

监测分析

水中 12 种邻苯二甲酸酯的分析*

康君行

Hing-Biu Lee

(中国科学院环境化学研究所) (National Water Research Institute, Canada Centre for Inland Waters)

邻苯二甲酸酯 (Phthalate Ester) 系一类重要的有机化学物质, 主要用做塑料的增塑剂, 特别是在聚氯乙烯制品中。随着塑料工业的发展和塑料制品的广泛应用, 这类化合物已大量地进入环境, 极为普遍地存在于土壤、底泥、水体、生物、空气及大气沉降物等环境样品之中^[1-4]。这类化合物的急性毒性虽然不高(小鼠的口服 LD₅₀ 值为 800—1600 mg/kg^[5]), 但动物实验表明它们具有致突 (mutagenic) 和致畸 (teratogenic) 活性^[6], 某些邻苯二甲酸酯, 如 DEHP 表现出了致癌活性; 同时邻苯二甲酸酯对一些水生物具有毒性。因此它们已成为环境科学家所关注的一类重要的有机环境污染物, 其中六种邻苯二甲酸酯-DMP、DEP、DBP、BBP、DEHP 和 DGP 已被 U. S. EPA 列为首选检测污染物 (priority pollutants)。

为研究这类环境化学物质的环境行为和归宿及其生物效应, 环境分析工作者已建立了一些环境样品中的邻苯二甲酸酯的分析方法^[7-10]。一般用溶剂提取, 层析柱净化, 以 UV-HPLC, FID-GC, 或 ECD-GC 进行测定。

本工作建立了分析水中 12 种邻苯二甲酸酯(见表 1) 的多残留方法。该方法以二氯甲烷做萃取溶剂提取水中这类化合物, 提取液用活化的硅胶层柱净化后, 以 ECD-GC 进行测定。方法具有灵敏度高(检测限为 0.2 ppb), 可测化合物品种多的优点, 并且能发

展成为测定水中多种类型有机污染物的方法。

实 验

一、试剂和装置

1. 硅胶 (Fisher Scientific Company) 60—200mesh。在不锈钢烘箱中, 135℃ 下加热 16h, 冷却后贮存于干燥器中。

2. 无水硫酸钠 (Fisher Scientific Company) 粒状。放于马福炉中 600℃ 下加热 16h。冷却后装入玻璃瓶, 放于干燥器中贮存。

3. 己烷、二氯甲烷、丙酮和甲苯 (Burdick and Jackson Lab. INC), 农药残留级。

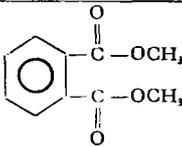
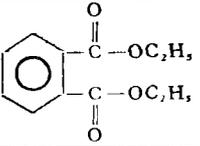
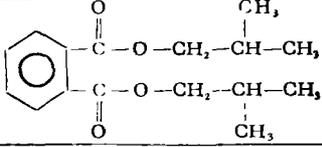
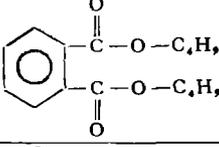
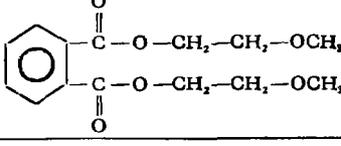
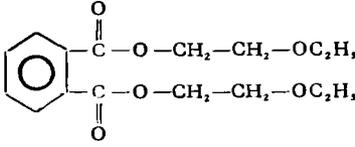
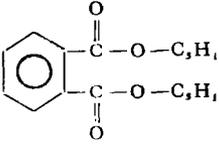
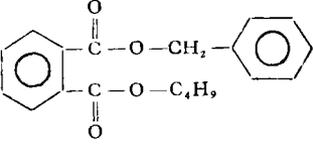
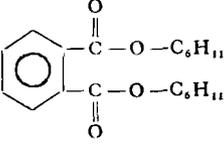
4. XAD-2 树脂纯化蒸馏水 一次蒸馏水经 1m × 3cm XAD-2 柱净化。

5. 邻苯二甲酸酯标准样品 DMP, DEP, DIBP, DBP, DMEP, DEEP, DAP, BBP, DCHP, DPP, DEHP, DOP (Chem. Service, West chester, PA)。

