

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.12.013

环境中有机磷酸酯阻燃剂分析方法的研究进展*

胡晓辉¹ 仇雁翎^{1**} 朱志良¹ 赵建夫²

(1. 同济大学环境科学与工程学院长江水环境教育部重点实验室, 上海, 200092;
2. 同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092)

摘要 有机磷酸酯广泛应用于塑料、纺织品、电子设备、建筑材料中作为阻燃剂或塑化剂,其使用量逐渐增长,已经导致可以在多种环境介质中检测到.本文综述了近几年国内外对有机磷酸酯的分析方法的研究进展,介绍了从空气、沉积物、生物、水等环境介质中提取、净化和检测有机磷酸酯的多种方法和技术手段,讨论了实验过程中替代标、内标的选择及空白污染控制措施.最后,对未来相关分析方法的发展趋势进行了展望.

关键词 有机磷酸酯, 阻燃剂, 分析方法, 进展.

Research progress on analytical methods of organophosphate ester flame retardants in the environment

HU Xiaohui¹ QIU Yanling^{1**} ZHU Zhiliang¹ ZHAO Jianfu²

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment (Ministry of Education), College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

Abstract: Organophosphate esters (OPEs) are widely utilized as flame retardants or plasticizers in plastics, textiles, electronic equipment, and building materials. With the increasing usage of OPEs, they have been detected in various environmental compartments. This article reviewed the research progress on analytical methods of OPEs in recent years. Various extraction, clean-up, determination methods and techniques for the analyses of OPEs in air, sediments, biological samples, and water were introduced. The selection of surrogates and internal standards and the methods of reducing contamination of blanks were discussed. At the end, outlook on the future development trends of the relevant analytical methods of OPEs was made.

Keywords: organophosphate esters, flame retardants, analytical methods, progress.

目前,有机磷阻燃剂(organophosphorus flame retardants, OPFRs)广泛应用在建筑材料、塑料、电子设备、家具等材料中作为阻燃剂和塑化剂,是除了三氧化铝和溴代阻燃剂的第三大类阻燃剂^[1].随着2009年联合国环境规划署召开会议,把四溴联苯醚和五溴联苯醚、六溴联苯醚和七溴联苯醚列入持久性有机污染物(POPs)名单^[2],北美、西欧、日本等发达国家和地区已经陆续禁止这几类溴系阻燃剂的生产和使用.与此同时,OPFRs被认为是溴系阻燃剂合适的替代品,其消费量迅速增长^[3].

有机磷酸酯(organophosphate esters, OPEs)是应用最广泛的 OPFRs.由于 OPEs 主要物理添加于材料,而不是和基体材料化学键合,因此很容易通过磨损和挥发释放到周围环境中^[4-6].由于使用量大,有机磷酸酯引起的环境问题已不容忽视^[7],目前已经普遍存在于生物体^[8-9]、水体^[10-11]和大气^[6, 12-13]中.国内外的研究表明,有机磷酸酯十分稳定,烷基和芳基磷酸酯具有强烈的生物效应^[14].其中磷酸三苯酯

2014年3月11日收稿.

* “十二五”规划水体污染控制与治理重大专项(2011ZX07103-004-03)资助.

** 通讯联系人, Tel: 13916924371; E-mail: ylqiu@tongji.edu.cn

(TPhP)和磷酸三丁酯(TBP)被认为具有神经毒性,磷酸三(1,3-二氯-1-丙基)酯(TDCP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCPP)、磷酸三(2-丁氧基乙基)酯(TBEP)对动物具有致癌性^[15].鉴于氯代磷酸酯具有较强的生物毒害性和环境持久性,欧盟已于1995年将TCEP列入第二批高度关注物质^[16],于2000年将TCPP、TDCP列入第四批高度关注物质^[17].表1列出了常见有机磷酸酯的物理化学参数.

表1 常见有机磷酸酯及其理化参数^[18]Table 1 Physico-chemical data of common OPEs^[18]

化合物全称	分子量	lgK _{ow}	沸点	蒸气压 (Torr)
磷酸三甲酯 (Trimethyl phosphate, TMP)	140	-0.65	197 °C	8.5×10 ⁻¹
磷酸三乙酯 (Triethyl phosphate, TEP)	182	0.80	216 °C	3.93×10 ⁻¹
磷酸三丙酯 (Tripropyl phosphate, TPrP)	224	1.87	252 °C	4.33×10 ⁻³
磷酸二丁酯 (Di-n-butyl phosphate, DnBP)	210	2.29	250 °C	4.26×10 ⁻⁹
磷酸三异丁酯 (Tri-iso-butyl phosphate, TiBP)	266	3.60	205 °C	1.28×10 ⁻²
磷酸三丁酯 (Tri-n-butyl phosphate, TnBP)	266	4.00	289 °C	1.13×10 ⁻³
磷酸三(2-丁氧基乙基)酯 (Tributoxyethyl phosphate, TBEP)	398.5	3.75	215—228 °C	2.5×10 ⁻⁸
磷酸三(2-乙基己基)酯 (Tri(2-ethylhexyl) phosphate, TEHP)	434	9.49	220 °C	8.45×10 ⁻⁸
磷酸三(2-氯乙基)酯 (Tri(2-chloroethyl) phosphate, TCEP)	285.5	1.44	351 °C	6.13×10 ⁻²
磷酸三(2-氯异丙基)酯 (Tri(chloropropyl) phosphate, TCPP)	327.5	2.59	270 °C	2.02×10 ⁻⁵
磷酸三(1,3-二氯-1-丙基)酯 (Tri(dichloropropyl) phosphate, TDCP)	431	3.65	315 °C	7.36×10 ⁻⁸
磷酸三苯酯 (Triphenyl phosphate, TPhP/TPP)	326	4.59	370 °C	6.28×10 ⁻⁶
磷酸三甲苯酯 (Tricresyl phosphate, TCrP)	371	5.11	265 °C	6.0×10 ⁻⁷

作为一类新兴有机污染物,OPEs已经受到了世界各地研究人员越来越多的关注,对于环境样品中OPEs的分析检测方法也有了很大的发展.本文综述了近几年国内外对OPEs的分析方法研究,并对今后的分析技术发展趋势进行了展望.

