

液相色谱法测定环境空气中酞酸酯类

苏娜, 王玉平

(沈阳市环境监测中心站, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 制作了半挥发性有机物中流量采样装置, 使用超细玻璃纤维滤膜采样, 反相液相色谱法测定环境空气中酞酸酯类, 并对样品净化方式、目标化合物在气相和颗粒物上的分布规律及采样器的捕集效率进行了试验。方法在 0.50 mg/L ~ 50.0 mg/L 之间线性关系良好, 当浓缩体积为 1.0 mL、采样体积为 144 m³ 时, 目标化合物的检出限为 0.4 × 10⁻³ μg/m³ ~ 6.0 × 10⁻³ μg/m³; 当采样体积为 6 m³ 时, 检出限为 0.008 μg/m³ ~ 0.145 μg/m³。

关键词: 液相色谱法; 酞酸酯类; 环境空气

中图分类号: O657.7+2

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2007)04-0028-04

Determination of Phthalate Esters in Ambient Air by HPLC

SU Na, WANG Yu-ping

(Shenyang Environmental Monitoring Central Station, Shenyang, Liaoning 110016, China)

Abstract: The phthalate esters were detected by reversed phase HPLC in ambient air particles collected with super fine fiber membrane by self-made moderate flow equipments to capture semi volatile organic compounds. The experimental conditions were tested in method of sample purity, distribution of target compounds in air phase and particles, and capture efficiency of sampler. The linear relation of method was good between 0.50 mg/L and 50.0 mg/L. The limit detection of target compounds were from 0.4 × 10⁻³ μg/m³ to 6.0 × 10⁻³ μg/m³ as sample concentration volume was 1.0 mL at air sampling volume 144 m³. The limit detection of target compounds were from 0.008 μg/m³ to 0.145 μg/m³ as air sampling volume was 6 m³.

Key words: HPLC; Phthalate esters; Ambient air

酞酸酯类是环境激素类污染物, 化学性质稳定, 难降解, 主要用作增塑剂^[1]。随着工农业生产和塑料制品的广泛使用, 酞酸酯类已成为全球性最普遍的一类持久性环境污染物^[2]。目前测定酞酸酯类的方法主要有气相色谱法、气相色谱-质谱法和液相色谱法, 前两种方法分离度好, 灵敏度高, 但进样口和检测器易受污染, 灵敏度波动较大。对于环境空气中酞酸酯类的测定, 国际标准化组织 (ISO) 和美国 EPA 还没有建立相应的标准方法, 国内文献报道的方法大多为滤膜采样^[3-4]。今在 GD-X-502 吸附树脂采样、液相色谱法分离测定空气和废气中 6 种酞酸酯^[5]的基础上, 制作半挥发性有机物中流量采样装置, 用反相液相色谱法分离测定酞酸酯类, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

液相色谱仪, 配紫外检测器; ODS-C18 色谱柱, 25 cm × 4.6 mm; 中流量采样器, 能以 0.3 m/s 的气流速度 (流量约为 100 L/m³ ~ 120 L/m³) 将空气抽吸到玻璃纤维滤膜及吸附树脂上; 采样头, 由玻璃纤维滤膜固定架和吸附剂套筒两部分组成 (见图 1); 玻璃砂芯漏斗, 砂芯孔径为 20 μm ~ 30 μm, 筒内径为 40 mm, 长为 80 mm, 用于装吸附剂; 500 mL 索式提取器; 溶剂快速蒸发仪或 K-D 浓缩器; 恒温水浴装置, 能控制温度在 ±5。

