

作物和土壤中 DEHP 测定的前处理*

庞金梅

杜荣平

(山西省农科院土肥所, 太原 030031)

(山西省粮油所, 太原 030024)

摘要 介绍农田土壤和农作物样品中微量 DEHP 测定的前处理方法。该法选用三氯甲烷为抽提液, 加入吸水剂进行萃取、抽提和浓缩。与北京、丹麦和美国等测试方法相比较, 萃取时间为 0.5—0.7 h, 缩短了 2—11 h; 溶剂用量为 75—90 ml, 节省溶剂 110—1200 ml; 操作简便、分离效果好; 样品中 DEHP 的回收率除棉花籽实外, 其余均达 90% 左右, 变异系数约 $\pm 3\%$ 。该法适宜在酞酸酯监测中推广应用。

关键词 DEHP, 萃取, 三氯甲烷, 吸水剂。

近年来, 国内外环保监测部门应用气相色谱法, 测定大气、水域、污泥和土壤样品中酞酸二异辛酯(DEHP)残留的方法颇多^[1-3], 而对农作物样品中 DEHP 的残留测定方法报道甚少。国内尚未见报道。农作物化学组成复杂, DEHP 含量甚微。采用气相色谱法(GC)测定样品中 DEHP 的残留, 其关键在于, 将样品中的 DEHP 最大限度地抽提出来, 并予以分离。笔者通过反复试验研究, 得到了一套使萃取、抽提、浓缩操作简便、经济省时的前处理方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

(1) 气相色谱仪 PYE-UNICAN GCV 气相色谱仪; 910-F 毛细柱气相色谱仪。

(2) 高速组织捣碎机 DS-1 1—1.2 万 r/min。

(3) K-D 浓缩器 全玻璃标准口。

(4) 旋转薄膜蒸发器。

(5) CDMC-5 色谱数据处理机。

(6) 三氯甲烷(GB682)分析纯。用无水硫酸镁干燥后, 再用带玻璃泡罩的分馏柱精馏。取蒸馏液 50 ml 经 K-D 浓缩至 1 ml。在测试所需条件下进行, 没有干扰杂峰。蒸馏液装于棕色瓶中密封, 放置暗处。

(7) 酞酸二异辛酯 分析纯, 含量 $\geq 99.5\%$ 。

(8) 无水硫酸镁 分析纯。400℃加热 4 h

后放入干燥器中冷至室温, 再密封于试剂瓶中放干燥器内。

(9) DEHP 标准溶液 用精馏的三氯甲烷配制。每一待测样品至少要配制 3 种浓度的 DEHP 标液, 其浓度应与实际样品的预期浓度范围相当。

1.2 色谱测试条件

(1) 大口径毛细柱 14 m×0.53 mm(i.d.), 0.65 μ m 交联二甲基聚硅氧烷固定相^[4], 柱头进样。柱温: 217℃保留 6 min, 以 10℃/min 升至 267℃; 基线平直后仍降至 217℃; 汽化器及 FID 检测器温度为 280℃。载气: $N_2 \bar{u}=21$ cm/s, 尾吹流速 35 ml/min; H_2 35 ml/min; 空气 550 ml/min。

(2) 填充柱 自制 1.5 m×2 mm(i.d.), 玻璃柱(内壁 AW, DMCD)填充 4% Dexsil-400/chromosorb-W AW DMCS100—120 mesh, 柱头进样。柱温: 225℃保持 10 min, 以 12℃/min 升至 280℃; 待基线平直中速冷却至 225℃; 汽化器及 FID 检测器温度 300℃。载气: N_2 32 ml/min; H_2 48 ml/min; 空气 550 ml/min。

1.3 样品预处理

(1) 鲜植株样品 将样品用高速组织捣碎机切碎后, 四分法取样。称取 5 g(精确至 0.01 g)放入 100 ml 磨口梨形瓶中, 加三氯甲烷 40

* 山西省“七·五”科技攻关项目

收稿日期: 1994-12-18

ml 和无水硫酸镁 3—4 g, 在水浴上加热回流 0.5 h。趁热过滤并用热抽提液洗涤 3 次以上, 滤液和洗液合并。先在旋转真空蒸发器内蒸发到较少体积(10 ml 左右), 再用 K-D 浓缩器小心浓缩至 0.5 ml 左右, 全部转移过程仍需要少量溶剂完成定容至 1 ml 容量瓶内。

