

# 超声提取-气相色谱法测定底质中的邻苯二甲酸酯

龙成生 王正萍 贺静

(南京理工大学化工学院环境科学与工程系 南京市孝陵卫 200 号 210094)

**摘 要** 样品经风干、研磨、过筛,用 10 mL 二氯甲烷/丙酮(1+1, V/V) 超声提取二次,每次 10 min; 过滤后,提取液经氮吹浓缩再用正己烷进行溶剂置换,以乙醚/正己烷(1+4, V/V) 为洗脱液用氧化铝柱净化; 净化后的提取液用带电子捕获检测器的气相色谱仪检测 4 种邻苯二甲酸酯(DMP、DEP、DBP 和 DEHP)。在优化的条件下,4 种 PAEs 的检出限均在 0.62-1.21 (g/kg) 之间; 相对标准偏差在 0.05% - 9.65% 之间; 回收率在 88% - 101% 之间。并用此方法对实际样品进行了测定。

**关键词** 底质, 邻苯二甲酸酯, 超声提取, 气相色谱法。

中图分类号: X830.2 O657.7<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)05-1011-04

## 1 前言

邻苯二甲酸酯(PAEs) 又称酞酸酯, 由于加入这种化学成分可增加塑料的可塑性和柔韧性, 提高塑料制品的强度, 因此常被应用为塑料制品的增塑剂<sup>[1]</sup>, 也被用于农药载体、涂料、染料、化妆品、润滑剂、去污剂等行业<sup>[2]</sup>, 广泛存在于人们的生产生活过程中。随着工业的发展和塑料制品的广泛使用, 邻苯二甲酸酯极为普遍地存在于土壤、底泥、水体、生物、空气及大气降尘物等环境样品中<sup>[3]</sup>。美国环保局 1999 年公布的 129 种优先控制污染物中包括 6 种邻苯二甲酸酯, 分别为: 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)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP) 和邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP), 其中 DMP、DEP 和 DOP 也在我国环境优先污染物“黑名单”之列。

PAEs 是亲脂性的有机污染物, 其正辛醇-水分配系数( $K_{ow}$ ) 较高, 水溶性低, 在水环境中倾向于从水相向固体沉积物和生物体转移, 以吸附态附着在固体颗粒物上并在生物体内积累<sup>[4,5]</sup>。由于底泥基质复杂且邻苯二甲酸酯浓度较低, 必须对样品进行适当的前处理。而随着分析测定技术的迅猛发展, 样品前处理已经成为整个样品分析过程中最耗时、最繁琐的一部分。目前, 经典的索氏提取法仍用于底质中邻苯二甲酸酯的测定, 而随后的检测方法有气相色谱法、高效液相色谱法和气质联用技术等。但索氏提取技术需要较长提取时间(> 12h), 受提取物干扰影响较大, 提取过程需要消耗大量溶剂, 大量的提取溶剂不仅花费高而且会对环境造成新的污染, 并且也不宜于批量处理样品。近些年来, 开发了其它一些新的前处理技术, 如超声波提取<sup>[6,7]</sup>、微波辅助提取<sup>[8]</sup>和加速溶剂提取<sup>[9]</sup>。与索氏提取相比, 这些方法有快速省时的优点, 但这些方法大部分采用气质联用技术作为检测方法, 就使得成本大大提高。超声波提取具有快速省时、节约溶剂、操作简单的优点, 且气相色谱仪器设备相对较便宜, 操作费用较低, 国内普及率相对较高。本文采用超声波提取-气相色谱法测

江苏省自然科学基金资助项目, 项目编号: BK2005131

联系人, 手机: (0) 13770944399; E-mail: wzp306@yahoo.com.cn

作者简介: 龙成生(1984—), 男, 湖南省衡阳市人, 硕士研究生, 主要从事环境监测及环境化学的研究工作。

收稿日期: 2008-08-13; 接受日期: 2008-08-25



定底质中邻苯二甲酸酯。该方法快速省时、节约溶剂、操作简单,符合微量分析监测要求。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

