

· 监测技术 ·

分散液液微萃取 - 气相色谱法测定白洋淀水中 PAEs

刘芃岩, 陈晓景, 李睿

(河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002)

摘 要:以四氯化碳为萃取剂, 乙腈为分散剂, 采用分散液液微萃取 - 气相色谱法测定水中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)和邻苯二甲酸二正辛酯, 优化了萃取条件。6 种邻苯二甲酸酯在 1.00 $\mu\text{g/L}$ ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 方法检出限为 0.18 $\mu\text{g/L}$ ~ 2.5 $\mu\text{g/L}$, 标准溶液测定的 RSD \leq 1%, 白洋淀水样的加标回收率为 70.9% ~ 119%。

关键词:邻苯二甲酸酯; 分散液液微萃取; 气相色谱法; 水质; 白洋淀

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2009)02-0026-03

Determination of PAEs in Baiyang Lake by Dispersive Liquid-liquid Microextraction and Gas Chromatography

LIU Peng-yan, CHEN Xiao-jing, LI Rui

(College of Chemistry and Environment Science, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: The dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate, benzyl butyl phthalate, di-2-ethyl hexyl phthalate and dioctylphthalate in the water were determined by dispersive liquid-liquid microextraction/gas chromatography with extraction solvent of carbon tetrachloride and dispersive solvent of acetonitrile. The optimized tests produced the following results: a good linearity in range from 1.00 $\mu\text{g/L}$ to 100 $\mu\text{g/L}$ of the six PAEs; detection limits of the method 0.18 $\mu\text{g/L}$ ~ 2.5 $\mu\text{g/L}$; RSD of standard solution \leq 1%; spiked recoveries of water samples from BaiYang Lake 70.9% ~ 119%.

Key words: PAEs; Dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME); Gas chromatography; Water quality; BaiYang Lake

邻苯二甲酸酯 (Phthalate Esters, PAEs) 又称酞酸酯, 主要用作增塑剂, 是世界上生产量大、应用面广的人工合成有机化合物之一。水中 PAEs 主要来源于生产和使用 PAEs 的工厂, 农用塑料薄膜、驱虫剂及塑料垃圾等经雨水淋洗、土壤浸润等, 也会导致 PAEs 进入水体^[1]。PAEs 可在生物体内富集, 具有生殖毒性、胚胎毒性、遗传毒性^[2]。因此, 建立水中 PAEs 的分析方法具有重要的现实意义。分散液液微萃取 (DLLME) 最初用于测定水中多环芳烃^[3], 集采样、富集、分离于一体, 具有简单快速、成本低廉、准确可行、环境友好等优点, 目前已成功应用于水样中有机氯农药^[4]、有机磷农药^[5]、氯酚^[6]、多溴联苯醚^[7]等的测定。今采用分散液液微萃取 - 气相色谱法同时测定水中 6 种邻苯二

甲酸酯类化合物, 并用于白洋淀水样的测定, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7890A 型气相色谱仪, 配氢火焰离子化检测器 (FD), 美国安捷伦公司; SGHK-500 型氢气 - 空气发生器, 北京东方精华苑科技有限公司; LXJ 64-01 型离心机, 河北吴桥电机厂; WH-

收稿日期: 2008-09-28; 修订日期: 2009-01-19

基金项目: 河北省教育厅重点基金资助项目 (ZH200805); 保定市科技局重点基金资助项目 (06F01-2)

作者简介: 刘芃岩 (1964—), 女, 河北保定人, 教授, 博士, 从事环境污染物及食品污染分析。

861 型涡旋混合器, 太仓科教器材厂。

邻苯二甲酸二甲酯 (DMP) (99.5%)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP) (99.0%)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) (99.0%)、邻苯二甲酸二丁基苄基酯 (BBP) (97.0%)、邻苯二甲酸二(2-乙基己酯) (DEHP) (99.0%)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP) (97.5%) 标准品, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 甲醇、乙腈, 色谱纯; 其余试剂均为国产分析纯, 经重蒸后使用; 试验用水为全玻璃装置二次蒸馏水。

1.2 色谱条件

HP-5 毛细管色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 进样口温度 250 °C; 载气为高纯氮气 (99.999%), 流量 1 mL/min, 不分流进样; 检测器温度 300 °C; 氢气流量 30 mL/min; 空气流量 400 mL/min; 尾吹流量 (氮气) 30 mL/min; 升温程序: 50 °C 保持 1 min, 以 25 °C/min 升至 150 °C 保持 1 min, 再以 10 °C/min 升至 300 °C 保持 5 min; 进样体积 1 μL。

