

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.01.2016051302

李锦, 张占恩, 陈鑫, 等. 超声提取-分散液相微萃取-气相色谱质谱法测定大气 PM_{2.5} 中 15 种邻苯二甲酸酯[J]. 环境化学, 2017, 36(1): 183-189.

LI Jin, ZHANG Zhanen, CHEN Xin, et al. Determination of fifteen phthalate esters in air particulate matter (PM_{2.5}) by ultrasonic extraction-dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 183-189.

超声提取-分散液相微萃取-气相色谱质谱法 测定大气 PM_{2.5} 中 15 种邻苯二甲酸酯

李锦^{1,2} 张占恩^{1,3} 陈鑫^{1,2} 曹颖霞^{1,2} 顾海东^{1,2} 张丽君^{1,2*}

(1. 苏州科技大学, 环境科学与工程学院, 苏州, 215009; 2. 苏州科技大学, 江苏省环境科学与工程重点实验室, 苏州, 215009;
3. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 苏州, 215009)

摘要 建立了超声提取-分散液相微萃取联合气相色谱质谱法测定大气 PM_{2.5} 中 15 种邻苯二甲酸酯的方法. 样品经过二氯甲烷和丙酮 (1:1, V/V) 提取后, 以 1,2-二氯苯为萃取剂、丙酮为分散剂, 运用分散液相微萃取法进一步萃取大气颗粒物 PM_{2.5} 中的邻苯二甲酸酯. 结果显示, 方法检出限为 0.29—4.77 pg·m⁻³, 最低检出限为 0.96—15.74 pg·m⁻³, 加标回收率为 72.7%—110.9%, 相对标准偏差为 0.6%—9.4%, 将此方法应用于苏州市某区大气 PM_{2.5} 中的邻苯二甲酸酯的测定, 检测出大部分邻苯二甲酸酯.

关键词 分散液相微萃取, 气相色谱质谱, 超声提取, PM_{2.5}, 邻苯二甲酸酯.

Determination of fifteen phthalate esters in air particulate matter (PM_{2.5}) by ultrasonic extraction- dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry

LI Jin^{1,2} ZHANG Zhanen^{1,3} CHEN Xin^{1,2} CAO Yingxia^{1,2} GU Haidong^{1,2} ZHANG Lijun^{1,2*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215009, China;
2. Jiangsu Key Laboratory for Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology,
Suzhou, 215009, China; 3. Jiangsu Collaborative Center of Water Treatment Technology and Material, Suzhou, 215009, China)

Abstract: An analytical method for the simultaneous determination of fifteen phthalate esters in air particulate matter (PM_{2.5}) was developed using ultrasonic extraction-dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry. The samples were extracted with dichloromethane-acetone (1:1, V/V) mixed solvent by ultrasonic extraction. 1, 2-dichlorobenzene was used as extractant and acetone was used as dispersive solvent, dispersive liquid-liquid microextraction was applied to analyze air particulate matter (PM_{2.5}) samples. The limits of detection (LOD) ranged from 0.29 to 4.77 pg·m⁻³ and the limits of quantification (LOQ) ranged from 0.96 to 15.74 pg·m⁻³. The spiked recoveries ranged from 72.7% to 110.9% and the RSDs ranged from 0.6% to 9.4%, respectively. This new method was successfully applied for the analysis of the phthalate esters in air particulate matter (PM_{2.5}) in Suzhou and most of PAEs were detected in the samples.

Keywords: dispersive liquid-liquid microextraction, gas chromatography-mass spectrometry,

2016年5月13日收稿 (Received: May 13, 2016).

* 通讯联系人, Tel: 13706214609, E-mail: szzhanglijun@163.com

Corresponding author, Tel: 13706214609, E-mail: szzhanglijun@163.com

ultrasonic extraction, $PM_{2.5}$, phthalates esters.

