

土壤中酞酸酯的分析方法研究

汤国才 蔡玉祺

(国家环保局南京环境科学研究所, 南京, 210042)

摘 要

经过系统研究, 建立了以正己烷/丙酮(V/V:2/1)为溶剂, 对土壤进行超声萃取, 然后以浓 H_2SO_4 进行纯化的分析土壤中酞酸酯的方法。本方法具有省时、省溶剂、空白低及纯化效果好的特点, 具有很强的实用性。

关键词: 土壤, 酞酸酯, 分析方法。

酞酸酯主要用作增塑剂, 随着塑料工业的发展, 其用量日益增加, 它残留的持久性以及通过生物链浓缩对人体潜在的危害性, 引起人们广泛的关注, 其中六种酞酸酯化合物已被列入美国的EPA“优先污染物黑名单”中^[1]。在国内, 有人建议开展有机污染物监测方法的研究^[2], 其中酞酸酯化合物的分析方法研究被列入首选项目之中。

目前国内有关土壤中酞酸酯化合物分析方法的系统研究较少^[3], 本文参阅有关文献^[4-8], 对萃取方法、萃取溶剂和纯化等方面进行了系统研究, 建立了一种省时, 省溶剂的测定土壤中酞酸二丁酯(DBP)和酞酸二-(2-乙基己基)酯(DEHP)的分析方法。

实 验 部 分

1. 仪器和试剂

HP5890A气相色谱仪, 配电子捕获检测器(ECD), HP3392A自动积分仪。CX-250超声波清洗机(北京医疗设备二厂)。

标准品: 酞酸二丁酯(DBP), 酞酸二-(2-乙基己基)酯(DEHP), 纯度 $\geq 99.0\%$ (上海试剂厂)。

溶剂: 正己烷、丙酮、苯、甲醇、二氯甲烷均为分析纯, 使用前经二次全玻重蒸, 取中间馏份, 浓缩100倍色谱检验合格后使用。无水 Na_2SO_4 (分析纯), 400℃灼烧4h, 冷却后置于全玻干燥器内备用。Florisil土, 日本产, 60—100目, 400℃于马弗炉活化后, 再在130℃下烘3h, 用3% H_2O 去活。

2. 色谱条件

色谱柱为HP-17 10%苯甲基硅酮大口径毛细管柱(内径0.530mm, 柱长10m)。进样口温度250℃, 检测器温度250℃, 柱温170℃—220℃程序升温, 程温速率4℃/min, 载气(N_2)流速30ml/min。

3. 样品预处理与分析

3.1 样品预处理 土样风干后研磨、过60目筛, 冷藏。称取土样 20 g, 加入 40 ml 正己烷/丙酮 (V/V; 2/1) 振摇数下, 水浴超声振荡 5 min, 静置沉淀, 倾出上层溶剂, 再加入 20 ml 正己烷/丙酮 (V/V; 2/1) 二次, 重复以上操作, 倾出之溶剂层合并于 150 ml 分液漏斗中 (内盛 2% Na_2SO_4 水溶液 70 ml), 振荡, 静置, 己烷层转入 150 ml 锥形瓶中, 水层再加 20 ml 正己烷萃取一次, 己烷层合并于锥形瓶中, 在 K.D 浓缩仪上浓缩, 浓缩液再经 Florisil 土和浓 H_2SO_4 纯化, 最后由正己烷定容; GC-ECD 检测。

3.2 样品分析 由 DBP, DEHP 混合外标在 HP-17, HP-1 两种不同极性的色谱柱上进行双柱定性。以自动积分仪计算峰面积, 由 DBP, DEHP 混合外标法定量。

结 果 与 讨 论

1. 萃取方式的选择

用正己烷/丙酮混合溶剂 (V/V; 2/1) 萃取土壤, 比较不同萃取方式的萃取效果 (见表 1)。从表 1 可见, 超声萃取法效果最佳, 索氏萃取法次之。索氏法和振荡法耗时较长, 索氏法溶剂用量大, 故本实验选用超声萃取法, 样品经水浴超声 5 min, 更换新溶剂重复三次。

表 1 不同萃取方式萃取土壤中酞酸酯的比较 ($\mu\text{g/g}$)

Table 1 Comparision of method for extraction of phthalate esters from the soil

萃取方式	超声	索氏	振荡
DBP	$1.05 \pm 0.05(1)^{1)}$	$0.93 \pm 0.08(3)$	$0.83 \pm 0.01(3)$
DEHP	$0.53 \pm 0.05(1)$	$0.49 \pm 0.05(3)$	$0.44 \pm 0.02(3)$
溶剂/土壤	4:1	8:1	4:1
萃取时间 (h)	2 ²⁾	10	5 ²⁾

