

· 监测技术 ·

doi: 10.3969/j.issn.1674-6732.2012.01.004

土壤中酞酸酯类化合物监测方法的质量控制研究

邓慕¹, 夏新², 王伟³, 马芳¹, 池靖², 多克辛³

(1. 北京科技大学, 北京 100083; 2. 中国环境监测总站, 北京 100012; 3. 河南省环境监测中心, 河南郑州 450004)

摘要: 从监测结果控制的角度对近 10 年的土壤中 PAEs 监测方法进行了探讨, 重点比较了索氏萃取-柱净化-GC/MS、微波萃取-柱净化-GC、加速溶剂萃取-柱净化-GC/MS 和加速溶剂萃取-GPC-GC/MS 方法的检出限、精密度和准确度。旨在为中国土壤监测方法的建立提供基础支撑, 为开展质量控制工作提供评价依据。

关键词: 土壤; 酞酸酯; 监测方法; 质量控制

中图分类号: X830.5

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2012)-01-0014-04

The Quality Control in the Monitoring Methods for Phthalate Esters in Soil

DENG Mu¹, XIA Xin², WANG Wei³, MA Fang¹, CHI Jing², DUO Ke-xin³

(1. Beijing Science and Technology University, Beijing 100083, China; 2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China; 3. Henan Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004, China)

ABSTRACT: The monitoring methods for phthalate esters (PAEs) in soil in recent 10 years was discussed from monitoring results control. The detection limit, precision and accuracy between the four monitoring methods including soxhlet extraction-column purification-GC/MS, microwave extraction-column purification-GC, accelerated solvent extraction-column purification-GC/MS and accelerated solvent extraction-GPC-GC/MS method were compared in this study. This paper aimed to provide basic support for the establishment of soil monitoring method, and offer evaluating basis for the conduct of quality control.

KEY WORDS: soil; phthalate esters; monitoring method; quality control

0 引言

酞酸酯 (PAEs) 主要作为塑料增塑剂应用于工业生产过程中, 具有致癌、致畸和致突变作用, 属环境激素类化合物, 已成为一种全球性的重要环境有机污染物。美国已将 6 种 PAEs (DMP、DEP、DBP、DOP、DEHP 和 BBP) 列入 129 种重点控制的污染物名单^[1]。中国环境优先控制污染物的“黑名单”中列出了 3 种 PAEs (DMP、DEP 和 DOP)^[2]。

随着痕量分析技术的进步, PAEs 的测定方法也逐渐成熟。目前, 中国已经颁布了水质中 PAEs 的监测方法——《水质 邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯的测定 液相色谱法》(HJ/T 72-2001)。由于环境介质中 PAEs 浓度较低, 一般不能直接测定, 必须采用一定的预处理技术使其达到可检测的水平。土壤中的有机物监测, 需要萃取、净化和分析三大环节, 监测方法相对复杂。美国 EPA 早已颁布水、空气、土壤和固体废物中 PAEs 的测定方

法, 监测技术相对成熟。虽然中国至今还没有公布 PAEs 监测标准方法, 但是, 近年来不断增加的土壤监测工作实际需要加速了中国土壤中 PAEs 监测方法的探索进程, 并且已经积累了一定的技术基础。

土壤监测工作迫切需要尽快建立 PAEs 监测的国标或行标方法, 以规范监测技术、提高监测质量、保证数据的可比性和准确性。由于各环境监测机构用于有机物监测的前处理和测试的仪器设备水平不同, 形成了中国当前多种监测方法并存的情况, 同时也存在着方法可比性的问题。为总结中国土壤中 PAEs 测定方法的研究现状, 为中国土壤监测标准方法的建立提供基础支撑, 从监测结果控制的角度开展监测方法探讨, 检索了近 10 年发表于国内科技期刊上有关土壤中 PAEs 监测方法的文

收稿日期: 2011-05-19; 修订日期: 2011-06-17

基金项目: 环保公益性行业科研专项项目(200809140)。

作者简介: 邓慕(1989—), 女, 硕士, 从事环境监测方向研究。

章,对其中具有代表性的40余篇文献进行了研究分析,比较了不同方法对方法检出限、精密度和准确度的影响。

1 监测方法

据不完全统计,中国现阶段土壤中PAEs的监测方法中,采用的萃取方法以索氏、超声波、微波和加速溶剂萃取为主,净化方法以柱净化或凝胶渗透色谱(GPC)净化为主,测试方法以GC和GC/MS为主,各种方法的统计比例见图1。特别是以索氏萃取-柱净化-GC/MS(简称方法1)^[3,4]、微波萃取-柱净化-GC(简称方法2)^[4-6]、加速溶剂萃取-柱净化-GC/MS(简称方法3)^[7-10]和加速溶剂萃取-GPC-GC/MS(简称方法4)^[11-13]4种组合方式为主,笔者重点针对这4种方法开展研究。