(2) 干植株样品 将风干样置 60℃ 恒温干燥箱中烘至恒重, 粉碎至 10 目以下。称取 1.2—1.5 g 样(精确至 0.0002 g)加 40 ml 三氯甲烷浸泡 20—30 min。水浴回流 0.5 h, 其余同(1)。

(3) 土样和砂样 土样风干后粉碎至 60 目, 砂样为 30 目。称取 2—5 g(精确至 0.0002 g)加三氯甲烷 30 ml 和无水硫酸镁 1 g, 其余步骤同(1)。

(4) 籽实样品 鲜籽实真空干燥至恒重, 干样品粉碎至 10 目以下。称取 2—3 g(精确至 0.0002 g), 其余步骤同(1)。

2 结果与讨论

2.1 样品中 DEHP 抽提液及抽提条件的选择

DEHP 分子量大(390.62)、沸点较高(386℃), 有极性, 在样品中痕量存在。而样品中(土壤植株和籽实)干扰成分多, 欲达到较好

的分离效果, 除选用耐高温、高选择性的色谱柱外, 更关键的在于选择适宜的抽提液和抽提条件, 将样品中的 DEHP 最大限度地抽提出来。笔者认为, 抽提液的选择原则应包括: ① 对 DEHP 的萃取抽提率要高; ② 选用与水不互溶的溶剂; ③ 溶剂沸点较低、使用安全(防防爆、防毒)、易浓缩; ④ 在 FID 上溶剂峰响应较低。根据上述原则, 用表 1 中所列 9 种溶剂, 分别对样品中的 DEHP 进行了反复抽提试验, 筛选出三氯甲烷为较理想的抽提液。

用三氯甲烷浸泡土样和玉米植株样品, 在不同水浴加热时间条件下, 设置热过滤不洗残渣和热溶剂洗 3 次残渣, 加吸水剂和不加吸水剂的反复抽提试验(见表 2)。结果表明, 样品中的水分在加热过程中会使 DEHP 水解, 加热时间越长越明显。为此, 在抽提中要加入无水硫酸镁吸收水分。土样和植株样均水浴加热 30 min, 用热溶剂洗涤残渣 3 次, 即可达到 94%—96% 的回收率。

2.2 作物和土壤中 DEHP 的定量重复性

将已知量的 DEHP 标液加到土样、玉米和棉花植株、白菜茎叶、玉米和棉花籽实样品中, 按前处理步骤分别制备成样品溶液。在 PYE-

表 1 样品中 DEHP 抽提液的选择¹⁾

前处理		抽 提 率 (%)								
		石油醚 (60—90°)	苯 (80.1°)	三氯甲烷 (61.2°)	乙醚 (34.5°)	二硫化碳 (46.3°)	正己烷 (68.7°)	环己烷 (80.7°)	二氯甲烷 (40.2°)	乙腈 (81.6°)
浸泡 24 h		66.43	81.71	76.33	79.23	31.01	62.77	65.59	79.55	70.36
水浴 加热	10 min	71.29	86.26	81.25					81.45	74.31
	20 min	83.87	96.30	95.18	98.09	36.80	70.15	71.98	95.79	91.74

1) 取土样 5 g 加入 DEHP 标液, 分别用上述溶剂按表中所列前处理要求进行抽提, 然后浓缩定容, 气相色谱仪测定。表中数据为平行 2 次的平均值, 而后折算成抽提率。

表 2 三氯甲烷抽提液抽提条件的选择

样品		前处理	水浴加热时间(min)											
			10		20		30		40		50		60	
			$A_i^{1)}$	抽提率 (%)	A_i	抽提率 (%)	A_i	抽提率 (%)	A_i	抽提率 (%)	A_i	抽提率 (%)	A_i	抽提率 (%)
土 样	热过滤不洗渣	1784	78.80	2119	93.59	2122	93.73			2119	93.59	2120	93.64	
	热溶剂洗 3 次	1839	81.25	2155	9518	2173	95.98	2178	96.20	2185	96.51	2188	96.64	
鲜玉米	不加吸水剂			2121	93.68	2123	93.77			2105	92.98	2085	92.09	
植株 ²⁾	加吸水剂			2139	94.48	2146	94.79			2153	95.10	2154	95.14	