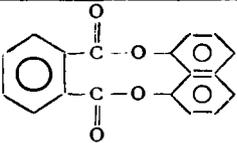
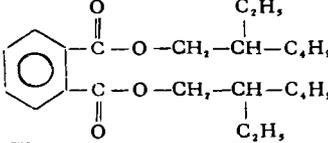
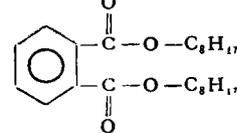
6. 玻璃器皿: 由于一些邻苯二甲酸酯无处不存, 为避免来自玻璃器皿的污染, 全部玻璃器皿包括一次使用的滴管及自动进样的样品瓶都要仔细洗涤。先用洗涤剂仔细洗涤, 再依次用冷水, 热水和蒸馏水冲洗, 经丙酮淋洗后放于 80℃ 的烘箱中烘干, 再放于不锈钢烘箱中, 215℃ 下加热 16h, 使用前用己烷淋洗三次。

7. 硅胶层析柱 300mm × 10mm i.d. 玻

表 1 12 种邻苯二甲酸酯

中文名	英文名	结构式	分子量	GC 保留 时间 (min)	ECD 检测限** (pg)
*邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate (DMP)		194	5.38	0.61
*邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate (DEP)		222	6.43	0.53
邻苯二甲酸二异丁酯	Di-iso-butyl phthalate (DIBP)		278	9.84	0.62
*邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate (DBP)		278	11.55	0.64
邻苯二甲酸二甲氧基乙酯	Dimethoxy ethyl phthalate (DMEP)		282	12.01	0.47
邻苯二甲酸二乙氧基乙酯	Diethoxy ethyl phthalate (DEEP)		310	14.81	1.18
邻苯二甲酸二戊酯	Diamyl phthalate (DAP)		246	16.10	0.94
*邻苯二甲酸丁基苄基酯	Butyl Benzyl phthalate (BBP)		312	21.38	0.88
邻苯二甲酸二环己酯	Dicyclohexyl phthalate (DCHP)		330	26.72	1.56

表续

中文名	英文名	结构式	分子量	GC 保留时间 (min)	ECD 检测限** (pg)
邻苯二甲酸二苯酯	Diphenyl phthalate (DPP)		318	27.13	1.00
*邻苯二甲酸二乙基酯	Di(z-ethylhexyl) phthalate (DEHP)		391	28.83	1.60
*邻苯二甲酸正辛酯	Di-n-octyl phthalate (DOP)		391	36.12	2.84

* U. S. EPA 首选检测污染物; ** 按信噪比 S/N = 2 计算.

璃柱。下端填充经硅烷化处理的玻璃棉，然后加入 1cm 的无水硫酸钠；称 5g 活化硅胶于 50ml 烧杯中，加入适量己烷，搅拌除去气泡后，以浆状物的形式加入柱中；上端再加 1cm 无水硫酸钠。注意避免任何气泡残存于柱中。

8. 旋转蒸发器，磁力搅拌器等。

二、气相色谱仪和操作条件

Hewlett-Packard 5880 A 气相色谱仪；⁶³Ni 电子捕获检测器；Hewlett-Packard 7671 A 液体样品自动进样器；12m × 0.2mm OV-1 熔融石英毛细管柱。

操作条件如下：

温度 汽化：250℃；检测器：300℃；柱箱：初始温度 70℃，保持 0.5min；程序升温速率 1：25℃/min (70℃—180℃)；程序升温速率 2：2℃/min (180℃—230℃)，230℃ 保持 15min。

气流 检测器尾吹气：氩气/甲烷(95+5)，25ml/min；载气：氩气 10Psi；隔膜冲洗 (Septum purge)：3ml/min.；分流孔 (split vent)：50ml/min.。

