

# 固相萃取-气相色谱法测定地下水中痕量酞酸酯的研究

梁颖, 刘慧\*, 王程, 张丹, 赵晗

(中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北武汉 430074)

**摘要:**本文建立了固相萃取-气相色谱法定量分析地下水中酞酸酯类(PAEs)有机污染物的方法。利用正交试验和单因素实验对影响回收率的 4 个主要因素(洗脱溶剂种类、水样体积、洗脱溶剂体积、固相萃取小柱填料量)进行了萃取条件的优化。综合考虑各方面因素后确定的最佳萃取条件为:二氯甲烷和丙酮为洗脱剂,体积 8 mL、0.5 L 水样、柱填料 500 mg。方法线性范围 0.05 ~ 10.00  $\mu\text{g/L}$ ,检出限 0.05 ~ 0.341  $\text{ng/L}$ ,相对标准偏差 0.038 % ~ 1.107 %。该方法应用于江汉平原地下水中 PAEs 测定,取得满意结果。

**关键词:**酞酸酯;固相萃取;气相色谱;地下水

**中图分类号:**O657.7<sup>+</sup>1 **文献标识码:**A

酞酸酯(PAEs)类化合物是一类广为应用的塑料改性添加剂,用于增大塑料的可塑性和提高塑料的强度,其含量有时可达最终产品的 50 %<sup>[1,2]</sup>。PAEs 的急毒性虽不明显,但也是一种激素类内分泌干扰化合物(Endocrine Disrupting Chemical, EI)<sup>[3,4]</sup>,在大剂量的情况下,有致畸胎和抗生育力等毒性作用,并且广泛存在于土壤、底泥、水体、生物、空气及大气降尘物等环境样品中<sup>[5,6]</sup>。美国环保局将 6 种 PAEs 类化合物列入重点控制的污染物名单中,包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)和邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)。

本文系统研究了地下水中酞酸酯类化合物的检测条件,并采用固相萃取-气相色谱(SPE-GC)法检测地下水中痕量 PAEs,方法具有溶剂用量少、分离效果好、操作简单、省时省力等特点<sup>[7,8]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

GC6890-FID 型气相色谱仪-火焰离子化检测器(美国,惠普公司);DB-5MS 型石英毛细管柱(美国,Agilent 公司);Supelco Visiprep<sup>TM</sup> DL 十二管防交叉污染固相萃取装置;SHB- 型真空泵(郑州长城科工贸有限公司);DHG-9070A 型鼓风干燥箱(上海索普仪器有限公司)。

酞酸酯类标准物质均购于德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,包括 17 种混标(1 000  $\text{ng}/\mu\text{L}$ ,正己烷),3 种回收率(500  $\text{ng}/\mu\text{L}$ ,丙酮),1 种内标。甲醇、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、正己烷均为色谱纯(美国, TEDIA 公司);AccuBOND C18 型固相萃取小柱和填料(美国,Agilent 公司);无水硫酸钠(分析纯,在马弗炉内 450  $^{\circ}\text{C}$  焙烧 4 h,使用前用二氯甲烷和丙酮活化);所有玻璃器皿均以重铬酸钾洗液浸泡 4 h,超纯水洗 10 次,180  $^{\circ}\text{C}$  灼烧 4 h。

### 1.2 标准溶液的配制

分别准确移取一定量的 20 种酞酸酯类标准物质至 4 mL 玻璃样品瓶中,用正己烷定容,配制成 100

收稿日期:2008-05-16

修回日期:2009-01-06

基金项目:国家自然科学基金(No. 40602038)

\*通讯联系人:刘慧,女,博士,副教授,从事环境化学生物学研究。

mg/L 的混和标准储备液 ,置于冰箱中 4  保存备用。取一定量的 100 mg/L PAEs 的混合标准储备液 ,用正己烷分别稀释成 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 mg/L 的标准溶液 ,置于冰箱中 4  保存备用。

