

水中邻苯二甲酸酯类化合物的预富集*

金朝晖 黄国兰 李红亮 孙红文 陈勇生

(南开大学环境科学系, 天津 300071)

摘要 首次采用国产新型D4020大孔吸附树脂吸附水中邻苯二甲酸酯类化合物。结果表明, D4020树脂具有吸附速度快、吸附容量大、省时、费用低、操作简便等优点; 用自制的玻璃富集柱研究了各因素对吸附率及洗脱率的影响。柱长、流速、pH值及洗脱速率影响显著。当柱长为116mm, 流速为5ml/min, pH值为7.0, 洗脱剂流速为0.5ml/min时回收率最佳; 而溶液的盐度影响不大, DBP与DEHP回收率分别为93.6%和83.0%, 重现性好。

关键词 邻苯二甲酸酯, 预富集, 吸附, 脱附, 紫外分光光度法。

Enrichment of Phthalate Esters in Water

Jin Zhaohui Huang Guolan Li Hongliang Sun Hongwen Chen Yongsheng

(Department of Environmental Science, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract In this study, D4020 macro-reticulate resin was used for the first time as an adsorbent for phthalate esters (PEs) in water. The results showed that D4020 resin has larger adsorptive capacity, rapid adsorption rate, time-saving, low cost and easy operating. Using a home-made adsorption column, various factors which influence the adsorption and desorption efficiencies were investigated. The recoveries are mainly dependent on column length, flow rate of the eluant and pH value and desorption rate. Recoveries are the best when column length, flow rate, pH value and desorption rate are 116mm, 5ml/min, 7.0, 0.5ml/min respectively, but less affected by salinity. Recoveries of the water sample are 93.6% for DBP and 83.0% for DEHP with good reappearance.

Keywords phthalate esters, enrichment, adsorption, desorption, UV photometry.

由于邻苯二甲酸酯在环境中的浓度较低, 特别是在水环境中一般只有 10^{-9} 级, 监测水中这类物质必须经过预富集处理。目前, 国内外对邻苯二甲酸酯的预富集主要是采用液-液萃取^[1-3], 该方法步骤繁琐、费溶剂、回收率较低。而固相萃取法提高了回收率, 又节省溶剂, 操作简单, 目前采用树脂萃取水中邻苯二甲酸酯已有报道^[4,5], 但缺点是所用树脂价格昂贵。本文首次采用新型国产D4020大孔吸附树脂萃取邻苯二甲酸酯, 取得了良好效果。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

NK107 吸附树脂, 20—30目, 南开大学化工厂生产; Amberlite XAD-2, 20—50目, 美国

Rohm Hass 公司生产; D4020 吸附树脂, 20—50目, 南开大学化工厂生产; $C_{18}(10\mu\text{m})$, 天津市化学试剂二厂; 邻苯二甲酸二正丁酯(A. R.), 减压蒸馏, 收集沸点范围 162 ± 1 , 天津市化学试剂二厂; 邻苯二甲酸二异辛酯(A. R.) 减压蒸馏, 收集沸点范围 232 ± 1 , 沈阳市新西试剂厂; 丙酮(A. R.)天津市科隆试剂厂; 二氯甲烷(A. R.), 天津市化学试剂一厂。

752C 紫外可见分光光度计(上海分析仪器厂); 恒温振荡器 THA-S 气浴恒温振荡器, 江苏金坛恒丰仪器厂。

* 国家自然科学基金资助课题(Project of Supported by National Natural Science Foundation of China)

金朝晖: 男, 51岁, 副教授

收稿日期: 1997-05-18

玻璃富集柱(自制, 5.8mm i. d. × 116mm).

1.2 树脂的预处理

所有吸附剂在使用前先用无水甲醇浸泡至少 8h, 再用稀酸、水、稀碱、水反复处理, 最后用去离子水洗至中性待用.

1.3 玻璃仪器的清洗

由于邻苯二甲酸酯无处不在, 为避免来自玻璃仪器的污染, 全部玻璃仪器需用 10% HNO_3 浸泡 24h 后, 用蒸馏水冲洗干净, 再用去离子水冲洗, 最后用丙酮和二氯甲烷各淋洗 3 次, 烘干待用.

