

索氏提取 - 液相色谱法测定土壤中邻苯二甲酸酯类物质

曹 旻, 马 军, 李云木子, 刘清辉

(浙江省地质矿产研究所, 浙江 杭州 310007)

摘要:采用索氏提取 - 固相萃取柱净化分离、高效液相色谱测定土壤中 6 种邻苯二甲酸酯类物质。利用正交试验对影响加标回收率的 3 个主要因素(萃取溶剂比例、萃取时间和萃取温度)进行了优化。方法回收率为 95.3% ~ 108.0%, 相对标准偏差为 0.83% ~ 3.53%。并对实际土壤样品进行了测定。

关键词:邻苯二甲酸酯类物质; HPLC; 土壤

中图分类号: P575

文献标识码: A

文章编号: 1674 - 3636(2011)01 - 0073 - 05

0 引 言

邻苯二甲酸酯类(PAEs)是一种化学添加剂,作为塑料增塑剂广泛存在于多种家居用品中,多用于保持产品香味、增强颜色和柔韧度。DEHP 常用于制作聚氯乙烯, DBP 常存在于胶水、染料和纺织品中。通常,邻苯二甲酸酯类存在于土壤、底泥,生物等环境样品中,研究发现,邻苯二甲酸酯类可能影响胎儿和婴幼儿体内激素分泌,对生殖系统造成影响,还可能致使孕妇早产(林兴桃等, 2003; 齐文启等, 2001; 邱东菇等, 2000; 出云谕明, 1999; 甘家安等, 1995)。由于邻苯二甲酸酯类的大量使用对生态环境造成了污染,国内外已将此类化合物列为优先控制污染物。我国将邻苯二甲酸酯类中的 DMP、DBP 和 DOP 列入优先控制污染物黑名单。

由于土壤样品的基体复杂,所含干扰物质较多,所以在测定前有效提取样品中的邻苯二甲酸酯(孟平蕊等, 1996; 邢志贤等, 2009)是至关重要的。索氏提取是经典的前处理方法,具有准确度高、重现性和回收率好等特点。笔者建立一个索氏提取 - 反相高效液相色谱法测定土壤中六种邻苯二甲酸酯的分析方法,该方法灵敏度高、分析时间短,高效液相色谱仪分析 7 种邻苯二甲酸酯仅用 12min,检出限低,精密度高,完全满足日常检测工作的需要(李波平

等, 2008; 贾丽等, 2004; 张蕴晖等, 2003)。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

高效液相色谱(920 - LC)带二极管阵列(PDA)检测器(HPLC, 美国 varian 公司); LABOROTA 4000 旋转蒸发仪(德国海道尔夫公司); LBM - 1J 氮吹仪(北京莱伯曼公司)。固相萃取小柱: Cleanert ODS-SPE(C18 封端, 1g/6mL)(Agela Technologies 公司, 天津)。

邻苯二甲酸酯混合标准溶液(美国 AccuStandard 公司, 1 000mg/L); 邻苯二甲酸二苯酯(美国 AccuStandard 公司, 100mg/L); 邻苯二甲酸二甲酯(DMP), 邻苯二甲酸二乙酯(DEP), 邻苯二甲酸苯基丁基酯(BBP), 邻苯二甲酸二丁酯(DBP), 邻苯二甲酸二(2 - 乙基己基酯)(DEHP), 邻苯二甲酸二苯酯(DPP, 替代物)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)单个标准溶液(国家标物中心)。

