·监测技术·

DOI:10.3969/j.issn.1674-6732.2017.06.005

加速溶剂萃取 - 液相色谱测定土壤中酞酸酯类化合物

赵新娜
(河南省环境监测中心,河南　郑州　450004)

摘　要:建立了加速溶剂萃取 - 液相色谱法测定土壤中 14 种酞酸酯类化合物的方法。结果表明,该方法对 14 种酞酸酯分离度较好,加标回收率为 67.1% ~128%,精密度 RSD ($n=6$) 为 5.2% ~15.0%,方法检出限为 0.021 ~ 0.034 mg/kg。该方法操作简便、准确,具有较好的实用性。

关键词:加速溶剂萃取;液相色谱;土壤;酞酸酯类化合物
中图分类号:O657.7^{2+};X833　　**文献标志码**:B　　**文章编号**:1674 - 6732(2017)06 - 0024 - 05

Determination of Phthalate Esters in Soil by Accelerated Solvent Extraction and Liquid Chromatography

ZHAO Xin-na
(*He'nan Environmental Monitoring Center*, *Zhengzhou*, *He'nan* 450004, *China*)

Abstract: A method was established for the determination of 14 kinds of phthalate esters (PAEs) in soil by accelerated solvent extraction and liquid chromatography. The result demonstrated that 14 PAEs can be separated completely with the recoveries range of 67.1% ~128%, the accuracy RSD ($n=6$) range of 5.2% ~15.0%. The method detection limits were from 0.021 to 0.034 mg/kg. The determination method has the advantages of simple operation and accuracy, it is practical in soil analysis.

Key words: Accelerated solvent extraction; Liquid chromatography; Soil; Phthalate esters

酞酸酯(PAEs)是一类人工合成的环境激素类持久性难降解有机污染物,可通过呼吸、食物和皮肤接触进入动物及人体体内,对机体健康造成危害。鉴于 PAEs 类环境激素污染的广泛性,开展环境中 PAEs 的污染研究具有十分重要的理论意义和现实意义[1]。

目前,土壤中 PAEs 测试方法以 GC[2~3] 和 GC/MS[4~11] 为主,测定的目标物以 6 种 PAEs 为主,采用液相色谱法测定土壤中 14 种 PAEs 的研究几乎没有。现建立加速溶剂萃取 - 液相色谱法测定土壤中 14 种 PAEs 的方法,并对 4 种不同类型土壤样品中的 PAEs 进行定量检测,为土壤中 PAEs 的测定提供参考。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

岛津 LC - 20A 液相色谱仪;美国戴安快速溶剂萃取仪 ASE - 200;美国 Horizon 快速定量浓缩仪;弗罗里硅土小柱(玻璃,6 mL,1g);Supelco 固相萃取装置;TTL - DC 多功能氮吹仪;色谱柱 Agilent Zorbax Extend C18(4.6 mm × 250 mm × 5 μm);Mili - QG MillipoRE 超纯水机。

14 种 PAEs 混标(美国 AccuStandard 公司,1 000 mg/L),溶剂为正己烷,溶质包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二(2 - 丁氧基乙基)酯(DBEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二己酯(DHP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二(2 - 乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二(2 - 甲氧基乙基)酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4 - 甲基 - 2 - 戊基)酯(BMPP);丙酮、正己烷、二氯甲烷和乙腈均为色谱纯;试验用水为超纯水;高纯氮气(纯度≥

收稿日期:2017 - 06 - 27;**修订日期**:2017 - 08 - 11

作者简介:赵新娜(1982—),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

99.999%)。

1.2　实验方法

1.2.1　色谱条件

流动相 A 为水,B 为乙腈(初始条件 0 ~ 8 min 为 45% B,25 min 时升至 85% B,保持 5 min,35 min 时升至 100% B,保持 15 min);柱流速为 1.0 mL/min;柱温为 35℃;检测波长 210 nm;进样体积 10 μL。

1.2.2　实验器皿的处理

实验所用器皿均为玻璃材质,使用前均在铬酸洗液中浸泡,再用清水和蒸馏水洗净后烘干,前处理过程尽量避免样品暴露在空气中,从而减少空气中 PAEs 污染样品,引起测定误差。