1.3  固相萃取步骤

为了防止污染 ,在采样和实验过程中没有接触任何塑料制品。

(1) 水样的准备  水样经 0.45 μm 的微孔滤膜后 ,加入 10 μL 的回收率指示物质。

(2) SPE 小柱的活化  依次移取 2 mL 二氯甲烷、1 mL 丙酮、2 mL 超纯水清洗 SPE 小柱 ,并浸泡 1 ~ 2 min 后流出。

(3) 水样的富集  使水样以 4 mL/ min 的速度通过柱子 ,并真空干燥 3 ~ 5 min。

(4) 洗脱液的收集和干燥  将装有 8 g 无水硫酸钠的柱子加在 SPE 小柱下 ,用几毫升有机溶剂将柱上吸附的分析物淋洗下来。

(5) 洗脱液的浓缩  将洗脱液用 N<sub>2</sub> 气流吹至 0.2 mL。

1.4  气相色谱分析条件

采用 Agilent 30 m ×0.25 mm ×0.25 μm DB-5MS 石英毛细管柱为分析柱 ;高纯氮气为载气 ;进样口温度 :280  ,检测器 (FID) 温度 :280  ;载气流量 :30 mL/ min ;不分流进样 ;氢气流量 :40 mL/ min ;空气流量 :450 mL/ min ;进样量 2.0 μL ;其升温程序为 :初温 80  ,保持 1 min ,以 5  /min 的速率升温至 280  ,保持 10 min。

2  结果与讨论

2.1  固相萃取条件的优化

2.1.1  萃取溶剂对回收率的影响  在固相萃取过程中 ,萃取溶剂的种类是最重要的一个因素。分别选择二氯甲烷、乙酸乙酯和二氯甲烷与丙酮的混合液 (1:1 V/V) 这 3 种溶剂对 PAEs 加标地下水样进行回收率试验 ,加标量为 1 μg/L ,结果表明 ,选取二氯甲烷和丙酮的混合液为最佳洗脱溶剂 ,DPP、DPIP 和 DBZP 的回收率范围分别为 42.8 % ~ 50.0 %、61.4 % ~ 65.4 和 73.2 % ~ 83.4 %。以下实验均选择二氯甲烷和丙酮为洗脱溶剂。

2.1.2  正交试验设计  为确定水样体积、小柱填料量及洗脱溶剂体积 3 个因素对 PAEs 回收率的影响 ,设计了 3 水平 3 因素正交试验表 ,以确定最佳萃取条件 ,试验结果见表 1。通过计算极差 R 可得如下结果 :从 3 因素极差 R 影响大小分析 ,水样体积对 PAEs 的影响最大 ,其次是洗脱溶剂体积 ,小柱填料量的影响最小。由此极差分析可知 ,最佳实验条件是水样体积为 0.5 L ,洗脱溶剂体积为 8 mL ,小柱填料量为 500 mg。

表 1  正交试验设计 (3 因素,3 水平) 和 DPP、DPIP、DBZP 的回收率

| Table 1    The orthogonal experiment design (three factors, three levels) and the recoveries for DPP, DPIP, DBZP |   |                   |                          |                      |         |          |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|-------------------|--------------------------|----------------------|---------|----------|----------|
| Sequence number                                                                                                  |   | Sample volume (L) | The mass of sorbent (mg) | Elution solvent (mL) | DPP( %) | DPIP( %) | DBZP( %) |
| 1                                                                                                                |   | 0.5               | 500                      | 4                    | 72.5    | 62.5     | 73.2     |
| 2                                                                                                                |   | 0.5               | 750                      | 6                    | 95.5    | 83.9     | 91.4     |
| 3                                                                                                                |   | 0.5               | 1000                     | 8                    | 90.1    | 72.7     | 90.9     |
| 4                                                                                                                |   | 1                 | 500                      | 6                    | 80.5    | 65.9     | 75.1     |
| 5                                                                                                                |   | 1                 | 750                      | 8                    | 70.6    | 55.4     | 62.6     |
| 6                                                                                                                |   | 1                 | 1000                     | 4                    | 79.5    | 64.4     | 67.6     |
| 7                                                                                                                |   | 2                 | 500                      | 8                    | 82.8    | 73.7     | 78.8     |
| 8                                                                                                                |   | 2                 | 750                      | 6                    | 60.6    | 51.3     | 57.3     |
| 9                                                                                                                |   | 2                 | 1000                     | 4                    | 68.5    | 60.8     | 64.2     |
| DPP                                                                                                              | R | 15.4              | 3.8                      | 7.7                  |         |          |          |
| DPIP                                                                                                             | R | 11.1              | 3.9                      | 4.7                  |         |          |          |
| DBZP                                                                                                             | R | 18.4              | 5.3                      | 9.1                  |         |          |          |