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 是一类内分泌干扰物质, 具有雌激素活性, 能够产生生殖毒性、胚胎毒性和遗传毒性, 少数 PAEs 还具有致癌、致畸和致突变^[1]. 目前被广泛应用于塑料、清洁剂、润滑油、个人护理品等产品中^[2-3]. 塑料中的 PAEs 与聚烯烃类分子之间以氢键或范德华力连接, 彼此保留相对独立的化学性质, 因此塑料中的 PAEs 易于向环境释放, 从而进入空气、水、土壤和生物等环境载体介质中^[4], 大气中的 PAEs 通常吸附在大气颗粒物 (特别是 $PM_{2.5}$) 中, 因此, 测定大气 $PM_{2.5}$ 中的 PAEs 便可了解大气中 PAEs 的污染情况.

目前, 大气中颗粒物样品的前处理方法主要有索氏提取法^[5]、超声提取法^[6]、加速溶剂萃取法^[7]等. 超声提取法所需装置简单, 与索氏提取法相比提取时间较短, 而加速溶剂萃取设备较为昂贵. 由于测定 $PM_{2.5}$ 中的污染物时可采集到的样品量通常很少, 因此需要分析方法的灵敏度较高. 分散液相微萃取 (DLLME) 是近年来发展起来的一种新型样品前处理技术^[8], 它具有萃取剂用量少、萃取效率高、萃取时间短、装置简单等优点.

为了提高分析方法的灵敏度, 本文尝试在处理样品时将超声提取与分散液相微萃取 (DLLME) 结合起来, 即样品先采用超声提取, 再用 DLLME 法对提取液中的待测物进行进一步浓缩, 然后再用气相色谱-质谱 (GC-MS) 法进行测定. 将超声提取与 DLLME 结合起来作为测定大气 $PM_{2.5}$ 中的 PAEs 的样品前处理方法目前尚未见报道.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 仪器与试剂

气相色谱质谱联用仪 (日本 SHIMADZU QP2010PLUS), DS-3510DTH 超声清洗器 (上海声析超声仪器有限公司), DC12H 氮吹仪 (上海安普科学仪器有限公司), 800 型离心沉淀机 (上海精科实业有限公司), 雷博 2030 智能大气综合采样器 (青岛高科技工业园雷博电子仪器厂), SKL-1200X 马弗炉 (合肥科晶材料技术有限公司), 90 mm 石英纤维滤膜 (海宁市桃园医疗化工仪器厂), 石英纤维滤膜 450 °C 灼烧 8 h, 以去除有机物, 降低空白干扰.

15 种邻苯二甲酸酯混合标样 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (上海安普科学仪器有限公司): 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP), 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP), 邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP), 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP), 邻苯二甲酸(2-甲氧基乙基)酯 (BMEP), 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 (BMPP), 邻苯二甲酸双(2-乙氧基乙基)酯 (BEEP), 邻苯二甲酸二戊酯 (DPP), 邻苯二甲酸二己酯 (DHP), 邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP), 邻苯二甲酸二丁氧基乙酯 (BBEP), 邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP), 邻苯二甲酸(2-乙基)己酯 (DEHP), 邻苯二甲酸二苯酯 (DPhP), 邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP) 纯度均大于 96.3%, 用甲醇定容至 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准储备液, 置于冰箱中 4 °C 下保存; 二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、甲醇、乙腈、乙醇、四氯化碳、1,2-二氯苯、2-氯甲苯、二硫化碳、氯化钠均为分析纯; 实验用水为超纯水.

1.2 色谱条件

色谱条件 色谱柱: DB-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 进样口温度: 250 °C; 柱箱温度: 60 °C; 分流进样, 分流比 10:1; 柱流量: $1.35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温程序: 初始温度 60 °C, 保持 1 min, 以 $25 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 220 °C, 保持 1 min, 以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 280 °C, 保持 2 min; 进样量: 1 μL ; 载气: 氮气 (纯度 > 99.999%); 溶剂延迟 4.5 min; 进样方式: 手动进样.

质谱条件 色谱质谱接口温度: 250 °C; 离子源温度: 200 °C, 离子化方式: EI, 电离能量: 70 eV, 质谱检测方式: 选择离子检测 (SIM), 保留时间、定性和定量离子见表 1.

