

文章编号: 1006-6144(2005)06-0687-05

邻苯二甲酸酯类增塑剂分析方法进展

房丽萍^{1,2}, 牛增元^{*2}, 蔡发², 孙健²

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东青岛 266003; 2. 青岛出入境检验检疫局, 山东青岛 266002)

摘要: 本文详细介绍了国内外邻苯二甲酸酯类增塑剂检测方法的研究进展。对环境(大气、水体、土壤)中和塑料产品中的邻苯二甲酸酯的样品的预处理方法和检测技术作了综述, 并提出了检测中存在的问题和研究前景。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 增塑剂; 检测方法

中图分类号: TQ414.1 **文献标识码:** A

1 前言

增塑剂(Plastizer)系指在塑料、橡胶工业中, 通过高聚物分子的内部改性来增加加工成型时的可塑性和流动性, 并使成品具有柔韧性能的有机物质; 通常它是一种难挥发的粘稠液体或是容易熔化的固体^[1], 占主导的增塑剂一般是高沸点的邻苯二甲酸酯类(Phthalic Acid Esters, PAEs)。PAEs 主要用于生产橡胶、塑料、润滑剂、粘合剂、涂料、高分子助剂、印刷油墨用软化剂及电容器油等, 由于它们的兼容性和软化能力, 尤其广泛地应用在软质的聚氯乙烯(PVC)产品中, 使用量能达到总重的 50%^[2,3]。它是从萘和邻二甲苯催化氧化生成邻苯二甲酸酐, 再和相应醇通过酯化反应而合成的^[4]。其中, 尤以邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)为多^[1]。

PAEs 的分子量从邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的 194.2 到邻苯二甲酸二(十三烷基)酯的 530.8 不等。碳链长度 ≤ 8 的多是单种化合物, 大于 8 的多是异构体混合物。化合物上所带烃基的不同决定了广泛的物化性质、毒性和环境特性^[2]。

PAEs 对环境的污染已经受到世界各国的普遍重视^[5]。其中, DMP(二甲酯)、DEP(二乙酯)、DBP(二丁酯)、BBP(丁基卞基酯)、DNOP(二正辛酯)、DEHP(二-(2-乙基己基)酯)等已被美国环保局(EPA)列为首选检测污染物^[6]。欧盟也将 DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP(二异壬酯)、DIDP(二异癸酯)等 6 种认定为对人体和环境有害的物质, 并规定总检出量必须低于 0.1%^[7]。同时, PAEs 增塑剂还是一类“内分泌干扰素”, 会使生物体内(包括人类)的内分泌失调, 出现生殖病变, 还可以引起动物肝组织癌变。被列为“内分泌干扰素”的邻苯二甲酸酯共有 8 个, 都是作为增塑剂使用, 它们是: DEHP、BBP、DBP、DCHP(二环己酯)、DEP、DNPP(二正戊酯)、DHP(二己酯)、DPP(二丙酯)^[7]。

2 样品的采集和前处理

由于 PAEs 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 PAEs 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 10 h, 然后保存在干净的铝箔中备用^[2]。

2.1 大气

大气中 PAEs 主要来源于喷涂涂料、塑料垃圾的焚烧和农用薄膜中增塑剂的挥发^[9], 它主要以液体气溶胶即雾的形式存在于空气中。采集方法有液体吸收法^[9]和固体吸附法^[10,11]。甲醇、二氯甲烷、正庚烷

收稿日期: 2003-08-14

通讯联系人: 牛增元

都可以作为吸收液,其中甲醇由于其挥发性较小,而且可以直接进高效液相色谱(HPLC)得到了较好的应用。最常用的是固体吸附剂法,它主要有颗粒状吸附剂、纤维状滤料等。在颗粒状的吸附剂中,高分子多孔微球以其具有较大的表面积、一定的机械强度、疏水性等特点不失为一种较好的吸附剂,但由于采集后高分子多孔微球解析过程较为复杂,因此最好选用玻璃纤维滤膜为固体吸附剂。该种滤料能耐高温(400~500),有利于去除滤膜上存在的有机杂质,减少对有机化合物采集和分析的干扰。并且通气阻力小,采样效率高,能简单地用有机溶剂浸泡的方法来提取采集在上面的被测物质。它适用于采集 100 μm 以下的固态和液态的气溶胶。大气颗粒物样品收集后,再用有机溶剂采用索氏提取^[11]或超声提取^[12]。由于索氏提取时间长,使用的溶剂量大,操作繁琐,大多数采用超声提取的方法。由于大气基质复杂,在测定前必须对待测组分进行有效的预分离。王西奎等^[11]借鉴传统的大粒径填料(125~180 μm)柱层析和硅胶、氧化铝双柱二次层析的基础上,建立了以薄层层析用小粒径(10~40 μm)硅胶层分离富集大气颗粒物中痕量 PAEs 的方法,分离效率较传统柱层析明显提高;而且,洗脱体积大大减少,节省了溶剂,降低了空白污染的可能性,回收率高。缺点是流动相阻力增加,可采用柱上加压和柱下减压法以控制适当流速。此种预分离方法也可以用于土壤、植物等基质复杂的样品上。