2.2 标准曲线

用 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 mg/L 的标准溶液在“1.4”所述 GC 条件下测定,以峰面积对质量浓度(mg/L)进行线性回归,即得每种物质的标准曲线,相关系数见表 2。从表中可看出相关系数的范围从 0.9953 到 0.9998,均大于 0.99。通过稀释 PAEs 的标准溶液来使 GC 分析数据的信噪比为背景噪音值的三倍,得到该方法的检出限和线性范围如表 2。结果表明,该方法测定 PAEs 的线性范围为 0.05 ~ 10.00 μg/L,检出限范围为 0.05 ~ 0.341 ng/L,相对标准偏差(RSD %)为 0.038 % ~ 1.107 %。

表 2 20 种 PAEs 的保留时间、线性范围、相关系数、检出限

| Table 2 Retention time, linear range, correlation coefficients( $r^2$ ) and detection limits for 20 PAEs standard solutions |                      |                    |                         |         |                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------|---------|-----------------------|
| Phthalate esters(PAEs)                                                                                                      | Retention time (min) | Linear range(μg/L) | Correlation coefficient | RSD( %) | Detection limit(μg/L) |
| Dimethyl phthalate(DMP)                                                                                                     | 17.262               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9999                  | 0.074   | 0.226                 |
| Diethyl phthalate(DEP)                                                                                                      | 20.426               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9999                  | 0.375   | 0.236                 |
| Diisobutyl phthalate(DIBP)                                                                                                  | 26.068               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9999                  | 0.244   | 0.142                 |
| Di- <i>n</i> -butyl phthalate(DBP)                                                                                          | 27.892               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9999                  | 0.236   | 0.133                 |
| Bis(2-methoxyethyl) phthalate(BMEP)                                                                                         | 28.555               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9999                  | 0.235   | 0.182                 |
| Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate(BMPP)                                                                                      | 29.859               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9999                  | 1.107   | 0.057                 |
| Diamyl phthalate(DAP)                                                                                                       | 31.321               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9998                  | 0.095   | 0.056                 |
| Bis(2-ethoxyethyl) phthalate(BEEP)                                                                                          | 30.62                | 70.05 ~ 10.00      | 0.9998                  | 0.380   | 0.052                 |
| Hexyl 2-ethylhexyl phthalate(HEHP)                                                                                          | 36.079               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9989                  | 0.274   | 0.090                 |
| Dihexyl phthalate(DHP)                                                                                                      | 34.531               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9994                  | 0.844   | 0.119                 |
| Butyl benzyl phthalate(BBP)                                                                                                 | 34.662               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9994                  | 0.038   | 0.050                 |
| Bis(2- <i>n</i> -butoxyethyl) phthalate(BBEP)                                                                               | 36.537               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9987                  | 1.044   | 0.232                 |
| Bis(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)                                                                                           | 37.524               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9983                  | 0.092   | 0.247                 |
| Dicyclohexyl phthalate(DCP)                                                                                                 | 37.283               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9987                  | 0.847   | 0.217                 |
| Di- <i>n</i> -octyl phthalate(DOP)                                                                                          | 40.378               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9955                  | 0.993   | 0.241                 |
| Dinonyl phthalate(DINP)                                                                                                     | 39.141               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9968                  | 0.067   | 0.195                 |
| Benzyl benzoate(IS)(-)                                                                                                      | 24.360               | 0.05 ~ 10.00       | 1.0000                  |         | 0.253                 |
| Diphenyl phthalate(SU1)(DPP)                                                                                                | 37.699               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9978                  | 0.273   | 0.341                 |
| Diphenyl isophthalate(SU2)(DPIP)                                                                                            | 40.236               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9953                  | 0.229   | 0.219                 |
| Dibenzyl phthalate(SU3)(DBZP)                                                                                               | 40.853               | 0.05 ~ 10.00       | 0.9957                  | 0.305   | 0.237                 |

2.3 样品分析

采集江汉平原的地下水样,按 1.3 节所述方法进行前处理,在 1.4 所述 GC 条件下进行测定,结果列于表 3。从表 3 可以看出,在江汉平原地下水中主要存在有 DIBP、DBP、DEHP 等酞酸酯类环境激素,这几种酞酸酯是工业上用的最多的塑料增塑剂。该结果表明该地区地下水已经受到酞酸酯类环境激素的轻度污染。