1.3 样品前处理

取 20 μL PAEs 标准溶液 ($1000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 均匀滴加至石英纤维滤膜中, 晾干, 制成加标滤膜样若干份备用. 将加标滤膜 (或采集样品的滤膜) 剪碎, 装入萃取瓶中, 加入二氯甲烷和丙酮 (1:1, V/V) 提取剂 10 mL, 在常温下超声萃取 (功率 180 W) 30 min, 将提取液过滤至尖底离心管中; 再在萃取瓶中加入

10 mL 提取剂, 重复提取 1 次. 合并提取液, 氮吹至近干. 加 500 μL 丙酮于离心管中溶解待测物, 再加入 40 μL 1,2-二氯苯于离心管中, 混匀. 最后在离心管中加入 5 mL 质量分数为 30% 的氯化钠水溶液, 形成乳浊液, 以 3500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 7 min, 取沉积相 1 μL 进 GC-MS 进行定性定量测定.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 超声提取条件选择

2.1.1 超声提取剂的比例和体积的选择

本文考察了二氯甲烷、丙酮、正己烷作为超声提取剂时的萃取回收率, 结果发现二氯甲烷和丙酮对 PAEs 的提取效率均比较高, 因此选择二氯甲烷和丙酮混合溶液作为提取液. 同时, 本文还考察了二氯甲烷和丙酮不同体积比 2:1、1:1、1:2 的提取效果, 结果如图 1(a). 对于不同的邻苯二甲酸酯, 最佳萃取剂各不相同, 由于目标物种类较多, 需综合考虑提取效率, 当萃取剂为二氯甲烷和丙酮为 1:1 (V/V) 时萃取效果较好, 因此选择二氯甲烷和丙酮为 1:1 (V/V).

在超声提取过程中分别加入提取剂总体积为 15、20、25、30 mL. 如图 1(b). 回收率随着提取剂量的增加而增加, 当二氯甲烷和丙酮混合提取液体积大于 20 mL 后, 提取效果较为稳定, 对 15 种 PAEs 萃取效果均比较好, 为了节约溶剂, 减少对环境的危害, 同时减少氮吹的时间, 选择萃取液体积为 20 mL.

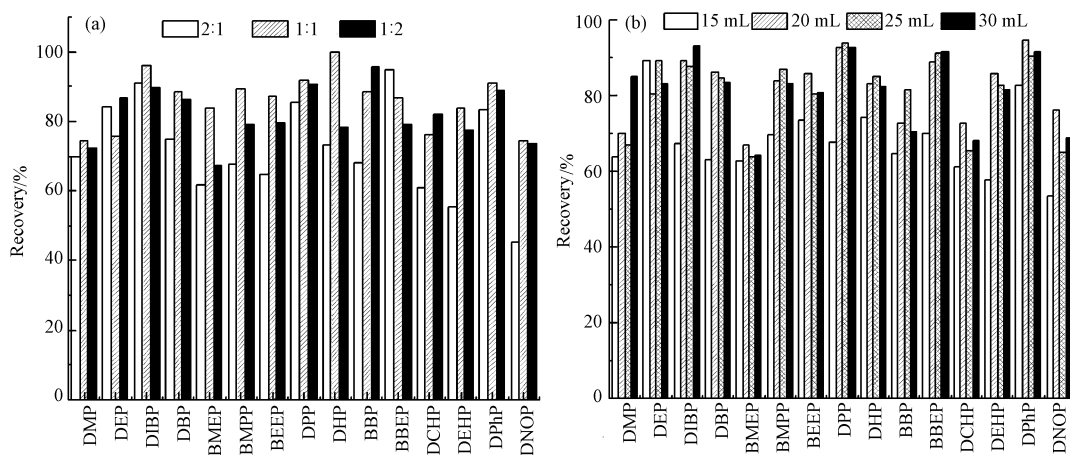


图 1 超声提取剂的体积比 (a) 和总体积 (b) 对萃取效率的影响

(a 萃取条件: 超声提取剂二氯甲烷和丙酮总体积为 30 mL、超声时间 20 min、萃取剂 1,2-二氯苯 30 μL 、分散剂丙酮 400 μL 、离子强度 20% (W/W); b 萃取条件: 超声提取剂二氯甲烷和丙酮 (1:1, V/V)、超声时间 30 min、萃取剂 1,2-二氯苯 40 μL 、分散剂丙酮 500 μL 、离子强度 20% (W/W))

Fig.1 The effects of the volume ratio (a) and total volume (b) of ultrasonic extractants on extraction efficiency (Extraction conditions a: ultrasonic extractant solvent, 30 ml dichloromethane-acetone; ultrasonic time, 20min; extraction solvent, 30 μL 1,2-dichlorobenzene; dispersant, 400 μL acetone; ionic strength, 20% (W/W). Extraction conditions b: ultrasonic extractant solvent, dichloromethane and acetone (1:1, V/V); ultrasonic time, 30 min; extraction solvent, 40 μL 1,2-dichlorobenzene; dispersant, 500 μL acetone; ionic strength, 20% (W/W).)