超细玻璃纤维滤膜, 直径 90 mm; XAD-2 树

收稿日期: 2006-12-05; 修订日期: 2007-06-15

作者简介: 苏娜 (1962—), 女, 辽宁沈阳人, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

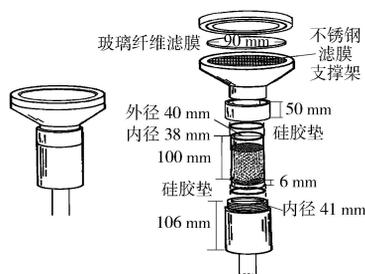


图 1 采样头示意

脂,用丙酮浸泡过夜,然后依次用甲醇、二氯甲烷(或体积比为 1:9 的乙醚/正己烷混合溶液)在索式提取器上回流提取 18 h 以上,干燥去除有机溶剂后密封保存;聚氨酯泡沫,密度为 $22 \text{ mg/cm}^3 \sim 25 \text{ mg/cm}^3$,切割成高为 10 mm ~ 15 mm、直径为 45 mm ~ 50 mm 的圆柱形;乙醚、二氯甲烷、正己烷、乙腈,液相色谱纯或分析纯重蒸;弗罗里硅土柱(1 000 mg),材质中不含酞酸酯;玻璃棉,在索式提取器中净化或用超声波提取净化,干燥后密封保存;无水硫酸钠,在马福炉中于 500 ~ 600 烘烤 2 h,于磨口玻璃瓶中密封保存;提取液,体积比为 1:9 的乙醚/正己烷混合溶液;淋洗液,体积比为 2:8 的乙醚/正己烷混合溶液;2 000 mg/L 酞酸酯类标准储备液,包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二丁基苄酯、邻苯二甲酸双(2-乙基-己基)酯 6 个组分,国家环保总局标样研究所;酞酸酯类标准使用液,用乙腈将标准储备液稀释而成;替代物邻苯二甲酸二苯酯,色谱纯。

1.2 样品采集与保存

安装玻璃纤维滤膜和吸附剂套筒,连接中流量采样器,以约 100 L/min 的流量采集环境空气 1 h ~ 24 h。采样结束后,将滤膜和装吸附剂的玻璃砂芯漏斗密封保存。样品采集后若不立即分析,应于暗处密封保存,4 °C 冷藏,7 d 内分析。

1.3 样品分析

1.3.1 样品提取和浓缩

将滤膜和装吸附剂的玻璃砂芯漏斗放入索式提取器中,用约 50 mL 提取液淋洗采样头滤膜支撑架,淋洗液置于索式提取器中,在吸附剂上加 100 μL 标准替代物,用体积比为 1:9 的乙醚/正己烷混合溶液回流提取 12 h ~ 16 h,每小时至少回流 4 次。于提取液中加入无水硫酸钠至硫酸钠颗粒可自由流动,然后将提取液全部转移至浓缩器中,

浓缩至 1.0 mL ~ 5.0 mL 待净化。

1.3.2 样品净化^[6-7]

净化柱使用前,用 5 mL 正己烷平衡净化(当 2 mL 正己烷流过净化柱后关闭活塞,让正己烷在柱中停留 5 min),弃去流出的溶剂。取浓缩定容后的样品溶液 0.5 mL ~ 1.0 mL 加入平衡过的净化柱,弃去流出的溶剂。用 3 mL ~ 4 mL 正己烷分 3 次洗涤装样品的容器,洗涤液一并加入柱中。被测定的样品吸附于净化柱上,弃去流出的干扰组分。用 10 mL 淋洗液淋洗净化柱,收集淋洗液于浓缩瓶中(当 2 mL 淋洗液流过净化柱后关闭活塞,平衡 5 min),浓缩,将溶剂交换为乙腈,定容至 1.0 mL。

1.3.3 色谱条件

检测波长 235 nm;参考波长 225 nm;ODS-C18 柱,25 cm \times 4.6 mm。流动相为乙腈和水,可设置成两种条件:乙腈体积分数在 20 min 内由 60% 梯度变化到 100%,流量 1.0 mL/min;乙腈体积分数在 25 min 内由 45% 梯度变化到 100%,流量 1.0 mL/min。

1.3.4 定性与定量方法

根据各组分的相对保留时间、不同波长下的吸收比及样品组分与标准样品的紫外光谱比较定性,外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线

酞酸酯类在紫外检测波段线性范围很宽,各目标化合物在 0.50 mg/L ~ 50.0 mg/L 之间相关系数 r 均 > 0.9998 。校准曲线分别为:邻苯二甲酸二甲酯 $y = 4.45x - 0.058$;邻苯二甲酸二乙酯 $y = 3.17x - 0.058$;邻苯二甲酸二丁基苄酯 $y = 1.88x + 0.033$;邻苯二甲酸二正丁酯 $y = 1.86x + 0.056$;邻苯二甲酸双(2-乙基-己基)酯 $y = 1.42x + 0.158$;邻苯二甲酸二正辛酯 $y = 1.20x + 0.053$;邻苯二甲酸二苯酯 $y = 3.51x + 0.061$ 。

2.2 样品净化效率

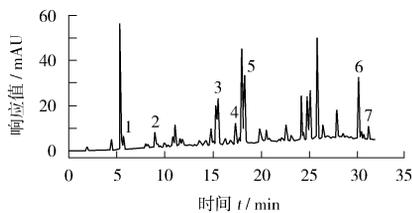
水中的酞酸酯类可用正己烷萃取,再用浓硫酸萃取正己烷相,将酞酸酯类转移到浓硫酸相中,用水稀释后再用正己烷反萃取^[1]。该方法对干扰物质的去除效果较好,但操作人员与浓硫酸接触,比较危险,而且样品与浓硫酸的接触时间不易掌握,时间稍长目标化合物损失严重,回收率低。使用弗罗里硅土小柱净化,节省溶剂,使用方便,重复性

