壬基酚- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	4-n-Nonylphenol- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	211947-56-7	16.340	185	—
13	芘-d <sub>10</sub> (ISTD)	Pyrene-d <sub>10</sub>	1718-52-1	17.855	212	—
14	双酚 A-d <sub>16</sub>	Bisphenol A-d <sub>16</sub>	96210-87-6	18.156	357	372
15	双酚 A	Bisphenol A	80-05-7	18.112	368	386

### 3.2 标准曲线绘制

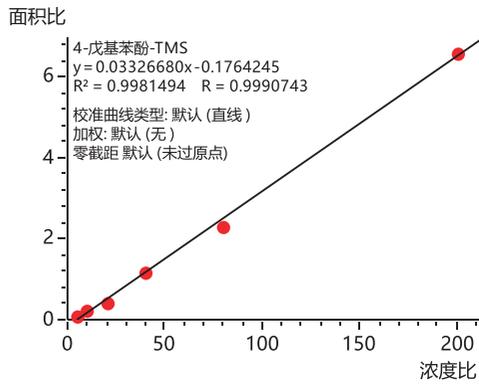
用二氯甲烷为溶剂，配制目标物和替代物标准曲线溶液，浓度为 5、10、20、40、80、200 μg/L，内标物含量为 100 μg/L。标准溶液加入 100 μL BSTFA+1%TMCS 衍生剂，室温衍生 1 小时后上机测试，以内标法建立标准曲线。标准曲线信息如下：