1) 括号内为平行实验次数; 2) 包括萃取、静置, 倾出上层溶液, 重复三次所需时间。

2. 萃取溶剂的选择

为了寻找从土壤中有效萃取酞酸酯的溶剂, 对正己烷、苯、甲醇、二氯甲烷、正己烷/丙酮 (V/V; 2/1) 混合溶剂的萃取效果进行比较, 结果见表 2。由表 2 可见, 萃取效果为: 正己烷/丙酮 (V/V; 2/1) $\geq$ 二氯甲烷 $\gg$ 甲醇, 苯 $>$ 正己烷。本实验选用正己烷/丙酮 (V/V; 2/1) 混合溶剂作萃取剂。

表 2 不同溶剂萃取效果比较 ($n=3$) ($\mu\text{g/g}$)

Table 2 Comparision of solvents for extraction of phthalate esters from the soil

化 合 物	正己烷	甲 醇	苯	二氯甲烷	正己烷/丙酮
DBP	0.39 ± 0.07	0.76 ± 0.07	0.81 ± 0.10	1.50 ± 0.15	1.71 ± 0.08
DEHP	0.76 ± 0.20	0.93 ± 0.16	0.88 ± 0.02	1.34 ± 0.14	1.65 ± 0.04

3. 样品的纯化

由于土壤组分复杂,经正己烷/丙酮萃取,色素等很多杂质进入萃取溶剂,严重干扰ECD的检测,因此,有必要对样品进行纯化,一般分 Florisil 土处理(色素较淡的样品可免此步骤)和浓 H_2SO_4 纯化二步。

3.1 Florisil 土纯化 正己烷/丙酮萃取液经与水分配, K. D 浓缩至 3—5 ml 后,移至小玻璃漏斗改制的微型 Florisil 柱(内径 0.5 cm, 内装 0.3 g), 用 3—4 ml 苯淋洗, 收取淋洗液于 30 ml 具塞试管中(酞酸酯回收率 100%)。柱上端红褐色胶质部分不被淋下, 达到初步纯化目的。

3.2 浓 H_2SO_4 纯化 许多有关酞酸酯土壤样品的纯化都是基于样品在硅胶、氧化铝或 Florisil 土上吸附之后,再用不同极性的溶剂进行淋洗,但这种方法一般非常耗时、耗溶剂,且易带来高空白。本实验利用酞酸酯在正己烷和浓 H_2SO_4 两相中的溶解性的变化,用浓 H_2SO_4 纯化土壤样品。具体步骤是:苯淋洗液用高纯 N_2 吹干后,加 3 ml 正己烷、1.5 ml 浓 H_2SO_4 , 振摇 5 min, 静置 10 min, 吸走上层己烷,加 1—2 ml 己烷洗涤酸层二次,去己烷,加入 3 ml 己烷,在冰冷下滴加净水 15—20 ml, 振摇 5 min, 静置分层后吸取己烷层于 5 ml 具塞试管中,再二次各用 1—2 ml 己烷萃取酸层,己烷层一并并入具塞试管中,高纯 N_2 吹至适量后己烷定容待测。

4. 回收率

浓 H_2SO_4 处理样品中水的加入量对酞酸酯回收率的影响如图 1 所示。用 1.5 ml 浓 H_2SO_4 处理 3 mL 10 ppm 酞酸酯,在开始阶段,添加水量对回收率影响很大,当 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4(V/V) \geq 10$ 后,回收率基本稳定在 100% 左右。

浓硫酸处理时间和温度对回收率的影响如表 3 所示。从表 3 可见,用硫酸法纯化, DBP 和 DEHP 的回收率既不受温度也不随时间的变化而变化。

图 2 为样品在浓硫酸纯化前后的色谱图。由图 2 可见纯化效果较好,对于 DBP, DEHP 之外的酞酸酯测定也可用此法纯化,而且也适于脂类样品(如鱼体)的纯化^[7]。

Thuren 等人^[7]应用发烟硫酸(5% SO_3)处理样品取得了较好的效果,但也有人为^[5],使用发烟硫酸会使一部分酯分解。另外,发烟浓硫酸危险性大,一般实验室都难以找到,本实验用浓 H_2SO_4 代替发烟硫酸同样取得了较好的纯化效果,适于推广使用。

土壤样品添加回收率的测定结果如表 4 所示。DBP 和 DEHP 的平均回收率分别在 83.5% 和 93.1%, 满足了定量分析的要求。

5. 空白

在石油化学工业极其发达的今天,聚氯乙烯等塑料制品充满各个角落。在酞酸酯化合物的分析中,实验过程的空白是一个关键问题^[4,5],因而酞酸酯测定的灵敏度和精密

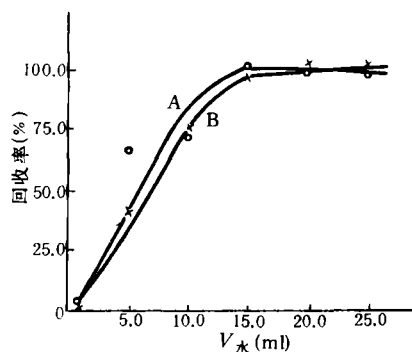


图 1 回收率随加入水量的变化

(A) DBP, (B) DEHP

Fig.1 Recovery of phthalate esters after treatment with different amount of water

