

文章编号: 0254 - 5357(2012)06 - 1028 - 05

液液萃取对邻苯二甲酸酯单体稳定碳同位素比值分馏的影响初探

吴 珍, 刘 慧*, 黄咸雨

(中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 邻苯二甲酸酯(PAEs)是地下水中主要的有机污染物,其单体的稳定碳同位素比值变化特征有望作为其溯源与过程示踪的依据,为更好地控制其对环境的污染提供可靠的信息。研究表明,在样品前处理过程中涉及一些物理变化过程,有机污染物的稳定碳同位素分馏效应不明显。本文应用液液萃取对样品进行前处理,气相色谱-同位素比值质谱联用法(GC-IRMS)测定地下水中5种邻苯二甲酸酯单体,包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)的稳定碳同位素比值,探讨PAEs在液液萃取过程中5种单体稳定碳同位素比值分馏情况。分析结果表明,萃取前后PAEs的碳同位素比值没有显著的变化,说明液液萃取可以作为GC-IRMS测定邻苯二甲酸酯单体稳定碳同位素比值的前期预处理方法。

关键词: 液液萃取; 邻苯二甲酸酯(PAEs); 碳稳定同位素; 气相色谱-同位素比值质谱联用法

中图分类号: O658.2; O657.63

文献标识码: A

Preliminary Study on the Effect of Mass Fractionation on the Compound Specific Stable Carbon Isotopic Ratio of Phthalate Esters by Liquid-Liquid Extraction

WU Zhen, LIU Hui*, HUANG Xian-yu

(State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: Phthalate esters (PAEs) are the main organic pollutants in groundwater. The potential for using compound specific stable carbon isotopic ratios to trace the pollution source and process is presented in this paper. This method will provide reliable information for pollution control. The research results indicate that the physical changes during the sample pretreatment do not impact the mass fractionation of the compound specific stable carbon isotopic ratio. A method for the analysis of the compound specific stable carbon isotopic ratios of five PAEs, i. e. dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), dibutyl phthalate (DBP), diisobutyl phthalate (DIBP), and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) by Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometers (GC-IRMS) is described. The stable carbon ratio of the PAEs before and after liquid-liquid extraction (LLE) was analyzed. The results show that the stable carbon ratio of the PAEs did not change significantly, which suggests that LLE is reliable as the pretreatment method for water samples for compound specific stable carbon isotopic analysis.

Key words: liquid-liquid extraction; phthalate esters (PAEs); stable carbon isotope; Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry

收稿日期: 2012-01-22; 接受日期: 2012-08-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41073069)

作者简介: 吴珍, 硕士, 环境科学与工程专业。E-mail: wzjane111@163.com。

通讯作者: 刘慧, 教授, 主要从事环境化学以及新能源研究。E-mail: hliu2009@cug.edu.cn。

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)是一类危害人类健康的环境类分泌干扰物,研究表明,PAEs广泛分布于各种环境介质中,是地下水中主要的有机污染物之一^[1-9]。地下水中最常见的PAEs单体包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)。人们将单体稳定同位素技术(CSIA)运用于环境污染物追踪进行了研究,环境污染物的一些特征可以作为其潜在来源的依据,追踪其来源可对环境污染物进行有效控制^[10-15]。目前,单体稳定同位素技术在有机污染物研究中的应用主要集中在有机污染物的来源判别和污染过程示踪等方面,是近年来发展起来的用于识别和评价环境有机污染物来源和降解的新方法,该技术在监测有机污染物的环境行为方面具有广阔的应用前景^[16-19]。