1.4 实验方法

(1) 静态吸附实验 各称取 0.05g 经预处理的吸附剂于 2 个 250ml 锥形瓶中, 分别加入 20mg/L 的邻苯二甲酸二丁酯(DBP) 150ml 和邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP) 150ml, 于 25℃ 下在恒温振荡器上振荡, 振荡速率为 130 次/min, 每隔 2h 取 1 次样, 分析溶液浓度, 计算树脂的吸附量.

(2) 动态吸附实验 如图 1 所示, 在分液漏斗中加入 1000ml 一定浓度的 DBP 或 DEHP 水溶液, 以 5ml/min 的流速通过填充 D4020 树脂的玻璃富集柱, 再用 30ml 无水甲醇以 0.5ml/min 的流速洗脱. 每 6min 取一次样, 分析洗脱液中 DBP 或 DEHP 的含量, 制作洗脱曲线.

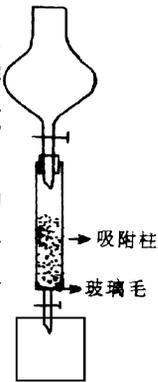


图 1 吸附及洗脱装置

1.5 分析方法

邻苯二甲酸酯类化合物的分析采用紫外分光光度法, 波长 224nm, 1cm 石英比色皿.

实际水样采用气相色谱分析, HP5890 气相色谱, 配以 FID 检测器, 色谱柱: 甲基硅酮毛细管柱(25m × 0.53mm),

程序升温: 165 (保持 5min) $\xrightarrow{15^\circ/\text{min}}$ 200

进样口: 250, 检测器: 240.

载气: N_2 , 流速: 13.9ml/min.

2 结果和讨论

2.1 吸附剂筛选实验

用 NK107、XAD-2、D4020、 C_{18} 树脂, 对起始浓度 20mg/L 的 DBP(DEHP) 水溶液作静态饱和吸附实验, 结果见图 2、图 3. 实验结果表明: 4 种吸附剂吸附效果顺序为 D4020 > XAD-2 > C_{18} > NK107. 从吸附速率看, 8h 以前 D4020 吸附 DBP 和 DEHP 比 XAD-2 快, 因此选择 D4020 做进一步的探索实验.

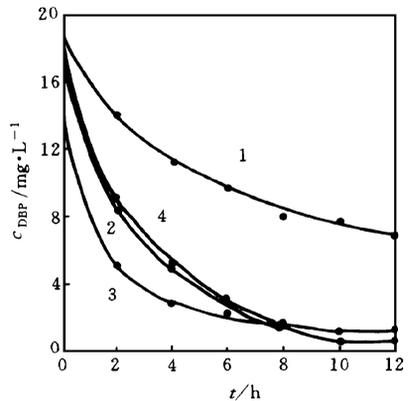


图 2 吸附 DBP 能力比较

1. NK107 2. XAD-2 3. D4020 4. C_{18}

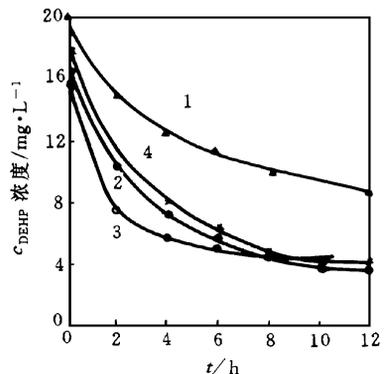


图 3 吸附 DEHP 能力比较

1. NK107 2. XAD-2 3. D4020 4. C_{18}

2.2 D4020 富集柱的吸附率及影响因素

本实验选择了 4 种因素: 柱长、流速、pH 值及盐度, 以下分别进行讨论(以 DBP 为例).

(1) 柱长对吸附率的影响 用 D4020 树脂装成 3 种不同长度(58mm、87mm 和 116mm)

的玻璃富集柱, 结果见图 4. 由图 4 可见, 柱长增加时, 吸附率增加. 结果表明, 柱长对吸附率的影响是很明显的. 当柱长为 116mm 时, 吸附率达 99% 以上.

