

文章编号: 0529-6579 (2000) 03-0054-05

SPME-GC-MS 法测定海水中 PE_s 及与赤潮关系^{*}

赵明桥, 李攻科, 栾天罡, 张展霞

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 报道了应用 SPME-GC-MS 法测定海水中的邻苯二甲酸酯 (PE_s) 及其与赤潮的关系, 详细研究了萃取头性质、萃取平衡时间、萃取温度、搅拌速度、介质离子强度等条件对萃取效率的影响. 该方法简便、快速、灵敏度高, 不使用有毒有机溶剂, 检测限为 $0.005 \mu\text{g/L}$, RSD 介于 $4.3\% \sim 7.5\%$, 回收率范围为 $88.0\% \sim 95.3\%$. 该方法应用于海水样品的测定发现, 赤潮海水中 PE_s 的浓度是非赤潮海水的 $4 \sim 10$ 倍, PE_s 可能作为赤潮特征有机物之一, 通过对海水中 PE_s 浓度变化的监测, 可能对赤潮的预报和防治提供一种依据.

关键词: 固相微萃取; 气相色谱-质谱联用; 邻苯二甲酸酯 (PE_s); 海水有机物; 赤潮

中图分类号: O657.63; X145 **文献标识码:** A

邻苯二甲酸酯 (PE_s) 已成为全球普遍的污染物之一^[1], 广泛存在于大气、水体、土壤及生物体中. 在给予大剂量情况下, PE_s 对动物有致畸和致突变作用^[2]. 美国和中国环保局均将 PE_s 列入优先污染物黑名单中. 作者对海洋赤潮的研究中发现, 海水中已能检测出邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DNBP) 等化合物, 且海水中的 PE_s 与海洋赤潮有密切关系, 即在赤潮发生后, DIBP、DNBP 的浓度较赤潮前提高^[3]. 海水中的无机盐对海洋赤潮的影响研究较多, 除维生素 B_1 , B_{12} , 叶绿素外, 赤潮与海水中有有机物的关系尚未见报道. 海水中的 PE_s 可能作为海洋赤潮特征有机物之一, 其浓度在赤潮前后变化的特性可能作为赤潮预报的一个指标.

由于环境样品中的 PE_s 浓度很低, 其样品预处理一般均使用液液萃取或固相萃取进行富集, 浓缩萃取液, 柱层析分离干扰物, 再浓缩后 GC 或 HPLC 测定^[4], 该方法使用的仪器较多, 样品可能受到试剂、仪器的污染, 预处理加入的萃取试剂有毒, 试剂使用量较大, 易造成环境二次污染, 方法相当费时、耗力. 海水中 PE_s 含量一般低于环境样品, 以上方法分析速度达不到赤潮研究快速化的要求, 为探索 PE_s 与海洋赤潮的关系, 为赤潮的预报防治提供科学依据, 研究一种方便、快速、高灵敏的 PE_s 分析方法很有必要. 本文研究了固相微萃取技术 (solid-phase microextraction, SPME)^[5], 结合 GC-MS 联用, 测定海水中 PE_s 的分析方法. 海水中的 PE_s 用 SPME 萃取后, 由萃取头直接进样, 样品的萃取、富

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29977029)

收稿日期: 2000-01-26; 作者简介: 赵明桥 (1966~), 男, 博士研究生, 通讯联系人: 李攻科.

集、浓缩、脱除基体和进样一次完成. 该方法具有简便、快速且富集倍数高的特点, 可方便地应用于海水中 PE_s 的测定.

1 实验部分

1.1 实验试剂

无水硫酸钠, 氯化钠, 氢氧化钠 (AR, 广州化学试剂厂). 邻苯二甲酸酯标准: DIBP、DNBP, AR, 日本东京化成公司. 将 PE_s 溶于乙酸乙酯, 配制成含量为 10 mg/mL 的储备液, 使用时逐级稀释为浓度 1 μ g/mL 的工作液. 所有的水均为去离子水, 重蒸. 所有的有机溶剂 (AR) 加入经 350 $^{\circ}$ C 灼烧的无水硫酸钠, 脱水处理 2 d 后, 用全玻璃仪器蒸馏重蒸. 所有试剂、仪器均严格不与塑料制品直接接触.

