

# 水中酞酸酯类化合物的测定

杨丽莉, 胡恩宇, 母应锋

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

**摘要:** 通过筛选水中酞酸酯类化合物的萃取条件, 优选出方法简单、回收率高的萃取方法, 利用 GC-FID 和 GC-MS-SM 检测, 证明筛选的方法稳定可靠, 平均回收率在 98.1% ~ 105%, 在能力验证中获得了满意的结果。

**关键词:** 酞酸酯; 气相色谱; 气相色谱/质谱; 水质

中图分类号: O657.7<sup>+</sup> 文献标识码: C 文章编号: 1006-2009(2008)04-0046-03

## Determination of Phthalate Esters in the Water

YANG Li-li HU En-yu MU Ying-feng

(Nanjing Environmental Monitoring Central Station, Nanjing, Jiangsu 210013 China)

**Abstract** A simple extraction method for the high recovery was reported. The optimization method was suitable for the extraction of phthalate esters from water samples. The results were gotten by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) and gas chromatography mass spectrometer with selected ion monitoring (GC-MS-SM). The average recoveries were between 98.1% ~ 105%. The method had been applied in the laboratory proficiency testing of phthalate esters and the results were satisfied.

**Key words** Phthalate ester; GC; GC/MS; Water quality

酞酸酯类化合物稳定, 不易分解, 对水环境的污染主要来自生产和使用酞酸酯的工厂废水。空气中颗粒物, 农用塑料薄膜、塑料垃圾等经雨水淋洗、土壤浸润也将酞酸酯带入水体。对水中酞酸酯的测定方法有多种, 主要为气相色谱法、液相色谱法、气相色谱/质谱联用法等。在以上方法应用时发现, 推荐使用的液-液萃取法对水中酞酸酯类化合物的萃取效率不理想, 有的组分回收率仅 50%, 固相萃取法使用的塑料萃取柱会带入较大干扰, 国外成熟的分析方法兼顾多组分分析, 准确度评价范围较宽, 对单组分样品检测时前处理方法有缺陷。随着监测能力的增强, 实验室能力验证和比对活动逐渐增加, 采取不同的前处理方法, 结果将有很大差异, 有必要建立一种针对不同种类酞酸酯的前处理方法, 以实现准确测定的目的<sup>[1-3]</sup>。筛选最佳的萃取水中酞酸酯的方法, 经比对样品分析效果良好<sup>[4-5]</sup>。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

岛津 GC-2010 气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器 (FID); Alltech-130 m × 0.32 mm × 0.25 μm 毛细管柱; 安捷伦 6890-5973 I 气相色谱/质谱联用仪, EI 电离源, DB-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 毛细管色谱柱, TurboVap II 氮气浓缩仪 (Caliper 公司)。

邻苯二甲酸二甲酯, 邻苯二甲酸二丁酯, 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯标准溶液 (质量浓度 1.0 g/L, 原国家环境保护总局标准样品研究所), 菲-d<sub>10</sub> (质量浓度 2 000 mg/L, 美国 Supelco 公司), 正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇均为色谱纯试剂。

#### 1.2 色谱条件

气相色谱条件: 柱箱温度 160 °C (1.0 min)  $\xrightarrow{40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  270 °C (3.0 min), 气化室 280 °C, 检测器

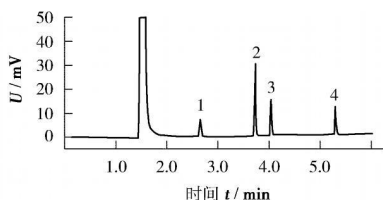
收稿日期: 2007-12-18 修订日期: 2008-04-25

作者简介: 杨丽莉 (1968-), 女, 江苏沛县人, 高级工程师, 学士, 从事环境监测工作。

280 ℃; 载气  $N_2$ , 柱流量 1.5 mL / min, 分流进样分流比 10:1, 氢气流量 35 mL / min, 空气流量 300 mL / min,

气相色谱 - 质谱条件: 柱箱温度 120 ℃ (1.0 min)  $\xrightarrow{40\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$  280 ℃ (4.0 min), 气化室 280 ℃, 传输线 280 ℃, 离子源 230 ℃, 四极杆 150 ℃, 离子源 EI 全扫描模式 (FullScan); 分流进样分流比 5:1; 载气  $He$ , 柱流量 1.0 mL / min, 定量方式: 选择离子定量 (SM); 定量离子: 邻苯二甲酸二甲酯  $m/z = 163$ , 邻苯二甲酸二丁酯  $m/z = 149$ , 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯  $m/z = 149$ , 内标菲- $d_{10}$   $m/z = 188$ .