正己烷、乙腈、甲醇、丙酮、二氯甲烷(TEDIA 公司, 农残级)。无水硫酸钠和氯化钠, 450℃ 马弗炉烘 4h, 冷却后存放在干燥器中备用。

1.2 色谱条件

反相分析柱: Pursuit XR_s C₁₈ 50mm × 2.0mm × 2.8μm 不锈钢柱; 流动相为 A: 水; B: 乙腈; 梯度洗

收稿日期: 2010 - 09 - 13; 修订日期: 2010 - 10 - 18; 编辑: 侯鹏飞

基金项目: 浙江省科技计划项目“土壤中邻苯二甲酸酯类的高效液相色谱测定方法研究”(2009F70062)资助

作者简介: 曹旻(1981—), 女, 工程师, 硕士, 从事环境有机物分析, E-mail: caob1203@sina.com

脱程序见表 1;流速:0.2mL/min;柱温:35℃;紫外波长:225nm;进样量:2μL。

表 1 梯度洗脱程序		
时间/min	A/%	B/%
0	30	70
5.0	30	70
6.0	0	100
12.0	0	100

1.3 实验方法

将采集的土壤样品自然风干、磨碎、过 60 目(0.3mm)筛。称取 10.00g 土壤样品(研磨后),加入 5.00g 无水硫酸钠,混合均匀,用净化过的滤纸封好,置于索氏提取容器中。加入 5μg 替代物(邻苯二甲酸二苯酯),80mL 正己烷/丙酮混合液作溶剂(体积比为 1:1)置于平底烧瓶中,抽提到设定的时间。收集提取液,旋转蒸发,氮吹至 5mL,待柱层析净化。如样品不需要净化则直接定容 1mL,进样分析。

用 5mL 含 10% 丙酮的正己烷溶液和 5mL 正己烷淋洗净化柱并弃去该溶液,将样品浓缩液转移到小柱上,用 8mL 正己烷淋洗液分 4 次洗涤烧瓶,将洗涤液转移到净化柱上,用 10mL 正己烷溶液淋洗小柱,淋洗液收集于 KD 瓶中,浓缩至 2mL 左右,换成甲醇相,用氮气吹至 1mL 定容,供高效液相色谱测定。

2 实验结果与讨论

2.1 不同萃取溶剂对回收率的影响

文献中报道(马继平等,2009)萃取邻苯二甲酸酯一般选用二氯甲烷、甲醇等溶剂,在 EPA 3500 方法中采用正己烷/丙酮混合溶剂和二氯甲烷/丙酮混合溶剂提取固体样品中的邻苯二甲酸酯,效果较好。笔者选择了 4 种不同的萃取剂,分别为正己烷/丙酮(体积比 1:1)、二氯甲烷、乙酸乙酯和甲醇,考察萃取剂种类的不同对回收率的影响(表 2)。

表 2 中数据是 3 次数据的平均值,且每组都有 1 个空白试验。从表中回收率数据看,对于 DEP 来说,乙酸乙酯作为溶剂的效果好些,而另 6 种邻苯二甲酸酯在正己烷/丙酮(体积比 1:1)作为溶剂时,回

收率较好。因为土壤基体比较复杂,有较多的干扰物质,并且体系中邻苯二甲酸酯种类多,溶剂正己烷/丙酮(体积比为 1:1)比乙酸乙酯更适合于土壤中邻苯二甲酸酯的提取。因此,选择正己烷/丙酮(体积比为 1:1)作为试验萃取剂。

表 2 萃取溶剂对回收率的影响				
化合物	正己烷/ 丙酮(1:1)	二氯甲烷	乙酸乙酯	甲醇
	回收率/%			
DMP	106.7	74.5	154.5	64.5
DEP	67.3	65.9	73.2	60.0
DPP	94.7	90.9	90.9	41.9
BBP	92.2	92.3	76.3	69.6
DBP	94.4	94.6	93.5	69.9
DEHP	99.4	100.1	93.3	79.7
DOP	91.9	72.3	85.2	70.4

2.2 索氏萃取 PAEs 的条件优化

以正己烷/丙酮为萃取剂,采用 3 因素 3 水平正交试验方法,考察了萃取温度、萃取溶剂比例和萃取时间 3 个因素对索氏提取 6 种邻苯二甲酸酯效率的影响。每个因素均取 3 个水平,萃取温度分别为 40℃、45℃、50℃,萃取溶剂比例分别为正己烷/丙酮(体积比 1:1)、正己烷/丙酮(体积比 1:3)、正己烷/丙酮(体积比 3:1),萃取时间 4h、6h、8h。试验结果见表 3、表 4 和表 5。

