

水质中 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 - 固相萃取 / 高效液相色谱法量

LC-312

摘要： 本文利用高效液相色谱仪，建立了一种水质中 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定方法。本方法参考《HJ1192-2021 水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 固相萃取 / 高效液相色谱法》，以外标法定量，双酚 A、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-支链壬基酚、4-辛基苯酚、4-壬基酚在 20~1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内各组分线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.9999 以上，方法检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，方法定量限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。对高中低三个水平的混合标准溶液连续进样 6 次，保留时间和峰面积重复性良好。加标回收实验中，各组分回收及精密度良好。该方法简单方便，能有效检测水质中 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的含量。

关键词： 高效液相色谱仪 烷基酚 双酚 A 水质 固相萃取

目前，国际上高度重视环境激素产生的危害，环境激素又称“环境荷尔蒙”，是外源性内分泌化学物质，环境激素主要含有烷基酚类化合物、双酚 A 等。这些环境激素主要来源于农业种的除草剂、杀虫剂，生活中的塑料增塑剂及各种塑料制品、洗涤剂、化妆品材料还有化工生产中的原料。烷基酚类化合物是环境激素种常见的一种，其对环境和动植物及人类都有较大的影响。

本法采用 HLB 固相萃取柱在酸性条件下进行富集、净化，用甲醇和二氯甲烷洗脱，浓缩后使用具有荧光检测器的高效液相色谱仪测定，具有操作简单，效率高，重现性好等特点。

本文利用 Nexera XR 高效液相色谱仪，通过固相萃取法，建立了水质中 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的检测方法，供检测人员参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津 Nexera XR 高效液相色谱仪。具体配置为：

系统控制器：CBM-20A

自动进样器：SIL-20AC XR

柱温箱：CTO-20AC

输液泵：LC-20AD XR

脱气机：DGU-20A₃

检测器：RF-20AR XR

色谱工作站：LabSolutions Ver. 6.102

1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120, 5 μm 250 \times 4.6mm I.D.

岛津（上海）实验器材有限公司 P/N:227-31020-06

流动相 A：水 B：乙腈

流速：1.0 mL/min

柱温：40°C

进样体积：50 μL

洗脱方式：梯度洗脱

激发波长：227 nm

发射波长：315 nm

梯度洗脱：

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	A 相 (水)	B 相 (乙腈)
0	50 %	50 %
15	40 %	60 %
35	16 %	84 %
40	10 %	90 %
41	50 %	50 %
45	50 %	50 %

1.3 标准溶液的配制

将 10 µg/mL 的双酚 A 和 9 种烷基酚类化合物混合标准溶液，用乙腈逐级稀释，配制成浓度为 20 µg/L、50 µg/L、100 µg/L、500 µg/L、1000 µg/L 的混合标准工作溶液，待上机分析。

1.4 样品前处理方法

依次用 10 mL 正己烷、10 mL 二氯甲烷、10 mL 甲醇和 10 mL 实验用水活化 250 mg/6 mL 的 HLB 固相萃取柱，将样品以 3 mL/min~5 mL/min 的流速通过固相萃取柱。上样结束后，用 10 mL 甲醇淋洗固相萃取柱，去除固相萃取柱上的杂质，然后用氮气吹干，再以 2 mL/min~4 mL/min 的流速，分别用 2 mL 甲醇和 5 mL 二氯甲烷洗脱，收集洗脱液，浓缩至 1 mL 以下，加入 3 mL 乙腈，再浓缩至约 0.5 mL，用乙腈定容至 1 mL，过膜后待测定。

