

文章编号: 1001-5914(2007)07-0546-04

环境中邻苯二甲酸酯类化合物的分析测定

曹莹, 陈莎, 王晓伟, 张颖

摘要: 该文概述了环境中邻苯二甲酸酯类化合物的存在现状, 综述了不同环境中邻苯二甲酸酯类化合物的前处理方法及其分析测定技术。色谱技术是对环境中邻苯二甲酸酯类化合物进行定性和定量分析测定的主要方法。而色谱分析前的样品制备, 包括预分离和预浓缩技术。大气环境样品中邻苯二甲酸酯类化合物的预处理主要采用的是索氏提取、溶液提取和填充柱分离; 水环境样品中采用的前处理技术较多, 但大多数都是萃取技术; 底质和生物试样目前用的较多是微波萃取、超声波萃取和索氏提取。

关键词: 空气污染; 水污染; 邻苯二甲酸酯; 前处理

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

Determination and Analysis of Phthalate Esters in Environment CAO Ying, CHEN Sha, WANG Xiao-wei, et al. College of Environmental and Energy Engineering of Beijing University of Technology, Beijing 100022, China

Abstract: The present situation of environment polluted by phthalate esters, the main kinds of phthalate esters in the air samples and water samples and the pretreatment and analysis technology of phthalate esters in different environment were reviewed in the present article. In the air samples, di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP), di-n-butyl phthalate(DBP) and dioctyl phthalate(DOP) were included, while diethyl phthalate(DEP), di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP), dipropyl phthalate(DPrP), butyl benzyl phthalate(BBP), dioctyl phthalate(DOP) and dimethyl phthalate(DMP) could be mainly detected in the water samples.

Key words: Air pollution; Water pollution; Phthalate esters; Pretreatment

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)又称酞酸酯, 是世界上生产量大、应用面广的人工合成有机化合物之一, 除用作增塑剂生产聚氯乙烯薄膜、软管、人造革、包装材料和医疗用品外, 还可用作农药载体、驱虫剂、化妆品、香味品、润滑剂和去污剂的生产原料。作为增塑剂的邻苯二甲酸酯, 掺和在塑料聚合物中, 以分子作用力和聚合力两相结合, 很容易从塑料中溶出和蒸发, 从而转入空气、水体、底质和生物等环境载体中, 且持久存在而不易分解。

邻苯二甲酸酯大多是无色透明的油状液体, 一般难溶于水, 易溶于有机溶剂, 属中等极性物质, 可通过呼吸、饮食和皮肤接触进入人和动物体内, 它与血液中的血小板有很强的亲和力, 可相互结合形成微小的凝聚体, 从而引起血栓。急性吸入邻苯二甲酸酯蒸汽后, 可出现呼吸道和眼黏膜刺激症状。皮肤长期接触邻苯二甲酸酯会出现致敏作用。它对人和动物的毒性一般表现为中低度, 对人群健康的危害主要表现在 3 方面: 急性毒性; 致癌、致畸、致突变作用; 生殖发育毒性。

1997 年, 世界野生动物基金会(WWF)列出了 68 种环境激素类污染物, 其中有 8 种邻苯二甲酸酯类化合物^[1], 包括邻苯二甲酸环己二酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二乙酯、二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二戊酯。日本在 1999 年和 2000 年发表的地表水中几种主要的环境激素污染物的监测结果中, 发现检出浓度最高的 10 种污染物中, 有 5 种是邻苯二甲酸酯类化合物^[1], 分别是二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲

酸丁苄酯。

主要的邻苯二甲酸酯类化合物有: 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)、邻苯二甲酸-n-丙酯(DPP)、双-n-丁基邻苯二甲酸酯(DBP)、邻苯二甲酸二戊酯(DpeP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二己酯(DHxP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸-n-己酯(DHP)、二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯(DEHP)、邻苯二甲酸二壬酯(DINP)、邻苯二甲酸壬酯(DNP)、邻苯二甲酸-n-辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸酯二丁酯(DIBP)。其中, 大部分的邻苯二甲酸酯类化合物是作为塑料增塑剂使用, 此外, 也存在于涂料、人造革材料、丙烯酸稀释剂、防湿粘胶薄膜、粘合剂、染料、安全玻璃等材料中。