1 样品的采集与前处理

1.1 空气样品

空气中的OPEs主要以两种状态存在:以分子形态悬浮于空气中以及附着在大气颗粒物上.有研究表明,空气中的OPEs主要以附着在悬浮颗粒物表面的状态存在^[14].对于空气样品的采集,可以用过滤材料如玻璃纤维滤膜(glass-fiber filter, GFF)、滤袋等采集空气中的颗粒物,用固体吸附剂采集气态的OPEs^[14,18],也可以直接使用固体吸附剂同时富集附着在颗粒物表面与气态的OPEs^[12,19-21].表2列出了文献中报道的空气样品的采集、提取、净化与检测方法.

固相萃取(solid phase extraction, SPE)是最为常见的固体吸附方式,分为SPE膜和SPE柱两种具体形式.其中SPE膜相比于SPE柱具有较高的比表面积,允许更高的样品流速,因此具有更高的渗透性.Tollback等^[12]使用C8 Empore SPE膜采集空气样品,膜上收集的目标物用甲醇进行解吸,采用该方法能够有效地采集到最易挥发的化合物TMP,采样时间短,使得收集大量样品成为可能,方法的灵敏度高.Staaf等^[19]用SPE小柱来富集空气样品中的OPFRs,发现除了TCPP,SPE效果强于玻璃纤维滤膜(GFF).SPE小柱的最大优势是适于在线结合高效液相色谱(HPLC),能够简化样品处理以及减少分析时间.除了SPE膜或柱,还有一种较常采用的固体吸附剂为聚氨酯泡(polyurethane-foam plugs, PUFs).PUFs经过预清洗,即可用于气态的挥发性半挥发性有机物采样,操作简单、快速,适用于环境大气、室内空气等场所采样.然而,SPE和PUFs技术在解吸过程中都需要使用大量有机溶剂^[24].

近年来,固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)也越来越多地被应用于空气样品的采集.SPME是一种简单的采样技术,具有快速、消耗溶剂少等优点,目标物损失也相对较低^[29].其富集能力主要受空气中OPEs的浓度以及SPME纤维暴露时间的影响,当进行采样时,可根据OPEs在SPME纤维暴露和空气间的分配系数直接计算空气中OPEs浓度,其检出限可达0.01—2 μg·L⁻¹^[29].

通常气相中的OPEs经采集后,可以直接用有机溶剂从吸附剂中解吸,不需要额外的净化处理,直

接进仪器检测^[12, 19-20].而环境中的灰尘等样品,一般是通过真空吸尘器以及滤膜、滤袋等^[6, 25, 28, 30]采集后,再经过提取、净化,最后进入仪器测定,其中提取和净化的方法与固体样品类似,故放在“1.2节”中加以详细讨论.

表2 空气样品的采集、提取、净化与检测方法

Table 2 Sampling, extraction, clean-up and detection methods for OPEs in air

样品类型	地点	采样	提取方法	净化方法	回收率	仪器	LOQ (定量限)	参考文献
空气	瑞典	GFF	动力微波辅助 萃取	SPE	>97%	GC-NPD		[22]
空气	德国	PUF	索氏提取			GC-MS		[23]
空气	瑞典	SPE小柱(氨丙 基硅胶,25mg)			95%—116%	GC-NPD+GC-MS		[19]
空气	瑞典	SPE柱(氨丙基 硅胶,25mg)			平均85% (除TPP)	GC-NPD+ GC-EI-MS		[20]
空气	瑞典	C8 SPE膜			>95%	HPLC-ESI-MS		[12]
空气	瑞典	GFF+PUF	索氏提取或 超声	过滤		GC-NPD、 GC-AED、GC-MS		[14]
颗粒物空气	德国	GFF+PUF/ XAD-2柱	索氏提取	硅胶柱	91%±13%	GC-EI-MS		[18]
大气颗粒物	北太平洋、印 度洋到极地	GFF	索氏提取	硅胶柱	73%±24%和 89%±23% (两种替代标)	GC-EI-MS		[13]
灰尘	瑞典	真空吸尘器+ 纸滤袋	超声提取	过滤	97%	GC-NPD+ GC-EI-MS		[6]
灰尘	比利时、西班牙、 罗马尼亚	真空吸尘器+尼 龙采样袋	涡流振荡+ 超声提取	SPE(Florisil)	80%—110%	GC-EI-MS	10—370 ng·g ⁻¹	[23]
灰尘	西班牙	真空吸尘器+纸 滤袋	微波辅助提取	SPE(OASIS HLB+硅胶柱)	85%—104%	GC-NPD+ GC-MS	NPD:0.005— 0.01 μg·mL ⁻¹ MS:0.015— 0.05 μg·mL ⁻¹	[25]
灰尘	西班牙		超声辅助提取	SPE(Florisil)	79%—125%	GC-EI-MS/MS		[26]
灰尘	美国	真空袋	加压流体萃取	活性氧化铝柱		GC-EI-MS		[27]
灰尘	比利时	真空吸尘器+ 尼龙采样袋	超声+涡流 振荡	SPE(Florisil)	76%—127%	GC-EI-MS	0.02— 0.50 μg·g ⁻¹	[28]

1.2 固体样品

1.2.1 目标物的提取方法

从文献报道来看(表3),对于沉积物、土壤、生物、污泥等固体样品中OPEs的提取,应用的方法主要有超声辅助萃取(ultrasound-assisted extraction, USAE)^[26, 39]、微波辅助提取(microwave-assisted extraction, MAE)^[8, 31]、加压流体萃取(加速溶剂萃取, ASE)^[9, 32, 37-38]、索氏提取(Soxlet extraction, SE)^[36]、超声提取加振摇^[34]、基质固相分散(matrix solid-phase dispersion, MSPD)^[2]等.传统的索提技术成熟、稳定,但是耗费有机溶剂量大、时间长.对于OPEs,超声与索氏提取之间有良好的相关性,而超声花费的时间少、需要的有机溶剂量也较少^[6],van den Eede等^[28]发现超声提取法和索氏提取法对目标物具有相似的回收率.Carlsson等^[14]用二氯甲烷作溶剂来比较索提和超声的提取效果,使用索提时,TBEP的回收率是37%,然而利用超声时,回收率大于95%,索提回收率低是由于目标物吸附在设备的玻璃表面以及旋蒸器皿上所致.微波辅助提取与索提、超声提取等技术相比,具有时间短、溶剂用量少等优点.但是微波辅助萃取的提取效率受溶剂的选择影响很大,应选用极性且对微波吸收率高的溶剂^[40].基质固相分散技术对于固体、半固体样品来说,是一种有效的样品处理方法,溶剂消耗量、操作和分析时间大大减少,由于提取是在较平和的状态下完成,提取液中的干扰物质较少,而且可以通过选择分散吸附剂

和洗脱溶剂,来调节处理过程的选择性^[2].目前提取过程的发展趋势主要是通过适度提高温度和压力、增加循环次数来增强提取效果,同时尽可能减少有机溶剂的消耗^[41].

