

固相萃取 - GC/MS法测定水中邻苯二甲酸酯类

王英,张占恩

(苏州科技学院,江苏省环境科学与工程重点实验室,江苏 苏州 215011)

摘要:采用固相萃取 - GC/MS法测定水中 6 种邻苯二甲酸酯类有机污染物,比较了不同固相萃取柱对萃取效果的影响,优化了水样 pH 值、水样流量、穿透体积、洗脱溶剂、洗脱剂体积、洗脱流量等萃取条件。方法在 $0.050 \mu\text{g/L} \sim 800 \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,检出限为 $0.008 \mu\text{g/L} \sim 0.03 \mu\text{g/L}$,标准溶液测定的 RSD $< 10.5\%$,实际水样加标回收率为 $80.0\% \sim 100\%$ 。

关键词:邻苯二甲酸酯类;固相萃取;GC/MS法;水质

中图分类号:O657.7⁺1

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2009)03-0041-04

Determination of Phthalate Esters in Water by Solid-phase Extraction and GC/MS

WANG Ying, ZHANG Zhan-en

(Jiangsu Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, University of Science and Technology of Suzhou, Suzhou, Jiangsu 215011, China)

Abstract: The 6 kinds of phthalate esters (PAEs) in water were determined by GC/MS with solid-phase extraction (SPE). The efficiencies of SPE were compared for optimization of the pH of water samples, water flow rate, breakthrough volume, eluting solvent and volume, eluting rate, etc. The linearity was good from $0.050 \mu\text{g/L}$ to $800 \mu\text{g/L}$ and the detection limits were from $0.008 \mu\text{g/L}$ to $0.03 \mu\text{g/L}$. The RSD of standard solution was $< 10.5\%$. The recoveries of practical samples were from 80.0% to 100% .

Key words: Phthalate esters; Solid-phase extraction; GC/MS; Water quality

邻苯二甲酸酯类 (PAEs) 因具有“三致”作用及较强的生物富集作用,被众多国际组织列为优先控制污染物^[1-2]。水中 PAEs 的测定通常采用高效液相色谱法 (HPLC) 和气相色谱法 (GC)^[3-4],测定的关键是样品前处理。经典的前处理技术是液液萃取法,富集倍数低,有机溶剂用量大,操作繁琐^[5-6]。固相萃取 (solid-phase extraction, SPE) 采用高效、高选择性固定相,具有富集倍数高、有机溶剂用量少、操作简单等优点,在水样 PAEs 前处理方面得到了广泛应用^[7-11]。今采用固相萃取 - 气相色谱/质谱法 (GC/MS) 测定水中 PAEs,结果令人满意。

- 5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 石英毛细管色谱柱,美国 Agilent 公司; Supelco 12 管防交叉污染固相萃取装置,美国 Supelco 公司; GM - 0.33 型隔膜真空泵,天津沸腾实验用品有限公司; DC - 12 型氮吹仪,上海安谱科学仪器有限公司; Heaion GDX - 403 柱 (500 mg); Heaion C₁₈ 柱 (500 mg); Agilent C₁₈ 柱 (500 mg); Supelco C₁₈ 柱 (500 mg); Millipore 纯水器,美国 Millipore 公司。

1 000 mg/L 邻苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (Diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二正丁酯 (Dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸丁基苄酯 (Benzylbutyl

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

HP 6890 - 5973N 气相色谱/质谱联用仪, HP

收稿日期:2008-10-24;修订日期:2009-03-10

基金项目:苏州市社会发展基金资助项目 (SS0734)

作者简介:王英 (1982—),女,陕西渭南人,在读研究生,研究方向为环境监测。

phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 [Bis(2-Ethylhexyl) phthalate, DEHP]、邻苯二甲酸二正辛酯 (Di-n-octyl phthalate, DNOP) 标准品, 天津东方绿色技术发展公司; 150 mg/L 6 种 PAEs 混合标准储备液, 以甲醇为溶剂, 将各单标准品稀释而成, 于冰箱内 4 ℃ 密封保存; 甲醇、二氯甲烷, 色谱纯; 试验用水为去有机物水, 由 Millipore 纯水器制得。

1.2 GC/MS 条件

GC 条件: 载气 (He) 流量 1.0 mL/min; 进样口温度 250 ℃; 柱温为程序升温, 初温 70 ℃, 以 25 ℃/min 升至 220 ℃, 再以 20 ℃/min 升至 240 ℃ (保持 1 min), 最后以 30 ℃/min 升至 280 ℃ (保持 5 min)。