无分流进样，进样体积 1μl，无分流阀开

启 30s。

图 1 为在此操作条件下，12 种邻苯二甲酸酯的色谱图。

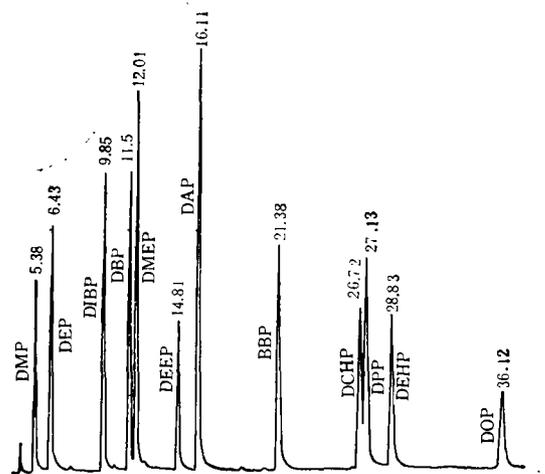


图 1 12 种邻苯二甲酸酯气相色谱图
浓度：2.5ppm (每一化合物)；进样体积：1μl

三、样品的预处理

1. 提取

(1) 样品的收集与保存 水样收集和保存在玻璃瓶中，避免与任何塑料制品接触，以防造成污染。萃取前贮存在 4℃ 下，并应尽

快萃取。

(2) 萃取 取水样 1L 于 1.14L Whiskey 瓶中,加入 50ml 二氯甲烷,放于磁力搅拌器上,应用一封在聚四氟乙烯套中的搅拌转子,旋涡搅拌 30min,然后转移水样及溶剂至 1000ml 分液漏斗中,待分层后,将溶剂放入 250ml 锥形瓶中,水相放回 Whiskey 瓶中,再用 50ml 二氯甲烷萃取两次,合并三次二氯甲烷提取液,水相弃去。

(3) 干燥 令合并的二氯甲烷提取液通过一可抽空的柱状烧结玻璃漏斗,漏斗内装有约 80g 的无水硫酸钠。收集经干燥的提取液于一 500ml 圆底烧瓶中,用 25ml 二氯甲烷洗涤锥形瓶两次,洗涤液经过通过硫酸钠柱后,收集于同一烧瓶中。

(4) 溶剂的置换与浓缩 加 3ml 异辛烷于提取液中,用旋转蒸发器浓缩至 2—5ml; 然后加入 50ml 己烷,再浓缩至约 3ml。如此二氯甲烷被置换。

2. 硅胶柱净化

用 50ml 己烷予淋洗硅胶柱。转移经浓缩的提取液至净化柱中,待提取液面刚好达到柱的顶端面时,加入 50ml 40:60 二氯甲烷/己烷混合溶剂,此馏分弃去。然后用 20:80 丙酮/己烷洗脱,收集此馏分于 250ml 圆底烧瓶中。加 1ml 甲苯于圆底烧瓶中,浓缩至约 3ml,再加 20ml 己烷,浓缩至约 1ml。转移此浓缩样品液至 10ml 刻度离心管中,以甲苯定容至 4ml,待气相色谱测定。

样品预处理过程如图 2 所示。

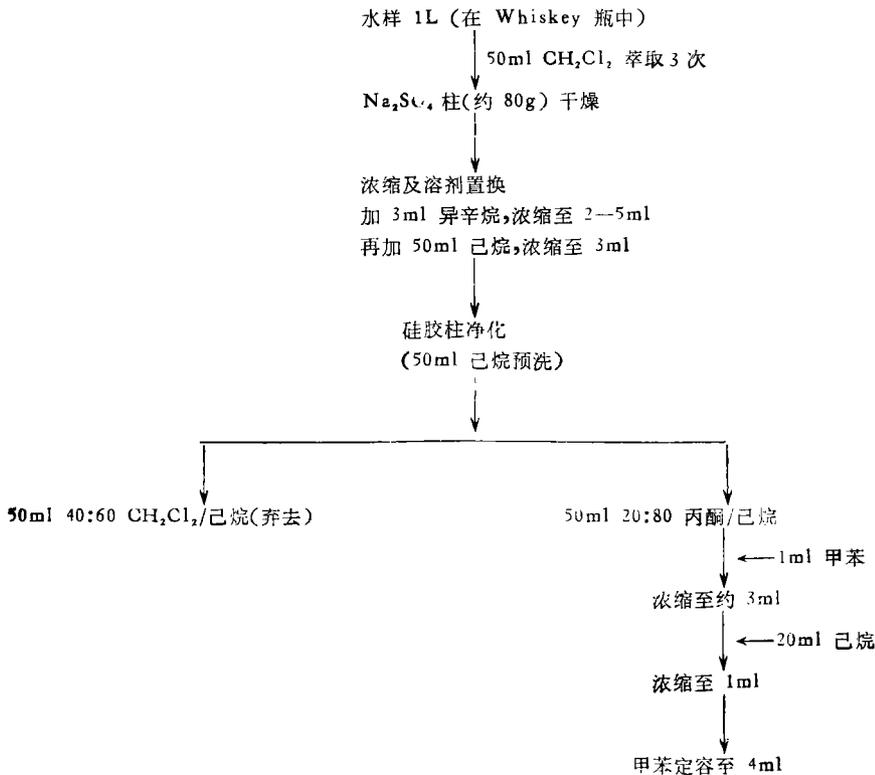


图 2 样品预处理

四、气相色谱测定与计算

取 1ml 甲苯样品溶液于自动进样样品瓶中,用自动进样器进样,进样量为 1 μ l。

通过与标准样品比较峰高或峰面积来测定每一化合物的浓度。下列公式用于计算化合物在水中的浓度:

$$c_{s,m} = \frac{H_{s,m}}{H_{std}} \times \frac{V_{inj,std}}{V_{inj,s,m}} \times c_{std} \times \frac{V_{ext}}{V_{s,m}}$$