美国环保局(EPA)将 6 种邻苯二甲酸酯类化合物列入 129 种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)、双-n-丁基邻苯二甲酸酯(DBP)、邻苯二甲酸-n-辛酯(DOP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)和二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯(DEHP)。我国环境优先污染物黑名单中也包括 3 种邻苯二甲酸酯类化合物: 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、双-n-丁基邻苯二甲酸酯(DBP)、邻苯二甲酸-n-辛酯(DOP)^[2]。

根据其性质可以建立起不同环境中邻苯二甲酸酯的前处理技术和分析测定技术。由于邻苯二甲酸酯普遍存在, 不同来源的样品的前处理也不尽相同, 这也是分析它的关键技术之一。

1 样品前处理技术

1.1 大气样品的前处理技术

环境中邻苯二甲酸酯(PAEs)在大气中以气溶胶和颗粒物存在。气溶胶的采集方法有液体吸收法和固体吸附法, 其中最常用的是固体吸附法, 通常有颗粒状吸附剂和玻璃纤维滤膜过滤剂。采样后, 将吸附邻苯二甲酸酯等有机物的玻璃纤维或滤膜取出, 采用索氏提取或超声提取等方法初步富集分离后, 再用柱层

基金项目: 北京市委组织部优秀人才资助计划(2005ID0501503); 北京市教委人才强教项目

作者单位: 北京工业大学环境与能源工程学院(北京 100022)

作者简介: 曹莹(1983-), 女, 硕士研究生, 从事环境化学研究。

通讯作者: 陈莎, E-mail: chensha@bjut.edu.cn

析、双柱层析、薄层层析或微型硅胶柱层析进行预分离。

Hiroyuki 等^[9]采用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术同时测定室内空气 中邻苯二甲酸酯和其他污染物。在对采集到的气体样品进行萃取时,他们比较了丙酮、二氯甲烷、正己烷和四氯化碳 4 种萃取溶剂,研究显示,丙酮的相对标准偏差最高。Teil 等^[4]分析了法国巴黎大气中邻苯二甲酸酯类化合物的归宿。在样品前处理过程中,用 100 ml 的二氯甲烷,在浓缩-挥发装置上萃取滤膜上的样品。为了避免分离效果差的缺点,曾凡刚^[9]采用双柱层析预分离法,结合气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术,分析了北京市大气飘尘中邻苯二甲酸酯类。但双柱层析法溶剂用量大、操作繁琐,从而导致样品的回收率低。苏鹏起^[9]用玻璃纤维滤料采集环境空气和废气中邻苯二甲酸-n-辛酯 (DOP),用二硫化碳溶剂浸泡提取,10%SE₃₀Chromosorb W AW DMCS 填充柱分离,气相色谱-火焰离子检测器 (GC-FID) 进行检测。结果表明,其具有良好的线性关系,较宽的线性范围,较高的灵敏度、精密度和准确度,并且方法简便实用。

表 1 中列出了大气中邻苯二甲酸酯的检出情况及前处理方法,可以看出大气中常见的邻苯二甲酸酯类化合物有二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯 (DEHP)、双-n-丁基邻苯二甲酸酯 (DBP)、邻苯二甲酸-n-辛酯 (DOP) 等。

1.2 水样品的前处理技术

邻苯二甲酸酯在水中不易溶解,浓度较低,一般只有 10⁻⁹ 数量级。对环境水样,目前国内外采用的样品前处理方法主要是液-液萃取 (liquid-liquid phase, LLE)、液相微萃取 (liquid phase microextraction, LPME)、固相萃取 (solid phase extraction, SPE)、固相微萃取 (solid phase microextraction, SPME)、固相膜萃取 (solid membrane extraction, SME)、搅拌棒吸附萃取法 (stir bar sorptive extraction, SBSE)^[7]。

1.2.1 液-液萃取 经典的液-液萃取 (LLE) 技术是一种常规的前处理手段,是一种应用十分广泛的分离和浓缩方法。水中存在的任何能溶于有机溶剂的物质可以用此法来浓集。当水与一种同水互不混溶的有机溶剂一起振荡时,水中的某些物质与萃取