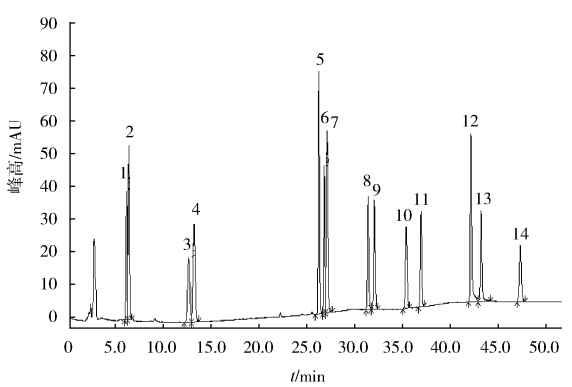
1.2.3　样品采集、保存

按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)的相关要求采取有代表性土壤样品,样品采集在经有机溶剂处理过的磨口棕色玻璃瓶中,样品采集后立即加盖密封,避光、冷藏保存,尽快分析。

1.2.4　样品前处理

准确称取(10 ± 0.05)g 土壤样品,加入适量硅藻土于玛瑙研钵中,充分研磨后全部转移至 33 mL 萃取池中,加入萃取剂二氯甲烷,设置萃取温度 120 ℃,压强 10.34 MPa,静态萃取 5 min,循环 2 次,收集萃取液并浓缩至 1 ~ 2 mL。分别用 5 mL 正己烷、丙酮冲洗弗罗里硅土小柱(Florisil),将浓缩萃取液加到柱子上,让萃取液自然通过柱子,再用 10 mL 正己烷∶丙酮 = 5∶1(*V*/*V*)混合溶剂洗脱,收集洗脱液并浓缩至 1 mL 以下,加入乙腈,定容至 1.0 mL,用液相色谱仪测定。

14 种 PAEs 的标准色谱图见图 1。



1. DMEP;2. DMP;3. DEEP;4. DEP;5. DBP;6. DIBP;7. DBEP;
8. BMPP;9. DPP;10. DHP;11. BBP;12. DCHP;13. DOP;14. DINP。

图 1　14 种 PAEs 的标准色谱图

2　结果与讨论

2.1　实验条件的优化

2.1.1　加速溶剂萃取条件的优化

2.1.1.1　萃取溶剂

选择正己烷、二氯甲烷和石油醚分别对土壤中 PAEs 进行萃取,结果见图 2。由图 2 可知,用二氯甲烷做萃取溶剂时,14 种 PAEs 的回收率均在 60% 以上,所以选定萃取溶剂为二氯甲烷。

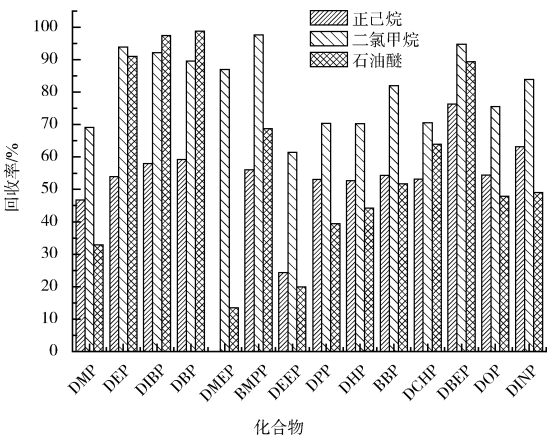


图 2　萃取溶剂的选择

2.1.1.2　萃取温度

在其他条件相同时,比较不同萃取温度(80,100,120,140 和 160 ℃)时 PAEs 回收率的变化情况,结果见图 3。由图 3 可见,随着萃取温度的提高,目标物的回收率增加,当萃取温度为 120 ℃时,回收率最高,萃取温度再升高,回收率则呈降低趋势。因此选择 120 ℃作为最佳萃取温度。