在所选择的色谱条件下, 化合物的出峰顺序为: 邻苯二甲酸二甲酯, 内标菲- $d_{10}$ , 邻苯二甲酸二丁酯, 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯, 色谱图见图 1 和图 2.

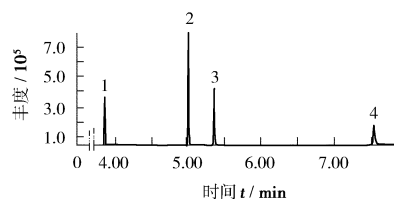


1——邻苯二甲酸二甲酯; 2——内标; 3——邻苯二甲酸二丁酯; 4——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

图 1 酞酸酯类标准气相色谱峰

### 1.3 萃取试剂筛选

在空白水中添加适量酞酸酯标准溶液, 分别用



1——邻苯二甲酸二甲酯; 2——内标; 3——邻苯二甲酸二丁酯; 4——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯。

图 2 酞酸酯类标准总离子流色谱峰

30 mL 二氯甲烷、正己烷、二氯甲烷 + 乙酸乙酯 [ $V(CH_2Cl_2):V(C_4H_8O_2) = 6:1$ ]、正己烷 + 乙酸乙酯 [ $V(C_6H_{14}):V(C_4H_8O_2) = 6:1$ ] 萃取水中的酞酸酯, 萃取液经氮气浓缩至 1.0 mL, 加入 5  $\mu$ L 内标溶液, 进行色谱或质谱/色谱联用仪分析, 通过计算各化合物的浓度, 与添加标准值对比, 考察各组分不同萃取试剂的回收率, 以选择最佳的萃取方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

用微量注射器精密量取 40  $\mu$ L, 80  $\mu$ L, 100  $\mu$ L, 200  $\mu$ L, 500  $\mu$ L 酞酸酯标准溶液于 10.0 mL 容量瓶中, 再各加入内标溶液 50  $\mu$ L, 用二氯甲烷定容至刻度, 配制成含各酞酸酯组分 4.0 mg/L, 8.0 mg/L, 10.0 mg/L, 20.0 mg/L, 50.0 mg/L 的标准溶液系列, 分别注入气相色谱和气/质联用仪分析, 以酞酸酯质量浓度为横坐标, 以各组分与内标的响应峰面积比值为纵坐标, 进行线性回归, 两种仪器测定的各组分回归方程见表 1。

表 1 酞酸酯类化合物线性试验

| 组分名称            | 分析方法       | 回归方程                   | 相关系数   |
|-----------------|------------|------------------------|--------|
| 邻苯二甲酸二甲酯        | 气相色谱法      | $y = 0.033x - 0.01$    | 0.9982 |
| 邻苯二甲酸二丁酯        |            | $y = 0.0344x - 0.0229$ | 0.9995 |
| 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 |            | $y = 0.0433x - 0.0002$ | 0.9994 |
| 邻苯二甲酸二甲酯        | 气相色谱/质谱联用法 | $y = 0.0603x - 0.008$  | 0.9999 |
| 邻苯二甲酸二丁酯        |            | $y = 0.0985x - 0.1287$ | 0.9995 |
| 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 |            | $y = 0.0539x - 0.1897$ | 0.9964 |

### 2.2 回收率试验

在水中添加一定质量浓度的酞酸酯标准溶液, 分别各用 30 mL 正己烷, 二氯甲烷、二氯甲烷 + 乙酸乙酯 [ $V(CH_2Cl_2):V(C_4H_8O_2) = 6:1$ ]、正己烷 + 乙酸乙酯 [ $V(C_6H_{14}):V(C_4H_8O_2) = 6:1$ ] 萃取两次, 合并萃取液, 于 45 ℃ 氮气浓缩至 1 mL, 加入

5  $\mu$ L 内标标准溶液, 进行色谱或质谱/色谱联用仪分析, 计算酞酸酯的含量, 与添加的已知浓度进行对比, 筛选最佳萃取试剂。结果表明, 用二氯甲烷、正己烷萃取水中酞酸酯, 效果都不理想, 对邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二丁酯的回收率相对高一些, 二氯甲烷萃取回收率可超过 90%, 但是对邻苯