2.1.2 超声提取时间的选择

本文对采集的大气中细颗粒物样品进行超声提取时间的选择, 考察了超声提取时间为 10、20、30、40 min 时对目标物的回收率, 如图 2. 回收率随着超声提取时间的增加而增加, 当超声提取时间在 30 min 之后, 提取效果基本趋于稳定, 为了缩短提取时间, 因此选择超声提取时间为 30 min.

2.2 分散液相微萃取条件选择

常规的分散液相微萃取是从水样中萃取待测物的. 它是将含有微量疏水性萃取剂的水溶性有机溶剂 (分散剂) 加入到水样中, 使萃取剂瞬间均匀地分散于样品中从而实现快速萃取. 本文中被测物含在超声提取液中, 提取液经氮吹后用水溶性溶剂 (分散剂) 溶解待测物, 再将微量萃取剂加入到分散剂中, 然后加入纯水溶解分散剂, 使萃取剂从分散剂中分离出来.

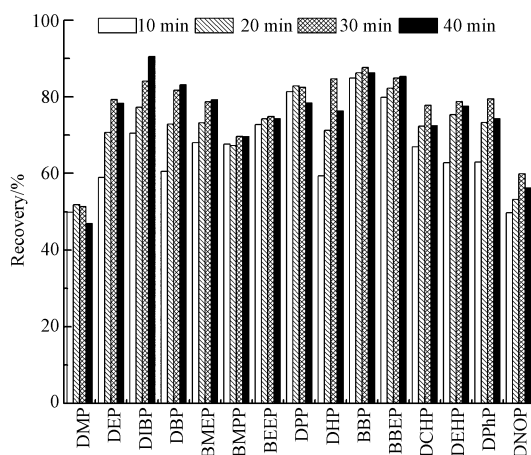


图2 超声提取时间对萃取效率的影响

(萃取条件: 超声提取剂为二氯甲烷和丙酮(1:1, V/V), 其它实验条件见图1(a))

Fig.2 Effect of ultrasonic extraction time on extraction efficiency

(Extraction condition; ultrasonic extractant, dichloromethane-acetone (1:1, V/V); for other conditions see fig.1(a))

2.2.1 萃取剂及其体积的选择

萃取剂应满足密度比水大,能较好地溶解目标物,并与水溶液形成明显的界面. 本文考察了四氯化碳、1,2-二氯苯、2-氯甲苯、二硫化碳等萃取剂. 如图3(a),综合考虑15种PAEs的回收率,选择1,2-二氯苯作为萃取剂时萃取效果较好,且1,2-二氯苯作为萃取剂时的谱图干扰组分少,峰形较好.