式中, $c_{s,m}$ 为化合物在水中的浓度 ($\mu\text{g/l}$); $H_{s,m}$ 为样品的峰高或面积; H_{std} 为标准样品的峰高或面积; $V_{inj,s,m}$ 为样品的进样体积 (μl); $V_{inj,std}$ 为标准样品的进样体积 (μl); c_{std} 为标准溶液的浓度 ($\text{pg}/\mu\text{l}$); V_{ext} 为样品提取液的最后体积 (ml); $V_{s,m}$ 为水样的体积 (ml).

在同样操作条件下, 比较化合物与标准样品的色谱峰的保留时间来确认化合物; 色谱峰的鉴定通过工作在 SIM (选择离子监测) 方式的 GC/MSD 来完成.

结 果

一、溶剂及 XAD-2 树脂纯化水的本底测定

取 100ml 溶剂, 浓缩至 1ml, 测定溶剂本底值; 按样品予处理过程, 处理 XAD-2 树脂纯化水 1L, 测定本底值, 结果列于表 2.

表 2 溶剂及 XAD-2 树脂纯化水的本底值 (ppb)

邻苯二甲酸酯	溶 剂			XAD-2 纯化水		
	己 烷	二 氯 甲 烷	丙 酮	1#	2#	3#
DMP	—	—	—	0.40	0.90	0.25
DEP	—	—	—	0.45	0.43	0.22
DIBP	—	0.11	—	—	—	—
DBP	—	—	—	—	—	—
DMEP	—	—	—	—	—	—
DEEP	—	—	—	—	—	—
DAP	—	—	—	—	—	—
BBP	—	—	0.56	—	—	—
DCHP	—	—	—	—	—	—
DPP	—	—	—	—	—	—
DEHP	0.59	0.50	—	0.60	0.20	0.42
DOP	—	—	—	—	—	—

二、洗脱溶剂的选择

由于邻苯二甲酸酯类化合物极性较强, 需选择适当极性的溶剂, 才能将它们从硅胶

柱上洗下而与其他类化合物分离. 实验表明 40:60 二氯甲烷/己烷可将其他类化合物 (如氯苯类、多氯联苯类、有机氯农药类和多环芳烃类等) 从硅胶柱上洗下, 而不能将邻苯二甲酸酯洗下; 经实验发现丙酮/己烷混合溶剂体系可将邻苯二甲酸酯从硅胶柱上洗下. 表 3 列出了不同比例的丙酮/己烷混合溶剂的洗

表 3 丙酮/己烷混合溶剂的洗脱结果

溶 剂	从硅胶柱上洗脱的化合物
50ml 5:95 丙酮/己烷	*DMP *DEP DIBP DBP* DAP BBP* DCHP DEHP* DOP*
50ml 10:90 丙酮/己烷	*DMP *DEP DIBP *DBP DEEP DAP *BBP DCHP DPP *DEHP *DOP
50ml 20:80 丙酮/己烷	*DMP *DEP DIBP *DBP DMEP DEEP DAP *BBP DCHP DPP *DEHP *DOP

* U.S. EPA 首选检测污染物

脱结果.

三、精密度和准确度的测定

配制不同浓度的标准水样, 测定方法的精密度和准确度, 结果列于表 4.

图 3 为 10ppb 配制水样的色谱图.

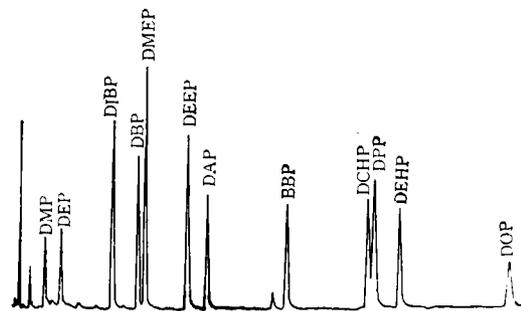


图 3 配制水样 (10ppb) 色谱图

四、天然水的测定

为验证方法的实用价值, 将本方法用于不同地区的天然水样的测定. 测定结果列于表 5, 图 4 为天然水样的色谱图.