气相色谱-同位素比值质谱联用法(GC-IRMS)技术的不断发展,使单体有机化合物的稳定同位素分析技术日趋成熟,目前的研究主要集中在GC-IRMS样品前处理技术、物理化学过程所导致的同位素分馏、不同有机化合物在生物降解过程中的同位素分馏过程,并初步应用于一些受污染的环境评价中^[20-25]。Slater等^[26]研究发现,全氯乙烯(PCE)、三氯乙烯(TCE)、苯和甲苯有机挥发物(VOCs)在吸附过程中碳同位素组成变化分析精度均在 0.5×10^{-3} 之内。Poulson等^[27]对三氯乙烯气化过程中碳、氯、氢稳定同位素分馏进行了测定,发现碳同位素组成基本没有变化。Huang等^[28]研究认为纯三氯乙烯和二氯甲烷在 $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$ 室温下挥发过程中的碳同位素基本不发生分馏。本文应用GC-IRMS测定地下水中5种PAEs单体(DMP、DEP、DBP、DIBP、DEHP)稳定碳同位素比值,旨在探讨PAEs在液液萃取过程中碳同位素比值是否发生分馏,从而确定液液萃取能否作为水样中PAEs单体稳定碳同位素分析的前处理。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

气相色谱(GC-FID)分析:采用美国Agilent 7890A型DB-5MS分析柱($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.32 \mu\text{m}$);检测器与进样口温度均为 280°C ;高纯氮气(纯度99.99%)为载气,载气流量 30 mL/min ;不分流进样,进样量 $2.0 \mu\text{L}$;氢气流量 40 mL/min ;空气流量 450 mL/min ;其升温程序为: 80°C 保持1 min,

以 5°C/min 的速率升温至 280°C ,保持10 min,时间共51 min。

GC-IRMS:采用ThermoFisher Delta plus x P同位素比值质谱仪,GC分离采用DB-5MS分析柱($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$),其测试参数设置同GC-FID,载气为氦气;同位素比值分析仍采用DB-5MS分析柱($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$);升温程序为: 50°C 保持1 min;以 10°C/min 的速率升温至 210°C ,保持2 min;再以 10°C/min 的速率升温至 310°C ,保持20 min;载气为氦气,载气流量 1.4 mL/min ,检测器温度 290°C 。

测样之前检测仪器性能,每个样测定之后用已知 ^{13}C 同位素比值的正构烷烃标准样品(挪威凯龙公司)标定,样品的碳同位素比值偏差小于 $\pm 0.5\%$ (标准差),最终测定结果是基于VPDB标准。

VDRTEX-5型涡流混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司)。

1.2 标准与主要试剂

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)标准品均为色谱纯(纯度99.5%)。

甲醇、正己烷均为色谱纯。纯重铬酸钾(分析纯,天津市天大化工实验厂);浓 H_2SO_4 (分析纯,北京化工厂)。所有溶液均由超纯水配制。

为了防止PAEs污染,实验过程中应尽量避免使用塑料制品,玻璃器均用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -浓 H_2SO_4 洗液中浸泡4 h,自来水洗净后再用超纯水淋洗5遍后于 180°C 烘箱中烘烤4 h,备用。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液及样品溶液的配制

准确称取DMP、DEP、DBP、DIBP、DEHP各0.05 g分别用甲醇溶解定容到250 mL容量瓶中,配制成 1 mg/mL 标准母液,置于暗处保存备用。取一定量的标准母液,用正己烷分别稀释成50、40、20、10、5、1、0.5 mg/L的标准溶液,用于GC标准曲线测试。

根据GC-IRMS的检出限,取一定量母液用水逐级稀释,配制成50、40、20、10、5、1、0.5 mg/L的系列溶液。

1.3.2 萃取实验

取5个试管,每个试管中加入5 mL不同浓度的PAEs溶液,然后分别向5个试管中加入1 mL正己烷,用混匀器设置相同的时间,搅拌速率充分混合,静置15 min,待分层后取正己烷相上层清液。正己

烷相上清液用 GC - FID 测试 PAEs 的含量,计算回收率。正己烷相上清液经氮吹浓缩后用 GC - IRMS 进行碳稳定同位素比值分析。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱分析