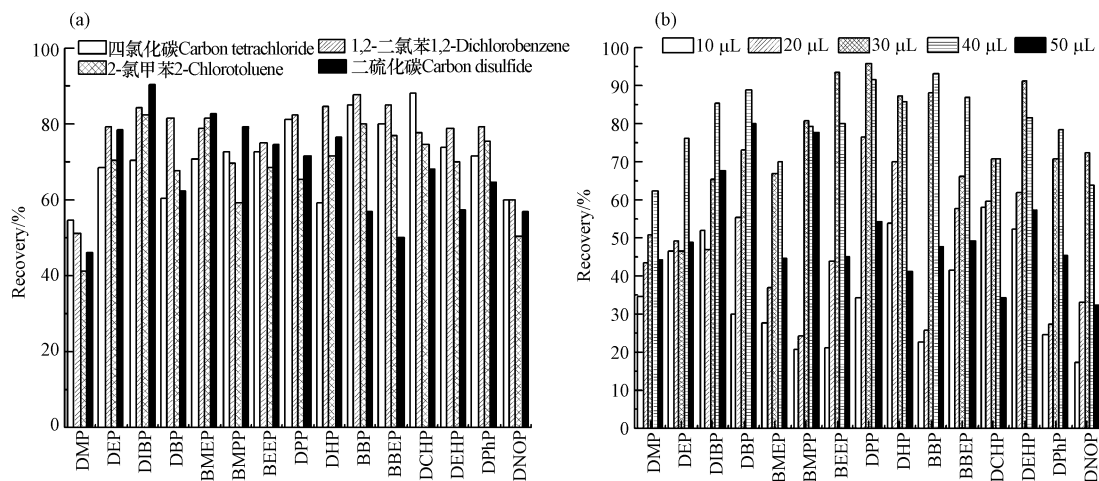


图3 萃取剂的种类(a)和体积(b)对萃取效率的影响

(a 萃取条件: 超声提取 30 min, 其他条件见图2; b 萃取条件: 萃取剂为1,2-二氯苯, 其他条件见图3(a))

Fig.3 The effects of the type (a) and volume (b) of extractants on extraction efficiency

(Extraction condition a; ultrasonic time, 30 min; for other conditions see fig.2; Extraction condition b; extractant, 1,2-dichlorobenzene; for other conditions see fig.3(a).)

萃取剂体积也是实验条件考察的因素之一,如图3(b),萃取回收率随着萃取剂体积增加而增加,当萃取剂体积超过40 μL时,回收率反而下降. 原因是萃取剂体积过小,形成乳浊液离心后沉积相体积小,不方便进样;而萃取剂体积过大,富集倍数则会下降,降低了目标物在萃取剂中的浓度. 选择萃取剂体积为40 μL.

2.2.2 分散剂及其体积的选择

实验分别考察了丙酮、甲醇、乙腈、乙醇、乙酸乙酯作为分散剂时的萃取回收率,分散剂的极性应介于水和萃取剂之间,能与水和萃取剂互溶. 如图4(a),丙酮作为分散剂时的萃取效果较好.

考察了丙酮体积为300、400、500、600 μL,如图4(b),萃取回收率随着分散剂体积增加而增加,当分

分散剂体积超过 500 μL 时, 回收率反而下降. 原因是分散剂体积过小时, 不容易形成乳浊液, 萃取效果不好; 分散剂体积较大时, 则目标物则会随着丙酮分散在水中, 离心后只能部分聚集到沉积相中, 因此选择分散剂体积为 500 μL .

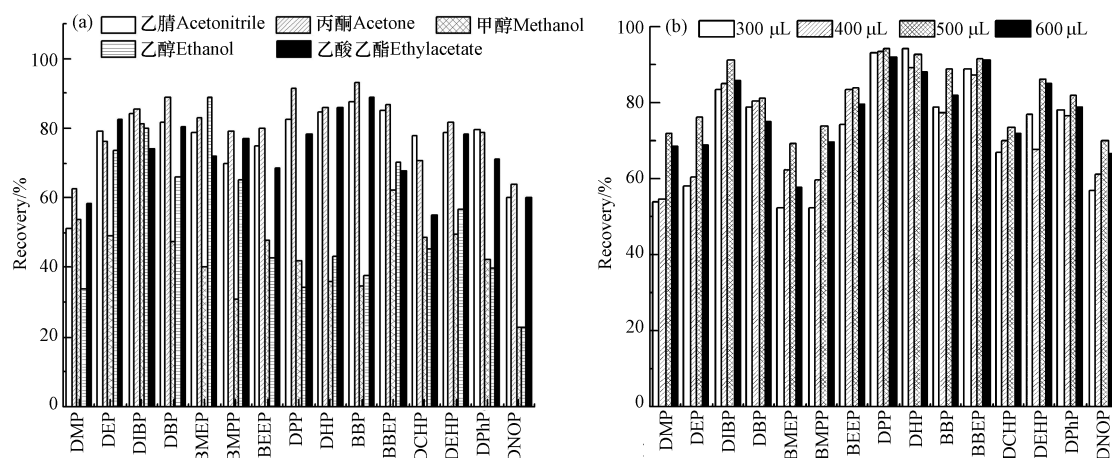


图 4 分散剂的种类 (a) 和体积 (b) 对萃取效率的影响

(a 萃取条件: 萃取剂为 40 μL , 其他条件见图 3 (b); b 萃取条件: 分散剂为丙酮, 其他条件见图 4 (a))

Fig.4 The effects of the type (a) and the volume (b) of dispersants on extraction efficiency

(Extraction conditions a: extractant volume, 40 μL ; for other conditions see fig.3(b);

Extraction conditions b: dispersant, acetone; for other conditions see fig.4(a).)