1) DEHP 的色谱峰面积。2) 样品按[1. 3(1)]所述步骤, 与土样一样均加入相同量的 DEHP 标液进行前处理。浓缩定容后注入气相色谱仪。每个数据为平行 2 次的平均值。

UNICAN 气相色谱仪上,用 Dexsil-400 制备的填充柱定量测定了 8 种样品;又在 910-F 气相色谱仪上,用大口径毛细柱柱头不分流进样,进行了玉米植株和籽实样品的定量测定。在 2 种色谱柱的操作条件下,定量重复性良好,变异系数在±3%以内(见表 3)。

2.3 几种测试方法的比较

经过反复试验研究,本法与国内外有关方

法相比(见表 4)^[1-3],萃取时间为 0.5—0.7 h,缩短了 2—11 h;溶剂用量为 75—90 ml,减少了 110—1200 ml,抽提、浓缩操作简便。样品中 DEHP 的回收率,除棉花籽实为 80%以外,一般均在 90%左右。

该法不仅可用于农作物和土壤样品中 DEHP 的残留测定,而且易于在酞酸酯常规监测中推广应用。

表 3 各种样品中 DEHP 回收率和精密度测定 (n=6)

样 品 ¹⁾	添加量 (ng/g)	实测平均值 (ng/g)M±SD	变异系数 (CV%)	回收范围 (%)	柱 型
农田土	0.24	0.234±0.005	2.08	95.4—99.6	填充柱
棉花植株	11.00	10.030±0.132	1.20	90.0—92.4	填充柱
棉花籽实	4.00	3.280±0.041	1.03	81.0—83.0	填充柱
白菜茎叶	11.00	10.610±0.183	1.65	94.8—98.1	填充柱
玉米植株	3.36	3.200±0.100	2.98	92.4—98.2	毛细柱
玉米植株	5.60	5.300±0.115	2.07	93.3—97.5	填充柱
玉米籽实	9.10	8.390±0.210	2.03	89.9—94.5	毛细柱
玉米籽实	9.10	8.30±0.260	2.86	88.4—94.1	填充柱

1) 样品本底均为 0 ng/g

表 4 国内外环境样品中 DEHP 测试方法比较

项 目	本 法	北京市环境保护 科学研究院 ^[1]	丹麦科技 大学 ^[2]	美国环保局环境 监测中心实验室 ^[3]
萃取溶剂	三氯甲烷	环己烷、苯	三氯甲烷或丙酮	己烷:丙酮 9:1
萃取时间(h)	0.5—0.7	6—10	2.5—12	2.5—3.5
溶剂用量(ml)	75—90	1300		>200
净化		层析硅胶	1%的 Al ₂ O ₃ AgNO ₃ 涂覆失活	Florisil 柱 140℃活化
回收率(%)	89—96.5	81—106	61—119	74—85
变异系数(CV%)	±1.2—2.9	±10		±12.7
色谱柱类型	填充柱	填充柱	填充柱	毛细柱
色谱柱长度(m)	1.5	4	1.8	0.5 mm×30m(i.d)

参考文献

1 全文熠,许征帆.分析测试通报.1986,5(6):41
2 Viorca Lope-Avila, Berkert W F et al. . Journal of Chromo-

togr. Sci. . 1989, 27(5): 209
3 Phillip W Albro et al. . Anal. Chem. . 1984, 56: 247
4 王蓉华,吴烈钧.色谱.1992,10(2):109

(上接第 56 页)

步荧光法次之。同步荧光法与普通荧光法的灵敏度处于同一水平,但同步荧光法的变异系数显著小于普通荧光法。

2.4 对实际样品的测定结果

用一阶导数同步荧光光谱法分别对水样,血液样品和头发中的硒含量进行了测定,并用普通荧光法进行了对照,结果列入表 3 中。

参考文献

1 Miller J N et al. . Anal. Proc. . 1982, 19: 37
2 Valcarcel M et al. . Clin. Chem. . 1985, 31: 1790
3 Cruces C et al. . Anal. Chem. . 1984, 56: 2035
4 García S F et al. . Anal. Chim. Acta. 1985, 167: 217
5 王光亚等.营养学报.1985,7(1):39
6 Ihnat M J. Assoc. Off & Chem. . 1974, 57: 638

spectrophotometry.