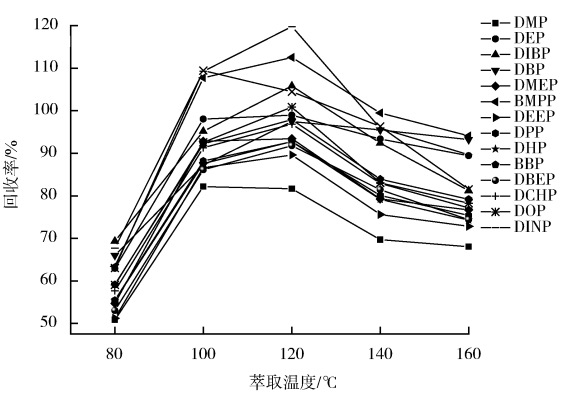


图 3　萃取溶剂的选择

2.1.1.3　萃取循环次数

在其他条件相同时,试验不同萃取循环次数

(1 次、2 次、3 次)对 PAEs 回收率的影响,结果见图 4。由图 4 可见,随着萃取循环次数的增加,目标物的回收率增大,当萃取循环次数为 2 次时,目标物的回收率达到最大值,继续增加萃取循环次数回收率变化不大。因此选择最佳循环次数为 2 次。

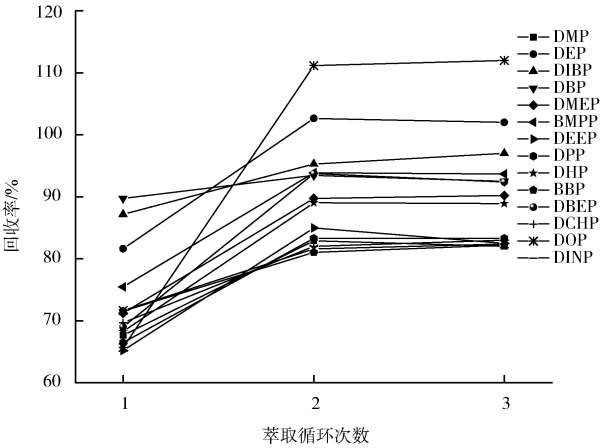


图 4　萃取循环次数的影响

2.1.1.4　萃取时间

在其他条件相同时,比较不同萃取时间(3,5,7,9 和 11 min)时 PAEs 回收率的变化情况,结果见图 5。由图 5 可知,随着萃取时间的增加,PAEs 回收率增大,萃取时间为 5 min 时 PAEs 回收率达到最大值,继续增加萃取时间,回收率趋于平稳,基本保持不变。因此选择最佳萃取时间为 5 min。

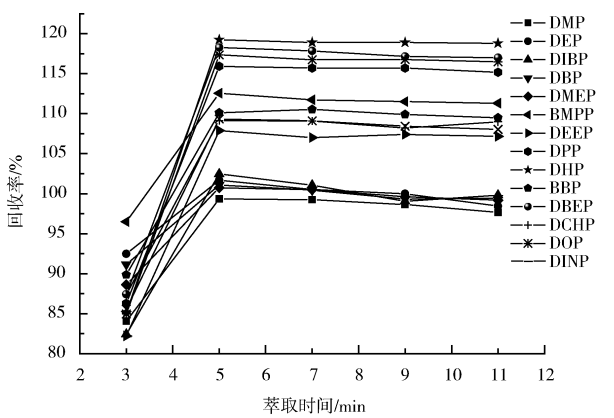


图 5　萃取时间的影响

2.1.2　净化条件的优化

2.1.2.1　净化柱

在其他条件相同时,比较弗罗里硅土柱和 C18 柱对土壤中 PAEs 的净化效果,结果见图 6。由图 6 可知,采用弗罗里硅土柱净化时 PAEs 的回收率明显优于 C18 柱的回收率。因此,选择弗罗里硅土柱为净化柱。