CP-3800 气相色谱仪(ECD 检测器,美国 Varian 公司);DC-12 氮吹仪(带水浴装置)(上海安谱科学仪器有限公司);CQ-50 超声波发生器(上海超声波仪器厂);10 $\mu$ L 注射器。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(2-乙基己基)酯(DEHP)、乙醚、二氯甲烷、正己烷、无水硫酸钠(均为分析纯);氧化铝(100—200 目);苯甲酸苄基酯(99.5%,美国 Supelco 公司);以上所有溶剂使用前均需重蒸馏,无水硫酸钠需在马弗炉里(400 $^{\circ}$ )烘 4h。

邻苯二甲酸酯储备液的制备:分别准确量取 DMP、DEP、DBP、DEHP 于 5 个 50mL 的容量瓶中,用正己烷定容,配成浓度为 1000mg/L 的标准储备液。将上述溶液置于冰箱中 4 $^{\circ}$  保存备用。

混合标准使用溶液的制备:移取 1000mg/L 的混合储备液各 5mL 至 50mL 的容量瓶中,用正己烷定容,得到浓度为 100mg/L 的混合标准使用溶液。将上述溶液置于冰箱中 4 $^{\circ}$  保存备用。

内标溶液的制备:准确移取适量纯苯甲酸苄基酯至 50mL 的容量瓶中,用正己烷定容,配成 1000mg/L 的内标溶液,置于冰箱中 4 $^{\circ}$  保存备用。

### 2.2 气相色谱条件

毛细管色谱柱:CP-SL 5CB (15m  $\times$  0.25mm ID  $\times$  0.25 $\mu$ m),载气:高纯氮(N<sub>2</sub> 99.999%),进样品温度 250 $^{\circ}$ ,检测器(ECD)温度 300 $^{\circ}$ ,不分流进样,进样量 1 $\mu$ L,升温程序:起始温度 80 $^{\circ}$ ,保持 1min,以 6 $^{\circ}$ /min 升温至 220 $^{\circ}$ ,保持 1min,再以 20 $^{\circ}$ /min 升温至 275 $^{\circ}$ ,保持 4min。

### 2.3 样品前处理方法

#### 2.3.1 超声波提取

将采集的底泥样品置于阴凉干燥处,自然风干、研磨、过筛(100 目),准确称取 2g(依样品污染程度可适当增减)制备好的样品,放入 100mL 锥形瓶中,加入 10mL 二氯甲烷/丙酮(1+1, V/V),置于超声波发生器中超声提取 10min,将提取液过滤并用洁净刻度管收集。重复提取两次,合并两次提取液,氮吹浓缩至 0.2mL 以下,加入 3mL 正己烷,氮吹至 1mL。此溶液用于后面的净化过程,如样品不需净化则加入内标,定容,进样分析。

#### 2.3.2 净化

净化柱的制备:在内径为 1cm 的玻璃管底部填充少量玻璃棉,再填充 3cm 氧化铝(100—200 目),在氧化铝上面再覆盖 1cm 无水硫酸钠。

先用 5mL 乙醚/正己烷(1+4, V/V)淋洗净化柱,将 2.3.1 所得溶液定量转移至净化柱内,然后用 2mL 正己烷清洗净化柱,最后用 10mL 乙醚/正己烷(1+4, V/V)洗脱,收集洗脱液于刻度管中,氮吹浓缩至 0.2mL 以下,加入 3mL 正己烷,氮吹至 1mL,进样分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 分离效果

实验结果表明,在上述色谱条件下,4 种邻苯二甲酸酯(DMP、DEP、DBP 和 DEHP)均得到较好的分离,全程分析时间 32.08min,分离效果见图 1;用上述前处理过程对实验样品进行提取后进样分析,分离效果如图 2。

### 3.2 校准曲线及方法检出限

#### 3.2.1 校准曲线

准确移取一定量的混合标准使用溶液和内标溶液配置成 0.5mg/L、1mg/L、2mg/L、5mg/L、10mg/L、20mg/L、50mg/L 的 PAEs 混合标准系列,在上述色谱条件下进样 1 $\mu$ L,以目标化合物与内标的峰面积比目标化合物浓度绘制校准曲线(见图 3)。