剂作用可以形成能溶于有机溶剂的物质,而另一些有机物则能直接溶于有机溶剂。美国环保局测定城市和工业废水中邻苯二甲酸酯的标准方法 (606 方法)^[8]是采用溶剂萃取法,以二氯甲烷作萃取剂。但当组分含量较低时,则需要用吸附柱富集。Vitali 等^[9]在淡水样品中加入二氯甲烷萃取,然后用无水硫酸钠过滤萃取液,脱水后定量转移并用氮气吹干,用异辛烷稀释,最后用 GC-MS 法测定水中的邻苯二甲酸酯。齐文启等^[1]在对水样中 9 种邻苯二甲酸酯类化合物进行测定时,添加盐析物质氯化钠后,加入正己烷萃取,经搅拌、浓缩、脱水后制成 GC-MS 用的试液。

液-液萃取法存在一定的缺点,它采用有机溶剂,样品用量大,操作繁琐费时,超过 80% 的分析时间花费在采样和样品处理上;同时,大量采用有机溶剂又导致新的环境污染或增加处理水样的操作和成本,危害实验人员健康;而多步操作容易引起被测物流失,影响痕量分析结果;另外,由于萃取痕量有机物要求使用高纯度溶剂,造成分析成本较高。

1.2.2 固相萃取 固相萃取 (SPE) 技术是一种环境友好的分离富集技术,它具有有机溶剂用量少、分离效果好、操作简单、省时、省力、便于自动化等优点。在国外已逐渐取代传统的液-液萃取而成为样品预处理的可靠而有效的方法^[10]。特别适用于各种水体样品,处理样品数量少到几毫升,多到几十升。使用者可根据需要选择使用不同类型的固相萃取柱,表 2 列出主要的固相萃取吸附剂的类型及特点。

Brossa 等^[11]建立了固相萃取-气相色谱-质谱 (SPE-GC-MS) 在线联用技术,成功分析了水样中的 DBP、BBP、DEHP。Cai 等^[12]利用 MUTI-WALL 的固相萃取装置对自来水、Jingmin 峡水以及白令海峡水和 Chukch 海洋水中 DEP、DPrP、DBP、DCHP 4 种邻苯二甲酸酯类化合物进行预富集分离,并用高效液相色谱法检测分析,结果发现,仅仅在自来水中检测到 2.0 ng/ml 的 DBP。Jose 等^[13]为了通过减少前处理步骤使样品中 PAEs 在实验过程中受到更小的污染,采用带 SDSALUMINA HEMIMICELLS 吸附剂的固相萃取法对环境水样高含量的 BBP、DBP、DEHP 3 种 PAE 富集浓缩,再用液相色谱-质谱 (LC-MS) 联用技术测定,该

表 1 大气中邻苯二甲酸酯的前处理方法及检测结果

采样地点	PAEs	提取分离	特点	含量 (ng/m ³)
日本室内 ^[3]	DBP、DEHP	溶液提取、浓缩干燥	操作简单、需要选择性高的改进剂	350-780 <100
巴黎 ^[4]	DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DOP	溶液提取、浓缩干燥	有机溶剂耗量大、易乳化	0.5-22.2
北京 ^[5]	DEHP、DBP、DIBP、DOP	索氏提取、双柱层析预分离	溶剂用量大、操作繁琐	1.23-228.04
某塑料厂 ^[6]	DOP	溶液提取、填充柱分离	线性关系好、灵敏度高	5.0×10 ⁶ -8.0×10 ⁶

表 2 固相萃取吸附剂的类型及特点

吸附剂	机制	分析物性质	特点	应用
键合硅胶	反相	非极性,弱极性,中等极性	应用广泛,经济实惠,具有较大的吸附容量,良好的机械强度,对强酸强碱介质敏感	邻苯二甲酸酯类,多氯联苯,多氯联苯,多环芳烃,烷基苯类,脂肪酸类,非极性除草剂等
有机聚合物	反相	极性较大	表面积大,在强酸强碱具有极高的稳定性,回收率高,有机溶剂用量少	酚类,杀虫剂,邻苯二甲酸酯类,氨,脂肪胺,芳香胺等
碳基吸附剂	反相	弱极性,中等极性,极性较大	极好的机械强度,表面积大,表面带有功能基团及活性中心	酸类,碱类,杀虫剂,多羟基取代苯类化合物,硝基苯酚类等
正相固相萃取型	正相	极性较大	净化分析物,对复杂样品分组,减少干扰	除草剂,杀虫剂,苯酚类,醇,醛,胺等
离子交换型	离子交换	可离子化	可实现交换吸附速度快,交换容量大的特点	苯酚,邻苯二甲酸酯类,苯胺和极性衍生
次级、混合作用模式	次级作用、混合作用	中性,酸性,碱性	控制条件得当,利用次级作用提高选择性	生物样品中的药物
其他类型		特定污染物	降低大分子干扰,有效对小分子分析物萃取	多环芳烃、有机氯农药及染料