1.2 仪器

HP 6890 GC-5973 MSD 色质联用仪 (美国 HP 公司); 色谱柱: HP-5 MS, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m (美国 HP 公司). SPME 萃取头: 100 μ m 聚二甲基硅氧烷 (PDMS); PC-420 型 SPME 萃取操作平台; supelco 萃取瓶; 微型磁转子 (以上均为美国 Supelco 公司).

1.3 GC-MS 条件

载气: 氦气, 流速 1 mL/min, 总流量 25 mL/min. 进样口温度: 270 $^{\circ}$ C. 无分流进样, 进样口关闭 3 min. 炉温: 初始温度 80 $^{\circ}$ C, 保持 3 min 后以 20 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 180 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 200 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 280 $^{\circ}$ C, 保持 5 min. 接口温度: 280 $^{\circ}$ C, 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 电子能量: 70 eV.

1.4 实验方法

在萃取瓶中加入样品溶液和微型磁转子, 将 SPME 插入萃取瓶, 萃取头探出不锈钢保护针管后插入样品中, 调整萃取头位置, 使磁转子旋转时不会损伤萃取头, 且萃取头全部浸入样品溶液中; 启动 PC-420 型萃取操作平台的电磁搅拌器, 待达到平衡后, 将萃取头缩回保护针管, 立即插入已准备好的 GC-MS 进样室, 推出萃取头, 在气化室解析萃取物, 并进行色谱分析, 其色谱图如图 1.

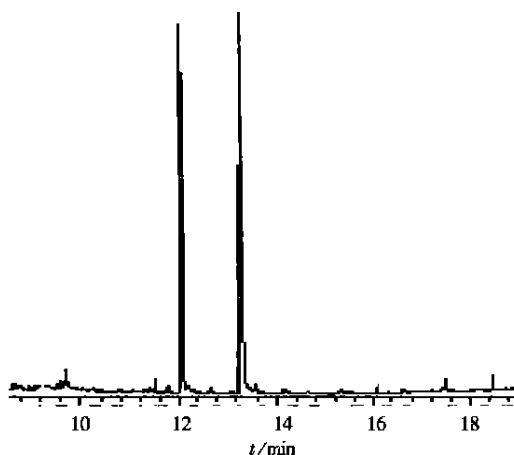


图 1 DIBP、DNBP 的标准色谱图

Fig. 1 Chromatogram of DIBP and DNBP standards

2 结果和讨论

2.1 萃取头的选择

PE_s 是一种非极性化合物, 在水中溶解度很小. 本文应用 100 μ m PDMS 和 85 μ m PA 涂层萃取 PE_s , 发现二者萃取的浓缩倍数相差不大, 但 PDMS 在 40 min 即可达到平衡, 而 PA 要 75 min 才能达到平衡, 可见 PDMS 达到平衡的时间比 PA 近快一倍. 而 PDMS 在常温下呈现出液态, PA 在常温下呈现为固态, 相对于 PA 来说, PE_s 在 PDMS 中的迁移速率较在 PA 中快, 达到萃取平衡的时间较短. 赤潮海水监测要求快速, 且海水中 PE_s 浓度很低, 为增大其萃取量, 选择具有较大有效萃取体积的 100 μ m PDMS 作萃取头.

2.2 邻苯二甲酸酯的确证

海水中有机的种类很多, 且其浓度相当低. 应用 PDMS 萃取, 主要富集物为非极性和中等极性有机化合物. 本工作应用 GC-MS 系统和标准样品对海水中的 DIBP、DNBP 进行确证. 检索 NBS 质谱库, 海水中邻苯二甲酸酯的匹配度均大于 85%, 在相同的色谱条件下, 海水中 DIBP、DNBP 的保留时间和标准品完全一致, 且 DIBP 较 DNBP 出峰稍快, 说明海水中邻苯二甲酸酯峰判定正确.