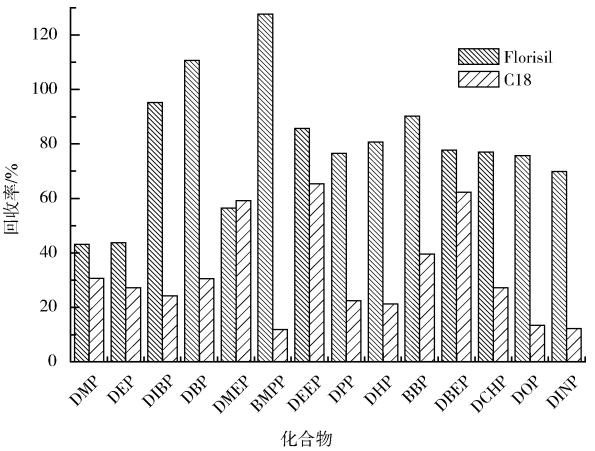


图 6　净化柱的选择

2.1.2.2　淋洗溶剂

在其他条件相同时,比较不同淋洗溶剂对 PAEs 回收率的影响,结果见图 7。由图 7 可知,用正己烷∶丙酮 = 5∶1(*V*/*V*)作淋洗剂,除 DMP 回收率稍低外,其余化合物的回收率均在 80% 以上。因此选择最佳的淋洗溶剂为正己烷∶丙酮 = 5∶1。

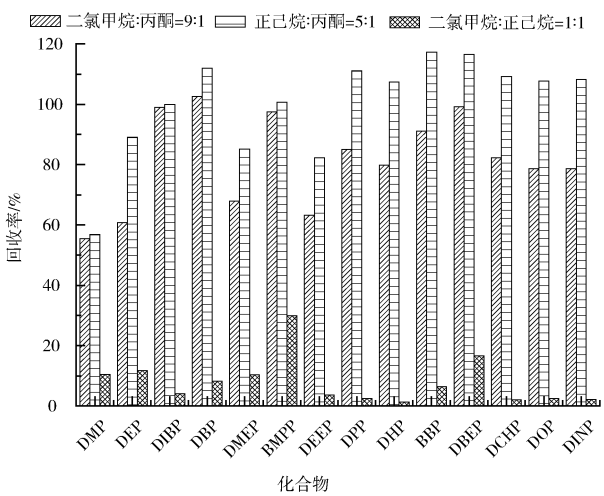


图 7　淋洗溶剂的选择

2.2　方法性能

2.2.1　标准曲线及检出限

配置各目标化物质量浓度分别为 0.5,1,2,5,10 和 20 mg/L 的混合标准溶液系列,进样分析,所得结果进行线性拟合,结果见表 1。结果表明,14

种 PAEs 均线性良好,相关系数均 >0.999。

以石英砂为空白样品,配置成各目标物浓度为预计方法检出限 2 ~5 倍的加标样品。按照样品分析的全步骤平行分析 7 个加标样,分别进 LC(本文方法)、GC 和 GC/MS 进行测定,计算出 14 种 PAEs 在 LC 上的方法检出限为 0.021 ~0.034 mg/kg,在 GC 上的方法检出限为 0.017 ~0.048 mg/kg,在 GC/MS 上的检出限为 0.020 ~0.040 mg/kg。14 种 PAEs 在 LC、GC 和 GC/MS 的方法检出限均在同一数量级上,差别不大。

表 1　14 种 PAEs 的标准曲线及检出限

目标物	标准曲线	相关系数(r)	检出限/(mg·kg^{-1})		
			LC	GC	GC/MS
DMEP	$y=37\,677.6x+941.5$	0.999 9	0.023	0.041	0.024
DMP	$y=56\,210.6x+1\,006$	0.999 9	0.022	0.048	0.040
DEEP	$y=33\,740x+455.3$	0.999 9	0.028	0.039	0.022
DEP	$y=49\,470.6x+892.8$	0.999 9	0.026	0.026	0.040
DBP	$y=39\,328.2x+1\,684$	0.999 9	0.021	0.035	0.025
DIBP	$y=62\,711.7x+2\,857$	0.999 9	0.024	0.034	0.020
DBEP	$y=32\,914.1x+1\,787$	0.999 9	0.027	0.026	0.038
BMPP	$y=34\,510.5x-337.4$	0.999 9	0.022	0.046	0.023
DPP	$y=37\,276.8x+854.5$	0.999 9	0.028	0.047	0.030
DHP	$y=33\,408.7x-198.6$	0.999 9	0.023	0.028	0.031
BBP	$y=30\,502x+233\,000$	0.999 3	0.025	0.017	0.033
DCHP	$y=31\,629.8x+2\,011$	0.999 9	0.034	0.034	0.024
DOP	$y=29\,092.9x+8\,526$	0.999 0	0.026	0.035	0.037
DNP	$y=25\,842.1x+845$	0.999 9	0.026	0.044	0.026