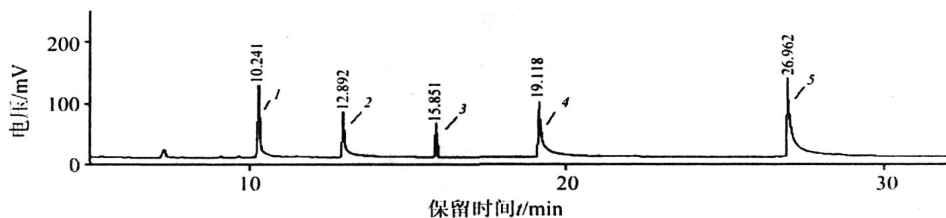


图 1 4 种邻苯二甲酸酯的标准色谱图

1—DM P; 2—DEP; 3—内标(苯甲酸苄基酯); 4—DBP; 5—DEHP。

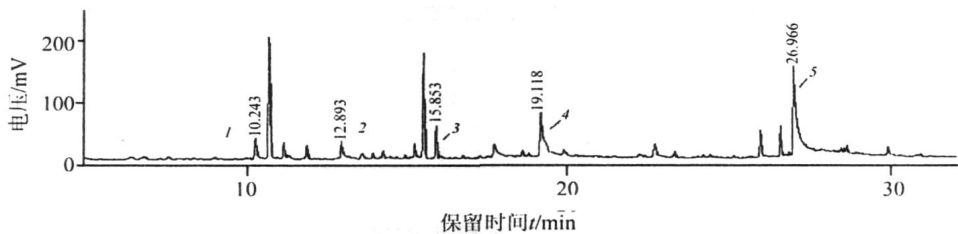


图 2 实际样品经前处理后 4 种邻苯二甲酸酯的色谱图

1—DM P; 2—DEP; 3—内标(苯甲酸苄基酯); 4—DBP; 5—DEHP。

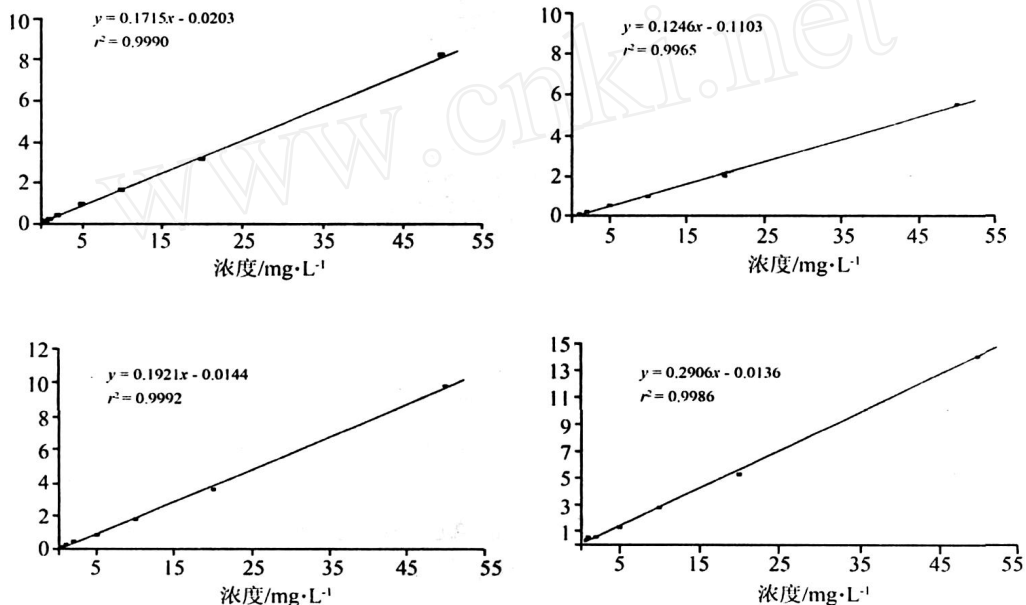


图 3 4 种 PAEs 的校准曲线

a—DM P; b—DEP; c—DBP; d—DEHP。

### 3.2.2 方法检出限的确定

准确称取 2g 空白样品, 按照 2.3 前处理方法进行处理和浓缩, 连续分析 7 个空白样品, 用校准曲线计算每种目标化合物的浓度, 然后再计算 7 次测定浓度的标准偏差  $S_b$ 。方法检出限  $MDL = 3S_b$ , 数值见表 1。

表 1 方法检出限

目标化合物	DM P	DEP	DBP	DEHP
检出限( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.10	1.21	0.62	0.71