2.3 平衡时间的影响

在常温水溶液中和一定的搅拌速度下, 萃取时间和萃取效率的关系如图 2. 从图 2 可以看出, DNBP 和 DIBP 的萃取一时间图相差较小, DNBP 的灵敏度较 DIBP 稍高, 达到平衡的时间较 DIBP 稍短. SPME 萃取过程是一个平衡过程, 从热力学平衡方面看, 在相同萃取条件下, 非极性强的化合物较易达到平衡, DNBP 和 DIBP 是同分异构体, 其分子结构、非极性强度都相差很小, 具有相同碳数的 DIBP 和 DNBP 中, 可能由于 DIBP 含有支链, 在萃取头中的迁移速度较 DNBP 稍慢, 故达到平衡时间较 DNBP 稍长, 但 DIBP、DNBP 都具有较强的非极性, PDMS 在常温下为液态, 故在 45 min 内研究的 PE_s 均能达到萃取平衡.

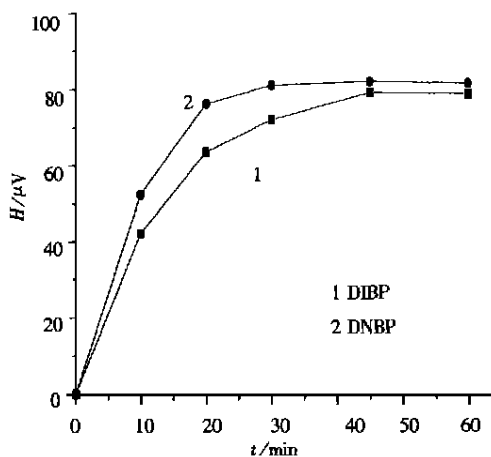


图 2 PE_s 的萃取—时间曲线

Fig. 2 Extraction—time profile of PE_s

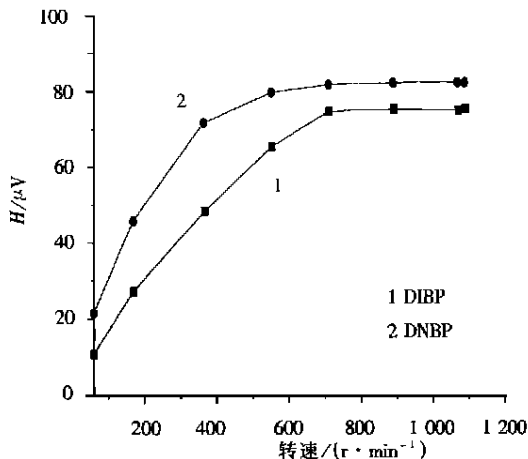


图 3 转速对 PE_s 萃取的影响

Fig. 3 Effect of stirring speed in extraction of PE_s

2.4 搅拌速度的控制

萃取效率除与萃取头、被萃取物性质、溶液介质等热力学条件有关外, 还与萃取时的搅拌速度有关. PDMS 萃取效率与搅拌速度的关系如图 3. DNBP 较 DIBP 稍快达到萃取平衡. 这在 Popp 等^[3]测定 BETX 也得到相同的结果, 即相对分子质量小、分子结构规则的同类化合物在较低转速下即可达到平衡, 对搅拌速度的依赖性较小; 反之亦然. 本文选择搅拌速度为 1 000 r/min, 以增加 DIBP 的萃取量.

2.5 萃取介质离子强度的影响

在萃取体系中加入氯化钠、硫酸钠, 增加体系的离子强度, 提高溶液介质的极性, PE_s 的非极性相对增强, 在介质中的溶解度降低, 从而可以提高 PE_s 在萃取头与溶液之间的分配常数, 使萃取量得以增加. 比较了氯化钠和硫酸钠作为离子强度调节剂的效果, 以

氯化钠效果更好. 萃取量与离子强度的关系如图 4. 离子强度对 DIBP、DNBP 萃取的影响几乎一致, 可能与它们的非极性大致相同, 在体系中的溶解度相差不大有关, 随着氯化钠浓度增大时, PE_s 的萃取量有所增加, 当 $\rho(\text{NaCl})$ 为 20% 时, 萃取量达到最大且保持恒定, 本工作以 $\rho(\text{NaCl})$ 为 20% 作为离子强度调节剂.