表 3 固体样品的提取、净化与检测方法

Table 3 Extraction, clean-up and detection methods for OPEs in solid

样品类型	地点	提取方法	净化方法	回收率	仪器	LOQ	参考文献
沉积物	西班牙、美国	微波辅助提取	硅胶小柱	78%—105%	GC-ICP-MS	2—4 ng·g ⁻¹	[31]
沉积物	西班牙	超声辅助提取	SPE(Florisi)	79%—125%	GC-EI-MS/MS		[26]
沉积物	西班牙	加压流体萃取	SPE(HLB)	77%—111%	GC-EI-MS	0.5—5 ng·g ⁻¹	[32]
沉积物	澳大利亚	超声辅助提取		74%—104%	LC-MS/MS	0.48—11 μg·kg ⁻¹	[33]
沉积物	瑞典	超声提取+振摇	SPE(PSA)		GC-EI-MS	38—2000 μg·kg ⁻¹	[34]
土壤	德国	Twisselmann 提取+超声	SPME	77%—89.6%	GC-EI-MS		[35]
土壤	中国	索氏提取	氧化铝- 硅胶柱	72.1%—138.6% (除 TMP、TEP)	GC-EI-MS		[36]
生物(鱼、鸭、 鸡、鸟)	中国	微波辅助提取	GPC+SPE(硅胶)	70.3%—111% (除了 TMP)	GC-EI-MS	0.0198— 0.0693 ng·g ⁻¹ Lw	[8]
生物(鱼)	马尼拉湾	加速溶剂萃取	硅胶柱	58.1%—114%	LC-ESI-MS/MS		[37]
生物(鱼)	瑞典	加速溶剂萃取	过滤、GPC	64%—132%	GC-EI-MS		[9]
生物(鱼)	瑞典	基质固相分散	SPE(Florisil+ 氧化铝)	70%—110%	GC-NPD	0.7—30 ng·g ⁻¹	[2]
污泥	瑞典	加速溶剂萃取	过滤+GPC+ 硅胶柱	93%—117%	GC-EI-MS		[38]
污泥	瑞典	超声提取+振摇	硅胶柱+ SPE(PSA)		GC-EI-MS		[34]

1.2.2 提取液的净化方法

尽管有报道称选择性检测器如气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)和选择离子检测(SIM)模式下的气相色谱-质谱(GC-MS)可以分析复杂样品的原提取液,仍建议采用净化过程来去除分析干扰物,以提高分析效果^[41].目前主要的净化技术有层析柱(如硅胶柱、氧化铝柱)^[36-37, 42]、凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)^[8-9, 38]、SPE小柱^[2, 26, 42]等方法.硅胶柱、氧化铝玻璃柱的使用过程中,填充柱过程耗费时间较多.目前商业化的SPE小柱已经很普遍,无论是正相还是反相SPE小柱都有很多产品,SPE小柱的溶剂耗量少、操作简单方便、自动化程度高、净化效果好等优势使得其应用特别广泛.尽管GPC系统操作时间长,同时耗费大量有机溶剂,但在处理生物、污泥等需要去除脂肪等干扰组分的样品时,还是要先使用GPC去除大分子,然后进一步净化.对于沉积物和土壤,由于硫元素会对仪器的使用性能造成伤害,因此在净化过程中要添加活化铜来除硫^[26].

1.2.3 提取和净化所用溶剂的选择

提取和净化一般选用中性溶剂或混合溶剂,如二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、己烷和丙酮的混合液等.García-López等^[31]采用MAE技术比较了乙酸乙酯、二氯甲烷和丙酮三种中性有机试剂提取沉积物中OPEs的效果,结果表明丙酮的提取效果最好.Martinez-Carballo等^[33]报道采用超声技术时,不适宜用二氯甲烷作为溶剂从沉积物中提取OPEs.另有研究表明,用MAE技术^[25]以及MSPD技术^[43]提取灰尘样品时,丙酮是最合适的溶剂.Ma等^[8]使用MAE技术,比较了6种单一或混合溶剂(丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙酸乙酯/二氯甲烷(1:1, V/V)、乙酸乙酯/丙酮(1:1, V/V)和正己烷/丙酮(1:1, V/V)的提取效果,最终选择了正己烷/丙酮(1:1)作为提取剂.Campone等^[2]采用MSPD技术,对比了3种比例的正己烷/二氯甲烷(9:1, 1:1, 1:9)的清洗剂效果,发现较高的二氯甲烷比例可以去除大量的脂肪,但是会引起

目标物的损失,然而较低含量的二氯甲烷不能有效地从样品中去除脂肪,因此最终选择正己烷/二氯甲烷(1:1).对于洗脱剂,三种不同比例的正己烷/丙酮进行比较,结果表明,洗脱剂中高比例的丙酮含量会引起气相色谱中的一些干扰峰,6:4的正己烷/丙酮的洗脱效果最好,方法的回收率达到70%—110%.

1.3 水样

与固体样品相比,水样中目标物的提取有其自身特色,而提取后的进一步洗脱则是大同小异,因此,本小节着重探讨水中目标物的提取技术和方法.

表4归纳了文献报道的针对水样中OPEs的提取、洗脱与仪器分析方法.目前,水中有机物的提取技术主要有液液萃取(Liquid-Liquid extraction, LLE)^[39]、固相萃取(SPE)^[46-47, 50]、固相微萃取(SPME)^[51]、膜辅助萃取(membrane-assisted extraction, MAE)^[45]等.其中LLE应用时间最长,尽管过滤与不过滤的样品都可以通过LLE处理,但是LLE具有一些普遍不足,如易形成乳浊液、需要使用大量样品及有机溶剂、很难自动化等^[41],使得LLE成本较高、耗时、影响环境.SPE则克服了LLE操作费时、溶剂用量大、易乳化等不足,在水样提取中的应用更为广泛.