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

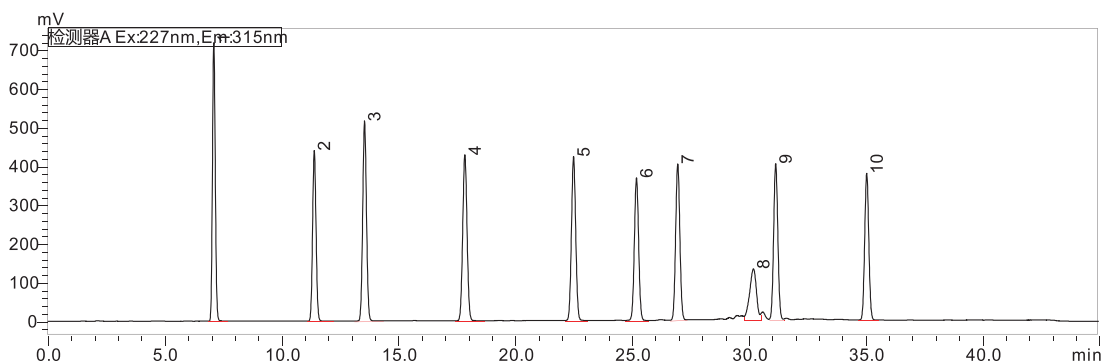


图 1 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 标准溶液色谱图 (1000 µg/L)

(1. 双酚 A; 2. 4-叔丁基苯酚; 3. 4-丁基苯酚; 4. 4-戊基苯酚; 5. 4-己基苯酚;
6. 4-叔辛基苯酚; 7. 4-庚基苯酚; 8. 4-支链壬基酚; 9. 4-辛基苯酚; 10. 4-壬基酚)

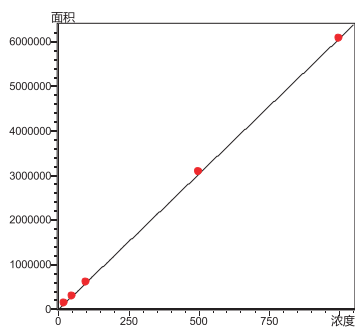
表 2 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 信息

No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	双酚 A	Bisphenol A	80-05-7	7.11
2	4-叔丁基苯酚	4-tert-Butylphenol	98-54-4	11.41
3	4-丁基苯酚	4-Butylphenol	1638-22-8	13.55
4	4-戊基苯酚	4-Pentylphenol	14938-35-3	17.84
5	4-己基苯酚	4-hexylphenol	2446-69-7	22.49
6	4-叔辛基苯酚	4-tert-Octylphenol	140-66-9	25.19
7	4-庚基苯酚	4-heptylphenol	1987-50-4	26.96
8	4-支链壬基酚	4-nonylphenol	84852-15-3	30.20

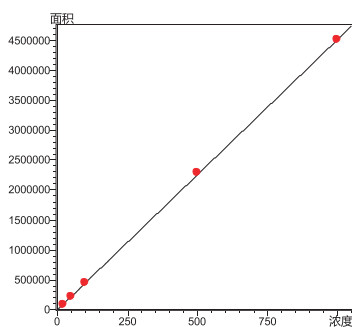
9	4-辛基苯酚	4-octylphenol	1806-26-4	31.16
10	4-壬基酚	4-n-nonylphenol	104-40-5	35.06

2.2 线性范围

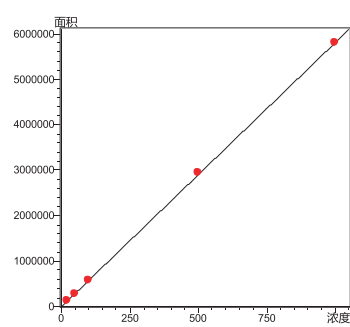
按照 1.3 配制成各浓度标准溶液，以各目标物浓度为横坐标，目标物峰面积为纵坐标，以外标法绘制标准曲线，所得校准曲线线性关系良好，线性相关系数大于 0.9999。曲线结果如下图、线性方程及相关系数如下表 3 所示。