用 50、40、20、10、5、1、0.5 mg/L 的标准溶液在 1.1 节所述 GC 条件下测定。5 种 PAEs 的标准曲线相关系数介于 0.99450 ~ 0.99972 之间。图 1 为 20 mg/L 标准溶液的气相色谱图。

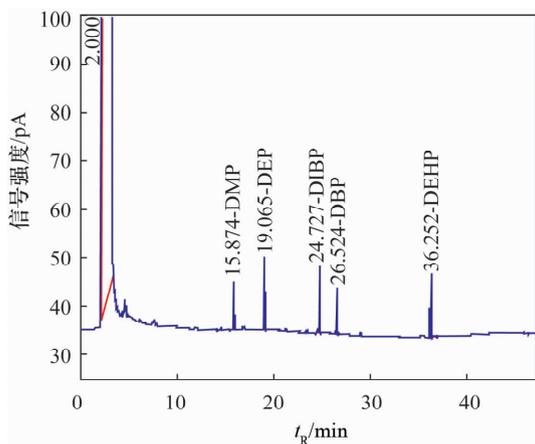


图 1 20 mg/L 标准溶液的 GC - FID 谱图
Fig. 1 GC-FID spectrum of 20 mg/L PAEs solution

2.2 回收率的测定

由表 1 可知,使用 1 mL 正己烷为萃取剂时,不同浓度的 PAEs 的萃取率有明显的不同。PAEs 浓度为 50 ~ 100 mg/L 时,DEP、DBP、DIBP 的萃取率均达到 100%,DMP 达到 64.1% ~ 73.1%,DEHP 的萃取率较低(只有 20% 左右)。PAEs 浓度为 10 ~ 20 mg/L 时,DEP、DBP、DIBP 的萃取率均在 70% 以上,DMP 为 60% 左右。

表 1 1 mL 正己烷对不同浓度 PAEs 溶液的萃取率
Table 1 Extraction percentage of the PAEs with different concentrations using 1 mL *n*-hexane

ρ (PAEs)/ (mg · L ⁻¹)	萃取率/%				
	DMP	DEP	DBP	DIBP	DEHP
100	64.1	100	100	100	20.7
50	73.1	100	100	100	23.3
20	53.6	94.1	87.2	89.4	87.2
10	69.0	86.3	70.8	77.4	2.3
5	43.2	71.8	66.3	68.0	-
1	38.9	28.5	41.2	35.4	-

由于液液萃取不会萃取出 100% 的目标有机污染物,那么如果萃取过程造成碳同位素分馏,则会严重影响水样中 PAEs 单体稳定碳同位素的分析结果。

2.3 碳同位素比值分析

根据萃取结果选取了几个萃取率不同的样品,用 GC - IRMS 测定其稳定碳同位素比值。GC - IRMS 测定代表性谱图如图 2 所示。

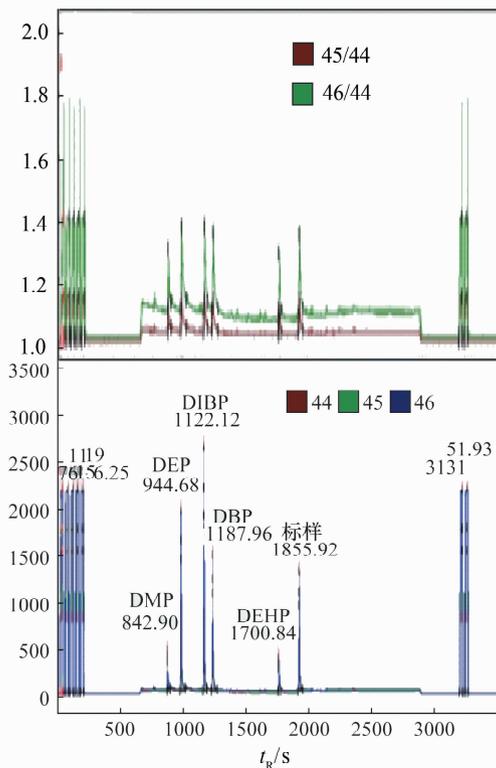


图 2 GC - IRMS 分析 PAEs 碳同位素比值的代表性谱图
Fig. 2 GC-IRMS spectra of PAEs stable carbon isotopic ratio analysis