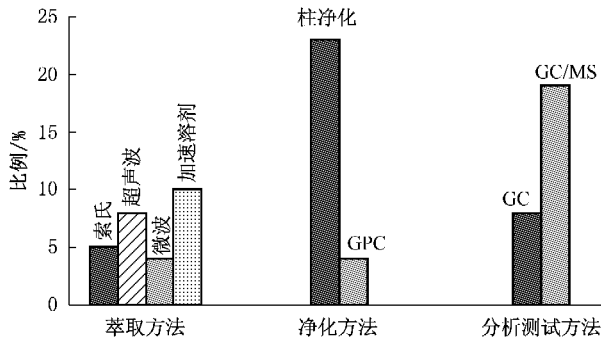


图1 土壤中PAEs萃取、净化和分析测试方法统计

土壤样品监测环节多,前处理操作相对复杂,方法名称相同并不意味着方法中的细节完全一致。例如,多家实验室都采用方法3,然而通过分析表明,其中的萃取溶剂、萃取温度、色谱柱种类和仪器操作条件之间均存在一些差异。笔者不对操作细节进行讨论,仅在方法的总体层面上进行分析。

2 研究内容

土壤样品监测中的质量控制内容可分为过程控制和结果控制。过程控制是指为达到监测质量目标而在监测过程中所实施的各项具体操作,主要包括试剂要求、萃取温度、溶剂及其用量、仪器设备种类及其操作参数、进样方式等。结果控制是指按照监测方法中的操作步骤实施监测活动而得到的测试结果的合理性判定因素等内容,主要包括精密度和准确度等。结果控制是环境监测工作中自控和他控的重要控制指标,《环境监测 分析方法标

准制修订技术导则》(HJ/T 168—2010)中对精密度和准确度提出了明确要求。

对有机物监测方法的研究表明,实验室内相对标准偏差(RSD)和加标回收率是考察监测方法精密度和准确度的重要指标,方法检出限是监测方法研究中必不可少的内容。重点从结果控制的角度考察采用上述4种方法测定DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP和DOP6种化合物的方法检出限、RSD及加标回收率。

3 结果分析

3.1 检出限

采用上述4种监测方法测定土壤中PAEs的检出限数据统计结果见表1,方法2的检出限分布见图2。分析表明:①4种方法相比较而言,方法2的检出限最低。②同一方法中的6种化合物相比,方法2中各化合物检出限差异不大,基本都在5 μg/kg以内;其他3种方法中各化合物检出限之间都存在明显差异。③净化方法同为柱净化、测试方法同为GC/MS时,DMP和DOP的索氏萃取与快速溶剂萃取的检出限较相近,分别约为15 μg/kg和30 μg/kg;DEP和DEHP两种方法的检出限差异较大;DBP和BBP两种方法的检出限也存在一定差异。④萃取方法同为快速溶剂萃取、测试方法同为GC/MS时,DMP、DEP、BBP和DEHP的两种净化方法的检出限比较接近,而DBP的差异较大。

表1 土壤中PAEs的检出限 μg/kg

方法编号	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
1	≤10	≤20	≤80	≤30	≤90	≤30
2	≤4	≤3	≤3	≤5	≤5	≤3
3	≤16	≤57	≤69	≤19	≤15	≤26
4	≤23	≤42	≤23	≤14	≤21	≤41

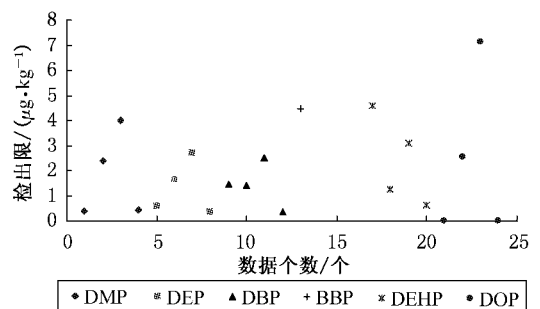


图2 微波-柱净化-GC测定土壤中PAEs的检出限

3.2 精密度

方法3针对实际土壤样品进行精密度研究,其RSD数据见图3。数据分析表明,实验室内精密度的 consistency 比较好,DMP、DBP、BBP和DOP的RSD基本在10%以内,DEP和DEHP的RSD略为分散,但也在15%以内。这不仅说明各实验室都能较好地控制室内精密度,而且表明加速溶剂萃取-柱净化-GC/MS测定土壤中PAEs的监测技术已经比较成熟,基本具备了建立标准方法的基础。