2.2.3 萃取时间的选择

该试验中分散液相微萃取为瞬间萃取, 萃取时间对萃取效率影响不大.

2.2.4 离子强度的选择

萃取过程中, 在水相中加盐会影响分析物在水相中的溶解度, 实验考察了氯化钠质量分数为 0%、10%、20%、30%、40% 的萃取回收率, 如图 5, 氯化钠质量分数为 30% 时萃取效果较好, 原因是一定量的盐能稳定目标物呈分子状态, 有助于目标物溶解在萃取剂中, 但是过多或者过少的盐都会使得目标物在萃取剂中的溶解度变低, 萃取效果不好.

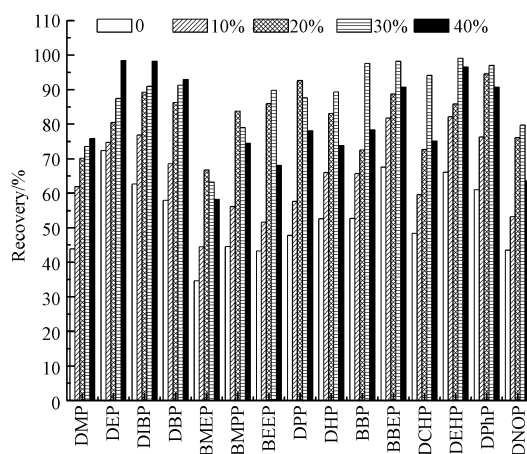


图 5 离子强度对萃取效率的影响

(萃取条件: 超声提取剂为 20 mL, 其他条件见图 1 (b))

Fig.5 The effects of the ionic strength on extraction efficiency

(Extraction condition: ultrasonic extractant volume, 20 mL; for other conditions see fig.1(b).)

2.3 空白干扰的控制

邻苯二甲酸酯属于增塑剂, 通常在塑料加工过程中加入邻苯二甲酸酯改善其柔韧性, 使其易于加工, 大部分塑料中均含此类物质, 因此实验过程中全部使用玻璃制品, 杜绝使用塑料制品. 所用玻璃器皿用甲醇、正己烷、超纯水依次超声冲洗并烘干. 将石英纤维滤膜放入马弗炉中以 450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 8 h, 每次实

验均做空白对照并进行扣除.

2.4 线性方程及检出限、定量下限

分别配制浓度为 2、10、25、50、250、500、2500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 系列标准混合溶液,取 20 μL 滴加至未采样的空白石英滤膜上,按照“1.3 节”进行样品前处理后进样浓度依次为 1、5、12.5、25、125、250、1250 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,以目标物浓度为横坐标(x , $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),对应峰面积为纵坐标(y)制成工作曲线,检出限(LOD)按信噪比 $S/N=3$ 计算,定量下限(LOQ)按信噪比 $S/N=10$ 计算.实验结果表明,PAEs 在 1—1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间有良好的线性关系,结果见表 1.

表 1 15 种 PAEs 的选择离子、线性方程、检出限及定量下限

Table 1 Characteristic ions, linear equations, correlation coefficients (r), limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ) of 15 PAEs