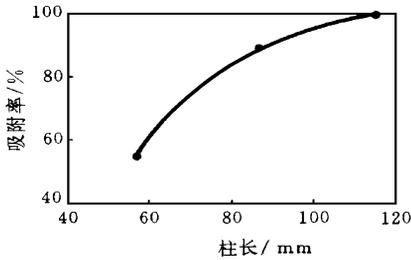


图 4 柱长对吸附率的影响

(2) 流速对吸附率的影响 选定柱长 116mm, 选择流速分别为 5、10、15、20ml/min, 测定流速对吸附率的影响, 结果见图 5. 由图 5 可知, 柱长增加要达到相同的吸附率, 其允许的流速范围较宽, 柱子越短, 流速对吸附率的影响越明显, 也就是说, 控制流速要严格, 当选定柱长为 116mm 时, 要使吸附率达 95% 以上, 流速不能超过 15ml/min.

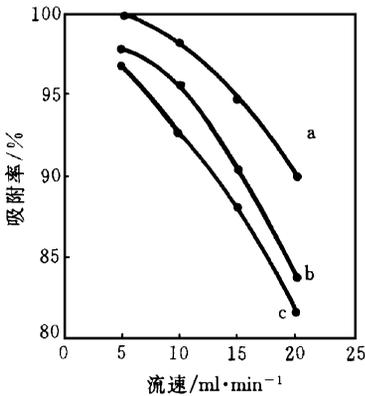


图 5 流速对吸附率的影响与柱长的关系

a. 116mm b. 87mm c. 58mm

(3) pH 值对吸附率的影响 以 DBP 为例, 选定 pH 值分别为 4.0、6.0、7.0、8.0、10.0 来考察对吸附率的影响, 结果见表 1. 由表 1 可知, pH 值对吸附率影响明显, 在酸性和碱性范围内吸附率均呈明显下降趋势, 在中性溶液中吸附率最高, 这是由于在酸性和碱性条件下邻

苯二甲酸酯发生水解所致^[6].

表 1 pH 值对吸附率的影响/%

pH 值	4.0	6.0	7.0	8.0	10.0
吸附率	55.0	87.6	100.0	80.2	13.3

(4) 盐度对吸附率的影响 由于采用盐酸和氢氧化钠溶液来调节 pH 值, 这就无疑引入了 Cl^- 和 Na^+ , 分别向水溶液中添加 0.001mol/L、0.005mol/L 和 0.01mol/L NaCl, 结果见图 6. 由图 6 可知, 盐度对吸附率的影响很小, 实际样品测定可以不必考虑盐度的影响.

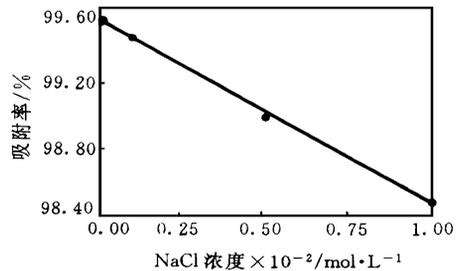


图 6 盐度对吸附率的影响

2.3 甲醇的流速对洗脱率的影响

选用无水甲醇作为洗脱剂, 洗脱体积为 30ml, 洗脱剂流速分别为 0.2、0.5、1.0、2.0ml/min, 结果见图 7. 由图 7 可知, 洗脱剂流速增加, 洗脱率减少, 且减少趋势越来越显著, 从洗脱率和时间 2 方面考虑, 选流速 0.5ml/min 为洗脱速率.

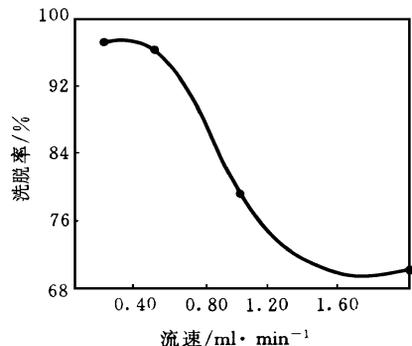


图 7 甲醇流速对洗脱率的影响

2.4 洗脱曲线

用 30ml 无水甲醇作洗脱剂, 流速 0.5ml/min, 对已吸附的 DBP 进行洗脱, 每隔 6min 取 1 次洗脱液, 分析 DBP 含量, 作出洗脱曲线, 见图 8. 由图 8 可知, 洗脱曲线高峰区较集中, 无明显拖尾现象, 洗脱率达 90% 以上.

2.5 回收率重现性的测定

分别配制 5、10、15、20ng/ml 的 DBP 水溶液各 1000ml, 以流速 5ml/min 通过富集柱, 用 30ml 无水甲醇洗脱, 洗脱速率为 0.5ml/min, 以 K-D 浓缩器浓缩至 4ml, 测定 DBP 含量, 计算回收率, 结果见表 2. 由数据可知, 该方法回收率高, 且有很好的重现性.