1.3 试验步骤

在 10 mL 玻璃离心试管中加入 5.0 mL 样品溶液、0.8 mL 乙腈 (分散剂)、25 μL 四氯化碳 (萃取剂), 涡旋 1 min, 形成水/乙腈/四氯化碳乳油体系, 且较长时间不消失。在此过程中, 水溶液中目标待测物被萃取到分散的萃取剂微小颗粒中。室温静置 5 min, 以 3 000 r/min 离心 10 min, 分散的四氯化碳颗粒将沉积到离心试管底部, 形成有机相。弃去上层水相, 下层有机相用微量进样器吸取 1 μL 直接进样分析。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的选择

选择一种合适的萃取剂对于分散液液微萃取过程十分关键。萃取剂应满足以下条件: 密度比水大; 对待测物有较高的萃取能力; 难溶于水; 对待测物没有干扰。基于以上因素, 该试验选择四氯化碳和氯苯为考察对象, 结果表明, 四氯化碳对 6 种 PAEs 有较高的萃取效率。

为了评价萃取剂体积对萃取效率的影响, 在分散剂 (乙腈) 体积不变 (均为 0.8 mL) 条件下, 依次分别加入 10 μL、15 μL、20 μL、25 μL、30 μL 四氯化碳, 结果表明, 当四氯化碳加入体积为 25 μL 时, 萃取效率最高。

2.2 分散剂的选择

分散液液微萃取要求分散剂必须与水和萃取剂有良好的溶解能力。该试验以乙腈、甲醇、丙酮为考察对象, 结果表明, 乙腈对 6 种 PAEs 有较高的萃取效率。

分散剂体积对萃取效率有一定影响。体积过小, 不能很好地分散萃取剂, 乳油液难以形成, 导致萃取效率很低; 体积过大, 目标待测物过多地溶于水相, 同样会导致萃取效率不高^[7]。试验表明, 当乙腈加入体积为 0.8 mL 时, 萃取效率最高。

2.3 盐效应

由于盐析效应, 在样品基质中加入盐能降低分析物在基质中的溶解度, 使更多的分析物转移到有机相, 从而提高萃取效率。为了考察盐效应对萃取效率的影响, 分别加入 0 g/L、30 g/L、50 g/L、80 g/L 氯化钠溶液, 结果表明, 沉积相体积随氯化钠溶液质量浓度增加而增大, 但富集倍数降低, 且萃取效率无明显变化, 故该试验选择不加盐。

2.4 萃取时间

将萃取时间分别设置为 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min, 结果表明, 萃取时间对萃取效率影响不大, 故该试验选择萃取 5 min。

2.5 标准曲线与方法检出限

用二次蒸馏水配制 1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L 6 种 PAEs 标准溶液系列, 用该方法测定, 以色谱峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标绘制标准曲线, 结果见表 1。

用待测物在沉积相中的质量浓度与其在原水溶液中的初始质量浓度之比来计算富集因子 (EF), 以 3 倍信噪比 (S/N) 计算方法检出限, 结果见表 1。

表 1 6 种 PAEs 标准曲线与方法检出限

分析物	回归方程	相关系数 <i>r</i>	EF	检出限 (μg·L ⁻¹)
DMP	$Y = 0.586X + 0.741$	0.999 5	123	2.5
DEP	$Y = 1.69X + 3.50$	0.999 3	288	1.0
DBP	$Y = 3.81X + 4.19$	0.999 0	487	0.26
BBP	$Y = 2.99X + 1.50$	0.997 1	373	0.20
DEHP	$Y = 2.32X - 1.81$	0.999 4	267	0.18
DNOP	$Y = 1.39X - 3.19$	0.999 1	244	0.24

2.6 精密度试验

为考察方法重现性, 对 10.0 μg/L DMP、DEP、

DBP、BBP、DEHP、DNOP标准溶液平行测定 5 次，相对标准偏差分别为 4.2%、6.1%、5.1%、5.4%、2.6%、2.7%。10.0 μg/L 6 种 PAEs 标准溶液色谱峰见图 1。