正己烷萃取前后测定的 PAEs 碳稳定同位素比值列于表 2。在萃取前 PAEs 的碳同位素比值 $\delta^{13}C$ 平均值在 -26.2‰ ~ -29.2‰ 之间,各 PAEs 单体的 $\delta^{13}C$ 值标准偏差介于 0.2‰ ~ 1.3‰ 之间,萃取后 $\delta^{13}C$ 平均值在 -25.4‰ ~ -29.3‰ 之间,各 PAEs 单体的 $\delta^{13}C$ 值标准偏差介于 0.1‰ ~ 0.6‰ 之间,表明正己烷萃取前后 5 种 PAEs 单体的碳稳定同位素比值没有显著的变化。

3 结语

本研究应用液液萃取对样品进行前处理,气相色谱 - 同位素比值质谱联用法(GC - IRMS)测定地

表2 液液萃取前后 PAEs 碳稳定同位素比值

Table 2 PAEs compound specific stable carbon isotopic ratio before and after liquid-liquid extraction

液液萃取	样品处理	碳稳定同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$	DMP	DEP	DIBP	DBP	DEHP
萃取前	10 mg/L 样品浓缩后	平均值/ ‰	-30.0	-28.0	-27.1	-29.0	-28.3
		偏差/ ‰	0.0	0.3	2.4	0.2	0.9
	20 mg/L 样品浓缩后	平均值/ ‰	-28.3	-27.4	-25.2	-28.7	-27.6
		偏差/ ‰	0.5	0.4	0.2	0.4	0.0
		平均值/ ‰	-29.2	-27.7	-26.2	-28.9	-28.0
		偏差/ ‰	1.2	0.4	1.3	0.2	0.5
萃取后	20 mg/L 样品用 1 mL 正己烷萃取	平均值/ ‰	-29.4	-27.8	-25.4	-28.6	-28.2
		偏差/ ‰	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1
	10 mg/L 样品用 1 mL 正己烷萃取	平均值/ ‰	-29.3	-28.0	-25.4	-28.8	-27.9
		偏差/ ‰	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5
	10 mg/L 样品用 0.5 mL 正己烷萃取	平均值/ ‰	-29.1	-27.8	-25.3	-28.4	-27.1
		偏差/ ‰	0.1	0.5	0.3	0.5	0.6
		平均值/ ‰	-29.3	-27.9	-25.4	-28.6	-27.7
		偏差/ ‰	0.2	0.1	0.1	0.2	0.6

下水中 5 种 PAEs 单体的稳定碳同位素比值,探讨了在液液萃取过程中 5 种 PAEs 单体稳定碳同位素比值的分馏情况,结果表明正己烷液液萃取前后 5 种 PAEs 单体的碳稳定同位素比值没有显著的变化,因此萃取过程不会造成碳同位素分馏,从而不会影响水样中 PAEs 单体稳定碳同位素的分析结果,所以液液萃取可以作为 GC - IRMS 测定水样中 PAEs 单体稳定碳同位素比值的前处理方法,且为后续研究水样中 PAEs 单体稳定碳同位素分析打下坚实基础。