(1) 固相萃取方法

几种SPE吸附剂已经应用于提取水样中的OPEs,包括圆盘(如DVB-hydrophobic Speedisks^[53])、小柱(如HLB^[44, 48, 52, 54]和MAX^[50]、Poly-Sery PSD^[10]等),其中SPE小柱应用最多.Wang等^[46]测试5种不同SPE柱的效果:OASIS HLB(3 mL, 60 mg)、C18(3 mL, 200 mg)、WAX(3 mL, 60 mg)、MAX(3 mL, 60 mg)、ODS-C18(3 mL, 200 mg),结果表明,所有的吸附剂对除了极性最强、易挥发的TMP和最亲水、不易挥发的TEHP之外的大部分OPEs都具有很好的提取效果,但是只有HLB柱对TEHP具有好的回收率.Bacaloni等^[15]通过基质加标测试了3种商业化的SPE吸附剂:Oasis HLB柱、Bakerbond Speedisk亲水DVB聚合柱和LC-18柱的效果,发现Bakerbond Speedisk亲水DVB聚合柱的回收率最高,而且提取过程较快.Andresen等^[55]分析了地表水中的7种PFRs,用以甲苯作溶剂的LLE技术来提取,对于TCEP,回收率很低(31%),但是当使用SPE,用甲基叔丁基醚(MTBE)和甲苯作提取剂时,TCEP的回收率增加到了67%.Rodil等^[52]将废水通过0.45 μm滤膜过滤,然后进行固相萃取,比较了3种商业化的固相萃取柱:Oasis HLB柱(3 mL, 60 mg)、Lichrolut EN(200 mg)和Lichrolut RP-18(500 mg),通过样品加标实验,发现Oasis HLB柱的回收率高于C-18填料的小柱,二者基质效应相似,因此选用Oasis HLB柱.

SPE过程的洗脱,可以用不同的溶剂,取决于分析技术、目标物种类以及使用的仪器等,常用洗脱剂包括MTBE/甲苯,乙腈,丙酮,乙酸乙酯和甲醇.Yan等^[10]采用Poly-Sery PSDSPE小柱对水样中8种OPEs进行分析,用乙腈-甲醇(1:1, V/V)、乙腈和乙酸乙酯进行测试洗脱,最终选择乙酸乙酯作为洗脱剂.

SPE的不足之处在于,没有过滤的样品可能会引起吸附剂堵塞.可是,过滤又会导致大部分疏水OPEs与颗粒相结合,而保留在滤膜上.Marklund等^[38, 56]用一部分有机溶剂来使滤膜上的OPEs释放,然后使用LLE的方法来解决过滤之后回收率低的问题.总体来说,大部分疏水化合物(如TEHP)由于吸附在玻璃器皿上以及与溶解有机质结合,回收率较低.Rodil等^[52]通过用甲醇润洗样品瓶以及SPE管,甲醇溶液随后通过SPE柱用于洗脱分析物的方法来减小这方面的影响.另外,极性很强的目标物,如TMP、TEP经过SPE的回收率也并不高^[38, 56].

(2) 微萃取方法

微萃取(microextraction)技术在水中OPEs的提取中也有较好的应用.微型化、有机溶剂使用量少、提取的选择性高是微萃取技术的优势所在.其中固相微萃取(SPME)可以将目标物从水相和气相样品中提取到固相聚合纤维上.这种方法方便、容易操作、相对较快,可以实现自动化并且在线结合分析仪器,并能够减少基质效应^[51].Rodriguez等^[51]比较了SPME与传统的SPE方法提取水样中9种OPs的效果,数据显示SPME和SPE的精密度和准确度相似,但是SPME方法表现出较小的基质效应.Ellis等人^[45]采用膜辅助萃取(MAE)和SPME技术来提取废水中的OPEs,在SPME之前应用MAE能够检测出之前研究很难检出的TEHP,加入NaCl到每个样品中,能够减少水相基质对PDMS涂层的作用力,由于盐析效应使得TnBP和TBEP的提取效果稍微增加.由于涂层纤维非常昂贵,使用周期有限,为了减少成本、简化提取过程,又发展了许多新技术,如液相微萃取(liquid-phase microextraction, LPME).LPME使用很

少量的有机试剂,克服了 SPME 的许多不足,操作更加简单、快速^[57]. 还有微型化的 LLE,其中一种就是单液滴微萃取(single-drop microextraction, SDME),尽管 SDME 能够获得较高的富集因子,但不稳定的液滴在提取过程中很容易损失,是 SDME 最大的不足^[58]. 此外 Garcia-López 等^[11]使用分散液液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)技术成功提取了水中的 10 种 OPEs 目标物.

表 4 水样的提取、洗脱与检测方法

Table 4 Extraction, elution, and detection methods for OPEs in water

样品类型	地点	提取方法	洗脱溶剂	回收率	仪器	LOQ/ (ng·L ⁻¹)	参考文献
饮用水、地表水	意大利	SPE(亲水聚合物小柱)	甲醇(7 mL)	>80% (除 TMP)	LC-MS/MS	0.3—4	[15]
河水	英国	SPE(HLB)	丙酮(12 mL)	>90%	GC-EI-MS		[44]
废水	美国	MAE, SPME		40%左右	GC-ICP-MS GC-TOF-MS		[45]
河水	中国	SPE (Poly-Sery PSD)	乙酸乙酯 (4 mL)	70.3%— 114.3%	GC-EI-MS	0.015—2.00	[10]
河水	西班牙	分散液液微萃取(DLLME)		>50(除 TCEP)	GC-NPD	10—80	[11]
河水	中国	SPE(HLB)	乙腈(3 mL)	70%—110% (除 TMP)	LC-MS/MS	2—6	[46]
地表水	德国	SPE	二氯甲烷 (50 mL)	82%—118%	GC-EI-MS	0.2—11.7	[47]
自来水、地表水、废水	西班牙	SPE(HLB)	甲醇(3× 10 mL)	>60%	LC-ESI-MS/MS		[48]
地下水	德国	SPE (Bond Elut PPL)	甲醇:乙腈 (1 mL, 1:1)	85%—99%	GC-EI-MS	3—4(TDCP; 40, TBEP; 33)	[49]
河水、废水	西班牙	SPE(MAX)	甲醇、四丁基硫酸氢铵的甲醇溶液	70%—105% (除 TEHP)	LC-MS/MS	0.2—10	[50]
河水、废水	西班牙	SPME (PDMS-DVB)		86%—119% (除了 TEHP)	GC-NPD	5—10	[51]
废水	德国	SPE(HLB)	甲醇	>65% (除 TEHP)	LC-ESI-MS/MS	3—80	[52]
河水、废水	澳大利亚	LLE		63%—94%	LC-MS/MS	河水:3—8 废水:4—13	[39]

2 仪器分析方法

2.1 气相色谱及其联用技术

2.1.1 气相色谱法

由于大部分 OPEs 都是挥发的,因此目前为止,气相色谱法(GC)是检测 OPEs 最常用的技术.而且由于程序升温蒸发(programmed-temperature vaporizer, PTV)进样器的应用,保证了检测器的选择性,并可以通过大体积进样来提高检测限(LODs)^[41, 59]. 大部分情况下,检测器采用的是 NPD 和电子轰击离子化-质谱(electron impact ionization-mass spectrometry, EI-MS).