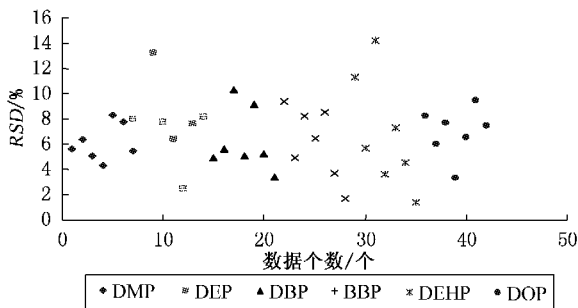


图3 速溶剂萃取-柱净化-GC/MS测定土壤中PAEs的RSD分布

方法1—4的RSD研究结果见表2。总体而言:(1)在4种监测方法中,各实验室能较好地控制室内精密度,RSD ≤ 15%,说明监测技术已经比较成熟。(2)方法2的RSD较小。(3)净化方法同为柱净化、测试方法同为GC/MS时,快速溶剂萃取的RSD小于索氏萃取。(4)萃取方法同为快速溶剂萃取、测试方法同为GC/MS时,柱净化的RSD小于GPC净化。(5)6种化合物相比较而言,RSD差异不大,基本保持在同一水平上。

表2 土壤中PAEs测定的RSD %

方法编号	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
1	≤14	≤14	≤10	≤10	≤14	≤10
2	≤8	≤8	≤8	≤8	≤12	≤8
3	≤10	≤15	≤10	≤10	≤15	≤10
4	≤15	≤15	≤15	≤15	≤10	≤10

3.3 准确度

方法3对实际样品加标回收率进行了研究,其分布情况见图4。可见,DMP、DEP、DBP和BBP的加标回收率基本在80%~110%范围内,DEHP和DOP的加标回收率略高,为80%~120%。6种化合物的加标回收率均在可接受范围内。

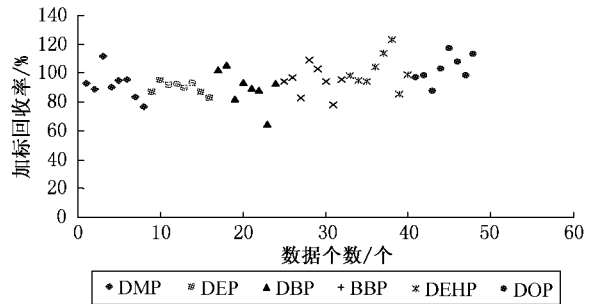


图4 速溶剂萃取-柱净化-GC/MS测定土壤中PAEs的加标回收率

对方法1—4的加标回收率研究结果见表3。可见:(1)4种方法相比,方法4的加标回收率较低。(2)萃取方法同为快速溶剂萃取、测试方法同为GC/MS时,6种化合物的GPC净化加标回收率都低于柱净化;DMP和DEP柱净化的加标回收率低于100%且下限较低。(3)净化方法同为柱净化、测试方法同为GC/MS时,6种化合物的索氏萃取加标回收率的上限一般低于快速溶剂萃取;6种化合物间的变化规律相似;DMP和DBP索氏萃取加标回收率低于100%。(4)DMP、DEP加标回收率低于100%的频率高;相对而言,DEHP和DOP的加标回收率略高于其他化合物。

表3 土壤中PAEs测定的加标回收率 %

方法编号	DMP	DEP	DBP	BBP	DEHP	DOP
1	75~95	80~105	75~95	90~110	95~120	95~115
2	90~110	90~100	80~95	70~85	70~95	90~110
3	75~110	80~100	70~110	75~115	80~125	85~120
4	65~85	65~90	70~105	80~105	75~105	70~110

4 结论

通过对当前测定土壤中PAEs 4种典型监测方法的验证数据分析探讨,得出如下结论:

(1)中国现行的监测方法中,萃取方法种类较多,以索氏萃取、微波萃取和加速溶剂萃取为主;净化方法以柱净化为主;测试方法以GC和GC/MS为主。

(2)不同方法的检出限有一定差异,微波萃取-柱净化-GC的检出限在5 μg/kg以内,且6种化合物较接近;索氏萃取-柱净化-GC/MS、加速溶剂萃取-柱净化-GC/MS和加速溶剂萃取-GPC-GC/MS的检出限一般在10~30 μg/kg之间,个别