种方法对 BBP、DBP、DEHP 的检测限分别为 7.0、15.0、16.0 pg。Oscar 等^[14]利用 Lichrolut Rp-18 的固相萃取装置及气相色谱-质谱联用技术检测出西班牙 Cranada 城市污水中的 PAEs、双酚-A 等。廖艳等^[15]借助于均匀设计法合理安排试验,再应用计算机回归技术进行 C₁₈ 柱固相萃取条件的设计和 optimization 研究,建立相关的数学模型,找出了各因素对回收率的影响规律。成功地确定洗脱溶剂(正己烷 丙酮) 配比为 17:1,洗脱体积为 210 ml,洗脱速率为 610 ml/min,上样速率为 910 ml/min,按此优化的萃取条件,得到 DEHP 和 DOP 的回收率分别为 91.98%和 107.3%。

1.2.3 固相膜萃取 固相膜萃取(SME)技术是继固相柱萃取后发展起来的一种新的固相萃取技术。由于薄膜状介质截面积大,传质速度快,因而可以使用较大的流量,膜状介质的吸附剂的粒径较小且分布均匀,会使表面积增大并能改善传质过程。因此,它可以萃取较大体积的水样,并获得较高的富集倍数,能测到水中 $\mu\text{g/L}$ 、 ng/L 级的污染物,因而有逐渐替代柱形 SPE 的趋势。

戴树桂等^[16]使用 C₁₈ 键合硅胶固相萃取膜,研究了环境水样中的邻苯二甲酸酯类化合物的固相膜萃取方法,探讨了固相萃取效果的因素,结果表明,4 种 PAEs(DMP、DEP、DBP、DEHP)膜萃取回收率均高于 85%。

1.2.4 固相微萃取 固相微萃取技术(SPME)是 Arthur 和 Pawlczyn 在 1990 年针对简单、快捷的样品前处理方法而提出的^[17]。SPME 集采样、萃取和富集于一体,其优点是:不需有机溶剂,对环境友好;操作步骤少,简单快速;需要的样品量少。由于这些优点,SPME 已经成功地被应用于环境、食品、生物样品中气、液、固三态的挥发以及半挥发有机化合物的前处理过程中。目前,SPME 技术应用于监测水样中痕量邻苯二甲酸酯类化合物也已经被报道^[18]。

Elefteria 等^[19]运用固相微萃取技术-气相色谱-质谱联用(SPME-GC-MS)技术监测水样品中邻苯二甲酸酯类化合物的降解情况,并且指出当水样中 PAEs 的浓度小于 $\mu\text{g/L}$ 数量级时,该方法降低了分析物在前处理过程中的二次污染的概率。Maria 等^[20]比较了运用 SPME 5 种不同的纤维涂层萃取头萃取环境 DMP、DEP、DBP、DEHP、DOP 5 种邻苯二甲酸酯类化合物,并且考虑了其实验温度,分析得到适合各类邻苯二甲酸酯类化合物的最佳萃取头和最佳时间,并发现该种实验方法的检测限除了 DEHP 为 100 pg/ml 之外,其余都小于 pg/ml 数量级。陈海东等^[21]选用 85 μm 聚丙烯酸酯纤维,考证了萃取温度、萃取时间、搅拌、离子强度及解析时间等影响因素,最后确立了 65 $^\circ\text{C}$ 萃取温度、60 min 的萃取时间、稳定的磁力搅拌、5 min 的解析时间、用带电子捕获检测器的毛细管气相色谱(GC-ECD)分离测定长江水样、太湖水样、自来水及蒸馏水的 PAEs。王超英等^[22]研究了固相微萃取(SPME)-高效液相色谱(HPLC)联用测定环境中痕量邻苯二甲酸酯的分析方法。比较了 5 种不同类型涂层对 5 种邻苯二甲酸酯的萃取效果,采用 3 因素 3 水平正交实验设计对 SPME 的条件如萃取时间、离子强度、解吸时间等进行了优化。SPME 优化的条件为:65 μm 聚二甲基硅烷-乙烯苯(PDMS-DVB)涂层,室温,搅拌速率为 1 100 r/min,萃取时间为 30 min,纯乙腈解吸,解吸时间为 2 min。