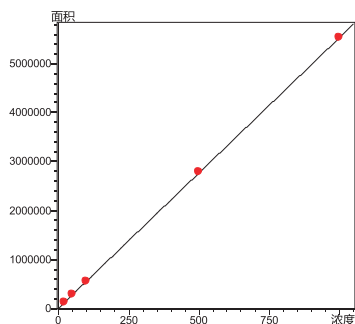
双酚 A



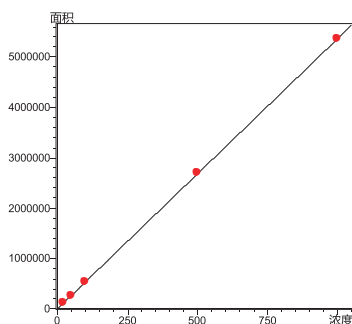
4-叔丁基苯酚



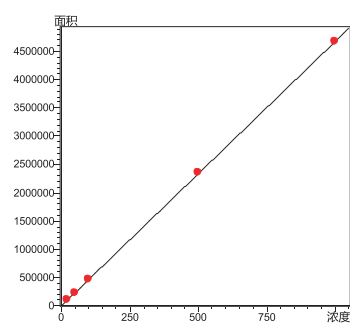
4-丁基苯酚



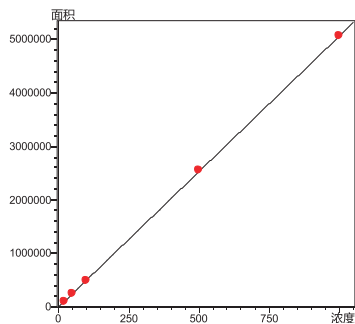
4-戊基苯酚



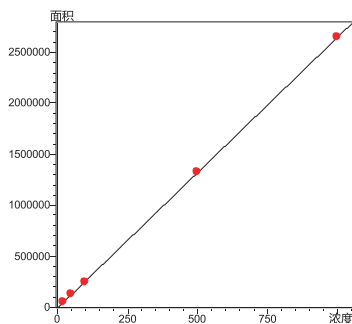
4-己基苯酚



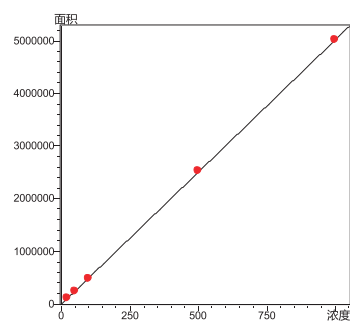
4-叔辛基苯酚



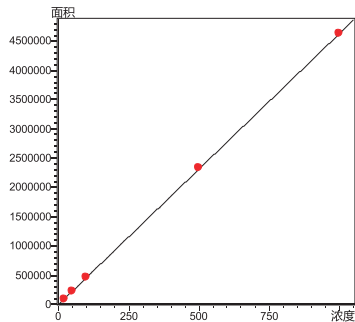
4-庚基苯酚



4-支链壬基酚



4-辛基苯酚



4-壬基酚

表3 校准曲线参数

序号	名称	校准曲线	相关系数 r	精确度 (%)	检测限 (µg/L)	定量限 (µg/L)
1	双酚 A	Y=6074.48*x+1321.82	0.9999	95.8-108.0	0.05	0.10
2	4-叔丁基苯酚	Y=4518.10*x+23.3389	0.9999	96.6-109.0	0.05	0.10
3	4-丁基苯酚	Y=5804.77*x+2476.76	0.9999	97.0-108.4	0.05	0.10
4	4-戊基苯酚	Y=5526.24*x+8300.25	0.9999	95.0-110.0	0.05	0.10
5	4-己基苯酚	Y=5364.62*x+241.743	0.9999	96.7-105.5	0.05	0.10
6	4-叔辛基苯酚	Y=4678.09*x-681.655	0.9999	96.8-108.9	0.05	0.10
7	4-庚基苯酚	Y=5070.84*x-5500.85	0.9999	96.7-107.9	0.05	0.10
8	4-支链壬基酚	Y=2655.86*x-9855.04	0.9999	92.5-108.3	0.05	0.10
9	4-辛基苯酚	Y=5017.82*x-2257.09	0.9999	96.5-108.0	0.05	0.10
10	4-壬基酚	Y=4630.69*x-559.952	0.9999	96.3-108.3	0.05	0.10