2.2 水体

PAEs 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^[13]。目前,国内外对 PAEs 的预富集方法主要有液-液萃取(LLE)^[14]、固相柱萃取(SPE)^[15-20]、固相微萃取(SPME)^[21-25]、固相膜萃取(SME)^[26]、棒吸附萃取法(SBSE)^[27]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有机物 PAEs,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,回收率较低。

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-GC-MS^[18,19]、SPE-LC-MS^[19] 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。赵明桥^[21]等研究了 SPME-GC-MS 测定海水中 PAEs 的分析方法。海水中 PAEs 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 PAEs 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 $\mu\text{g/L}$ 、 ng/L 级的污染物。戴树桂等^[26]试验了二氯甲烷、乙酸乙酯、二氯甲烷和乙酸乙酯的混合溶剂(1:1)对 PAEs 膜萃取的洗脱效果,得出乙酸乙酯作为洗脱剂效果和 C18 膜对 PAEs 的萃取效果最好。

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 1 000,SPME 的富集因子为 100。Peñalver 等^[27]建立了 SBSE 和大体积进样 GC-MS 测定水样中环境激素的方法,分析灵敏度高,对 PAEs 的检出限可达 10 ng/L 。

2.3 土壤

PAEs 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^[28]。

土壤中 PAEs 的萃取和净化,过去广泛使用索氏萃取,经典氧化铝-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 PAEs 的污染,空白值大。孟平蕊等^[29]对萃取溶剂、萃取方法和净化分离方法进行了较系统的研究,建立了石油醚/丙酮(3/1, V/V)超声萃取,微型硅胶柱净化,浓硫酸纯化和 HPLC 测定的 PAEs 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 PAEs 的分析。

2.4 塑料制品

PAEs 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。塑料样品的前处理技术主要有索氏提取、液相静态萃取 (SSE) [30,31]、超声萃取 [32,33]、微波辅助萃取 (ME) [34]、超临界流体萃取 (SFE) [35,36] 以及加速溶剂萃取 (ASE) [37] 等。

3 测定方法

国内外对 PAEs 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 PAEs 的总量 [10]。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 PAEs [2] ,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 [4]。随着高效液相色谱仪和液-质联用仪的推广使用,对 HPLC 和 LC-MS 的研究也越来越多。

3.1 气相色谱法 (GC)

GC 法主要是用 HP-5 或 DB-17 HT 熔融石英毛细管柱分离 PAEs 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合物 (如邻苯二甲酸二异壬酯 DINP、二异癸酯 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。GC-MS 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,常见化合物的质谱特征碎片 m/z 见文献 [38,42]。表 1 是对近年来国内外文献报道的对 PAEs 的 GC 分析法作了整理和概括。

Table 1 Analytical methods for determining PAEs by GC

Sample matrix	Analytical method	Preparation method	Detection limit	Ref.
Indoor Air	GC-MS	Adsorption with charcoal tube,	2.6 ~ 5 pg	[12]
	GC-FPD	Extraction by ultrasonication		
Water samples	On-line	SPE, Elution with ethyl acetate	0.1 ~ 7 ng/L	[18]
	SPE-GC-MS			
Landfill leachate	GC-MS	Extraction in Soxhlet with dichloromethane and n-hexane; SPE and ion exchange chromatography	-	[20]
Seawater	GC-MS	SPME with 100 μ m PDMS	0.005 μ g/L	[21]
Water	GC-ECD	SPME with polyacrylate fiber	0.001 ~ 0.050 μ g/L	[22]
Water samples	GC-MS	SPME with 85 m polyacrylate fiber	0.006 ~ 0.17 μ g/L	[23]
Water samples	GC-MS	SPME with 30 m PDMS	0.07 ~ 3.15 μ g/L	[24]
Water samples	Large volume	Stir bar sorptive extraction (SBSE) injection GC-MS	0.01 ~ 0.24 g/L	[27]
PVC products	GC-MS (SIM)	Liquid-liquid extraction with ethyl acetate, clean-up using florasil column chromatograph	2.0 ~ 5.0 ng/g	[31]
Human saliva				
PVC Plastics	GC-MS (SIM)	Ultrasonic extraction with chloroform	10 mg/kg	[33]
PVC	GC-FID	Microwave-assisted extraction with methanol	-	[34]
Water sample	GC-MS	Methylene chloride Extraction	0.003 ~ 0.006 ng	[38]
Sediment sample				
PVC toys	GC-MS	Extraction with dichloromethane	0.1 ~ 3.5 μ g/L	[39]
Childcare articles				