MS 条件: 质谱采用 EI 离子源; 离子源温度 230 ℃; 四极杆温度 150 ℃; EI 电压 69.9 eV; 扫描范围 30 u ~ 300 u; 进样体积 1 μL。

1.3 试验步骤

(1) 固相萃取柱活化: 将固相萃取柱置于固相萃取装置的针座圈上, 先用 6 mL 二氯甲烷预洗, 再用 6 mL 甲醇过柱, 在甲醇完全流过萃取柱之前, 用 10 mL 纯水过柱, 使柱床处于润湿和活化状态备用。

(2) 水样富集: 用真空泵负压抽吸水样, 以约 3 mL/min 的流量通过活化过的萃取柱, 在萃取过程中始终保持柱床上至少有 1 cm 高的水样。当所有水样都通过萃取柱后, 用 10 mL 纯水冲洗样品瓶内壁, 并将冲洗液过柱, 继续真空抽吸 10 min ~ 20 min。

(3) 萃取柱洗脱: 用 6 mL 二氯甲烷淋洗萃取柱, 淋洗液经 1 cm 厚无水硫酸钠柱脱水, 再用氮吹仪在 40 ℃ 恒温水浴中吹脱, 定容至 0.5 mL 待 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 固相萃取柱的选择

固相萃取柱是样品富集、分离的关键。对于同一种分析物, 采用不同的萃取柱, 萃取效果不同; 即使采用同一种萃取柱, 型号、规格、厂家不同, 萃取效果也不同。选择固相萃取柱时, 要综合考虑萃取柱固定相和分析物的性质, 主要依据相似相溶原理。分析物的极性与固定相的极性越相似, 两者之间的作用力越强, 分析物在该固定相上的保留越完

全^[12]。因此, 应尽量选择与分析物极性相似的固定相。

PAEs 属弱极性化合物, 选用非极性的 C₁₈ 键合硅胶反相固定相符合相似相溶原理。另外, 键合硅胶优良的选择性使其能从复杂的基质中高选择性地分离和浓缩多种化合物, 多孔性质又使其具有较大的比表面积, 从而能够得到较高的回收率。

试验时, 调节配制好的模拟水样 pH 值 = 2, 分别选择 Heaion GDX-403 柱、Heaion C₁₈ 柱、Agilent C₁₈ 柱、Supelco C₁₈ 柱为固相萃取柱, 以 3 mL/min 的流量萃取水样, 用 6 mL 二氯甲烷以 2 mL/min 的流量洗脱, 按步骤作回收率分析, 每种小柱作 10 次平行试验。结果发现, Heaion GDX-403 柱 10 次试验对 6 种 PAEs 的回收率均低于 50%, 主要由于该柱属极性树脂, 而 PAEs 属弱极性化合物, 不符合相似相溶原理; Heaion C₁₈ 柱 10 次试验对 6 种 PAEs 的回收率时高时低, 说明该柱稳定性较差; Agilent C₁₈ 柱和 Supelco C₁₈ 柱稳定性均较好, 而 Supelco C₁₈ 柱对 6 种 PAEs 的回收率较 Agilent C₁₈ 柱高, 市场价格也较之便宜。因此, 该试验选择 Supelco C₁₈ 固相萃取柱。4 种固相萃取柱对 6 种 PAEs 的萃取效果见图 1。

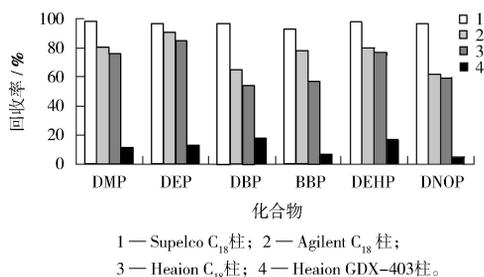


图 1 4 种固相萃取柱对 6 种 PAEs 的萃取效果

2.2 固相萃取条件的优化

2.2.1 水样 pH 值

调节水样 pH 值, 一方面可以去除部分杂质干扰, 提高萃取效率; 另一方面, 可以改变分析物在水相的存在形态和疏水性, 使其更易与固定相吸附, 从而提高目标物的萃取效率。分别在 pH 值为 1、2、5、7、9、12 条件下萃取, 结果表明, 当 pH 值 = 2 时, 萃取效率最高。