表 4 配制水样的百分回收率及标准偏差
(样品数 $n = 6$; 水样体积 1L)

化合物	XAD-2 纯化水			安大略湖水
	2ppb	10ppb	100ppb	100ppb
DMP	85±9	80±5	79±7	75±11
DEP	74±7	78±6	81±7	80±9
DIBP	72±7	80±5	84±7	74±6
DBP	84±9	86±5	86±7	75±7
DMEP	68±6	76±5	86±8	80±4
DEEP	74±9	82±5	86±10	75±2
DAP	71±5	78±6	90±8	78±2
BBP	85±9	83±7	92±10	75±4
DCHP	85±8	80±8	86±11	75±6
DPP	91±4	80±5	93±10	79±7
DEHP	—	88±5	100±9	78±9
DOP	98±6	78±5	74±10	77±7

表 5 天然水样的测定结果 (ppb)

化合物	天然水		
	1#	2#	3#
DMP	2.2	1.5	0.2
DEP	2.0	0.7	—
DIBP	0.3	—	—
DBP	6.6	10.2	0.5
DMEP	0.7	0.7	—
DEEP	—	—	—
DAP	0.9	—	—
BBP	4.7	—	—
DCHP	0.6	—	—
DPP	—	—	—
DEHP	3.0	2.9	0.5
DOP	—	—	0.3



图 4 天然水样色谱图

讨 论

一、本方法系一多残留分析方法。方法中应用硅胶柱和丙酮/己烷做洗脱溶剂去除干扰杂质。如果采用不同极性的溶剂对水中

可萃取的有机污染物进行分组洗脱，则本方法可以发展成为一测定水中有机污染物的多类型、多残留的分析方法 (multiclass, multiresidue method)，可用于分析水中有机氯农药类，氯苯类，多氯联苯，多环芳烃和邻苯二甲酸酯等多类化合物。这已为作者后来的工作所证实。

二、本方法的检测限一般情况下可以达到 0.2ppb，但对某些邻苯二甲酸酯，如 OEHP 和 BBP，其检测限取决于空白本底值。这是由于它们无处不存，极易对溶剂和玻璃器皿造成污染。故分析样品时需同时进行空白本底的测定，必须在处理样品过程中极为小心，尽量降低空白本底值，这是本分析方法的关键所在。

三、本工作第一次使用了丙酮/己烷溶剂。这比通常使用的苯/己烷溶剂具有毒性低、成本低的优点。如果只需测定作为首选污染物的六种邻苯二甲酸酯，用 5:95 丙酮/己烷代替 20:80 丙酮/己烷做洗脱溶剂(见表 3)。

参 考 文 献

[1] Gledhill, W. E., et al., *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 301 (1980).
 [2] Peterson, J. C. and Freeman, D. H., *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 464(1982).
 [3] Atlas, E. and Giam, C. S., *Science*, **211**, 163 (1981).
 [4] Lunde G., et al., *Atmos. Environ.*, **11**, 1007. (1977).
 [5] Autian, J., *Environ. Health Perspect*, **4**, 3(1973).
 [6] Singh, A. R., et al., *Toxicol. Appl. Pharmacol*, **29**, 35(1973).
 [7] Schouten, M. J., et al., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **7**, 13(1979).
 [8] Russell, D. J., et al., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **15**, 165(1983).
 [9] Payne, W. R., et al., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 1043 (1981).
 [10] Albro, P. W., et al., *Anal. Chem.*, **56**, 247 (1984).

(修改稿收到日期: 1988 年 3 月 25 日)

The experimental results show that under the conditions of carbon monoxide below 200 ppm within 16 hours of chambering time, there is no obvious injury on leaves of woody plants. But the ratio of photosynthesis is varied from different biocharacters of woody plants. When 100 ppm CO pollution, the relation of ratio of photosynthesis and the chambering time is exponential function, and $P_t/P_0=5.75 \exp(0.001t)$ to *Fraxinus chinensis* and $P_t/P_0=7.04 \exp(1.9 \cdot 10^{-4}t)$ to *Puruns davidiana*. (See pp. 27—29)

Injuries to Tree Leaves by Simulated Acid Rain and Resistant Nature of the Trees

Zhang Jiawu, Feng Zongwei et al. (Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang)