4 参考文献

- [1] Bauer M. Chemodynamics, transport behaviour and treatment of phthalic acid esters in municipal landfill leachates [J]. *Water Science and Technology*, 1998, 38 (2): 185 - 192.
- [2] Zeng F. Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2-3): 1171 - 1178.
- [3] Zhang D. Distribution of phthalate esters in the groundwater of Jiangnan plain, Hubei, China [J]. *Frontiers of Earth Science in China*, 2009, 3(1): 73 - 79.
- [4] Zheng Z. Phthalic acid esters in dissolved fractions of landfill leachates [J]. *Water Research*, 2007, 41 (20): 4696 - 4702.
- [5] 胡雄星. 邻苯二甲酸酯的毒性及其在环境中的分布 [J]. *环境科学与管理*, 2007, 32(1): 37 - 40.
- [6] 刘册家, 向兰, 杨美华. 我国环境中邻苯二甲酸酯类分布状况研究进展 [J]. *中国现代中药*, 2008, 10(3): 37 - 40.
- [7] 裴赛峰. 邻苯二甲酸酯类化合物的环境污染及人体

暴露水平 [J]. *环境与职业医学*, 2008, 25(3): 306 - 309.

- [8] 王春. 南通市饮用水中邻苯二甲酸酯类含量调查 [J]. *环境与健康杂志*, 2008, 24(6): 438 - 440.
- [9] 王焰新. 地下水污染与防治 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 7 - 14.
- [10] Jendrzewski N, Eggenkamp H, Coleman M. Characterisation of chlorinated hydrocarbons from chlorine and carbon isotopic compositions: Scope of application to environmental problems [J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(9-10): 1021 - 1031.
- [11] Dempster H S, Lollar B S, Feenstra S. Tracing organic contaminants in groundwater: A new methodology using compound-specific isotopic analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(11): 3193 - 3197.
- [12] Kaufmann R. Natural chlorine isotope variations [J]. *Nature*, 1984, 309: 338 - 348.
- [13] Long A. High-precision measurement of chlorine stable isotope ratios [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(12): 2907 - 2912.
- [14] Warmerdam V. Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents [J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10(5): 547 - 552.
- [15] 白志鹏. 稳定同位素在污染物溯源与示踪中的应用 [J]. *城市环境与城市生态*, 2006, 19(4): 3, 13, 23.
- [16] 白志鹏. 稳定同位素在环境科学研究中的应用进展 [J]. *同位素*, 2007, 20(1): 57 - 64.
- [17] 任明忠, 吴福源. 有机污染物环境行为过程中的稳定同位素分馏效应研究进展 [J]. *地球科学与环境学报*, 2007, 29(4): 422 - 428.
- [18] 苑金鹏, 钟宁宁. 稳定碳同位素在污染物源解析中的应用 [J]. *环境科学动态*, 2003(4): 9 - 10.

- [19] Beneteau K, Aravena R, Frapce S. Isotopic characterization of chlorinated solvents—Laboratory and field results [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(8): 739–753.
- [20] 李先国, 彭学伟, 张庆红. 单体同位素分析在有机污染物研究中的应用进展[J]. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2009, 39(6): 1251–1256.
- [21] 刘国卿. 水体中痕量挥发性有机物单体碳同位素组成分析[J]. 色谱, 2004, 22(4): 439–441.
- [22] 刘国卿, 张干, 彭先芝. 单体同位素技术在有机环境污染中的研究进展[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 23–27.
- [23] 吕怡兵, 付强, 陈瑛. 环境中邻苯二甲酸酯类物质的污染现状与监测方法[J]. 中国环境监测, 2007, 23(5): 66–70.
- [24] 张东, 李成杰, 李伟. 联合稳定同位素与水化学方法确定地下水污染源[J]. 地下水, 2007, 29(3): 80–81.
- [25] 张琳. 有机单体同位素分析技术在地下水污染中的研究现状[J]. 地质科技情报, 2009, 28(5): 125–130.
- [26] Slater G F, Ahad J M E, Sherwood L B. Carbon isotope effects resulting from equilibrium sorption of dissolved VOCs [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72: 5669–5672.
- [27] Poulson S R, Drever J I. Stable isotope (C, Cl, and H) fractionation during vaporization of trichloroethylene [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33: 3689–3694.
- [28] Huang L, Sturchio N C, Abrajano J T. Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 777–785.