2.2.2 水样流量

在固相萃取过程中应选择适当的水样流量。流量过大, 分析物难以在固定相上充分分配, 使回

收率降低;流量减小可以提高回收率,但萃取时间会加长。试验了 2 mL/min、5 mL/min、8 mL/min、12 mL/min、15 mL/min 流量对萃取效果的影响,结果表明,当水样流量为 2 mL/min 和 5 mL/min 时,萃取效果较好且差别不大,流量进一步加大,萃取效果逐渐变差。综合考虑萃取时间和萃取效果,该试验选择水样流量为 3 mL/min。

2.2.3 穿透体积

理论上将固相萃取穿透体积定义为漏出的分析物浓度是原溶液中分析物浓度 1% 时样品溶液的总流出体积,与固相萃取柱的死体积、理论塔板数及分析物的保留因子等因素有关^[13]。不同化合物在不同填料及不同填料用量上的保留因子均不相同,穿透体积也不同。对于同一规格的固相萃取柱,水样浓度不同,穿透体积也不同。在实际测定中,应根据水样浓度及萃取柱类型选择适量水样。分别选择 500 mL、1 000 mL、1 500 mL、2 000 mL、2 500 mL 含 10 μg PAEs 的水样,用 500 mg Supelco C_{18} 柱萃取,用上述方法测定回收率,结果在 2 000 mL 时回收率开始下降,说明该柱对 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ PAEs 的穿透体积可达 2 000 mL。

2.2.4 洗脱溶剂

因 C_{18} 是反相萃取小柱,根据反相萃取溶剂的洗脱强度,分别选择二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷、二氯甲烷/乙酸乙酯混合溶液(体积比为 1:1)为洗脱溶剂,在上样流量 3 mL/min、洗脱流量 2 mL/min、洗脱体积 6 mL 条件下作回收率试验,结果表明,以二氯甲烷为洗脱剂,目标物出峰明显,峰形尖锐且杂质峰少,回收率最高。

2.2.5 洗脱剂体积

为确保萃取柱中富集的分析物被完全洗脱,必须加入一定体积的洗脱剂,但是当洗脱剂达到一定体积后,回收率将不再提高。另外,洗脱剂体积增大,氮吹体积也随之增大,会造成氮吹时间加长,以及杂质峰增多。因此,应在保证完全洗脱的条件

下,选择合适的洗脱剂体积。该试验确定最佳洗脱剂体积为 6 mL。

2.2.6 洗脱流量

在洗脱分析物的过程中,流量过大,会造成洗脱不完全,影响萃取效果和回收率;流量过小,又会增加洗脱时间,降低工作效率。在适当的流量下,萃取效果和回收率均可得到保证。分别考察了自然重力,以及 2 mL/min、4 mL/min、8 mL/min、10 mL/min 流量下的萃取效果,结果表明,当洗脱流量为 2 mL/min 时效果最好。

2.3 空白试验

为了降低环境中 PAEs 本底的干扰,应注意以下几点:选用纯度较高的色谱纯试剂,以降低试剂空白;试验用水为新制纯水,减少实验室空气及盛水容器对试验空白值的影响;使用经 12 h 浸泡、洗净、400 $^{\circ}\text{C}$ 烘干的玻璃器皿;无水硫酸钠装于塑料瓶中是造成空白值高的主要原因之一,该试验所用无水硫酸钠均于 400 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 3 h 后在干燥器中保存。

2.3.1 试剂及萃取柱空白

对试验使用的试剂及固相萃取柱作空白试验。分别取 6 mL 二氯甲烷和甲醇,用高纯氮气于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中缓慢吹至 0.5 mL 后 GC/MS 分析,同时将 4 种固相萃取柱活化、洗脱后作空白试验,结果表明,6 种 PAEs 均未检出。

2.3.2 全程序空白

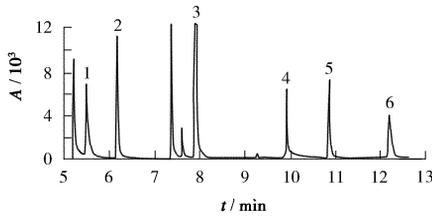
取与实际水样同体积的新制纯水,按试验步骤作全程序空白试验。当质谱检测使用全离子扫描(total ion monitoring mode, TM)时,6 种 PAEs 均未出峰;当使用选择离子扫描(selective ion monitoring mode, SM)时,目标分析物均低于最低检出限,可以满足分析要求。

2.4 实际水样测定与加标回收试验

用该方法测定京杭运河苏州段水样,并作加标回收试验,结果见表 1,加标样气相色谱峰见图 2。

表 1 水样测定与加标回收试验结果 ($n=5$)