表 3 PAEs 正交试验方案			
序号	萃取温度/℃	萃取溶剂比例 正己烷:丙酮	萃取时间/h
1	40	1:1	4
2	40	3:1	6
3	40	1:3	8
4	45	1:1	6
5	45	3:1	8
6	45	1:3	4
7	50	1:1	8
8	50	3:1	4
9	50	1:3	6

表 4 PAEs 正交试验的回收率

序号	回收率/%						
	DMP	DEP	DPP	BBP	DBP	DEHP	DOP
1	113.1	63.5	102.8	84.4	86.8	83.9	83.4
2	115.8	83.0	105.5	92.7	93.4	100.2	94.2
3	102.9	71.3	111.9	83.8	85.3	98.0	85.9
4	112.2	70.5	101.2	93.8	82.2	99.1	97.6
5	107.5	76.0	99.8	85.9	83.6	91.2	87.8
6	104.4	74.4	110.8	96.4	88.2	107.5	100.7
7	104.6	86.6	116.6	97.4	92.0	103.1	98.3
8	100.1	77.9	104.9	84.4	82.5	93.3	87.0
9	61.3	72.4	113.1	95.3	88.2	100.5	96.8

表 5 PAEs 回收率的极差分析结果

项目	DMP	DEP	DPP	BBP	DBP	DEHP	DOP
萃取温度/℃	65.8	19.1	22.8	16.2	11.5	15.7	22.6
萃取溶剂比例	61.3	18.8	25.6	12.6	2.2	21.3	4.1
萃取时间/h	28.3	18.1	9.8	16.6	6.3	15.1	17.5

从表 4 中回收率可知,索氏提取的最佳条件是:萃取温度 50℃,萃取溶剂正己烷/丙酮体积比为 1:1,萃取时间 8h。萃取温度对萃取效率的影响最明显,回收率随萃取温度增高而增大。萃取溶剂比例影响次之,回收率随丙酮比例增加而增大,但再增大丙酮比例后,回收率下降,因此,选择正己烷:丙酮为 1:1。萃取时间影响最小,DMP 和 DEP 回收率随萃取时间增加而增大,采用萃取时间为 8h。

2.3 方法的线性关系

配制浓度 0.5,1,5,10,50mg/L 的 6 种邻苯二甲酸酯混合标准溶液和邻苯二甲酸二苯酯的标准溶液在色谱条件下进样 2μL,根据测得的峰面积与其对应的邻苯二甲酸酯的质量浓度进行线性回归(表 6)。

表 6 邻苯二甲酸酯的线性方程和相关系数

序号	化合物	线性方程	相关系数/ r^2
1	DMP	$y = 0.421\ 67x + 0.312\ 50$	0.999 4
2	DEP	$y = -0.021\ 83x + 0.318\ 01$	0.999 9
3	DPP	$y = 0.050\ 21x + 0.457\ 59$	0.999 9
4	BBP	$y = -0.013\ 18x + 0.270\ 05$	1.000 0
5	DBP	$y = 0.065\ 62x + 0.249\ 99$	0.999 9
6	DEHP	$y = 0.021\ 57x + 0.093\ 43$	0.999 8
7	DOP	$y = 0.013\ 15x + 0.091\ 77$	0.999 9

2.4 方法的精密度、准确度和检出限

按试验方法对 7 个空白加标土壤样品进行处理与测定,回收率、精密度和检出限结果见表 7。样品定量分析采用外标法定量。

表 7 方法精密度、加标回收率和检出限($n = 7$)

名称	RSD/%	检出限/(μg/g)	回收率/%
DMP	0.89	0.007	99.1
DEP	0.83	0.003	95.3
DPP	2.27	0.009	104.2
BBP	1.71	0.007	104.8
DBP	3.53	0.016	108.0
DEHP	3.12	0.012	107.5
DOP	2.49	0.010	98.9