1.2.5 液相微萃取 液相微萃取技术(LPME)是在液-液萃取的基础上提出来的, LPME 的优点在于萃取过程仅需要极少量的有机溶剂(几到几十微升),即可将目标物的萃取、纯化、浓缩集中在一步操作中完成,其灵敏度与液-液萃取相当,而对微量或痕量目标物的富集作用是液-液萃取所不能比拟的。该技术可以

通过调节萃取所用溶剂的极性和酸碱性达到对某一类目标分析物选择性萃取的目的,从而减少基质中杂质成分的干扰。该技术不仅可单独作为一种样品前处理技术,还可以直接同气相色谱、液相色谱、质谱、毛细管电泳等技术联用进行在线分析。

Elefteria 等^[23]运用带有空心萃取膜的液相微萃取装置和 GC-MS 联用技术萃取并分析水样品中 6 种邻苯二甲酸酯类化合物,分别是 DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP、DOP,得到该实验方法的检测限小于 $\mu\text{g/L}$ 数量级,方法的相对标准偏差在 4%~11%之间。与此同时,他们还将 LPME 方法与 SPME 方法相比较,发现 LPME 优于 SPME 在于前者能够消除分析物在萃取过程中滞留的现象。李敏霞等^[24]运用液相微萃取-气相色谱法测定水样中 5 种邻苯二甲酸酯, DMP、DEP、DBP、DEHP 和 DOP 的检出限分别为 0.042、0.003 7、0.009 7、0.045 和 0.023 $\mu\text{g/L}$ 。将该方法应用于某江水、湖水、自来水和饮用纯净水试样的检测,相对标准偏差(RSD)为 1.4%~14.0%,回收率为 90.8%~107.0%。

1.2.6 搅拌棒吸附萃取 搅拌棒吸附萃取(SBSE)技术是用涂渍聚二甲基硅氧烷(PDMS)的搅拌棒对水样进行预处理,脱附进样。脱附方式有热脱附装置及用程序升温进样技术(PTV)。由于搅拌棒上的 PDMS 较 SPME 的含量高,因此具有更高的回收率和灵敏度。Penalver 等^[25]建立了 SBSE 和大体积进样 GC-MS 测定水样中环境激素的方法,分析灵敏度高,对邻苯二甲酸酯类化合物(DEHP、DMP、DEP)的检出限可达 10 ng/L。

1.3 底质与生物样品的前处理技术

对底质样品和生物样品中邻苯二甲酸酯的测定,通常采用索氏提取或超声提取等方法初步富集分离后,再用硅胶-氧化铝双柱层析或微型硅胶柱层析进行预分离。除此之外,近几年发展起来的微波萃取技术和超临界流体萃取技术,主要适用于固体或半固体样品。

陈丽旋等^[26]以二氯甲烷为萃取溶剂,比较了微波萃取、超声波萃取、索氏提取 3 种预处理方法对土壤或沉积物中邻苯二甲酸酯的萃取效率。结果表明,微波萃取、超声波萃取在预处理土壤或沉积物样品中邻苯二甲酸酯时,与索氏提取方法相比均具有较高的回收率,而微波萃取、超声波萃取预处理速度快,萃取溶剂少。采用微波萃取、超声波萃取处理土壤样品中邻苯二甲酸酯,可提高分析效率、节约溶剂。齐文启等^[27]在对生物试样中 9 种邻苯二甲酸酯类化合物进行测定时,用高速搅拌器均化并以乙腈提取,将乙腈提取液加入硅胶渗透色谱柱,分取部分邻苯二甲酸酯进行分析测定。

2 样品的分析测定技术

国内外对 PAEs 分析检测技术有很多,早期的方法有比色法、滴定法和分光光度法等,但这些方法的灵敏度低、选择性差,仅能测定 PAEs 的总量。随着仪器和分析手段的不断进步,近年来主要有气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC)、荧光光谱法。表 3 列出了邻苯二甲酸酯类化合物分析检测的方法及实验示例。