表 3 浓硫酸作用时间和温度对回收率的影响(%)

Table 3 Recovery of phthalate esters added to hexane solutions at different reaction temperatures and different duration with sulphuric acid treatment($n=3$)

化 合 物	时 间		温 度	
	10min	12h	0℃	20℃
DBP	99.0	99.4	98.8	99.0
DEHP	101.1	96.4	99.7	101.1

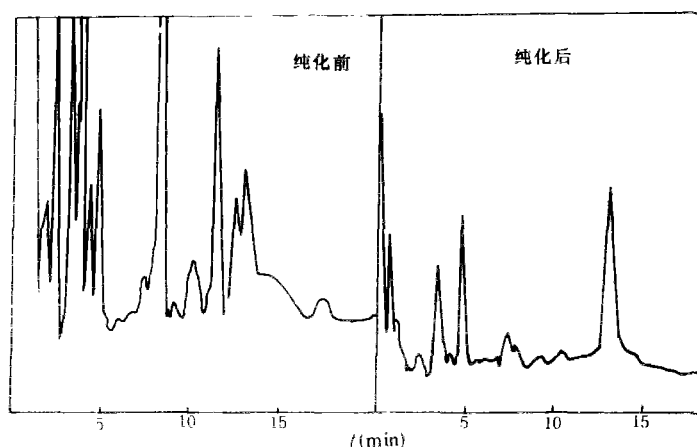


图 2 浓硫酸纯化前后土样的色谱图

Fig.2 GC chromatogram of soil sample in before and after treatment by sulphuric acid

表 4 方法回收率(%)

Table 4 Recovery of the method

化合物	添加量 (μg)	回收量 (μg)	回收率 (%)	变异系数 (%)
DBP	10.00	8.35	83.5 ± 7.6	9.1
DEHP	10.00	9.31	9.31 ± 7.5	8.1

表 5 实际样品测定结果($\mu\text{g/g}$)

Table 5 Determination results of samples

化合物	样 品			
	1	2	3	4
DBP	0.534	0.862	0.512	0.458
DEHP	1.890	0.382	0.475	0.469

度往往取决于二次污染降低到何种程度。为此,实验过程严禁与塑料制品接触。溶剂往往是高空白的重要来源,须经全玻二次重蒸后检验合格才能使用。玻璃器皿经一般处理之后,使用前要用重蒸后的己烷淋洗二次。本实验过程溶剂空白(20 g 土)为 15ppb(DBP)和 5ppb(DEHP)。

6. 实际样品的测定

利用本方法对沈阳东陵区PVC农膜中酞酸酯增塑剂在农田土壤中的残留作了调查,部分测定结果见表 5。

结 论

本研究提出以正己烷/丙酮 (V/V : 2/1) 为溶剂, 对土壤进行超声提取, 然后以浓 H_2SO_4 进行纯化来测定土壤中的酞酸酯, 本方法具有省时、省溶剂、空白低、纯化效果好的特点, 在实际应用中取得良好效果。

参 考 文 献

- [1] 中国环境科学出版社, 1989. 环境优先污染物. 11—13
- [2] 周文敏, 傅德黔, 1989. 开展优先监测研究, 发展有机污染测试技术. 中国环境监测, 5(5):33
- [3] 赵振华, 许征帆, 1982. 北京市大气飘尘和土壤样品中邻苯二甲酸酯的分离鉴定. 环境化学, 1(6):461
- [4] Peterson J C, Freeman D H, 1982. Method Validation of GC-MS-SIM Analysis of Phthalate Esters in Sediment. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 12:277
- [5] 分析化学译丛, 1989. 环境分析测试技术, 6(8—9):71
- [6] Russell D J, Mc Duffie B, 1983. Analysis for PE's in Environmental Samples; Separation from PCBs and Pesticides Using Dual Column Liquid Chromatography. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 15:165
- [7] Thuren A, Sodergren A, 1987. Clean-up with Sulphuric Acid Prior to the GC Determination of Phthalate Esters. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 28:309
- [8] Peterson J C, Freeman D H, 1984. Variations of Phthalate Ester Concentrations in Sediments from the Chester River, Maryland. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 18:237

1992年8月28日收到

STUDY ON ANALYSIS METHOD OF PHTHALATE ESTERS

Tang Guocai Cai Yuqi

(Nanjing Research Institute of Environmental Sciences,
National EPA of China, Nanjing, 210042)

ABSTRACT

After comparing different extraction methods and solvents for extracting phthalate esters, soil samples were extracted using ultrasonic with n -hexane/acetone (V/V : 2/1), then purified with sulphuric acid, analysed by GC-ECD. The spiked recoveries for DBP and DEHP were 83.5% and 93.1%, respectively. The method has the characteristics of saving time and solvents, with good purification efficiency and low blank.

Keywords: soil, phthalate esters, analysis method