### 3.3 实际样品分析、相对标准偏差和加标回收率

采集南京市中山陵风景区琵琶湖底泥进行分析, 结果表明 4 种邻苯二甲酸酯均能检出, 如表 2 所示。并对同一种样品测定 3 次, 计算其相对标准偏差 (RSD) (见表 3)。在上述样品中加入一定量的邻苯二甲酸酯混合标准使用液, 按照样品处理方法进行定量分析, 测定回收率, 结果见表 3。

表 2 实际样品测定值 (mg/kg)

样品	DM P	DEP	DBP	DEHP
1	2.01	2.65	5.82	13.73
2	1.93	2.74	6.97	13.85
3	2.10	2.61	7.14	13.71

表 3 相对标准偏差和回收率

目标化合物	RSD (%)	回收率 (%)
DM P	1.90	88.26
DEP	2.22	90.16
DBP	9.65	100.36
DEHP	0.05	90.67

## 4 结论

利用超声波提取法作样品前处理, 建立了底质中邻苯二甲酸二甲酯 (DM P)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯的气相色谱测定方法。实验结果表明, 建立的测定方法中 4 种邻苯二甲酸酯的检出限均在 0.62—1.21  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间; 相对标准偏差均在 0.05—9.65% 之间; 回收率均在 78%—101% 之间。与传统的索氏提取-气相色谱法相比, 具有省时省力、廉价、减少溶剂、减少对环境的二次的污染等优点。

## 参考文献

- [1] 甘健彪. 邻苯二甲酸酯的环境激素行为与测定[J]. 福建环境, 2002, 19(5): 50—51.
- [2] 吕怡兵, 付强, 陈瑛. 环境中邻苯二甲酸酯类物质的污染现状与监测方法[J]. 中国环境监测, 2007, 23(5): 66—70.
- [3] 李立忠, 崔龙哲, 孙杰等. 酞酸酯类化合物在土壤中的残留测定及降解[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(4): 54—60.
- [4] 房丽萍, 牛增元, 蔡发等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂分析方法进展[J]. 分析科学学报, 2005, 21(6): 687—691.
- [5] 郑晓英, 周玉文, 王俊安. 城市污水处理厂中邻苯二甲酸酯的研究[J]. 给水排水, 2006, 32(3): 19—22.
- [6] 孟平蕊, 王西奎, 徐广通等. 济南市土壤中酞酸酯的分析与分布[J]. 环境化学, 1996, 15(5): 427—432.
- [7] Aparicio I, Santos J L, Alonso E. Simultaneous Sonication-Assisted Extraction and Determination by Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate, Nonylphenol, Nonylphenol Ethoxylates and Polychlorinated Biphenyls in Sludge from Wastewater Treatment Plants[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 584(2): 455—461.
- [8] Cortazar E, Bartolomé L, Delgado A. Optimization of Microwave-Assisted Extraction for the Determination of Nonylphenols and Phthalate Esters in Sediment Samples and Comparison with Pressurised Solvent Extraction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 534(2): 247—254.
- [9] 董宝锋, 刘玲花, 刘晓茹等. 快速溶剂萃取-气相色谱/质谱联用法测定北京市玉渊潭沉积物中酞酸酯[J]. 环境化学, 2006, 25(6): 800—803.

## Determination of Phthalate Acidic Esters in Sediment by Ultrasonic Extraction-Gas Chromatography

LONG Cheng-Sheng WANG Zheng-Ping HE Jing

(Department of Environmental Science and Technology, School of Chemical Engineering, NJUST, Nanjing 210094, P. R. China)

**Abstract** The sample was dried naturally, grinded and sieved, extracted twice with 10 mL dichloromethane/acetone (1 + 1, V/V) ultrasonically, filtered, exchanged with *n*-hexane solvent, concentrated by nitrogen blow-down evaporation and was cleaned-up by alumina column. The concentrated elute was analyzed in a chromatography with electron capture detector. For all of the 4 PAEs dimethylphthalate, diethylphthalate, dibutylphthalate and di-2-ethylhexylphthalate in sediments were determined with the detection limits of 0.62- 1.21 (g/kg), the relative standard deviations of 0.05% - 9.65%, and the recoveries of 78% - 101%. This method was applied for the determination of samples from Pipa lake.

**Key words** Sediment, PAEs, Ultrasonic Extraction, Gas Chromatography.