3.2 液相色谱法 (LC)

近年来,高效液相色谱法 (HPLC) 和液相-质谱联用技术 (LC-MS) 得到了很快地发展。HPLC-UV 法

多采用 C8 或 C18 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 PAEs 的测定中可通过特征离子对 C6-C10 异构体混合物进行定量,解决了 GC-MS 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 GC-MS 的检出限要低于 LC-MS, Lin 等^[2]比较了 LC/ESI-MS 与 GC-MS 法测定 PAEs 的优缺点。表 2 是对近年来国内外文献报道的 PAEs 测定液相色谱法的整理和概括。

Table 2 Analytical methods for determining PAEs by LC

Sample matrix	Analytical method	Preparation method	Detection limit	Ref.
Water samples	LC-UV (280nm)	SPE with polystyrene column	0.05 ~ 0.1 μg/L	[17]
Textile	LC-APCI-MS	Sequential SPE (SSPE)	0.01 ~ 0.16 μg/L	[19]
Wastewaters	LC-ESI ^b -MS			
Landfill leachate	IPC ^c -ESI-MS			
Sediments, fish	LC/ESI-MS	Homogenate, ultrasonic Extraction with DCM/ Hex (1 : 1 v/v)	0.5 ~ 4.2 ng/g	[2]
PVC packing	HPLC-UV (270nm)	Extraction with hexane	0.05 ppm	[30]
Parenteral	HPLC-UV (202nm)	Extraction with hexane,	20 ng/mL	[40]
nutrition, plasma		Organic layer separation, dry		
Intravenous solution	column switching LC-MS	Waters Oasis HLB extraction column	0.1 ~ 10 μg/L	[41]

Notice: ^aAPCI means atmospheric pressure chemical ionization; ^bESI means electrospray ionization; ^cIPC means ion-pair chromatography.

4 存在问题及研究前景

环境样品中 PAEs 的分析测定主要存在四个方面的问题。即:(1)在样品的收集和准备时样品的污染是 PAEs 分析中需要重视的问题,尤其是当用 GC 为基础的方法时。这就要求仔细的清洗样品萃取剂包括大量的试剂和溶剂,避免外界 PAEs 污染样品,尽量的使背景污染降低到最小值;(2)一些 PAEs 是多种异构体的混合物,高纯度的标准品很难获得,这就阻碍了这些 PAEs 同系物、异构体或商品混合物的精确测量;(3)PAEs 存在的广泛性使得测定的基质复杂多样,为样品的前处理带来一定的困难,寻找快速、高效、准确地前处理方法仍然是研究的重点;(4)碳原子数较多地异构体混合物的分离检测仍然是 PAEs 分析的难点,目前对于高分子量的异构体混合物分析涉及的还很少(如 DINP, DIDP),仍需进一步研究。

随着 PAEs 使用的增加,人们对它的研究也越来越深入,将不仅仅局限在环境样品中 PAEs 的测定,将会扩展到与人们的生活密切相关的各种消费品中 PAEs 的分析测定,PAE 化合物的研究种类也将会进一步增加。

参考文献:

- [1] 蔡惠业. 精细石油化工[J], 1997, 5(3): 51.
- [2] Lin Zhong-ping, Michael G I et al. Environ. Sci. & Technol. [J], 2003, 3(6).
- [3] Aignasse M F, Prognon P et al. International Journal of Pharmaceutics[J], 1995, 115: 241.
- [4] 张银华, 陈旭东等. 分析测试学报[J], 1995, 14(5): 17.
- [5] Cameron George, Harry Prest. Agilent Technologies[J], 2001, 3: 1.
- [6] 莫测辉, 蔡全英等. 中国环境科学[J], 2001, 21(4): 362.
- [7] 陈荣圻, 王建平主编. 生态纺织品与环保染料[M]. 北京: 中国纺织出版社.
- [8] Oeko-Tex Standard 100 [S], Ausgabe 2003 版.
- [9] 孙俊红, 张克荣等. 中国公共卫生[J], 2003, 19(1): 108.
- [10] 陈晓秋. 中国环境监测[J], 1998, 14(6): 21.
- [11] 王西奎, 国伟林等. 分析化学[J], 1995, 23(12): 1425.
- [12] Takamitsu Otake, Jun Yoshinaga, Yukio Yanagisawa. Environ. Sci. Technol. [J], 2001, 35: 3099.
- [13] 金朝晖, 黄国兰等. 环境科学[J], 1998, 1: 31.