好,对各目标化合物的回收率 >75%。样品净化加标回收率见表 1。

表 1 样品净化加标回收率 (n=6)

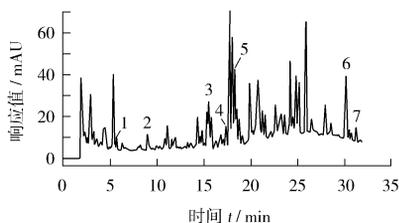
化合物名称	期望值	实测值	标准偏	平均回
	m /μg	m /μg	差 s/μg	收率 /%
邻苯二甲酸二甲酯	10.0	7.63	0.22	76.3
邻苯二甲酸二乙酯	10.0	8.20	0.32	82.0
邻苯二甲酸二丁基苄酯	10.0	9.67	0.94	96.7
邻苯二甲酸二正丁酯	10.0	8.80	0.45	88.0
邻苯二甲酸双(2-乙基-己基)酯	10.0	9.42	0.45	94.2
邻苯二甲酸二正辛酯	10.0	9.01	0.50	90.1
邻苯二甲酸二苯酯	8.23	6.94	0.49	84.3

使用弗罗里硅土小柱净化,可以去除样品中的极性物质和部分芳香烃类。试验表明,净化柱对 PAH 中的轻组分去除效果明显,对 4 环以上的 PAH 无去除效果,但在该方法设定的色谱条件下均不干扰测定。环境空气样品净化后和净化前的色谱峰见图 2 图 3,从图中可见,样品净化后杂质峰明显减少。



1——邻苯二甲酸二甲酯; 2——邻苯二甲酸二乙酯;
3——邻苯二甲酸二苯酯; 4——邻苯二甲酸二丁基苄酯;
5——邻苯二甲酸二正丁酯; 6——邻苯二甲酸双
(2-乙基-己基)酯; 7——邻苯二甲酸二正辛酯

图 2 净化后的环境空气样品色谱峰



1——邻苯二甲酸二甲酯; 2——邻苯二甲酸二乙酯;
3——邻苯二甲酸二苯酯; 4——邻苯二甲酸二丁基苄酯;
5——邻苯二甲酸二正丁酯; 6——邻苯二甲酸双
(2-乙基-己基)酯; 7——邻苯二甲酸二正辛酯

图 3 净化前的环境空气样品色谱峰

2.3 样品采集效率

2.3.1 目标化合物在滤膜和树脂上的分配比例

将酞酸酯类混合标样均匀滴加到采样头的滤膜上,以 100 L/min 的流量采集环境空气 24 h(采样时的环境温度为 22 ~ 25),分别测定滤膜及吸附树脂上的酞酸酯,计算目标化合物在滤膜和树脂上的分配比例,结果见表 2。从表 2 可见,分子量较大的酞酸酯类 70% 以上被捕集在滤膜上,分子量较小的 95% 以上被捕集在树脂上,其余的在两相中都有分布。

表 2 目标化合物在滤膜和树脂上的分配 (n=2)

化合物名称	分子量	总捕集质量 m /μg	分配比例 /%	
			滤膜	树脂
邻苯二甲酸二甲酯	194.19	3.32 ~ 3.72	0	100
邻苯二甲酸二乙酯	222.24	8.46 ~ 5.16	4 ~ 0	96 ~ 100
邻苯二甲酸二丁基苄酯	312.39	8.44 ~ 12.6	75 ~ 45	25 ~ 55
邻苯二甲酸二正丁酯	278.35	25.9 ~ 7.46	22 ~ 17	78 ~ 83
邻苯二甲酸双 (2-乙基-己基)酯	390.62	21.2 ~ 16.1	100 ~ 72	0 ~ 28
邻苯二甲酸二正辛酯	390.62	8.18 ~ 9.68	100 ~ 93	0 ~ 7
邻苯二甲酸二苯酯	319.34	9.72 ~ 9.84	94 ~ 88	6 ~ 12

2.3.2 采集样品的加标回收率

将酞酸酯类混合标样均匀滴加到采样头的滤膜上,以 100 L/min 的流量采集环境空气 24 h,同时采集环境本底样品。采集样品的加标回收率见表 3。

表 3 采集样品的加标回收率 (n=2)

化合物名称	期望值	环境本底	加标样品	回收率 / %
	m /μg	测定值 m /μg	测定值 m /μg	
邻苯二甲酸二甲酯	55.0	0	21.1	38.4
邻苯二甲酸二乙酯	55.0	0	32.2	58.5
邻苯二甲酸二丁基苄酯	55.0	7.70	68.1	110
邻苯二甲酸二正丁酯	55.0	17.1	61.4	80.5
邻苯二甲酸双 (2-乙基-己基)酯	55.0	34.1	88.7	99.3
邻苯二甲酸二正辛酯	55.0	0	52.5	95.4
邻苯二甲酸二苯酯	72.4	0	73.5	102