表 2 不同浓度的回收率

项 目	DBP	DEHP	DBP	DEHP	DBP	DEHP	DBP	DEHP
浓缩前/ng · ml ⁻¹	5	5	10	10	15	15	20	20
浓缩后 ¹⁾ /mg · L ⁻¹	1.17	1.04	2.32	2.08	3.48	3.08	4.76	4.14
标准值/mg · L ⁻¹	1.25	1.25	2.50	2.50	3.75	3.75	5.00	5.00
回收率/%	93.6	83.2	92.8	83.2	92.8	82.1	95.2	82.8

1) 3 次平均值

2.6 实际水样的测定及加标回收率

采集某湖水 1L, 过 0.45μm 滤膜后, 调至中性, 以 5ml/min 流速通过 116mm 富集柱, 用 10ml CH₂Cl₂ - CH₃OH 混合溶液(80 : 20) 纯化去掉酚类、多环芳烃、苯胺、洗涤剂杂质, 再用 30ml 无水甲醇以 0.5ml/min 流速洗脱, 烷烃类杂质留于柱内. 浓缩至 1ml 后, 用气相色谱法测定 DBP 和 DEHP 含量(图 9). 利用实际水样制备 1L DBP 和 DEHP 均为 300ng/ml 和 500ng/ml 各 1 份, 测定后计算出加标回收率的平均值分别为 93.6% 和 83.0%. 实际湖水中 DBP 和 DEHP 的含量分别为 27.41ng/ml 和 23.68ng/ml.

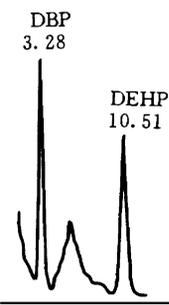


图 9 水样色谱图

3 结语

(1) 柱长、流速、pH 值及洗脱剂洗脱速度是影响回收率的显著因素, 而盐度对回收率的影响并不明显, 在实际样品分析时, 可忽略盐度的影响.

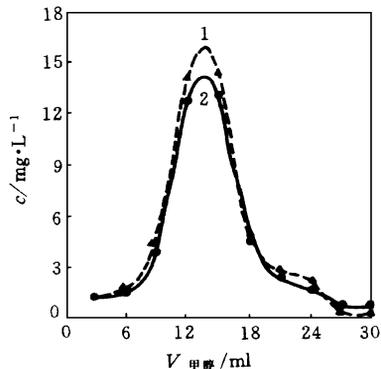


图 8 DBP、DEHP 洗脱曲线
1. DBP 2. DEHP

(2) 国产新型 D4020 大孔吸附树脂对邻苯二甲酸酯类化合物吸附容量大、吸附速度快. 采用 D4020 树脂与自制玻璃富集柱对水中邻苯二甲酸酯进行富集测定. 结果表明, 该方法回收率高、操作简便、省时且费用低、重现性好. 适用于天然水和饮用水中痕量邻苯二甲酸酯类的预富集.

(3) 该法回收率 DBP 为 93.6%, DEHP 为 83.0%, 满足定量分析的要求.

参 考 文 献

- Mori S. Identification and Detemination of Phthalate Esters in River Water by High-Performance Liquid Chromatography. J.Chromatogr., 1976, 129: 53
- 康君行, Hing-Biu Lee. 天然水中氯苯、多氯联苯、多环芳烃和邻苯二甲酸酯的分析. 环境化学, 1987, 6(5): 52
- 康君行, Hing-Biu Lee. 水中 12 种邻苯二甲酸酯的分析. 环境科学, 1989, 9(5): 49
- 施梅儿, 王根生, 胡振元. 饮水中痕量邻苯二甲酸酯类化合物的色谱测定. 分析测试通报, 1991, 10(1): 1
- Ritsema R et al.. Trace-Level Analysis of Phthalate Esters in Surface Water and Suspended Particulate Matter by Means of Capillary Gas Chromatography with Electron-Capture and Mass-Selective Detection. Chemosphere, 1989, 18(11-12): 2161
- 颜文红, 叶常明. 分光光度法同时测定水中邻苯二甲酸酯和邻苯二甲酸二甲酯. 环境化学, 1995, 14(2): 145