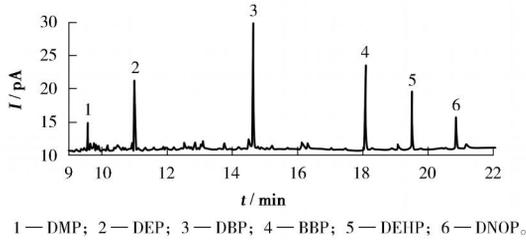


图 1 6 种 PAEs 标准溶液色谱峰

南刘庄、鸳鸯岛、王家寨、烧车淀、枣林庄、端村、圈头、采蒲台、光淀张庄等 9 个采样点,用该方法测定 9 个采样点的混合水样,结果见表 2。

表 2 实际水样测定结果

分析物	μg/L			
	1#	2#	3#	4#
DMP	—	—	—	3.42
DEP	—	9.96	7.83	—
DBP	1.17	0.270	3.05	1.16
BBP	—	—	—	—
DEHP	4.09	—	8.94	3.97
DNOP	—	—	—	6.16

2.7 实际水样测定与加标回收试验

根据白洋淀形态学特点和水体分布状况,设置

对 4#水样作加标回收试验,平行测定 3 次,结果见表 3。实际水样与加标样色谱峰见图 2 (a) (b)。

表 3 加标回收试验结果

分析物	加标值		加标后测定值		回收率 / %			平均回	RSD
	/(μg·L ⁻¹)		/(μg·L ⁻¹)					收率 / %	/%
DMP	5.00	7.29	6.69	6.92	77.4	65.4	70.0	70.9	7.0
	10.0	10.4	10.8	11.1	69.8	73.8	76.8	73.5	4.3
DEP	5.00	4.35	4.57	4.28	87.0	91.4	85.6	88.0	2.8
	10.0	7.40	9.21	10.3	74.0	92.1	103	89.7	13.3
DBP	5.00	6.98	6.36	5.99	116	104	96.6	106	7.7
	10.0	8.65	11.4	11.0	74.9	102	98.4	91.8	13.2
BBP	5.00	5.81	5.97	6.08	116	119	122	119	1.9
	10.0	8.47	11.3	9.42	84.7	113	94.2	97.3	12.0
DEHP	5.00	9.60	9.74	9.26	113	115	106	111	3.6
	10.0	12.2	12.8	11.9	82.3	88.3	79.3	83.3	4.3
DNOP	5.00	10.4	11.5	11.1	84.8	107	98.8	96.9	9.1
	10.0	15.7	14.1	14.5	95.4	79.4	83.4	86.1	7.8

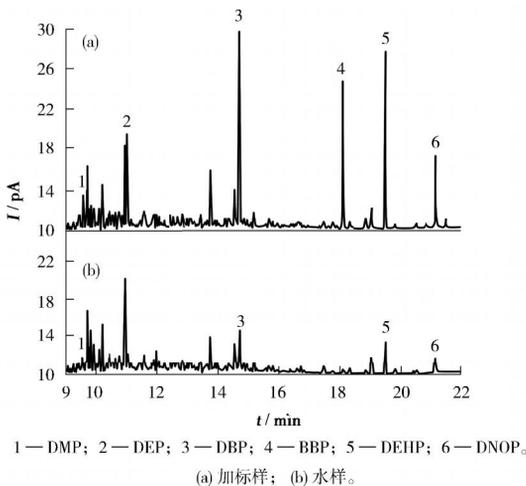


图 2 实际水样与加标样色谱峰

2.8 干扰控制

PAEs广泛存在于环境中,为降低基质影响,该试验采取以下措施进行干扰控制:试验用水为二次水经全玻璃装置二次蒸馏制得;试剂重蒸后使用;所用器皿均为玻璃制品,使用前经铬液浸泡 30 min,洗净后烘干待用。全程序空白试验表明,上述措施可有效降低干扰。

3 结语

采用分散液液微萃取 - 气相色谱法测定水中 6 种痕量 PAEs,方法简单快速,有机溶剂用量少,精密性与准确度均符合要求。应用于白洋淀水中 PAEs 的测定,结果发现,我国水中优先控制污染物

(下转第 39 页)