2.4 方法检出限

将低浓度加标样品回流提取、浓缩、净化后测定 (n=6),按 MDL = 3.37s 计算方法检出限,结果见表 4。式中 3.37 为显著性水平 0.01、自由度 5 时 t 分布的临界值 (单侧)。

表 4 方法检出限

化合物名称	期望值 /(mg · L ⁻¹)	测定均值 /(mg · L ⁻¹)	s /(mg · L ⁻¹)	MDL /(mg · L ⁻¹)	MDL /(μg · m ⁻³)	MDL /(10 ⁻³ μg · m ⁻³)
邻苯二甲酸二甲酯	0.43	0.357	0.150	0.51	0.085	3.5
邻苯二甲酸二乙酯	0.43	0.394	0.060	0.20	0.033	1.4
邻苯二甲酸二丁基苯酯	0.43	0.176	0.030	0.09	0.015	0.6
邻苯二甲酸二正丁酯	0.43	1.18	0.260	0.87	0.145	6.0
邻苯二甲酸双(2-乙基-己基)酯	0.43	1.01	0.080	0.26	0.043	1.8
邻苯二甲酸二正辛酯	0.43	0.161	0.015	0.05	0.008	0.4
邻苯二甲酸二苯酯	0.51	0.200	0.040	0.15	0.025	1.0

进样体积为 10 μL, 浓缩体积为 1.0 mL; 采样体积为 6 m³; 采样体积为 144 m³。

3 结论

环境空气中的酞酸酯类在气相和颗粒物相中均有分布, 采用特制的中流量采样头, 除了邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯外, 对其他几种酞酸酯类的捕集效率均 > 80%。使用弗罗里硅土小柱净化样品, 对各目标化合物的回收率均 > 75%。

[参考文献]

[1] 李海燕, 施银桃, 曾庆福. 毛细管电泳法直接测定化工废水中邻苯二甲酸二丁酯 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18 (4):

19 - 20.

[2] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南 (下册) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
 [3] 王西奎, 王筱梅, 徐广通, 等. 大气样品中酞酸酯的分离与测定研究 [J]. 环境科学研究, 1995, 8 (6): 25 - 28.
 [4] 冯沈迎, 阮玉英, 高春梅, 等. 呼和浩特市大气中酞酸酯的初步研究 [J]. 上海环境科学, 1995, 14 (6): 35 - 36.
 [5] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
 [6] EPA 3610B, A lumina cleanup [S].
 [7] EPA 3620B, Florisil cleanup [S].

(上接第 14 页)

[41] SEMB S I, BREV IK E M, PEDERSEN-BJERGAARD S. Capillary gas chromatography combined with atomic emission detection for the analysis of DDT and metabolites [J]. Pergamon, 1998, 36 (2): 213 - 224.
 [42] JM ÓEZ J J, BERNAL J L, TOR B D, et al. Capillary gas chromatography with mass spectrometric and atomic emission detection for characterization and monitoring chlordimeform degradation in honey [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 946: 247 - 253.
 [43] CAMPILLO N, PENALVER R, AGU NAGA N, et al. Solid-phase microextraction and gas chromatography with atomic emission detection for multiresidue determination of pesticides in honey [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 562: 9 - 15.
 [44] V NAS P, CAMPILLO N, L ÓEZ-GARC Á I, et al. Determination of pesticides in waters by capillary gas chromatography with atomic emission detection [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 978: 249 - 256.
 [45] KROCK K A, W LKNS C L. Qualitative analysis of contaminated environmental extracts by multidimensional gas chromatography with infrared and mass spectral detection (MDGC - IR - MS) [J]. Journal of Chromatography A, 1996, 726: 167 - 178.
 [46] DALL ÓGE J, BEENS J, BRNKMAN U A T. Review comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and

versatile analytical tool [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1000: 69 - 108.
 [47] LEO L P, VAN S, JAN B, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with atomic emission detection and correlation with mass spectrometric detection: principles and application in petrochemical analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1019: 89 - 99.
 [48] MOHAMED A, JAN B, REN Ó J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography of complex samples by using a "reversed-type" column combination: application to food analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1054: 47 - 55.
 [49] MARR DTT P J, HAGLUND P, ONG R C Y. A review of environmental toxicant analysis by using multidimensional gas chromatography and comprehensive GC [J]. Clinica Chimica Acta, 2003, 328: 1 - 19.
 [50] MARR DTT P, SHELL IE R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002 (21): 573 - 583.
 [51] DALL ÓGE J, R IN M V, BEENS J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection applied to the determination of pesticides in food extracts [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 965: 207 - 217.

本栏目责任编辑 姚朝英