NPD 对于含磷化合物有较高的敏感度以及较低的检测限,其选择性和 EI-MS 相近,但是灵敏度更高^[21]. Marklund 等^[6]使用 GC-NPD 和 GC-MS 分别测定了室内灰尘中的 12 种 OPEs,结果显示,那些含量较低的目标物只能够在 GC-NPD 中检出,因此认为 GC-NPD 也许比 GC-MS 更灵敏、更具有选择性. NPD 的主要不足是它的稳定性较差,且 NPD 中的铷珠在使用中持续降解,需要定期更换. 一些研究也采用选择性、灵敏度与 NPD 相似的火焰光度检测器(flame-photometric detector, FPD)来检测 OPEs^[60-62].

2.1.2 气相色谱-质谱联用法

MS 是比较好的定性工具,它具有较好的选择性以及能够定量氘代化合物. GC-EI-MS 在分析水相环境中的 OPEs 时表现出优势,能够减弱基质效应对定量过程的影响,同时 SIM 能够提供比较好的选择性

和灵敏度.Cristale 等^[4]比较了两种离子化技术(EI 和电子捕获负化学电离, ECNI)和两种采集模式(SIM 和 selected reaction monitoring, SRM)的质谱特征、灵敏度和定量能力.GC-ECNI-MS/SIM 的灵敏度最高, 而 SRM 模式下的 GC-EI-MS/MS 具有最高的选择性.GC-EI-MS/MS 对分析 TCEP、TCPP、TDCP、TPhP 比 GC-EI-MS/SIM 具有优势, 这种技术具有较低的检测限(前者对应的 LOD 分别为: 33、3、12、8 pg, 后者为 75、34、50、25 pg), 而 GC-ECNI-MS 的灵敏度不足以检测这些物质.但是应用 GC-MS 分析时会产生过多碎片, 尤其是分析脂肪族三酯时.这些 OPEs 经历 3 次麦氏重排, 导致 EI-MS 光谱信号相当地弱, 基峰是 m/z 99, 与质子化的磷酸根一致, 因此基质组分会干扰低质量离子^[21].另一方面, NPD 和 EI-MS 所得的结果有较好的相关性.一些文献采用 GC-NPD 对 OPEs 进行定量检测, 而以 GC-EI-MS 作为定性手段^[19, 20, 38, 56].对于复杂的样品介质, 需要采用具有更高选择性的检测器, 如正离子化学电离源(positive chemical ionization, PCI)结合 MS/MS^[21, 59].Bjorklund 等^[21]发现 GC-PCI-MS/MS 与 GC-EI-MS 相比, 检出限低了 50 倍, 与 NPD 相比, PCI-MS/MS 具有更高的选择性.

2.1.3 气相色谱-其它联用技术

也有采用气相色谱与原子发射光谱法(atomic emission detection, AED)^[14]和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)^[31]联用对 OPEs 进行测定的报道.ICP-MS 具有较好的选择性和敏感度, 与 GC-NPD、GC-MS 和液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)等有相似的回收率, 同时能够提供简单的色谱图, 几乎没有干扰物, 这些特征表明 GC-ICP-MS 对于含有较高有机物的样品, 如室内外的灰尘和颗粒物, 是一种可靠的技术.García-López 等^[31]应用 GC-ICP-MS 技术检测了沉积物中的 10 种 OPEs, 检测限低于 Ishikawa 等使用 GC-FPD 检测的值, 和报道采用超声技术提取、LC-MS/MS 分析的结果接近.ICP-MS 已经不仅用于分析复杂基质如血液、废水中的 OPEs 分析, 而且用于检测环境样品中的含磷杀虫剂^[63].由于 AED 对磷的灵敏度较低(比 NPD 低一个数量级), 而 ICP-MS 对于磷的灵敏度虽然很高, 但需要安装碰撞反应池以避免多原子物质中 m/z 为 31 的同质元素干扰导致成本增加, 因此目前 AED 和 ICP-MS 尚难以成为分析 OPEs 的常用检测手段^[64].

2.2 液相色谱法

相较于 GC, 采用液相色谱-质谱法(LC-MS)进行 OPEs 检测可以获得比 GC-EI-MS 更高的选择性和灵敏度, 可以直接检测水样中的 OPEs, 而不需要将样品中的分析物转移到有机溶剂中, 并且可同时测定其它极性更强的化合物^[65].

目前, OPEs 的 LC-MS 分析多采用电喷雾离子化(electro-spray ionization, ESI)作为离子源^[37, 48, 52, 54].Wang 等^[46]使用 LC-ESI-MS/MS 技术, 选用乙腈作流动相, 添加 0.1% 的甲酸作为改性剂, 12 种 OPEs 目标物在 11 min 内分离, 大大提高了分离效果.Rodil 等^[52]使用 LC-ESI-MS/MS 测定水相样品中的 OPEs, 目标物没有 GC 中的拖尾问题, 目标物浓度在较低 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的水相样品可以直接进样测定, 这种灵敏度足以检测出未处理的城市污水中大部分常用的 OPEs, 甚至在污水处理厂的出水中, 也能够通过直接进样测出三酯类, 尤其是稳定的含氯 TCEP 和 TCPP, 检出限可达 0.1—0.36 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.结合 SPE 等处理手段, LC-ESI-MS/MS 的检出限可进一步降低至 0.2—3.9 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[15].ESI 电离源的缺陷之一是易受样品基质的影响, 信号会产生抑制或增强, 如果基质效应没有被减弱, 会严重影响 LC-ESI-MS 的定量.Rodil 等^[52]使用 LC-ESI-MS 检测手段, 发现处理之后的废水样品的基质效应达 0—49%, 而原废水则更高, 达到 11%—74%.研究表明, 采用膜辅助溶剂萃取(MASE)等手段, 可获得更好的选择性并可在一定程度上抑制复杂样品的基质效应^[66].Quintana 等^[66]建立了 MASE-LC-MS/MS 分析废水中七种非离子态 OPEs 的方法, 样品用量 100 mL, LOQs 为 1—25 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于 Rodil 等人采用 SPE-LC-MS/MS 的 3—35 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 同时 MASE-LC-MS/MS 比 SPE-LC-MS/MS 的基质效应要小得多.亦有研究表明, 相比电喷雾电离方式, 正离子模式下的大气压化学电离方式(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)可以更有效地抑制基质效应^[67].因此, 在分析实际环境样品时, APCI 有望发挥更大作用.