2.5 标准物质色谱图

7 种邻苯二甲酸酯类的标准溶液色谱图见图 1。全部出峰时间仅需要 12min,分离度高且方法重现性及回收率好。

2.6 实际样品的测定

应用本试验方法,对当地实际土壤样品进行测定。结果见表 8,土壤中含有少量的 DMP、DBP 和 DEHP 邻苯二甲酸酯类物质。

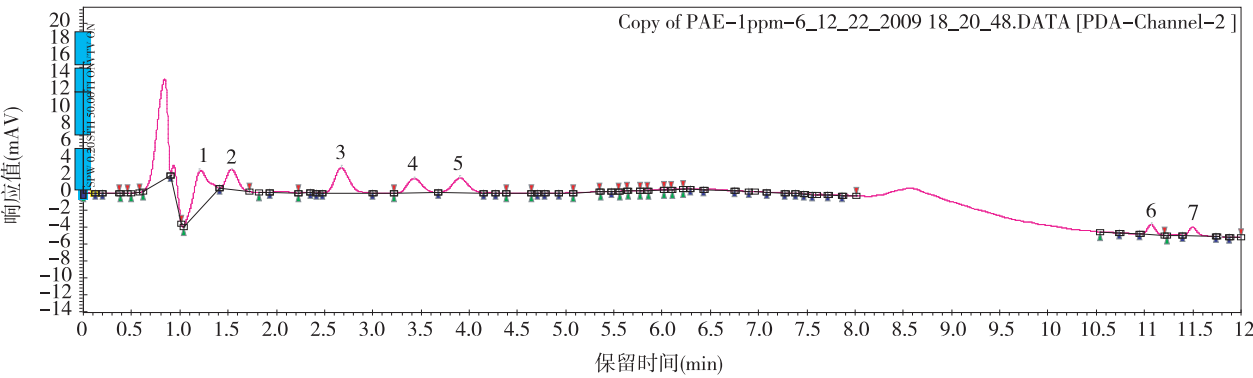


图1 紫外检测7种邻苯二甲酸酯液相色谱图
出峰顺序:1-DMP;2-DEP;3-DPP;4-BBP;5-DBP;6-DEHP;7-DOP

表8 当地实际土样分析结果

化合物	样品/($\mu\text{g/g}$)			
	A1	A2	A3	A4
DMP	0.35	0.53	0.50	0.16
DEP	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
BBP	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
DBP	0.47	0.21	0.30	0.31
DEHP	2.18	0.59	1.55	0.89
DOP	0.11	<0.09	<0.09	<0.09
替代物	替代物回收率/%			
DPP	96.2	98.2	103.3	102.2

3 结 语

综上所述,采用索氏法提取提取土壤中的邻苯二甲酸酯类物质,应用带紫外检测器的高效液相色谱法对6种邻苯二甲酸酯类物质进行检测,灵敏度高、分析时间短,以快速有效的检测特色来满足日常工作的要求。

参考文献:

甘家安,王西奎. 1995. 酞酸酯的生物毒性及其在植物中的吸收积累[J]. 山东建材学院学报, 9(4): 23-26.
国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会. 2002. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社.