The paper gives a general description of the effects of simulated acid rain on tree leaves. The experiments have been done in Hunan Experimental Station of Forest Ecology. After the simulated acid rain were sprayed upon tree leaves, there appeared some symptoms: discoloration of greens, tissue necrosis, dewatering and early withering. And injurious extents on leaves were fundamentally due to the rain acidity, duration of spraying and conditions of sunlight and temperature. However, because of different tissue structures of the tree leaves, their resistant capacity were varied. (See pp. 30—33)

Toxicity of Flootation Agent S-808 of Phosphatic Ore and Mineral Wastewater to Fishes and Embryos

Zhang Fuying and Yin Yiwa (Institute of Hydrobiology, Academia Sinica, Wuhan)

Toxic test determining larvae of grass carp and guppy for 96-hour LC_{50} was 18 mg/L and 35 mg/L respectively, 10-day LC_{50} of grass carp embryo was 3.69 mg/L. For fish embryos in 1 mg/L, there appeared deformation. Deformation percentage and concentration were of positive correlation. In fish toxic test, deformed index was more sensitive than dead index. The toxic test showed that, according to classification standard, S-808 was a "poisonous grade" of fish toxicity. S-808 in floating process was treated with physicochemical method and toxicity of dressing mineral wastewater decreased, so the value of LC_{50} in the test could not be determined, and there didn't appear deformation of fishes. (See pp. 34—37)

Tests on the Residues of 5% Bestox in Cotton Fields

Zhou Hou'an et al. (Institute of Zoology, Academia Sinica, Beijing)

Experiments on the residual kinetics of *Bestox* emulsion (5%) were carried out in the cotton fields. The results showed that the half-life of *Bestox* emulsion (5%) was 23 to 25 days in soil, and 3 to 5 days on leaves. The residues were not observed in cotton seeds even by using dosages 1.5 to 2.0 times of the conventional ones. *Bestox* is low toxic to mammals and there is no systemic action. The results can give a reliable basis for rationalizing the use of *Bestox* in the cotton field and liming

MRL value in cotton seeds. (See pp. 38—41)

Ascertainment of Main Factors for Biological Denitrification System Using Orthogonal Test

Du Shelin et al. (Institute of Environmental Protection, Shanghai Petrochemical Complex, Shanghai)

Hydraulic retention time (HRT), ratio of the volume of anaerobic tank to the volume of aerobic tank (I: R) and reflux ratio (r) have been established as three main factors in a biological denitrification system by using mathematically the orthogonal test method of $L_9(3^4)$. Thus, in such a system for the treatment of a combined wastewater containing nitriles and sodium thiocyanate in high concentration, it was determined that HRT, I: R and r are 24 hours, 1:3 and 5.5 respectively, and they would be more favourable process parameters. In addition, an analysis of the whole system is made in this paper. (See pp. 42—46)

Removal of Mercury from Wastewater with Maize-Starch Dregs

Liu Manying and Kang Weijun (Hobei Medical College, Shijiazhuang, Hobei Province)

This paper deals with removal of mercury from wastewater by using maize-starch dregs. The experimental result shows that the rate of removal is 99.9%, and saturated capacity is 45 mg/g. The method seems to be a cheap and efficient one for treating mercury-contained liquids. (See pp. 47—48)

Method for Determination of Twelve Phthalate Esters in Natural Water

Kang Junxing (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing) Hing-biu Lee (National Water Research Institute, Canada Center for Inland Waters)

An Analytical method was developed and validated, which permits determination parts per billion levels of twelve phthalate esters in natural water. Water sample was extracted with methylene chloride, and the extract was cleaned up by using silica gel liquid chromatographic column prior to determination of the phthalate esters by capillary column ECD-GC. (See pp. 49—54)

Spectrophotometric Determination of Trace Beryllium in Water and Wastewater after Adsorption concentration by Activated Carbon

Qiu Xingchu, Cheng Jun and Zhu Yingquan Ganzhou Institute of Environmental Science, Ganzhou, Jiangxi Province)

In this paper the optimum conditions of colour reaction of Be-CAS-CPC and adsorption concentration by activated carbon has been studied. In the buffer solution of urotropine pH 5.0. The adsorption maximum of the complex is near 605 nm. Beer's law is obeyed for 0-0.70 g Be/25ml (2cm cell) ranges. It is applied to determine the trace Be in Water by spectrophotometric method, which is simple exact and rapid. (See pp. 55—58)