3 小结

根据环境样品大气、水质、底质、生物基体的不同,它们有各自合适的样品前处理的方法,综合以上归纳的样品前处理方法及分析测定方法,可以得到环境中邻苯二甲酸酯类化合物的分析流程图见图 1。

从图 1 看出,色谱技术是对环境中邻苯二甲酸酯类化合物

表 3 邻苯二甲酸酯类化合物分析检测的方法及特点

分析方法	适用样品	特点
GC(PID)	自来水中 PAEs ^[1]	色谱分离效率高,分离速
GC(NPD, FTD)	废水中 PAEs ^[1]	度快(如 30-50 m 毛细管
GC(FID)	大气(DOP) ^[6] , 底质 ^[23]	柱可分离 200 个以上化
GC(ECD)	大气(DMP, DEP, BBPDEHP, DnBP, DnOP) ^[4] , 水体中 PAEs ^[21]	合物;样品进样量少、操作简单、费用少;色谱可与其他某些仪器联用,这也是色谱优于其他分析
GC-MS	大气(DBP, DEHP) ^[3,23] 水(DMP, DEP, DBPBBP, DEHP, DOP) ^[14,20,23] 水、底质、生物中 PAEs ^[1,21]	仪器的最大特点
HPLC(UV)	水体(DMP, DIBP, DEHP) ^[1]	高压、高速、高效、高灵敏
HPLC(DAD)	水体中 PAEs ^[12,22]	度、使用广泛、可供选择
LC-MS	水体(DEHP, BBP, DBP) ^[10,11]	范围广
荧光光谱法	水体中 PAEs ^[23,24]	

注: PID—光离子化检测器; NPD—氮磷检测器; FTD—碱热离子化检测器; FID—火焰离子检测器; ECD—电子捕获检测器; UV—紫外检测器; DAD—二极管阵列检测器。

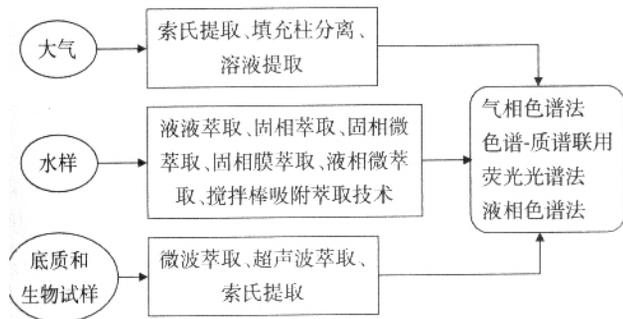


图 1 环境中邻苯二甲酸酯类化合物的分析检测流程图

进行定性和定量分析测定的主要方法。而色谱分析前的样品制备,包括预分离和预浓缩技术。大气环境样品中邻苯二甲酸酯类化合物的预处理主要采用的是索氏提取、溶液提取和填充柱分离;水环境样品中采用的前处理技术较多,但大多数都是萃取技术;底质和生物试样目前用的较多是微波萃取、超声波萃取和索氏提取。

参考文献:

[1] 齐文启,孙宗光. 痕量有机污染物的监测 [M]. 北京:化学工业出版社,2001: 8- 13.

[2] 吴邦灿,费龙. 现代环境监测技术 [M]. 北京:中国环境科学出版社,1999: 10- 11.

[3] Hiroyuki T, Kaori S, Yuki Y, et al. Simultaneous determination of phosphate esters and phthalate esters in clean air and indoor air by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 519: 213- 218.

[4] Teil J, Blanchard M, Chevreuil M. Atmospheric fate of phthalate ester in an urban area (Paris-France) [J]. Science of the Total Environment, 2006, 354:212- 223.

[5] 曾凡刚. 大气中邻苯二甲酸酯类环境激素的定性定量研究 [J]. 中央民族大学学报,2003,12(2):151- 153.

[6] 苏鹏起. 气相色谱法测定环境空气和废气中邻苯二甲酸二辛酯 [J]. 福建分析测试, 2005, 14(4):2318- 2319.

[7] Penalver A, Garc à V, Pocurull E, et al. Stir bar sorptive extraction and large volume injection gas chromatography to determine a group of endocrine disrupters in water samples [J]. J Chromatography A, 2003,

1007:1.