另外, LC-MS/MS 技术对于强酸性的磷酸二酯和磷酸单酯类 OPEs 的测定表现出特有的优势^[68].Moller 等^[68]建立了以三乙胺(triethylamine, TEA)为离子对试剂, 用 LC-ESI-MS/MS 测定强极性的磷酸二酯类 OPEs 的方法.Quintana 等^[69]建立了水相中磷酸二酯以及磷酸单酯类的 SPE-LC-ESI-MS/MS 测定方法, 在流动相中添加三丁基铵(tributylammonium, TrBA)作为离子对试剂, 使用负离子模式, 检出限为 7—

14 ng·L⁻¹.

液相色谱柱主要采用的是 C8 和 C18 毛细管柱, Tollback 等^[12] 使用 LC-MS, 流动相是含有 1 mmol·L⁻¹ 三氟乙酸的甲醇:水, 流速是 1.0 mL·min⁻¹, 比较了 C8 柱(PhenomenexC8, 150 mm×4.6 mm×5 μm) 以及 C18 柱(Apollo C18, 250 mm×4.6 mm×5 μm) 的分离效果, 结果表明对于大部分极性目标物, C8 柱比 C18 的分离效果更好.

2.3 内标和替代标的选择

对于替代标及内标的选择, 最初有些研究人员试图选用自然界样品中不存在的磷酸酯, 如磷酸三丙酯(TPrP)^[36]、磷酸三苯酯(TPhP)^[31]、磷酸三己酯(THP)^[36]等, 不过已有多项研究发现能够在样品中发现这些物质. 随着氘代 TEP、TnBP 和 TPhP 的商品化, 配合 GC-MS、LC-MS 等检测技术, 可以很好地解决这个问题, 目前应用最多的氘代标样包括 TnBP-D27^[10, 26, 33] 和 TPhP-D15^[12, 47, 70]. 从表 1 可以看出, 不同种类的 OPE 性质差异很大, 使用单标并不能准确定量各种目标物, 因此一般推荐使用两种或两种以上的内标和替代标^[71].

3 空白控制

因为部分 OPEs 易挥发, 实验室空气中可能会存在 OPEs, 因此实验室仪器、设备可能会被污染. 分析过程中的空白污染问题, 已经在多篇文献中^[8, 46, 56] 提及. 有报道显示室内灰尘中 OPEs 的浓度与多溴联苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCDD)、四溴双酚 A(TBBP-A) 相当, 甚至在有些地方高于这些物质的浓度^[27-28]. Carlsson 等^[14] 观察到 TBEP 吸附在玻璃器皿上, Staaf 等^[19] 也观察到 TBP 吸附在玻璃器皿上, 因此, van der Veen 等^[24] 认为应该在提取或净化过程中禁用玻璃器皿, 塑料材料经测试无干扰后可以. 但是由于塑料材料中含有大量的 OPEs 作为阻燃剂和塑化剂, 更多的研究人员认为应该避免使用塑料材料, 而选用玻璃器皿或金属器皿, 并且使用前需要彻底净化. Wang 等^[46] 分别用乙腈清洗和洗脱塑料与玻璃两种材质的 SPE 柱, 发现无论是玻璃柱还是塑料柱的清洗液中都检出了部分 OPEs, 但是洗脱液中检测不到, 因此认为 SPE 柱中 OPEs 的污染可以通过清洗来消除. Rodriguez 等^[51] 将色谱样品瓶的特氟龙垫片置于乙酸乙酯中超声处理, 然后将乙酸乙酯浓缩至 0.5 mL, 用色谱检测到巨大的 TBEP 峰. 因此, 为了避免色谱进样针穿过垫片时, 少量的硅胶层落入样品瓶中污染样品, 建议用滤膜包裹样品瓶口, 而不是用垫片. Zhang 等^[72] 报道了生物样品在带橡胶塞的样品瓶中受污染, 也有研究人员发现水样会受橡胶 O 型密封圈污染, 为了避免这种污染, 在实验中, 建议样品瓶仅用铝箔纸包裹^[71]. Fries 等^[35] 在实验过程中使用自来水而不是超纯水, 因为超纯水的 TBP 含量是自来水的四倍. 综上, 针对空白污染问题, 目前主要的防止措施有: ①彻底净化所有的实验器皿; 所采取的方法主要是将器皿长时间浸泡在清洗溶剂中或高温烘烤, 然后依次用去离子水冲洗、用有机溶剂润洗. ②用铝箔纸包裹所有的样品和器皿; ③实验室内尽量少使用特氟龙镀层的硅胶膜、橡胶塞和地板上光剂等. ④确保使用的溶剂和材料不含有 OPEs; ⑤减少提取净化操作步骤; ⑥做空白对照实验.