二甲酸二(2-乙基己基)酯的回收率很小, 只能到 60% ~ 80%, 与理论结果相差较大。根据相似相溶原理, 试验在单一试剂中添加一定量的乙酸乙酯, 以混合试剂萃取水中酞酸酯, 发现可以有效地提高邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的回收率; 在二氯甲烷中添加乙酸乙酯效果最好, 回收率高、稳定性好, 而且萃取试剂在水样下层, 操作、分离方便, 经过与直接稀释样品对比, 回收率都在 95% 以上。

### 2.3 能力验证

该方法筛选的萃取方法在实验室能力验证中

得到应用。按照 2007 年 IERM T003 能力验证作业指导书的要求, 于 1 000 mL 空白水中加入 1.00 mL 能力验证酞酸酯标准溶液, 混合均匀, 测定水中酞酸酯的浓度, 以验证实验室的检测能力。取 100.0 mL 验证水样, 按照上述方法进行试验, 用各标准曲线计算浓缩液中酞酸酯的含量, 同时取同量酞酸酯标准溶液直接用试剂稀释至 1 mL, 加入内标后测定, 通过直接测定和萃取浓缩后的结果对比, 评价萃取回收率, 对比结果和全国实验室验证结果评判见表 2。

表 2 能力验证样品测定结果

| 萃取试剂              | 邻苯二甲酸二甲酯                     |          | 邻苯二甲酸二丁酯                     |          | 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯              |          |
|-------------------|------------------------------|----------|------------------------------|----------|------------------------------|----------|
|                   | 测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$ | 回收率 $\%$ | 测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$ | 回收率 $\%$ | 测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$ | 回收率 $\%$ |
| 直接稀释              | 107                          |          | 113                          |          | 139                          |          |
| 正己烷               | 78.2                         | 73.0     | 92.9                         | 82.2     | 52.2                         | 37.6     |
| 二氯甲烷              | 95.2                         | 88.9     | 98.2                         | 86.9     | 98.3                         | 70.7     |
| 正己烷 + 乙酸乙酯 (6+1)  | 93.2                         | 87.1     | 96.1                         | 85.0     | 101                          | 72.7     |
| 二氯甲烷 + 乙酸乙酯 (6+1) | 105                          | 98.1     | 114                          | 101      | 142                          | 102      |
| 能力验证结果            | 108                          |          | 115                          |          | 139                          |          |
| 实验室间 ZB 比分数       | -0.50                        |          | 0.24                         |          | 0.06                         |          |
| 能力验证结果评判          | 满意                           |          | 满意                           |          | 满意                           |          |

运用两种仪器同时对样品测定, 其结果没有显著性差异, 但是气相色谱/质谱联用法测定稳定性不如气相色谱法, 相对标准偏差较大, 尤其是邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的波动较大。因此, 在进行能力验证或标准样品考核时, 最好使用两种方法进行比对, 保证结果的准确性。

由表 2 可见, 用二氯甲烷 + 乙酸乙酯 [ $V(CH_2Cl_2):V(C_4H_8O_2) = 6:1$ ] 为萃取溶剂, 回收率高, 用此方法测定水中酞酸酯准确度, 优于现用其他方法推荐的提取方法。

### 2.4 干扰控制

由于工业生产及塑料制品的普遍使用, 酞酸酯类化合物广泛存在于环境中, 在对环境水样测定时应尽量注意避免干扰, 所用玻璃器皿(试剂瓶, 浓缩管等)清洗干净后, 放入 400 °C 马弗炉中烘烤 2 h 以上, 可有效地降低空白。另外, 所用实验用水最好为纯净水经过二次蒸馏, 储存于玻璃瓶中, 若选择固相萃取法进行水样的富集浓缩, 不能选择塑料的商品固相萃取柱, 应选择玻璃材质的固相萃

取柱, 尽量避免使用塑料制品储存的样品才能有效避免酞酸酯的干扰。

### 3 结论

研究筛选了水中酞酸酯类化合物测定的萃取条件, 利用气相色谱和气相色谱/质谱联用方法检测, 证明筛选的萃取方法稳定可靠。

#### [参考文献]

- [1] 中国环境科学研究院, 国家环境保护总局. GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [2] 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.
- [3] 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, 2003.
- [4] 杨丽莉, 张平奇, 纪英. 稀释介质对测定有机磷农药的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(2): 39.
- [5] 苏娜, 王玉平. 液相色谱法测定环境空气中的酞酸酯类[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(4): 28-30.