[8] US EPA. Methods for the determination of organic compounds in Drinking Water [S]. 1990:3- 4.

[9] Vitali M, Guidotti M, Macilenti G, et al. Phthalate esters on freshwaters as markers of contamination sources a site study in Italy [J]. Environment International, 1997, 23:337- 347.

[10] Penalver A, Pocurull E, Borrull F, et al. Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase micro extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection [J]. J Chromatogram A, 2000, 872:191- 201.

[11] Brossa L, Mare M, Borrull F. Application of on-line solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry to the determination of endocrine disruptor in water sample [J]. J Chromatogram A, 2002, 963: 287- 294.

[12] Cai YQ, Jiang GB, Jing JL, et al. Multi-walled carbon nanotubes packed cartridge for the solid-phase extraction of several phthalate esters from water samples and their determination by high performance liquid chromatography [J]. Analytical Chemical Acta, 2003, 494:149- 156.

[13] Jose L, Soledad R, Perez B, et al. Determination of phthalate esters in sewage by hemicells-based solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 551:142- 149.

[14] Oscar B, Alberto Z, Alberto N, et al. Sensitive gas chromatography-mass spectrometric method for the determination of phthalate esters, alkylphends, bisphenol A and their chlorinated derivatives in wastewater samples [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1121: 154- 162.

[15] 廖艳,余煜棉,赖子尼,等.环境水样中邻苯二甲酸二辛酯 GC 测定固相萃取条件优化研究 [J]. 云南环境科学,2006, 25(1):60- 62.

[16] 戴树桂,张东梅,张仁江,等.环境水样中邻苯二甲酸酯固相萃取富集方法 [J]. 中国环境科学,2000, 20(2):146- 149.

[17] Liu JT, Cheng P, Suzuki O. Solid-phase microextraction (SPME) of drugs and poisons from biological samples [J]. Forensic Science International, 1998, 97:93- 100.

[18] Kelly MT, Larruper M. Trace determination of di-ethylphthalate in aqueous media by solid-phase micro extraction-liquid chromatography [J]. J Chromatography A, 2003, 107:66- 77.

[19] Elefteria P, Dionissios M, Nicolas K. Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction [J]. Chemosphere, 2004, 54:849- 857.

[20] Maria P, Maria L, Carmen GJ, et al. Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the analysis of phthalate esters in environmental waters [J]. J Chromatography A, 2005, 1072:63- 72.

[21] 陈海东,邹惠仙,孙成. 固相微萃取气相色谱法 (SPME-GC) 测定水体中邻苯二甲酸酯 [J]. 分析试验室, 2006, 25(3):32- 36.

[22] 王超英,李碧芳,李攻科. 固相微萃取/高效液相色谱联用分析水样中邻苯二甲酸酯 [J]. 分析测试学报, 2005, 24(5):35- 38.

[23] Elefteria P, Nicolas K. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water [J]. J Chromatography A, 2003, 999:145- 153.

[24] 李敏霞,吴京洪,曾玮,等.液相微萃取-气相色谱法测定水样中邻苯二甲酸酯 [J]. 分析化学研究简报, 2006, 34(8):1172- 1174.

[25] 陈丽旋,曾锋. 水环境中邻苯二甲酸酯分析方法的研究——土壤或沉积物中邻苯二甲酸酯类有机污染物分析方法 [J]. 分析测试, 2002, 33(9):113- 118.

[26] Yuhao K, Walter D, Hsunling B, et al. Direct quantitative analysis of phthalate esters as micro-contaminants in cleanroom air and wafer surfaces by auto-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1070:137- 145.

[27] 曾锋,陈丽旋,崔昆燕,等.硅胶-氧化铝层析柱-气相色谱法测定沉积物中邻苯二甲酸酯类有机物 [J]. 分析化学研究报, 2005, 33(8): 1063- 1067.

[28] 李满秀,王华燕. 荧光法测定环境样品中的邻苯二甲酸酯 [J]. 分析化学, 2005, 33(9): 1315- 1317.

[29] 郎庆,张明翠,王琼娥,等. 荧光光度法测定水中邻苯二甲酸二甲酯的研究 [J]. 理化检验 化学分册, 2006, 42(4):243- 244.

(收稿日期: 2007-02-27)
(本文编辑: 董子珍)