2.2.2　准确度和精密度

在某土壤样品中添加目标物使各目标化合物质量比分别为 0.10 和 0.50 μg/g,平行测定 6 次,得 14 种 PAEs 的相对标准偏差为 5.2% ~15.0%,加标回收率为 67.1% ~128%(见表 2)。

表 2　土壤样品中 14 种 PAEs 的回收率和精密度

化合物	加标量/(μg·g^{-1})	回收率范围/%	RSD/%
DMEP	0.10	67.1 ~102	9.2
	0.50	73.9 ~94.7	8.7
DMP	0.10	76.8 ~82.4	7.6
	0.50	85.4 ~127	15.0
DEEP	0.10	75.4 ~128	9.2
	0.50	78.5 ~92.9	6.1
DEP	0.10	81.1 ~97.6	9.2
	0.50	105 ~128	7.7
DBP	0.10	87.1 ~102	6.2
	0.50	103 ~119	8.4
DIBP	0.10	90.3 ~127	11.0
	0.50	104 ~125	6.9
DBEP	0.10	76.6 ~104	12.0
	0.50	76.8 ~82.4	7.6
BMPP	0.10	95.4 ~127	15.0
	0.50	82.4 ~97.1	5.9
DPP	0.10	102 ~111	6.5
	0.50	95.7 ~116	7.0
DHP	0.10	71.2 ~94.3	13.0
	0.50	93.2 ~109	5.5
BBP	0.10	77.5 ~123	9.1
	0.50	85.4 ~98.3	5.2
DCHP	0.10	95.6 ~115	7.1
	0.50	68.4 ~89.3	12.0
DOP	0.10	94.0 ~119	9.2
	0.50	76.0 ~103	12.0
DNP	0.10	98.8 ~120	6.8
	0.50	92.3 ~110	6.7

2.2.3　实际样品分析

应用本方法测定 4 种不同类型土壤中的 PAEs,并进行加标回收试验,结果见表 3。结果显示,14 种 PAEs 的基质加标回收率为 61.5% ~113%,能够满足实际需要。

表 3　土壤样品中 PAEs 的测定结果及加标回收率

化合物	棕壤		褐土		耕地土		经济林土	
	测定值/(μg·g^{-1})	回收率/%	测定值/(μg·g^{-1})	回收率/%	测定值/(μg·g^{-1})	回收率/%	测定值/(μg·g^{-1})	回收率/%
DMEP	—	79.9	0.40	69.9	0.04	63.7	0.16	64.8
DMP	—	67.5	—	74.0	—	69.7	—	69.7
DEEP	—	64.9	—	82.1	—	68.8	—	88.5
DEP	0.03	83.4	0.04	71.4	—	70.7	—	70.9
DBP	0.24	103	0.45	95.6	0.27	73.9	0.32	108
DIBP	—	76.5	—	63.9	—	62.7	—	78.6
DBEP	—	70.7	—	108	0.33	83.7	—	110
BMPP	0.06	88.2	0.11	63.8	0.04	84.1	0.03	103
DPP	—	89.5	—	73.7	—	62.4	—	61.5
DHP	—	83.8	—	75.2	—	78.8	—	73.8
BBP	0.13	113	0.33	84.9	0.34	101	0.28	78.4

续　表

化合物	棕壤		褐土		耕地土		经济林土	
	测定值/(μg·g^{-1})	回收率/%	测定值/(μg·g^{-1})	回收率/%	测定值/(μg·g^{-1})	回收率/%	测定值/(μg·g^{-1})	回收率/%
DCHP	—	91.7	0.05	75.8	—	76.4	—	63.3
DOP	—	105	—	75.4	0.09	79.6	—	82.6
DNP	—	87.5	—	85.5	0.00	87.4	—	81.9

3　结语

建立了加速溶剂萃取 – 液相色谱法测定土壤中 14 种 PAEs 的方法，考察了萃取溶剂、萃取温度、萃取循环次数、萃取时间、净化柱及淋洗溶剂等因素，在优化条件下，14 种 PAEs 分离度较好，加标回收率为 67.1% ~128%，精密度为 5.2% ~15.0%，方法检出限为 0.021 ~0.034 mg/kg。该方法具有较好的分离效果，方法的精密度、准确度较好，检出限能满足土壤样品中 PAEs 的监测要求。

[参考文献]

[1] 崔学慧，李炳华，陈鸿汉，等. 中国土壤与沉积物中邻苯二甲酸酯污染水平及其吸附研究进展[J]. 生态环境学报，2010，19(2)：472 – 479.