2.3 重复性考察

按照 1.3 步骤配制低、中、高三个浓度标准溶液，连续进样 6 次，考察分析方法保留时间和峰面积的重复性。结果表明：各组分保留时间的 RSD% 均小于 1.0%，峰面积的 RSD% 均小于 10.0%，方法重复性良好，仪器精密密度良好。结果见表 4。

表4 重复性测试

序号	名称	RSD% (20 µg/L)		RSD% (100 µg/L)		RSD% (500 µg/L)	
		R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
1	双酚 A	0.049	0.84	0.047	1.05	0.028	1.06
2	4-叔丁基苯酚	0.058	1.18	0.038	0.82	0.027	0.42
3	4-丁基苯酚	0.047	1.45	0.039	0.75	0.021	0.34
4	4-戊基苯酚	0.033	5.09	0.040	1.04	0.018	0.57
5	4-己基苯酚	0.028	0.54	0.035	0.59	0.018	0.57
6	4-叔辛基苯酚	0.026	1.90	0.030	0.86	0.017	0.64
7	4-庚基苯酚	0.024	0.97	0.025	0.81	0.015	0.80
8	4-支链壬基酚	0.020	3.83	0.016	1.17	0.007	0.88
9	4-辛基苯酚	0.019	0.48	0.013	1.01	0.005	0.93
10	4-壬基酚	0.006	0.57	0.005	1.09	0.005	0.98

2.4 加标回收实验

按照 1.4 步骤中制备样品和加标样品，三个水平加标浓度如下表 5 所示。测试结果显示：各水平的加标回收率在 95.0~101.3% 之间，相对标准偏差 RSD% 在 0.50~6.63% 之间。

表5 样品加标实验结果

序号	名称	样品浓度 (µg/L)	加标 (20 µg/L)		加标 (100 µg/L)		加标 (500 µg/L)	
			回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	双酚 A	N.D.	99.6	0.84	101.1	5.97	100.9	0.77
2	4-叔丁基苯酚	N.D.	99.1	1.08	101.2	6.70	100.6	0.69
3	4-丁基苯酚	N.D.	99.8	0.63	101.1	6.27	100.6	0.64
4	4-戊基苯酚	N.D.	95.0	6.63	101.5	7.38	100.7	0.78

5	4-己基苯酚	N.D.	99.1	2.23	100.2	4.69	100.6	0.76
6	4-叔辛基苯酚	N.D.	100.3	1.59	101.3	6.58	100.7	0.75
7	4-庚基苯酚	N.D.	100.6	0.89	101.0	5.97	100.9	0.74
8	4-支链壬基酚	N.D.	96.1	3.30	100.9	6.40	100.8	0.71
9	4-辛基苯酚	N.D.	100.0	0.81	101.2	5.84	101.0	0.59
10	4-壬基酚	N.D.	100.3	0.50	101.3	5.97	101.0	0.61

说明：N.D.-- 测试值低于方法检测限

■ 结论

本文利用岛津 LC-20AD XR 高效液相色谱仪，建立一种简便、快速、准确检测水质中 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的分析方法。该方法采用外标法定量，各组分在 20~1000 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好，各组分相关系数均达到 0.9999 以上，方法检出限为 0.05 $\mu\text{g/L}$ ，方法定量限为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 。对 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液重复进样 6 针，保留时间和峰面积重复性良好。加标回收实验中，各物质回收率在 95.0~101.3% 之间，回收及精密度良好。该方法操作简捷，为水质中 9 种烷基酚化合物和双酚 A 的检测提供很好的参考。

岛津应用云