化合物 Compounds	保留时间 Retention time/min	选择离子 SIM(m/z)	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficients r	检出限 LOD/ ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)	定量下限 LOQ/ ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$)
DMP	7.23	163 *, 77, 133	$y=265.43x-90.838$	0.9988	0.40	1.32
DEP	8.05	149 *, 177, 105	$y=259.68x+468.9$	0.9999	0.34	1.12
DIBP	9.95	149 *, 57, 04	$y=481.6x+136.57$	0.9998	0.29	0.96
DBP	10.76	149 *, 205, 223	$y=581.56x+102.67$	0.9985	0.65	2.15
BMEP	11.13	59 *, 58, 149	$y=157.58x-231.95$	0.9998	2.47	8.15
BMPP	11.90	149 *, 167, 85	$y=160.18x-258.17$	0.9991	3.42	11.29
BEEP	12.27	45 *, 73, 149	$y=121.05x+210.35$	0.9993	2.07	6.83
DPP	12.70	149 *, 237, 43	$y=655.46x-79.085$	0.9998	1.02	3.37
DHP	15.00	149 *, 43, 251	$y=714.13x-54.784$	0.9994	1.17	3.86
BBP	15.22	149 *, 91, 206	$y=286.49x-266.77$	0.9983	2.65	8.75
BBEP	16.73	149 *, 57, 85	$y=68.935x-295.63$	0.9997	4.77	15.74
DCHP	17.52	149 *, 167, 55	$y=530.83x+63.759$	0.9998	0.79	2.61
DEHP	17.68	149 *, 167, 57	$y=398.63x-123.95$	0.9969	0.73	2.41
DPhP	17.80	77 *, 225, 104	$y=346.02x-103.39$	0.9998	1.55	5.12
DNOP	20.25	149 *, 207, 279	$y=956.62x-72.039$	0.9998	0.58	1.91

y , PAEs 峰面积 Peak area for PAEs; x , 进样前浓度 Concentration before injection samples; *, 定量离子 Quantitative ion.

取 20、5、1 μL PAEs 标准溶液(1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)分别滴加至采样后的石英纤维滤膜中,晾干,制成高、中、低不同加标滤膜样若干份备用,按照“1.3 节”步骤进行,连续测定 6 次,计算加标回收率和相对标准偏差,如表 2,加标回收率为 72.7%—110.9%,相对标准偏差为 0.6%—9.4%,说明此方法回收率高,重现性较好.

表 2 15 种邻苯二甲酸酯的加标回收率、相对标准偏差以及实际样品测定值

Table 2 The recovery of standards, relative standard deviations and contents of 15 PAEs in the air

化合物 Compounds	20 μL (1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		5 μL (1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		1 μL (1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		Air sample	
	加标回收率 Recovery/%	相对标准偏差/% RSD($n=6$)	加标回收率 Recovery/%	相对标准偏差/% RSD($n=6$)	加标回收率 Recovery/%	相对标准偏差/% RSD($n=6$)	实测值 Detected/ ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	相对标准偏差/% RSD($n=6$)
DMP	72.7	3.1	82.0	3.4	77.7	0.7	0.008	2.3
DEP	98.8	2.2	102.4	1.5	105.4	1.4	ND.	1.3
DIBP	73.3	2.4	82.4	0.9	89.2	5.9	1.625	0.9
DBP	77.4	1.4	92.4	1.0	92.6	6.7	0.553	5.4
BMEP	102.5	0.9	98.7	4.2	107.3	1.8	0.012	3.8
BMPP	96.8	1.8	100.5	3.2	95.1	3.6	ND.	7.6
BEEP	87.1	2.7	92.3	1.0	90.5	1.2	0.053	3.1
DPP	96.8	0.8	90.7	8.6	93.4	2.3	ND.	7.4
DHP	87.5	2.5	90.5	1.4	100.5	5.9	0.170	0.7
BBP	81.5	4.5	110.7	0.7	98.4	0.7	0.328	6.9
BBEP	110.9	7.1	102.5	0.4	99.3	7.3	0.957	8.7
DCHP	96.0	2.1	97.2	3.9	99.4	8.4	0.683	3.5
DEHP	107.2	7.5	99.3	4.8	105.2	9.4	0.181	2.9
DPhP	108.5	0.6	100.7	5.2	102.7	0.9	ND.	5.8
DNOP	79.4	2.2	89.3	4.8	90.0	8.7	0.036	2.4

ND., 未检出. ND., Not detected.