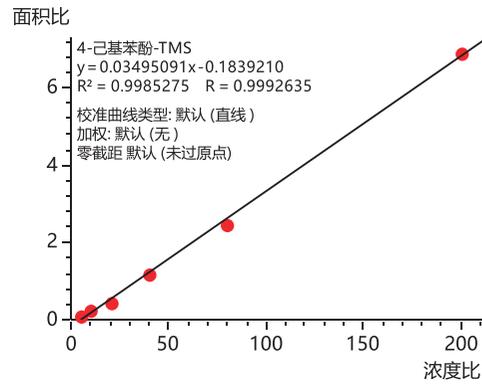
4- 叔丁基苯酚



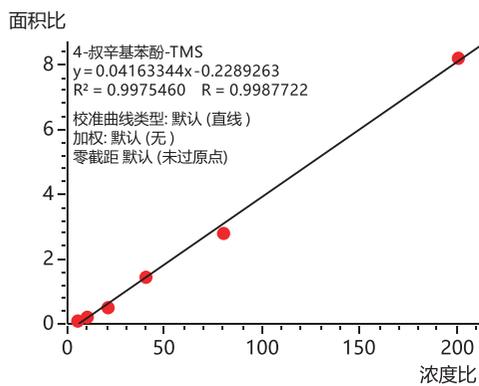
4- 丁基苯酚



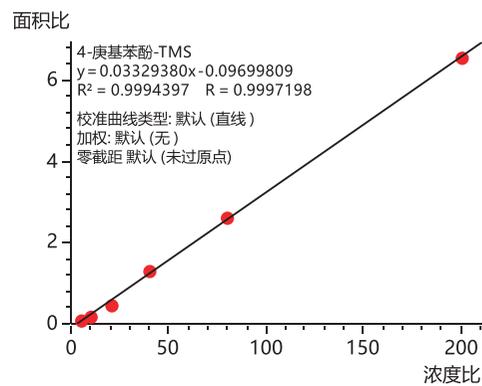
4- 戊基苯酚



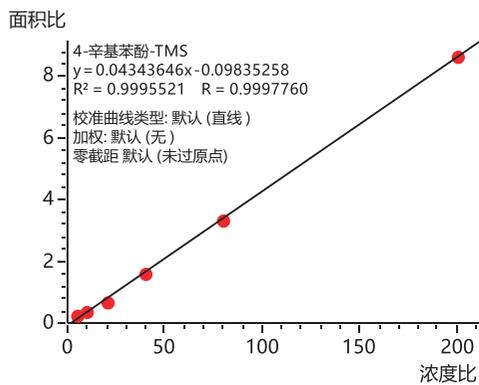
4- 己基苯酚



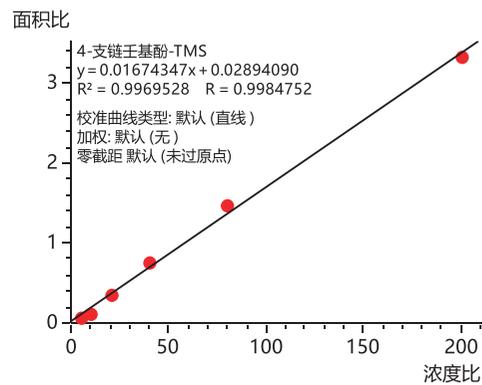
4- 叔辛基苯酚



4- 庚基苯酚



4- 辛基苯酚



4- 支链壬基酚

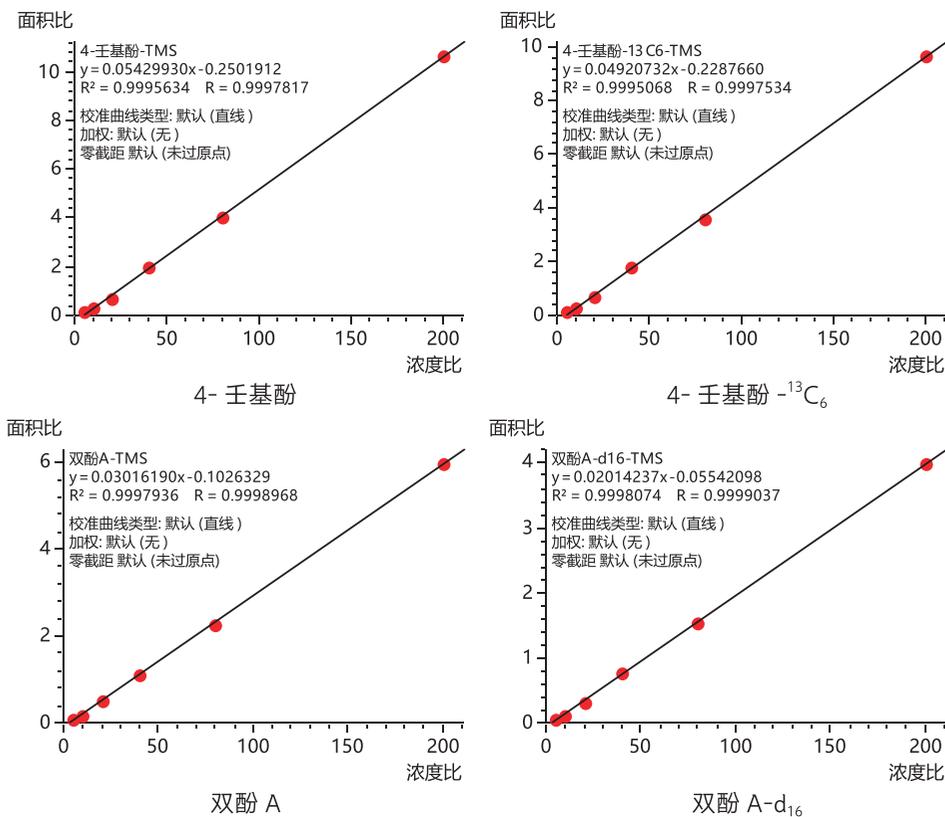


图3 各化合物标准曲线

### 3.3 精密度及检出限测试

参考 HJ 168-2020 进行精密度和检出限测试。取浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$  标准曲线溶液，连续进样 7 针，考察仪器精密度。测定化合物浓度的标准偏差 SD，检出限 =  $3.143 \times \text{SD}$ 。精密度和检出限信息如下表：

表2 重复性及检出限结果 (n=7)