2.6 萃取温度的选择

在其它条件相同情况下, 改变萃取时介质温度, 在 15、25、50 °C 萃取, 在 15 和 50 °C 都较 25 °C 萃取低. 由于多数化合物的吸

附过程是散热过程, 在低温时有利于平衡朝萃取头方向移动, 平衡常数增大, 有利于提高萃取量, 但在低温时, PE_s 在萃取头中的迁移速度较慢, 需要较长时间才能达到平衡; 相反, 高温时 PE_s 在萃取头中的迁移速度加快, 达到平衡时间缩短, 但热力学平衡朝溶液介质方向移动, 平衡常数降低, 且在较高温度下萃取, 待分析物易于向气相挥发, 这些因素均使萃取量下降, 在 25 °C 萃取 PE_s, 二者均能兼顾.

2.7 解吸温度及时间的影响

在 GC-MS 进样口中, 研究了解吸温度及解吸时间对解吸效果的影响. 在 250 ~ 290 °C 之间, 发现随着温度的升高, 其解吸量有所增加, 这与 PE_s 具有较高沸点, 较低的蒸汽压有关. 在 270 °C 条件下, 1 min 即可解吸绝大部分, 3 min 时解吸几乎完全.

2.8 线性范围、准确度和精密度

取不同浓度的 PE_s 作标准曲线, DIBP、DNBP 的线性范围均为: 0.030 ~ 50 $\mu\text{g/L}$; 检测限 0.005 $\mu\text{g/L}$. 在赤潮海水中做加标回收实验, 结果见表 1, PES 的回收率在 88.0% ~ 95.3%, 5 次平行测定的相对标准偏差 (RSD) 介于 4.3% ~ 7.5%.

表 1 海水中邻苯二甲酸酯回收率和相对标准偏差的测定

Tab 1 Recovery and RSD of phthalate in seawater

编号	样品	PE _s	$\frac{c}{(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})}$	$\frac{\text{加入量}}{(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})}$	$\frac{\text{测定量}}{(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})}$	$\frac{\text{回收率}}{\%}$	RSD/ %
1	R	DIBP	2.31	2.50	4.64	93.2	4.8
		DNBP	2.27	2.50	4.65	95.2	5.6
2	R	DIBP	1.74	2.00	3.63	94.5	5.7
		DNBP	3.09	3.00	5.95	95.3	4.3
3	N	DIBP	0.36	0.50	0.80	88.0	7.5
		DNBP	0.44	0.50	0.89	90.0	6.8
4	N	DIBP	0.53	0.50	0.99	92.0	6.1
		DNBP	0.54	0.50	1.00	92.0	6.5

2.9 海水中的邻苯二甲酸酯测定结果及其与海洋赤潮的关系

按上述最佳条件, 分别测定赤潮海水和非赤潮海水中邻苯二甲酸酯的含量. 1998 年 4 月南海赤湾海域发生近 20 年最严重赤潮, 海水中的 DNBP 浓度平均为 18.2 $\mu\text{g/L}$, 而同一

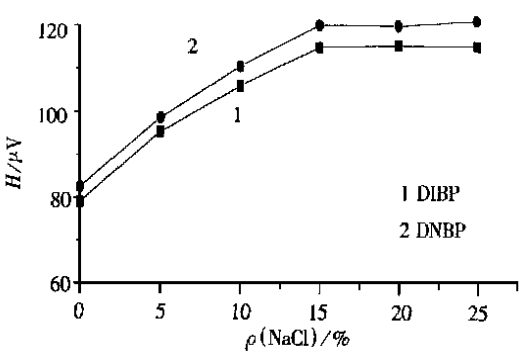


图 4 NaCl 浓度对萃取量的影响

Fig 4 Effect of NaCl concentration on extraction of PE_s

海域非赤潮海水却只有 $2.5 \mu\text{g/L}$, 增加了 6.3 倍; 海水中 DIBP 浓度从 $0.34 \mu\text{g/L}$ 增加到平均 $3.94 \mu\text{g/L}$, 平均增加了 10.6 倍。1999 年 7 月南海饶平港口发生中等程度赤潮, DNBP、DNBP 较赤潮前平均分别增加了 4.6 倍和 5.9 倍, 可以看出, 赤潮发生后, 不仅 DIBP、DNBP 的含量增加, 而且其增加倍数与发生赤潮的严重程度呈正性相关, 即赤潮越严重, 其增加的倍数也越大。