2.5 实际样品的测定

对苏州市某区大气进行采样分析, 采样流量为 100 L·min⁻¹, 采样时间为 24 h. 将采样体积换算成标准大气压力下体积, 如表 2 所示, 大部分邻苯二甲酸酯均有检出, 实际样品的相对标准偏差在 0.7%—8.7% 之间, 重现性较好, 可满足实际大气样品中邻苯二甲酸酯的测定. 如图 6, 实际大气 PM_{2.5} 中邻苯二甲酸酯选择离子色谱图(图 6).

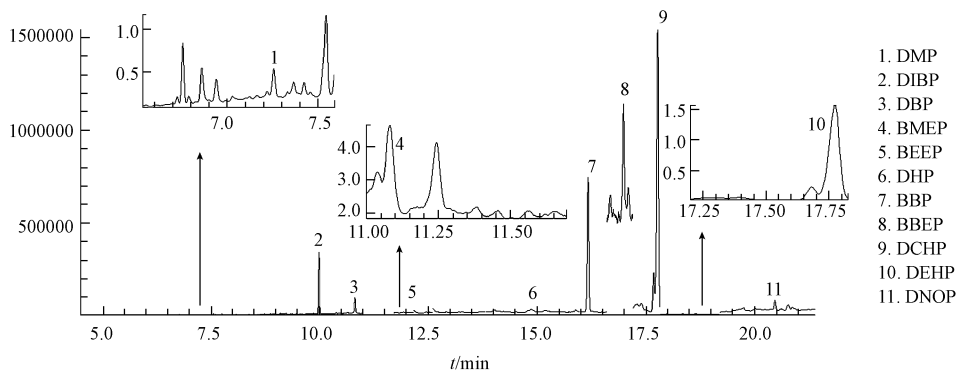


图 6 实际大气 PM_{2.5} 中邻苯二甲酸酯选择离子色谱图

Fig.6 SIM chromatogram of fifteen phthalate esters in air particulate matter (PM_{2.5})

3 结论 (Conclusion)

本文建立了超声提取-分散液相微萃取联合气相色谱质谱法测定大气 PM_{2.5} 中 15 种邻苯二甲酸酯的方法. 该方法具有线性范围广、重现性好、检出限低、萃取时间短等优点. 分散液相微萃取法中的萃取剂体积较小, 目标物富集浓缩至萃取剂中, 提高了分析方法的灵敏度, 且分散液相微萃取具有去除一部分干扰峰的作用. 该方法应用于大气 PM_{2.5} 中痕量的邻苯二甲酸酯的分析检测, 具有装置简单、成本低、溶剂用量少、绿色环保等优点, 具有良好的应用前景.

参考文献 (References)

- [1] CACHO J I, CAMPILLO N, VIÑAS P, et al. Direct sample introduction gas chromatography and mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cleaning products[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1380: 156-161.
- [2] VIÑAS P, CAMPILLO N, PASTOR-BELDA M, et al. Determination of phthalate esters in cleaning and personal care products by dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1376: 18-25.
- [3] BARP L, PURCARO G, FRANCHINA F A, et al. Determination of phthalate esters in vegetable oils using direct immersion solid-phase microextraction and fast gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 887: 237-244.
- [4] 王肖红, 胡小键, 张海婧, 等. 大气 PM_{2.5} 中 15 种邻苯二甲酸酯的超声提取-超高效液相色谱串联质谱测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2015, 32(1): 49-53.
WANG X H, HU X J, ZHANG H J, et al. Determination of 15 phthalate esters in PM_{2.5} by ultrasonic extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Environment and Health*, 2015, 32(1): 49-53 (in Chinese).
- [5] MARVIN C. H, ALLAN L, MCCARRY B. E, et al. A Comparison of Ultrasonic extraction and soxhlet extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments and air particulate material[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1992, 49(49): 221-230.
- [6] DAI X L, DAN L I, ZHANG L Z, et al. Determination of phthalate esters in particle matter(PM_{2.5}) by microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2014, 33(3): 349-353.
- [7] LIAUD C, MILLET M, CALVÉ S L. An analytical method coupling accelerated solvent extraction and HPLC-fluorescence for the quantification of particle-bound PAHs in indoor air sampled with a 3-stages cascade impactor[J]. *Talanta*, 2015, 131(1): 386-394.
- [8] REZAEI M, ASSADI Y, HOSSEINI M R M, et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1116(1/2): 1-9.