HJ/T 72—2001,水质邻苯二甲酯二甲(二丁、二辛)酯的测定液相色谱法[S].
贾丽,夏敏,尹建武,等. 2004. 高效液相色谱法测定硝基涂料中的增塑剂邻苯二甲酸酯类[J]. 分析实验室, 23(12): 28-31.
贾丽,夏敏,陈惠. 2005. 塑料中邻苯二甲酸酯类化合物的高效液相色谱分析[J]. 化学通报, 68(12): 947-949.
林兴桃,王小逸,任仁. 2003. 环境内分泌干扰物——邻苯二甲酸酯的研究[J]. 环境污染与防治, 25(5): 286-288.
李波平,林勤保,宋欢,等. 2008. 快速溶剂萃取-高效液相色谱测定塑料中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 应用化学, 25(1): 63-66.
孟平蕊,王西奎,徐广通,等. 1996. 土壤中邻苯二甲酸酯的净化分离方法研究[J]. 山东建材学院学报, 10(2): 15-18.
马继平,李莱,赵秀华,等. 2009. 固相萃取-反相高效液相色谱法测定水中的邻苯二甲酸酯[J]. 分析试验室, 28(3): 6-9.
邱东菇,吴振斌,贺峰. 2000. 内分泌扰乱化学品对动物的影响和作用机制[J]. 环境科学研究, 13(6): 52-55.
齐文启,孙宗光. 2001. 痕量有机污染物的监测[M]. 北京: 化学工业出版社.
邢志贤,侯冬利,牛利民,等. 2009. 土壤中邻苯二甲酸酯类检测空白研究[J]. 中国环境监测, 25(1): 44-46.
张蕴晖,陈秉衡,郑力行,等. 2003. 环境样品中邻苯二甲酸酯类物质的测定与分析[J]. 环境与健康杂志, 20(5): 283-286.
出云谕明(日). 1999. 威胁人类存亡的定时炸弹——环境荷尔蒙[M]. 深圳:海天出版社.

Determination of phthalic acid esters in soils by soxhlet technology-high
precision liquid chromatography

CAO Ban, MA Jun, Liyun-Muzi, LIU Qing-hui

(Zhejiang Institute of Geology and Mineral Resources, Hangzhou 310007, China)

Abstract: Six kinds of phthalic acid esters in soils were determined by soxhlet technology-solid phase extraction column purification separation, high precision liquid chromatography. Optimization was conducted for the three main factors (extraction solvent proportion, extraction time and temperature) that would affect recovery rate by orthogonal test. The recovery rate for the method was within the range of 95.3% ~ 108.0%, relative standard deviation 0.83% ~ 3.53%. The practical soil samples were detected.

Keywords: Phthalic acid esters; High precision liquid chromatography (HPLC); Soils

宜兴市、盱眙县、江都市等县级矿产资源总体规划通过评审

2011 年 1 月 11 日,江苏省国土资源厅在南京组织专家对“宜兴市矿产资源总体规划(2008—2015)”、“盱眙县矿产资源总体规划(2008—2015)”、“江都市矿产资源总体规划(2008—2015)”进行了评审。3 个县级规划得到专家一致好评,认为规划基础资料翔实,内容全面,编制依据充分,指导思想正确,目标任务明确,既切合当地的实际,又突出了当地的特色。

“宜兴市矿产资源总体规划(2008—2015)”结合宜兴市矿产资源特点和经济社会发展需求,统筹安排地质调查、矿产评价勘查分区与项目,提出的以水泥用灰岩等矿产为重点的矿业结构和布局调整,有利于保护山体资源,促进资源有效利用。

“盱眙县矿产资源总体规划(2008—2015)”对凹凸棒石粘土、建筑石料、水泥用灰岩、地热、砖瓦用粘土等主要矿产开发利用与保护的 task 明确,划定的凹凸棒石粘土、地热等勘查规划区块导向性强。矿山地质环境保护与治理分区合理,工程部署重点突出,具有较强的指导性和可操作性。

“江都市矿产资源总体规划(2008—2015)”在分析全市矿产资源找矿潜力及供需形势的基础上,对地热等主要矿产勘查的布局与任务作出了统筹安排;并将矿山生态环境的治理与城乡建设用地增减挂钩规划有机结合,有利于促进土地资源的合理利用。

这 3 个规划是江苏省新一轮矿产资源规划体系中的首批县级规划,是省、市、县三级规划中最基础的规划。通过县级规划的实施,将保障上位规划目标任务的分解落实,进一步促进矿产资源管理的科学化和精细化。

(韩 涛)