



# 邻苯二甲酸酯分析方法研究进展

## No.GCMS-015

**摘要：**本文详细介绍了塑料产品和环境(大气、水体、土壤)中的邻苯二甲酸酯的样品的前处理方法和检测技术。

邻苯二甲酸酯一般是为了改善高分子材料的柔性和加工性能而加到塑料如聚氯乙烯(PVC)中,DEHP、DNOP、BBP、DBP、DINP和DIDP为最常用的增塑剂。近些年研究表明,邻苯二甲酸酯对人特别是对处于成长期的幼儿的肝、脾、肾等器官有损害。2004年9月24日,欧盟部长理事会通过一项欧盟法律草案,禁止在所有玩具和儿童用品中使用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁酯苯甲酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)等3种邻苯二甲酸化合物。另外,在供3岁以下儿童玩耍并可以放进嘴里的玩具和儿童用品中,同时禁止使用邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)等3种邻苯二甲酸化合物。

**关键词：**塑料产品 环境样品(大气、水体、土壤) 邻苯二甲酸酯 前处理方法 检测技术

## ■ 样品采集和前处理

由于邻苯二甲酸酯普遍存在,不同来源的样品的前处理也不尽相同,这也是分析邻苯二甲酸酯类增塑剂的关键技术之一。为了防止被测定的样品受污染造成假阳性结果,在实验过程中应杜绝使用任何的塑料制品,全部使用玻璃器皿。所用的玻璃器皿需要首先用清洁剂洗,再用水洗、丙酮洗,然后分别用重蒸的正己烷和二氯甲烷清洗两次,在400℃至少焙烘10hr,然后保存在干净的铝箔中备用。

### 1. 塑料制品

邻苯二甲酸酯作为软质塑料的增塑剂应用特别多,它们与塑料分子之间由氢键和范德华力联接,彼此保留各自相对独立的化学性质,因此随着时间的推移,可由塑料中转移到外环境,造成对空气、水和土壤的污染。目前塑料样品的前处理方法主要有索氏提取、超声波萃取、微波萃取和快速溶剂萃取4种方法。索氏提取一般根据ASTM D 3421-75(该方法已经废止)进行,所用的溶剂主要为三氯甲烷、二氯甲烷等。超声波萃取简单快速,但是有的化合物不能被完全萃取出来,所以溶剂的选择和严谨科学的方法评价很重要。快速溶剂萃取具有索氏提取法的优点,同时提高了效率,回收率也比较高。

### 2. 水体

邻苯二甲酸酯在水中不易溶解,在水环境中浓度一般只有 $10^{-9}$ 数量级,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方法主要有液液萃取(LLE)、固相柱萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、固相膜萃取(SME)、棒吸附萃取法(SBSE)等。

LLE是分析水样中有机污染物的传统前处理方法,它用有机溶剂从水样中一次或多次萃取邻苯二甲酸酯,浓缩、定容、分析。缺点是不易于自动操作,有机萃取剂消耗量大,给环境造成二次污染,耗时较长。

SPE是LLE的有效替代方法,减少了高纯溶剂的使用,易于自动化,分析时间减少,提高了回收率,还可用于SPE-GCMS、SPE-LCMS在线分析。在线方法的优点是自动化分析,分析物损失少,外来污染少,方法精密度高,适于大批量样品的分析;但缺点是顺序操作,程序不灵活,导致不同步骤的优化较复杂,甚至不能优化。

SPME作为有机化合物分析的预浓缩技术,是上世纪90年代初发展起来的,保留了SPE的优点,避免了SPE中样品高空白的缺点,完全避免使用溶剂,应用前景广阔。海水中邻苯二甲酸酯用SPME萃取后,由萃取头直接进样,样品的萃取、富集、脱除基本和进样一次完成。该方法具有

简便、快速且富集倍数高的特点,可方便的应用于海水中邻苯二甲酸酯的测定。

固相膜萃取是继固相柱萃取后发展起来的一种新的固相柱萃取技术。由于薄膜介质截面积大传质速率快,因而可以使用较大流量;膜状介质的吸附剂的粒径较小且分布均匀,会使表面积增大并能改善传质过程。因此它可以萃取较大体积的水样,并获得较高的富集倍数,能测到水中  $\mu\text{g/L}$ 、 $\text{ng/L}$  级的污染物。

SBSE是用涂渍聚二甲基硅氧烷(PDMS)的搅拌棒对水样进行预处理,脱附进样。脱附方式有热脱附装置及用程序升温进样技术(PTV)。由于搅拌棒上的PDMS较SPME上的含量高,因此具有更高的回收率和灵敏度,SBSE的富集因子为1000, SPME的富集因子为100。

## 测定方法

国内外对邻苯二甲酸酯分析检测方法报道较多,早期的方法有比色法、滴定法和分光光度法等,但这些方法的灵敏度低、选择性差,而且仅能测定邻苯二甲酸酯的总量。随着仪器和分析手段的进步,近年来气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC)、红外光谱法(IR)、核磁共振法(NMR)和薄层色谱法(TLC)已经被广泛地用来分析邻苯二甲酸酯,其中应用最为普遍的是带有火焰离子化检测器(FID)、电子捕获(ECD)、和质谱检测器(MSD)的气相色谱法。随着高效液相色谱仪和液质联用仪的推广使用,对HPLC和LCMS的研究也越来越多。

### 1. GC和GCMS法

GC法主要是用Rtx-5 或Rtx-50毛细管色谱柱分离邻苯二甲酸酯化合物,对大多数化合物有较好的分离,能够满足分析的要求,但对于碳原子数较多的异构体化

### 3. 土壤

邻苯二甲酸酯是亲脂性的有机污染物,其辛醇-水分配系数( $K_{ow}$ )较高,水溶性低,在水环境中倾向于从水相向固体沉积物和生物体转移,以吸附态附着在固体颗粒物上并在生物体内积累。

土壤中邻苯二甲酸酯的萃取和净化,过去广泛使用索氏萃取,氧化铝-硅胶柱净化预分离。但该方法回收率低,操作过程易受各处残留的邻苯二甲酸酯的污染,空白值大。超声萃取,微型硅胶柱净化,浓硫酸纯化和HPLC测定的邻苯二甲酸酯的分析方法,其溶剂用量少,空白值低,回收率在88.5%~105.0%之间,可满足土壤中各种浓度的邻苯二甲酸酯的分析。

合物(如DINP、DIDP等)分离效果较差,峰形重叠,检出限较高,影响了准确的定性和定量,不适合于痕量分析。GCMS因其结合了定性和定量的双重功能得到了广泛地应用,尤其是采用选择离子方式(SIM)更是提高了灵敏度,降低了检出限。

### 2. HPLC和LCMS法

近年来,高效液相色谱法(HPLC)和液质联用技术(LCMS)得到了很快地发展。HPLC-UV法多采用C或C<sub>18</sub>色谱柱,以甲醇-水或乙腈-水作为流动相进行反相梯度洗脱;电喷雾离子化LC-MS技术在邻苯二甲酸酯的测定中可通过特征离子对C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>异构体混合物进行定量,解决了GCMS法分离异构体混合物时出现的分辨率较低,异构体基团间保留时间重叠的问题,但在分离单组分化合物时GCMS的检出限要低于LCMS。