化合物	水样测定值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后测定值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 / %	RSD / %
DMP	0.160	0.500	0.650	98.0	5.8
DEP	0.400	0.500	0.900	100	6.3
DBP	0.130	0.500	0.610	96.0	7.4
BBP	0.270	0.500	0.670	80.0	7.1
DEHP	0.440	0.500	0.850	82.0	8.2
DNOP	0.450	0.500	0.870	84.0	5.6



1—DMP; 2—DEP; 3—DBP; 4—BBP; 5—DEHP; 6—DNOP。

图 2 加标样气相色谱峰

2.5 方法线性、检出限与精密度

在最佳萃取条件下, 6 种 PAEs 的线性范围与检出限 ($S/N = 3$) 见表 2。质谱检测时分别采用 TM 和 SM 两种方式, 后者灵敏度比前者高得多, 适合于低浓度样品的测定。对 $5 \mu\text{g/L}$ 6 种 PAEs 平行测定 5 次, RSD 见表 2。

表 2 6 种 PAEs 的线性范围、检出限与 RSD

化合物	TM			SM			RSD / %
	线性范围 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相关系数	检出限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	线性范围 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相关系数	检出限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	
DMP	5.00 ~ 800	0.999 7	0.43	0.100 ~ 20.0	0.999 9	0.01	5.6
DEP	6.00 ~ 200	0.982 4	0.58	0.200 ~ 10.0	0.998 7	0.01	8.6
DBP	3.00 ~ 300	0.981 8	0.36	0.050 ~ 25.0	0.998 2	0.008	9.5
BBP	5.00 ~ 400	0.998 2	0.24	0.100 ~ 15.0	0.998 2	0.03	9.2
DEHP	5.00 ~ 600	0.995 4	0.32	0.100 ~ 20.0	0.999 6	0.01	7.7
DNOP	4.00 ~ 500	0.995 7	0.19	0.200 ~ 20.0	0.999 4	0.02	10.5

3 结语

选取 Supelco C_{18} 柱, 采用固相萃取 - 气相色谱/质谱法测定水中 6 种 PAEs, 方法线性范围宽, 检出限低, 回收率高, 精密度与准确度均满足测定要求。

[参考文献]

[1] 陈会明, 王超, 王星, 等. 高效液相色谱二极管阵列检测器测定化妆品中的 6 种酞酸酯 [J]. 分析测试学报, 2004, 23 (4): 61 - 64.

[2] CHARLES A S, DENNIS R P, THOMAS F P, et al. The environment fate of phthalate esters: a literature review [J]. Chemosphere, 1997, 35 (4): 667 - 749.

[3] MO C H, CAI Q Y, TANG S R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in vegetables from nine farms of the Pearl River Delta, South China [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2008, 8 (244): 667 - 749.

[4] 张付海, 张敏, 朱余, 等. 合肥市饮用水和水源水中邻苯二甲酸酯的污染现状调查 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20 (2): 22 - 24.

[5] 刘兴利, 吴莉莉. 色谱法测定邻苯二甲酸酯类样品的预处理研究 [J]. 西南民族大学学报 (自然科学版), 2006, 32 (3):

512 - 516

[6] 杨丽莉, 母应峰, 胡恩宇, 等. 固相萃取 - GC/MS 法测定水中有机氯农药 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20 (1): 25 - 28.

[7] 纪雷, 王岩, 林雨霏, 等. 水体中邻苯二甲酸酯类污染物在 HLB 柱净化条件优化的研究 [J]. 分析测试学报, 2008, 27 (7): 747 - 750.

[8] BROSSA L, MARCE R M, BORRULL F, et al. Determination of phthalate esters in water by polystyrene-divinylbenzene, PS - DVB [J]. Journal of Chromatography A, 2002 (963): 287 - 291.

[9] 戴树桂, 张东梅, 张仁江, 等. 固相萃取技术预富集环境水样中邻苯二甲酸酯 [J]. 环境科学, 2000, 31 (2): 66 - 69.

[10] 廖艳, 余煜棉, 赖子尼, 等. 固相萃取 - 气相色谱法检测水中的邻苯二甲酸酯 [J]. 化工环保, 2006, 26 (3): 235 - 238.

[11] 王鑫, 许小苗, 俞晔, 等. 固相萃取 - 气相色谱法同时测定水中的酞酸酯类环境激素 [J]. 食品工业科技, 2008, 29 (4): 287 - 289.

[12] 李存法, 何金环. 固相萃取技术及应用 [J]. 天中学刊, 2005, 20 (5): 13 - 16.

[13] 江桂斌. 环境样品前处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 67 - 69.