4 结论与展望

随着环境中 OPFRs 的存在与风险情况引起越来越多学者的关注, 近十年来, 关于 OPEs 分析方法的研究, 无论是样品前处理还是仪器检测方法, 都取得了多元化快速的发展. 本文认为, 未来的 OPEs 分析方法研究需要在以下几个方面进一步拓展和深入: (1) 更多的氘代 OPEs(包括 TMP、含氯 OPEs、二酯和三酯类 OPEs) 标准品的商业化, 以解决目前这些物质定量过程中的难题; (2) 由于各种 OPEs 的理化性质差异较大, 所以需要改进提取、净化手段, 提高极性目标物的回收率; (3) 解决 LC-MS/MS 定量过程中的基质干扰问题, 使 LC 技术得以推广. 虽然 GC-NPD、GC-MS 等基于 GC 的技术在相当长一段时间内仍是主要技术, 但是由于 LC-MS/MS 相比于 GC 技术能够对烷基类 OPEs 以及二酯、单酯类 OPEs 进行检测, 因此 LC 技术相比 GC 具有更好的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Schindler B K, Foerster K, Angerer J. Determination of human urinary organophosphate flame retardant metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *J Chromatogr B*, 2009, 877(4): 375-381
- [2] Campone L, Piccinelli A L, Ostman C, et al. Determination of organophosphorous flame retardants in fish tissues by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 397(2): 799-806
- [3] Weil E D, Levchik S V. Flame retardants in commercial use or development for textiles[J]. *J Fire Sci*, 2008, 26(3): 243-281
- [4] Cristale J, Quintana J, Chalor R, et al. Gas chromatography/mass spectrometry comprehensive analysis of organophosphorus, brominated flame retardants, by-products and formulation intermediates in water[J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1241: 1-12
- [5] Bacaloni A, Cavaliere C, Foglia P, et al. Liquid chromatography/tandem mass spectrometry determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in drinking and surface waters[J]. *Rapid Commun Mass Sp*, 2007, 21(7): 1123-1130
- [6] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments [J]. *Chemosphere*, 2003, 53(9): 1137-1146
- [7] 赵劲松,王宇,王海燕,等. 有机磷酸酯类化合物的定量结构-活性关系及稳健性分析[J]. *环境化学*, 2005,24(5): 573-577
- [8] Ma Y Q, Cui K Y, Zeng F, et al. Microwave-assisted extraction combined with gel permeation chromatography and silica gel cleanup followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in biological samples[J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 786: 47-53
- [9] Sundkvist A M, Olofsson U, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk[J]. *J Environ Monitor*, 2010, 12(4): 943-951
- [10] Yan X J, He H, Peng Y, et al. Determination of organophosphorus flame retardants in surface water by solid phase extraction coupled with gas Chromatography-Mass spectrometry[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2012, 40(11): 1693-1696
- [11] Garcia-López M, Rodriguez I, Cela R. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for organophosphorus flame retardants and plasticizers determination in water samples[J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1166(1/2): 9-15
- [12] Tollback J, Tamburro D, Crescenzi C, et al. Air sampling with Empore solid phase extraction membranes and online single-channel desorption/liquid chromatography/mass spectrometry analysis: Determination of volatile and semi-volatile organophosphate esters[J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1129(1): 1-8
- [13] Moller A, Sturm R, Xie Z Y, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in airborne particles over the northern pacific and indian ocean toward the polar regions: Evidence for global occurrence[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(6): 3127-3134
- [14] Carlsson H, Nilsson U, Becker G, et al. Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: Analytical methodology and occurrence[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(10): 2931-2936
- [15] Bacaloni A, Cavaliere C, Foglia P, et al. Liquid chromatography/tandem mass spectrometry determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in drinking and surface waters[J]. *Rapid Commun Mass Sp*, 2007, 21(7): 1123-1130
- [16] European Commission. Regulation (EC) No. 2268/95 of 27 September 1995 concerning the second list of priority substances as foreseen under Council Regulation (EEC) No. 793/3[R]. *Off J Europ Union L*, 1995, 231: 18-19
- [17] European Commission. Regulation (EC) No. 2364/2000 of 25 October 2000 concerning the fourth list of priority substances as foreseen under Council Regulation (EEC) No. 793/939[R]. *Off J Europ Union L*, 2000, 273, 5-7
- [18] Moller A, Xie Z Y, Caba A, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the atmosphere of the North Sea[J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(12): 3660-3665
- [19] Staaf T, Ostman C. Indoor air sampling of organophosphate triesters using solid phase extraction (SPE) adsorbents[J]. *J Environ Monitor*, 2005, 7(4): 344-348
- [20] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in air from various indoor environments[J]. *J Environ Monitor*, 2005, 7(8): 814-819
- [21] Bjorklund J, Isetun S, Nilsson U. Selective determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air by gas chromatography, positive-ion chemical ionization and collision-induced dissociation mass spectrometry[J]. *Rapid Commun Mass Sp*, 2004, 18(24): 3079-3083
- [22] Ericsson M, Colmsjo A. Dynamic microwave-assisted extraction coupled on-line with solid-phase extraction and large-volume injection gas chromatography: Determination of organophosphate esters in air samples[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(7): 1713-1719
- [23] Ingerowski G, Friedle A, Thumulla J. Chlorinated ethyl and isopropyl phosphoric acid triesters in the indoor environment-an inter-laboratory exposure study[J]. *Indoor Air-International Journal of Indoor Air Quality and Climate*, 2001, 11(3): 145-149
- [24] van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10): 1119-1153
- [25] Garcia M, Rodriguez I, Cela R. Microwave-assisted extraction of organophosphate flame retardants and plasticizers from indoor dust samples [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1152(1/2): 280-286
- [26] Cristale J, Lacorte S. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new

- brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1305: 267-275
- [27] Stapleton H M, Klosterhaus S, Eagle S, et al. Detection of organophosphate flame retardants in furniture foam and US house dust[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(19): 7490-7495
- [28] van den Eede N, Dirtu A C, Neels H, et al. Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust[J]. *Environ Int*, 2011, 37(2): 454-461
- [29] Isetun S, Nilsson U, Colmsjo A, et al. Air sampling of organophosphate triesters using SPME under non-equilibrium conditions[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 378(7): 1847-1853
- [30] Van den Eede N, Dirtu A C, Ali N, et al. Multi-residue method for the determination of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust[J]. *Talanta*, 2012, 89: 292-300
- [31] Garcia-López M, Rodriguez I, Cela R, et al. Determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in sediment samples using microwave-assisted extraction and gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2009, 79(3): 824-829
- [32] Garcia-López M, Rodriguez I, Cela R. Pressurized liquid extraction of organophosphate triesters from sediment samples using aqueous solutions[J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(42): 6986-6993
- [33] Martinez-Carballo E, Gonzalez-Barreiro C, Sitka A, et al. Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria[J]. *Sci Total Environ*, 2007, 388(1/3): 290-299
- [34] Green N, Schlabach M, Bakke T, et al. Screening of selected metals and new organic contaminants 2007[R]. NIVA Report 5569-2008, SPFO-Report 1014/2008. TA-2367/2008. ISBN:978-82-577-5304-7.2008, ISBN:978-82-577-5304-7
- [35] Fries E, Mihajlovic I. Pollution of soils with organophosphorus flame retardants and plasticizers[J]. *J Environ Monitor*, 2011, 13(10): 2692-2694
- [36] 温家欣. 有机磷酸酯阻燃剂的分离分析技术及其应用研究[D]. 中山大学硕士学位论文, 2010
- [37] Kim J W, Isobe T, Chang K H, et al. Levels and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in fishes from Manila Bay, the Philippines[J]. *Environ Pollut*, 2011, 159(12): 3653-3659
- [38] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(19): 7423-7429
- [39] Martinez-Carballo E, Gonzalez-Barreiro C, Sitka A, et al. Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria[J]. *Sci Total Environ*, 2007, 388(1/3): 290-299
- [40] 刘艺凯,唐建辉,潘晓辉,等. 环境中多溴联苯醚分析方法的研究进展[J]. *环境化学*, 2012,31(12): 1908-1915.
- [41] Quintana J B, Rodil R, Reemtsma T, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air II. Analytical methodology [J]. *Trac-Trend Anal Chem*, 2008, 27(10SI): 904-915
- [42] Garcia-Lopez M, Rodriguez I, Cela R. Pressurized liquid extraction of organophosphate triesters from sediment samples using aqueous solutions[J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(42): 6986-6993
- [43] Garcia A, Rodriguez I, Cela R. Optimisation of a matrix solid-phase dispersion method for the determination of organophosphate compounds in dust samples[J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 590(1): 17-25
- [44] Cristale J, Katsoyiannis A, Chen C E, et al. Assessment of flame retardants in river water using a ceramic dosimeter passive sampler[J]. *Environ Pollut*, 2013, 172: 163-169
- [45] Ellis J, Shah M, Kubachka K M, et al. Determination of organophosphorus fire retardants and plasticizers in wastewater samples using MAE-SPME with GC-ICPMS and GC-TOFMS detection[J]. *J Environ Monitor*, 2007, 9(12): 1329-1336
- [46] 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]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(38): 6705-6711
- [47] Bollmann U E, Moler A, Xie Z Y, et al. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in coastal and marine surface waters[J]. *Water Res*, 2012, 46(2): 531-538
- [48] Rodil R, Quintana J B, Lopez-Mahia 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]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(14): 2958-2969
- [49] Regnery J, Puttmann W, Merz C, et al. Occurrence and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in anthropogenically affected groundwater[J]. *J Environ Monitor*, 2011, 13(2): 347-354
- [50] Garcia-Lopez M, Rodriguez I, Cela R. Mixed-mode solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of tri- and di-substituted organophosphorus species in water samples[J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(9): 1476-1484
- [51] Rodriguez I, Calvo F, Quintana J B, et al. Suitability of solid-phase microextraction for the determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water samples[J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1108(2): 158-165
- [52] Rodil R, Quintana J B, Reemtsma T. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of nonionic organophosphorus flame retardants and plasticizers in wastewater samples[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(10): 3083-3089
- [53] Meyer J, Bester K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants[J]. *J Environ Monitor*, 2004, 6(7): 599-605

- [54] Gorga M, Petrovic M, Barcelo D. Multi-residue analytical method for the determination of endocrine disruptors and related compounds in river and waste water using dual column liquid chromatography switching system coupled to mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1295: 57-66
- [55] Andresen J A, Grundmann A, Bester K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters[J]. *Sci Total Environ*, 2004, 332(1/3): 155-166
- [56] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Traffic as a source of organophosphorus flame retardants and plasticizers in snow[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(10): 3555-3562
- [57] Mahugo-Santana C, Sosa-Ferrera Z, Torres-Padron M E, et al. Application of new approaches to liquid-phase microextraction for the determination of emerging pollutants[J]. *Trac-Trend Anal Chem*, 2011, 30(5): 731-748
- [58] Garcia-Lopez M, Rodriguez I, Cela R. Evaluation of liquid-liquid microextraction using polypropylene microporous membranes for the determination of organophosphorus flame retardants and plasticizers in water samples[J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 625(2): 145-153
- [59] Quintana J B, Rodil R, Lopez-Mahia P, et al. Optimisation of a selective method for the determination of organophosphorous triesters in outdoor particulate samples by pressurised liquid extraction and large-volume injection gas chromatography-positive chemical ionisation-tandem mass spectrometry[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 388(5/6): 1283-1293
- [60] Kawagoshi Y, Nakamura S, Fukunaga I. Degradation of organophosphoric esters in leachate from a sea-based solid waste disposal site[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(2): 219-225
- [61] Otake T, Yoshinaga J, Yanagisawa Y. Analysis of organic esters of plasticizer in indoor air by GC-MS and GC-FPD[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(15): 3099-3102
- [62] Nagase M, Toba M, Kondo H, et al. Estimation of organophosphoric acid triesters in soft polyurethane foam using a concentrated sulfuric acid dissolution technique and gas chromatography with flame photometric detection[J]. *Anal Sci*, 2003, 19(12): 1617-1620
- [63] John H, Worek F, Thiermann H. LC-MS-based procedures for monitoring of toxic organophosphorus compounds and verification of pesticide and nerve agent poisoning[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 391(1): 97-116
- [64] Nagase M, Toba M, Kondo H, et al. Estimation of organophosphoric acid triesters in soft polyurethane foam using a concentrated sulfuric acid dissolution technique and gas chromatography with flame photometric detection[J]. *Anal Sci*, 2003, 19(12): 1617-1620
- [65] 王晓伟, 刘景富, 阴永光. 有机磷酸酯阻燃剂污染现状与研究进展[J]. *化学进展*, 2010(10): 1983-1992.
- [66] 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]. *J Chromatogr A*, 2006, 1124(1/2): 22-28
- [67] Amini N, Crescenzi C. Feasibility of an on-line restricted access material/liquid chromatography/tandem mass spectrometry method in the rapid and sensitive determination of organophosphorus triesters in human blood plasma[J]. *J Chromatogr B*, 2003, 795(2): 245-256
- [68] Moller K, Nilsson U, Crescenzi C. Synthesis and evaluation of molecularly imprinted polymers for extracting hydrolysis products of organophosphate flame retardants[J]. *J Chromatogr A*, 2001, 938(1/2): 121-130
- [69] Quintana J B, Rodil R, Reemtsma T. Determination of phosphoric acid mono- and diesters in municipal wastewater by solid-phase extraction and ion-pair liquid chromatography-Tandem mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2006, 78(5): 1644-1650
- [70] 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]. *Environ Sci Pollut R*, 2013, 20(2): 812-822
- [71] Brandsma S H, de Boer J, Cofino W P, et al. Organophosphorus flame-retardant and plasticizer analysis, including recommendations from the first worldwide interlaboratory study[J]. *Trac-Trend Anal Chem*, 2013, 43(SI): 217-228
- [72] Zhang X K, Dutky R C, Fales H M. Rubber stoppers as sources of contaminants in electrospray analysis of peptides and proteins[J]. *Anal Chem*, 1996, 68(18): 3288-3289