- [14] Law R J ,Fileman T W ,Matthiessen P. Water Sci. Tech. [J] ,1991 ,**24**:127.
- [15] 戴树桂,张东梅,张仁江等. 环境科学[J] ,2003 ,**3**:66.
- [16] 韩素琴,肖春华,邢 钧等. 分析科学学报[J] ,2002 ,**18**(3) :177.
- [17] Jara S ,Lysebo C et al. Analytica Chimica Acta[J] ,2000 ,**407**:165.
- [18] Brossa L ,Marc éR M ,Borrull F et al. Journal of Chromatography A[J] ,2002 ,**963**:287.
- [19] Monserrat Castillo ,Dami àBarcel ó Analytica Chimica Acta[J] ,2001 ,**426**:253.
- [20] Iraj ádo Nascimento Filho ,Carin Von Muhlen et al. Chemosphere[J] ,2003 ,**50**:657.
- [21] 赵明桥,李攻科等. 中山大学学报(自然科学版)[J] ,2000 ,**39** (3) :54.
- [22] Gabriela Prokicpokova ,Katerřna Holadov áJan Poustka et al. Analytica Chimica Acta[J] ,2002 ,**457**:211.
- [23] Peñalver A ,Pocurull E ,Borrull F et al. Journal of Chromatography A[J] ,2000 ,**872**:191.
- [24] Cortazar E ,Zuloaga O ,Sanz J C et al. Journal of Chromatography A[J] ,2002 ,**978**:165.
- [25] Peñalver A ,Pocurull E ,Borrull F et al. Journal of Chromatography A[J] ,2001 ,**922**:377.
- [26] 戴树桂,张东梅等. 中国环境科学[J] ,2000 ,**20**(2) :146.
- [27] Peñalver A ,Garc í V ,Pocurull E et al. Journal of Chromatography A[J] ,2003 ,**1007**:1.
- [28] 赵振华,许征帆. 环境化学[J] ,1982 ,**6**(1) :461.
- [29] 孟平蕊,王西奎等. 山东建材学院学报[J] ,1996 ,**10**(2) :15.
- [30] Aignass M F ,Prognon P ,Stachowicz M et al. International Journal of Pharmaceutics[J] ,1995 ,**113**:241.
- [31] Tatsuhiko Niino ,Tohru Ishibashi et al. Journal of Chromatography B[J] ,2002 ,**780**:35.
- [32] Bart Tienpont ,Frank David ,Freddy Vanwalleghem et al. Journal of Chromatography A[J] ,2001 ,**911**:235.
- [33] 刘 丽,牟 峻,杨左军等. 分析化学[J] ,2002 ,**30**(3) :289.
- [34] Cano J M ,Mar í M L ,S ánchez A et al. Journal of Chromatography A[J] ,2002 ,**963**:401.
- [35] Mar í M L ,Jim énez A ,L ópez J et al. Journal of Chromatography A[J] ,1996 ,**750**:183.
- [36] Mar í M L ,Jim énez A ,Berenguer V et al. Journal of Supercritical Fluids[J] ,1998 ,**12**:271.
- [37] 王琳玲,黄卫红,邵秀梅等. 分析科学学报[J] ,2003 ,**19**(2) :179.
- [38] Matteo Vitali ,Cattedra di Igiene Ambientale et al. Environment International[J] ,1997 ,**23**(3) :337.
- [39] Earls A O ,Axford I P ,Braybrook J H. Journal of Chromatography A[J] ,2003 ,**983**:237.
- [40] Kambia K ,Dine T et al. Journal of Chromatography B[J] ,2001 ,**755**:297.
- [41] Koichi Inoue ,Tae Higuchi ,Fumio Okada et al. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis[J] ,2003 ,**31**:1145.
- [42] Castillo M ,Barcel óD. Trends in Analytical Chemistry[J] ,1999 ,**18**(1) :26.

Development of the Analysis Methods of Phthalate Plasticizers

FANG Li-ping^{1,2} , NIU Zeng-yuan^{*2} , CAI Fa² , SUN Jian²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266003;

(2. Qingdao Entry & Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao, Shandong 266002)

Abstract: In this paper, the development of the analysis methods of phthalic acid esters has been introduced in details. The preparations of environmental samples (such as Air, Water, Soil) and polyvinyl chloride products have been reviewed. The problem and progress in their determination have also been proposed.

Key words: Phthalic acid ester ;Environmental samples;Polyvinyl chloride;Determination