(下转第23页)

广泛应用于工业废水中 COD 的测定,对于水质预报及突发环境污染事故的应急监测有着十分重要的意义。

(2) 数据稳定可靠 流动注射法 COD 在线监测,解决了标准方法使用 Ag_2SO_4 作催化剂,反应时间长、数据不同步的难题,使用 Mo_4 型催化剂反应速度明显加快,氧化反应基本完全,数据稳定,5 min 内吸光值仅在千分位有微小变动。

(3) 降低成本 Ag_2SO_4 价格昂贵且无法回收,标准方法中大量使用造成了样品分析单次成本的提高,重金属还对环境造成二次污染。本方法引入 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 消解

液,价格低廉,易于分解,减少二次污染,完全能满足分析的要求。

[参考文献]

(上接第16页)

化合物检出限较高。

(3) 各实验室都具备了较好的实验室内质量控制技术, RSD 均 $\leq 15\%$ 。

(4) 快速溶剂萃取-柱净化-GC/MS 方法具有较好的实验室适用性,已经具备建立方法的基础;索氏萃取-柱净化-GC/MS 和微波萃取-柱净化-GC 两种方法的精密度和准确度较好,实验室适用性也比较好的。

(5) 同一种方法中,6 种化合物的加标回收率之间存在差异,而且不同方法中的变化规律不一致,一般在 70% ~ 115% 之间,个别化合物偏高或偏低。

(6) 加速溶剂萃取-柱净化-GC/MS 和加速溶剂萃取-GPC-GC/MS 两种方法相比,后者 6 种化合物的加标回收率都低于前者,但是否完全由净化方法所引起,有必要统一萃取方法细节后进一步研究确定。

[参考文献]

- [1] 周文敏. 环境优先污染物[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989:11-13.
[2] 金相灿. 有机化合物污染化学—有毒有机物污染化学[M].

- [1] HJ/T 399—2007 水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法[S].
[2] 黄毅. 微波密封消解法测定 COD_{Cr} 值[J]. 上海环境科学,1996,15(5):32-34.
[3] 许健,周春洪,屠一峰. 快速测定 COD 最佳催化消解体系研究[J]. 分析实验室,2001,20(6):17-19.
[4] 王照龙. 利用助催化剂高压测定 COD_{Cr} [J]. 干旱环境监测,1997,11(1):43-45.
[5] 方肇伦. 流动注射分析法[M]. 北京:科学出版社,1999.

- 北京:清华大学出版社,1990:266-275.
[3] 朱媛媛,田靖,王伟,等. 土壤中 15 种酞酸酯类化合物测定[J]. 中国环境监测,2009(2):79-83.
[4] 陈丽旋,曾锋,崔昆燕. 微波辅助萃取与超声波萃取、索氏萃取环境样品中邻苯二甲酸酯的方法比较及其应用[J]. 广西师范大学学报:自然科学版,2003,21(z5).
[5] 李立忠,崔龙哲,孙杰,等. 酞酸酯类化合物在土壤中的残留测定及降解[J]. 环境科学与技术,2005(4).
[6] 陈莎,曹莹,苏粤,等. 微波萃取气相色谱法测定底泥中邻苯二甲酸酯[J]. 北京工业大学学报:自然科学版,2009(4).
[7] 张万峰,王雅辉,李冬梅. GC/MS 测定土壤中的酞酸酯[J]. 黑龙江环境通报,2009,33(1):84-85.
[8] 胡恩宇,母应锋,王美飞,等. 加速溶剂萃取-气相色谱/质谱法分析土壤中的酞酸酯[J]. 现代科学仪器,2010(6).
[9] 皮仙宏. 加速溶剂萃取法(ASE)测定土壤中酞酸酯类有机物[J]. 环境科学导刊,2008,27(6):98-100.
[10] 张小辉,王晓雁. 气相色谱-质谱联用法测定土壤中邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 岩矿测试,2010,29(5):531-534.
[11] 邵昶铭,朱文萍. 快速溶剂萃取-凝胶渗透色谱净化-GC/MS 分析土壤中酞酸酯(PAEs)[J]. 干旱环境监测,2009,23(2).
[12] 王玲玲,王潇磊,刘丹,等. 土壤介质中酞酸酯类污染物分析方法研究[J]. 中国环境监测,2009,25(4).
[13] 罗财红,郭志顺,孙静. 快速溶剂萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法测定沉积物中的酞酸酯[J]. 色谱,2010,28(5):481-490.