江河、湖泊等地表水流向海洋时, 在入海口, 由于地表水和海水中的盐度、胶体化学性质等的差异, 地表水中的溶解物质相当一部分沉积在海洋底泥中, 使水相中的溶解物质向固相底泥转移, 以吸附态存在于固体颗粒中。同时颗粒越小, 其沉积物-水相间分配系数越大。海洋中生活着许多浮游植物和微生物, 浮游植物主要以胞囊的形式存在于海洋底泥之中, 只有极少部分发育成熟后生活在海水中, 当遇到适宜的营养物质、气象、海况等条件时, 海水中呈休眠状态的浮游植物和海洋微生物爆发性繁殖, 其数量急剧增加, 赤潮发生, 其代谢物也相应增加, 浮游植物和海洋微生物的活动可能使吸附于海底底泥的 DNBP、DIBP 等物质得以释放, 进入海水之中, 使海水中和 DNBP、DIBP 浓度增大^[6, 7]。

参考文献:

- [1] TAKESHITA R. Micro-determination of total phthalate esters in biological samples by gasliquid chromatography [J]. J Chromatogr, 1977, 133: 303.
- [2] AGARWAL D K. Antifertility and mutagenic effects in mice from parenteral administration of DEHP [J]. J Toxicol Environ Health, 1985, 16: 71.
- [3] 李攻科, 赵明桥, 张展霞. SPME-GC-MS 联用快速检测赤潮海水中的有机物 [J]. 环境化学, 2000, 19(1): 73~78.
- [4] 康君行, LEE H B. 水中 12 种邻苯二甲酸酯的分析 [J]. 环境科学, 1988(9): 49.
- [5] POPP P, PASCHKE A, SCHRETER U, et al. Application of solid-phase microextraction (SPME) in combination with GC/FID to the determination of benzene and halogenated benzenes in pure and octanol-saturated water [J]. Chem Anal(Warsaw), 1995, 40: 897.
- [6] 连玉武, 王艳丽, 郑天凌, 等. 赤潮科学中藻菌关系研究的若干进展 [J]. 海洋科学, 1999(1): 35.
- [7] 陈于望. 港湾沉积物释解有机物的研究 [J]. 海洋环境科学, 1993, 12(1): 6~9.

Determination of Phthalic Esters in Seawater by SPME-GC-MS and the Concentration Variations of Phthalic Esters in Redtide Seawater

ZHAO Ming-qiao^{*}, LI Gong-ke^{*}, LUAN Tian-gang, ZHANG Zhan-xia

Abstract: A method for the determination of phthalic esters in seawater was developed by using solid-phase microextraction (SPME) with $100 \mu\text{m}$ polydimethylsiloxane coating coupled GC-MS. The extraction, enrichment, matrix removal, and sampling were completed in an hour. The effects of fiber type, balance time, extraction temperature, stirring speed and ionic strength of medium on extraction efficiency of phthalic esters were investigated. The method was simple, rapid, and without using toxic solvent. The detection limit was $0.005 \mu\text{g/L}$, the RSD was in the range from 4.3% to 7.5%, the recovery was in the range from 88.0% to 95.3%. It was found that the concentrations of phthalic esters in reddie seawater were above 4~10 times than that in non-reddie seawater. Phthalic esters in seawater may be used as a organic characteristic of reddie. Monitoring the variations of phthalic esters concentration in seawater may provide a scientific basis for the forecasting of reddie.

Keywords: SPME; GC-MS; phthalic esters; organic compounds in seawater; reddie

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China