表 3 地下水样品测定结果(μg/L)

| Table 3 Analytical results for groundwater samples(μg/L) |     |      |       |       |       |      |      |     |     |     |      |      |     |       |      |     |        |
|----------------------------------------------------------|-----|------|-------|-------|-------|------|------|-----|-----|-----|------|------|-----|-------|------|-----|--------|
| PAEs                                                     | DMP | DEP  | DIBP  | DBP   | DMEP  | BMPP | BEEP | DAP | DHP | BBP | HEHP | BBEP | DCP | DEHP  | DINP | DOP | SU     |
| S1                                                       | nd  | nd   | 0.463 | 0.441 | nd    | nd   | nd   | nd  | nd  | nd  | nd   | nd   | nd  | 0.519 | nd   | nd  | 74.8 % |
| S2                                                       | nd  | nd   | 0.690 | 0.354 | 0.593 | nd   | nd   | nd  | nd  | nd  | nd   | nd   | nd  | 0.889 | nd   | nd  | 76.7 % |
| S3                                                       | nd  | 2.52 | 0.315 | 0.332 | nd    | nd   | nd   | nd  | nd  | nd  | nd   | nd   | nd  | 0.411 | nd   | nd  | 92.3 % |
| S4                                                       | nd  | nd   | 0.806 | 0.583 | nd    | nd   | nd   | nd  | nd  | nd  | nd   | nd   | nd  | 0.689 | nd   | nd  | 83.2 % |
| S5                                                       | nd  | nd   | 0.308 | 0.309 | nd    | nd   | nd   | nd  | nd  | nd  | nd   | nd   | nd  | 0.468 | nd   | nd  | 80.1 % |

nd: not detected.

参考文献:

[1] Earls A O, Axford I P, Braybrook J H. Journal of Chromatography A[J], 2003, 983(1-2): 237.

- [2] Mackintosh C E, Maldonado J A, Ikononou M G, Gobas F A P C. Environmental Science and Technology[J], 2006, **40** (11):3481.
- [3] Asakura H, Matsuto T, Tanaka N. Waste Management[J], 2004, **24**(6):613.
- [4] CHEN Hui(陈 惠), JIA Rui(贾 蕊), JIA Li(贾 丽), ZHU Ruo-hua(朱若华), WANG Yuan(汪 媛). Journal of Analytical Science(分析科学学报)[J], 2007, **23**(1):12.
- [5] Katsumata H, Begum A, Kaneco S, Suzuki T, Ohta K. Analytica Chimica Acta[J], 2004, **502**(2):167.
- [6] Xie Z, Ebinghaus R, Temme C, Lohmann R, Caba A, Ruck W. Environmental Science and Technology[J], 2007, **41** (13):4555.
- [7] JIA Ning(贾 宁), XU Heng-zhi(许恒智), HU Ya-li(胡亚丽), LIN Xing-tao(林兴桃), CHEN Ming(陈 明), ZHANG Shu-fen(张淑芬), WANG Gui-hua(王桂华), REN Ren(任 仁). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室)[J], 2004, **24**(11):18.
- [8] Cai Y Q, Jiang G B, Liu J F. Anal. Sci. [J], 2003, **19**:1491.

## Determination of Trace Phthalate Esters in Groundwater by Solid Phase Extraction-Gas Chromatography

LIANG Ying, LIU Hui\*, WANG Cheng, ZHANG Dan, ZHAO Han  
(School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

**Abstract:** A gas chromatography method coupled with solid phase extraction (SPE) for the determination of trace phthalate esters (PAEs) in groundwater samples was developed. Several factors which may affect recoveries of analytes were optimized by orthogonal design, these include sample volume, eluting solvent type, volume and the mass of sorbent in the SPE cartridge. The linear ranges of the calibration curves for PAEs were from 0.05 to 10.00  $\mu\text{g/L}$ , the limits of detection of the method were 0.05 ~ 0.341  $\text{ng/L}$ , and the RSD were 0.038 % ~ 1.107 %. This method has been successfully applied to determine the concentration of phthalate esters in groundwater samples from Jiangnan Plain.

**Keywords:** Phthalate esters; Solid phase extraction; Gas chromatography; Groundwater