Speciation of Arsenic in the Surface Microlayers of Natural Lakes. Yu Jianshuan (Xiamen Environmental Monitoring Station, Xiamen 361004); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 61—63

Water samples were collected both from the surface microlayers of natural lakes by using a glass plate surface microlayer water sampler and from the surface layers in a depth of 0.5 m under water surface by using a conventional water sampler, and analyzed for arsenite, arsenate, monomethylarsonate (MMA) and dimethylarsinate (DMA) by using a high performance liquid chromatography/hydride generation/atomic absorption spectrometry technique. The concentrations of arsenic species in surface microlayer water were compared to those in surface layer water. The results show that the arsenic species in surface microlayer water had a significantly different distribution from these in surface layer water and had their concentrations usually higher than these in surface layer water, indicating that they were richer in surface microlayer water with an enrichment factor of 1.66, 1.35, 1.58 and 1.09 for As(III), As(V), MMA and DMA, respectively. As(V) is a dominant arsenic species present in both surface microlayer and surface layer of lake water, and DMA is a major organic arsenic species present in both layers. The distribution of arsenic species was dependent on sampling sites.

Key words: lake, surface microlayer water, surface layer water, arsenic species, speciation, sampler.

Spectrophotometric Determination of Trace Chromium in Water Samples with Sym-Diphenylcarbazone. Li Huizhi et al. (Dept. of Chemistry, Shandong Institute of Building Material, Jinan 250022); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 64—66

Chromium(VI) was reacted with sym-diphenylcarbazone to form a red complex in the presence of sodium dodecylbenzenesulfonate and 0.15 mol/L of H_2SO_4 . The complex had a maximum absorbance at 560 nm with a molar absorptivity of 9.74×10^4 L/(mol · cm). Beer's law was obeyed in the range of 0—10 μ g of Cr(VI) in 25 ml solution. The common metal ions were able to be separated and concentrated by amberlite 717, giving a better selectivity. The method has been applied to determining chromium in water samples with satisfactory results.

Key words: chromium, spectrophotometric, sym-diphenylcarbazone.

Study on a General ICP-AES Method for Simultaneous Multielement Analysis of Water or Wastewater. Sha Weinan et al. (Dept. of Chemistry, Nankai Univ., Tianjin 300070); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 67—71

A general ICP-AES method for simultaneous multielement analysis of water or wastewater was studied and samples pretreatment process, experimental condition optimizing, interference judging, correction and the aspects needed for paying attention during the analysis were discussed. The results showed that analytical data were accurate, reliable, and coincident with the standard values of certified reference samples with a recovery of 90%—110%. The overall relative standard deviation is within 5%. The detection limits were 0.1—100 μ g/L. The calibration curve has a wide linearity range of 4—6 orders of magnitude.

Key words: water, wastewater, ICP-AES.

Pretreatment for the Test of DEHP in Crops and Soil. Pang Jinmei et al. (Soil and Fertilizer Institute, Shanxi Academy of Agri. Sci., Taiyuan 030031); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 72—74

This paper deals with the pretreatment method for testing DEHP from farm soil and crops with $CHCl_3$ as a solvent and with the absorbent. Compared with those from Beijing, Denmark and United States of America, this method took a short extracting time of 0.5—0.7 h, 2—11 h shorter than others, and the solvent of 75—90 ml, 110—1200 ml less than others. This method is easy to use and has a high effective separation. There was a DEHP recovery rate of about 90%, except for cotton seeds. The coefficient of variability was less than $\pm 3\%$. It's very suitable to test phthalic acid esters.

Key words: DEHP, extraction, $CHCl_3$, absorbent.

Methodological Study of the Operating-Mode Sampling Method Applied to Collecting PAH Compounds in Exhausts from Diesel Engines. Sun Chen et al. (Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100044); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 75—77

A new method, operomode sampling method was presented for the first time for collecting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the exhaust from diesel engines. With benzo-a-pyrene (BaP) as a main index, the efficiency, precision