[2] 周晓龙，刘河疆，钱宗耀，等. 气相色谱法测定土壤中 6 种酞酸酯[J]. 现代科学仪器，2011，12(6)：136 – 140.

[3] 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，2005，28(4)：54 – 55.

[4] 皮仙宏. ASE – GC – MS 法测定土壤中酞酸酯类化合物有机质量控制指标探索[J]. 中国环境监测，2012，28(2)：38 – 40.

[5] 朱媛媛，田靖，王伟，等. 土壤中 15 种酞酸酯类化合物的测定[J]. 中国环境监测，2009，25(2)：79 – 83.

[6] 王盛才，胡华勇，罗岳平，等. GC – MS 测定土壤中酞酸酯类化合物[J]. 中国环境监测，2007，23(4)：23 – 25.

[7] 廖平德，滕云梅，白海强，等. 加速溶剂萃取 – 气相色谱 – 质谱法测定土壤中酞酸酯类有机物[J]. 广州化学，2011，36(3)：7 – 10.

[8] 朱媛媛，田靖，景立新，等. 不同城市功能区土壤中酞酸酯污染特征[J]. 环境科学与技术，2012，35(5)：42 – 46.

[9] 张利飞，黄业茹，史双昕，等. 土壤中多环芳烃和酞酸酯类有机污染物气相色谱 – 质谱测定方法中的质量控制与质量保证[J]. 色谱，2010，28(5)：465 – 469.

[10] 邓慕，夏新，王伟，等. 土壤中酞酸酯类化合物监测方法的质量控制研究[J]. 环境监控与预警，2012，4(1)：14 – 16.

[11] 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)：4 – 7.

·简讯·

美国将废除《清洁电力计划》

新华社华盛顿 10 月 10 日电(记者 林小春)美国环境保护局局长斯科特·普鲁伊特 10 日签署文件，正式宣布将废除奥巴马政府推出的气候政策《清洁电力计划》。

美国环保局在一份声明中称，在对《清洁电力计划》进行评估后，该机构认为这项政策“超出了美国环保局的法定权限”，“废除《清洁电力计划》将促进美国能源发展，减少不必要的相关监管负担”。

普鲁伊特在这份声明中称，特朗普政府致力于“纠正奥巴马政府的错误”，接下来美国环保局将评估“最合适的前进路径”，“任何替代规则都将通过倾听各方意见认真、恰当并谦虚地制订”。

9 日，普鲁伊特在美国“煤炭之州”肯塔基州举行的一场活动上说，《清洁电力计划》是要利用权力监管挑选美国发电行业的“赢家和输家”，废除这项政策意味着奥巴马政府发起的“煤炭战争结束了”。

按照流程，普鲁伊特签署的文件将经过为期 60 d 的公众意见反馈后才会最终确定下来，成为正式决定。

今年 3 月，美国总统特朗普签署一份名为“能源独立”的行政命令，其中最重要的内容是要求“修改或废除”原定于 2022 年生效的《清洁电力计划》。

《清洁电力计划》是奥巴马政府气候政策的核心，要求美国发电厂到 2030 年在 2005 年基础上减排 32%。此前，美国最高法院已于 2016 年 2 月下令暂缓执行《清洁电力计划》，因此该政策实际上从未实施。

支持特朗普的美国全国矿业协会称，《清洁电力计划》会增加美国电网的不稳定性，实际上是增加消费者的负担；废除这一计划能为美国保存 2.7 万个矿业工作岗位，及相关供应链上的 10 万个工作岗位。

特朗普政府发布的最新估计称，废除这项规定到 2030 年将节省因执行规定而额外产生的 330 亿美元的遵从成本。所谓遵从成本，指的是为执行政府法律法规产生的时间及金钱上的额外花费。

摘自 www.jshb.gov.cn 2017 – 10 – 23