化合物名称	峰面积							RSD (%)	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
	1	2	3	4	5	6	7		
4-叔丁基苯酚	38,696	39,075	38,082	41,002	47,575	38,579	38,730	8.35	0.43
4-丁基苯酚	39,499	41,979	39,915	40,333	47,424	39,896	38,865	7.14	0.43
4-戊基苯酚	51,224	53,651	51,661	51,053	60,196	50,100	50,299	6.75	0.41
4-己基苯酚	66,569	65,069	59,569	69,049	72,175	62,863	68,535	6.34	0.58
4-叔辛基苯酚	57,348	65,806	63,733	61,123	75,454	62,844	64,392	8.68	0.57
4-庚基苯酚	41,185	44,472	41,094	41,183	47,907	40,940	40,711	6.39	0.27
4-支链壬基酚	115,815	138,004	117,926	130,461	126,527	127,037	136,979	8.01	3.79
4-辛基苯酚	68,363	72,096	71,344	70,772	72,882	68,312	67,291	3.07	0.63
4-壬基酚	56,592	58,066	66,792	58,567	57,504	60,039	61,364	5.77	0.33
4-壬基酚- $^{13}\text{C}_6$	61,679	60,972	69,345	61,674	60,906	62,724	58,705	5.37	0.30
双酚 A- $\text{d}_{16}$	52,820	53,300	63,483	58,045	61,029	60,419	64,117	7.70	0.68
双酚 A	36,847	37,623	34,842	35,181	41,100	35,476	35,571	5.97	0.13

### 3.4 样品及加标回收率测试

取某地水样 500 mL 经测试，以上各化合物均没检出。取该水样 500 mL，加入标准溶液使目标物浓度水平为 0.04  $\mu\text{g/L}$ 。加标样品经预处理后上机，测定样品含量。平行实验三次，计算平均回收率，回收率结果见下表。

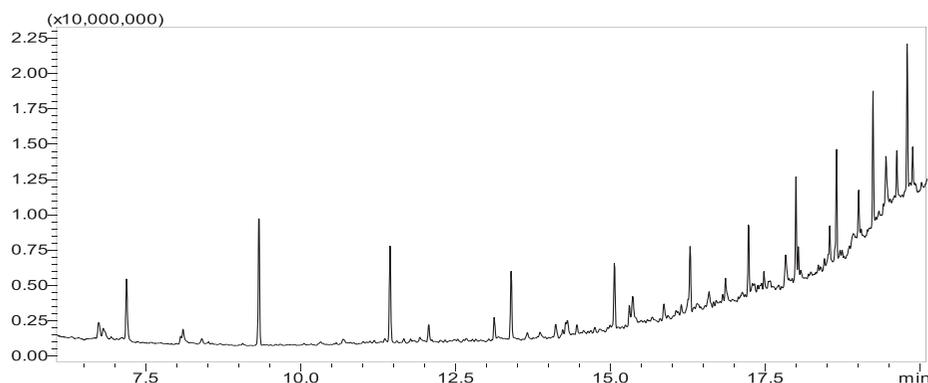


图 4 环境水样色谱图

表 3 化合物加标测试结果 (n=3)

化合物名称	测试结果 ( $\mu\text{g/L}$ )			平均回收率 (%)
	平行 1	平行 2	平行 3	
4- 叔丁基苯酚	0.033	0.035	0.031	82.86
4- 丁基苯酚	0.038	0.035	0.031	86.09
4- 戊基苯酚	0.034	0.038	0.034	88.35
4- 己基苯酚	0.039	0.036	0.044	98.27
4- 叔辛基苯酚	0.033	0.037	0.041	91.87
4- 庚基苯酚	0.031	0.038	0.032	84.47
4- 支链壬基苯酚	0.044	0.040	0.035	99.84
4- 辛基苯酚	0.037	0.032	0.031	83.31
4- 壬基酚	0.038	0.035	0.036	91.27
4- 壬基酚 $^{-13}\text{C}_6$	0.033	0.043	0.039	95.79
双酚 A- $\text{d}_{16}$	0.029	0.038	0.034	83.75
双酚 A	0.033	0.034	0.041	90.19

## ■ 结论

本文参考《新污染物环境监测作业指导书（2023 年版修订）（试行）第六部分，采用岛津 GCMS-QP2050 气相质谱仪，建立了环境水样中的烷基酚类及双酚 A 化合物含量的测定方法。参考 HJ 168-2020 进行方法学验证，在 5~200  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内，目标组分标准曲线线性相关系数均大于 0.995，线性良好；低浓度标准溶液连续进样，各化合物峰面积重复性 RSD 小于 9%，重复性良好；低浓度水平加标，平均回收率在 82.86%~99.84% 之间。本方法满足环境样品定量检测要求，可作为环境水样中烷基酚类和双酚 A 含量检测方法之补充。

岛津应用云