体系中锡和锌的荧光强度见表 1。

表 1 不同反应体系中锡和锌的荧光强度

样品	荧光强度	
	锡	锌
标样 + 硫氰化钾 + 酒石酸 + 硝酸	1 421.42	393.45
标样 + 硫氰化钾 + 酒石酸 + 硝酸 + 氯化钴	1 181.64	1 198.79
标样 + 硫氰化钾 + 酒石酸 + 硝酸 + 氯化镍	991.12	1 068.44

2.8 工作曲线与检出限

用该方法测定锡、锌标准溶液系列,以荧光强度为纵坐标、质量浓度为横坐标,绘制工作曲线,结果见表 2。

按 UPAC 定义 (3),方法检出限锡为 0.13 μg/L,锌为 1.76 μg/L。

表 2 工作曲线

元素	回归方程	相关系数 <i>r</i>	线性范围 / (μg · L ⁻¹)
锡	$y = 116x - 30.3$	0.999 4	1.00 ~ 10.0
锌	$y = 8.52x - 173$	0.999 0	20.0 ~ 200

2.9 精密度试验

用该方法平行测定锡、锌混合标准溶液 ($n = 7$),相对标准偏差分别为 2.9%和 4.0%。

2.10 实际样品测定与加标回收试验

用该方法测定环境水样,同时作加标回收试验,结果见表 3。

表 3 实际样品测定与加标回收试验结果

样品	测定值 / (μg · L ⁻¹)		加标量 / (μg · L ⁻¹)		加标后测定值 / (μg · L ⁻¹)		回收率 / %	
	锡	锌	锡	锌	锡	锌	锡	锌
自来水	0.170	76.5	5.00	50.0	4.99	132	96.4	111
雨水	—	85.5	2.00	20.0	2.11	107	106	108
河水	—	131	5.00	50.0	5.09	177	102	92.0

3 结语

采用原子荧光光谱法同时测定环境水样中痕量锡和锌,方法简便快速,灵敏度高,精密度与准确度均符合要求,适用于饮用水、地表水及大气降水中痕量锡和锌的同时测定。

[参考文献]

- [1] 强光辉,刘小育,姚宏武,等. 氢化物发生 - 原子荧光法测定饮用水中锡 [J]. 兰州理工大学学报, 2006, 32(6): 76 - 78.
- [2] 李飞. 原子荧光光谱法测定水中低含量锡 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(4): 28 - 29.
- [3] 郎春燕,谭张琴,陈雪,等. 挥发化合物发生 - 原子荧光法测定水中痕量锌 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2007, 43(9): 756 - 758.
- [4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 38 - 48.
- [5] 郭小伟,郭旭明. 硼氢化钠与锌在水溶液中的反应研究及其分析应用 [J]. 分析化学, 1998, 26(6): 674 - 678.

(上接第 28 页)

黑名单中规定的 3 种酞酸酯 DMP、DBP、DNOP 均有不同程度检出,DEHP、DBP 有不同程度超标^[8],说明白洋淀水体已受到一定程度 PAEs 污染,必须加强管理,建立长效监测机制,防止水质恶化。

[参考文献]

- [1] 杨丽莉,胡恩宇,母应锋. 水中酞酸酯类化合物的测定 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(4): 46 - 48.
- [2] 刘慧杰,舒为群. 邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害 [J]. 第三军医大学学报, 2004, 26(19): 1778 - 1781.
- [3] REZAEM, ASSADI Y, MLANIHM R, et al Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction [J]. Journal of Chromatography A, 2006 (1116): 1 - 9.
- [4] ZHOU Q X, XIE G H, PANG L. Rapid determination of atrazine

in environmental water samples by a novel liquid phase microextraction [J]. Chinese Chemical Letters, 2008, 19: 89 - 91.

- [5] ZHAO E C, ZHAO W T, HAN L J, et al Application of dispersive liquid-liquid microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in watermelon and cucumber [J]. Journal of Chromatography A, 2007 (1175): 137 - 140.
- [6] FATTAH IN, ASSADI Y, MLANIHM R, et al Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection [J]. Journal of Chromatography A, 2007 (1157): 23 - 29.
- [7] LI Y Y, WEI G H, HU J, et al Dispersive liquid-liquid microextraction followed by reversed phase-high performance liquid chromatography for the determination of polybrominated diphenyl ethers at trace levels in landfill leachate and environmental water samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2008 (615): 96 - 103.
- [8] 中华人民共和国卫生部. GB 5749 - 2006 生活饮用水卫生标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.