

超声辅助分散液液微萃取-高效液相色谱测定水样中的 4种邻苯二甲酸酯类增塑剂

马燕玲^{1,2}, 陈令新^{1,2*}, 丁养军¹, 明永飞³, 李金花²

(1. 曲阜师范大学化学与化工学院, 山东 曲阜 273165; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台 264003; 3. 鲁东大学生命科学学院, 山东 烟台 264025)

摘要: 建立了采用超声辅助分散液液微萃取技术结合高效液相色谱法(UA-DLLME-HPLC)对4种邻苯二甲酸酯(PAEs)进行富集、检测的方法,并成功应用于实际水样分析。实验中采用富集因子来评价萃取效率,考察并优化了影响萃取效率的主要因素,包括萃取剂类型和用量、分散剂类型和用量、超声时间、离子强度、萃取时间和pH值等。结果表明:在最佳萃取条件下,该法对4种PAEs(邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二正辛酯)具有较高的富集能力,富集因子分别为71、144、169和159;检出限分别为3.78、1.77、3.07和3.30 μg/L。对实验室自来水、某品牌矿泉水以及湖水分别加标50、200及500 μg/L的回收率为82.99%~114.47%。相对标准偏差为1.93%~8.31%。该法简便、快速、环保,可以用于测定实际水样中的PAEs类增塑剂。

关键词: 分散液液微萃取; 超声辅助; 高效液相色谱; 邻苯二甲酸酯; 水样

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2013)02-0155-07

Simultaneous determination of four phthalate esters in water samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography

MA Yanling^{1,2}, CHEN Lingxin^{1,2*}, DING Yangjun¹, MING Yongfei³, LI Jinhua²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China;

2. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;

3. College of Life Science, Ludong University, Yantai 264025, China)

Abstract: Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography(UA-DLLME-HPLC) was developed for the determination of four typical phthalate esters (PAEs). The analyzed PAEs included dimethyl phthalate(DMP), diethyl phthalate(DEP), dibutyl phthalate(DBP) and di-*n*-octyl phthalate(DnOP). The UA-DLLME parameters such as types/volumes of extraction/dispersion solvents, ultrasonic time, ionic strength and extraction time, were investigated. Enrichment factor (EF) was employed to evaluate the extraction efficiency. The conditions were finally chosen: CCl₄ (40 μL) /acetonitrile (1.0 mL) as extraction/dispersion solvents; 30 g/L NaCl; ultrasound/centrifugation of 5 min. Under the optimized extraction conditions, UA-DLLME exhibited strong enrichment ability for the four PAEs. The EFs for DMP, DEP, DBP and DnOP obtained were 71, 144, 169 and 159, respectively. The limits of detection were 3.78, 1.77, 3.07 and 3.30 μg/L for DMP, DEP, DBP and DnOP, respectively. The satisfactory recoveries for three water samples at three spiked levels ranged from 82.99%–114.47%, with the relative standard deviations of 1.93%–8.31%. It is a convenient, speedy, environmentally benign method for the routine analysis of PAEs in water samples.

* 通讯联系人. Tel: (0535) 20109130, E-mail: lxchen@yic.ac.cn.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21275158, 21105117); 山东省自然科学基金项目(ZR2010BQ027); 山东省优秀中青年科学家奖励基金项目(BS2009CL055); 烟台市科技发展项目(2010158)。

收稿日期: 2012-09-03

Key words: dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME); ultrasound-assisted (UA); high performance liquid chromatography (HPLC); phthalate esters (PAEs); water sample

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs), 又称酞酸酯, 一般为无色油状黏稠液体, 是目前最广泛使用的增塑剂, 在塑料制品中的添加量达 20% ~ 50%^[1]。此类化合物在环境中难以降解, 已成为全球最普遍的环境污染物之一。同时, 它们也是一类内分泌破坏性物质, 并表现出生物累积性。它们可以改变人体激素中的雌激素水平, 从而导致严重的健康问题^[2, 3]。商品化使用的 PAEs 约有 14 种, 其中 6 种被美国环保局列为重点控制污染物^[4], 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)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP) 和邻苯二甲酸(2-乙基己基) 酯(DEHP)^[5]。其中 DMP、DBP 与 DnOP 已列入我国环境优先控制污染物名单。

鉴于 PAEs 对人类生命安全存在极大的潜在危害性, 因而对于 PAEs 的安全卫生性检测显得十分必要和迫切。目前, PAEs 的测定方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[6-8]、气相色谱法^[9]、气相色谱-质谱联用^[10, 11]、液相色谱-质谱联用^[12, 13]以及毛细管电泳法^[14, 15]。而在实际样品检测中, 因样品基质具有组分复杂、干扰物质多以及目标物含量低等特点, 通常需要采用适当前处理技术才能进行分析测定。传统的 PAEs 类样品前处理方法主要有固相萃取^[16]和液相萃取^[17], 然而, 这些技术不但存在操作冗繁、萃取时间长的缺点, 大量有毒溶剂的使用也对实验操作人员和环境造成不利的影 响。于是, 人们不断致力于将上述萃取技术微型化, 建立不用或者少用有毒有机溶剂、成本低、操作简单、应用范围广泛的样品前处理技术, 于是, 固相微萃取(SPME)^[18, 19]和液相微萃取(LPME)^[20]也越来越多地被应用于 PAEs 类的富集浓缩前处理中。由于 SPME 装置的萃取头成本较高, 且萃取涂层易磨损, 使用寿命短, 多次使用还存在交叉污染问题, 而 LPME 技术因其具有有机溶剂用量少、快速、价廉且操作简单的优势, 成为一种环境友好型的样品前处理新技术。近些年, 分散液液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) 因其具有所需萃取剂用量小、萃取速度快, 萃取效率和富集倍数高、操作简便、消耗低和环境友好等优点, 已发展成为一种极具潜力的分离富集技术^[21], 并已在水样中的磺胺类药物^[22]、重金属^[23]及多环芳烃^[24]、人体血清中的姜黄素^[25]等分析前处理过程中得以成功应用。同时, 此

技术在 PAEs 类的前处理中也得到了应用^[7, 26, 27]。

本文以 4 种典型的 PAEs 类物质(DMP、DEP、DBP、DnOP) 为研究对象, 采用 DLLME 并加以超声辅助(ultrasound-assisted, UA) 对样品进行富集浓缩前处理, 加速了不互溶的两相之间的质量传递, 使得萃取效率可在最小的溶剂使用量和最短的时间内得到快速的提高; 随后, 采用 HPLC 进行分离测定。建立了一种简便、快捷、实用的测定自来水、瓶装水和湖水中 PAEs 类增塑剂的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LC310 高效液相色谱仪(江苏天瑞仪器股份有限公司); TG16-WS 台式高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); KQ-400KDE 型高功率数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 电子天平(赛多利斯科学仪器(北京) 有限公司); 雷磁 PHS-3C pH 计(上海精密科学仪器有限公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

DMP、DEP、DBP 和 DnOP 标准品均购自阿拉丁试剂公司。甲醇和乙腈均为色谱纯, 购于北京百灵威科技有限公司; 四氯化碳(CCl_4) 为色谱纯, 购于阿拉丁试剂公司; 其他试剂均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 实验用水均为 Milli-Q 水。

1.2 标准溶液的配制与实际水样

精密称取 DMP、DEP、DBP 和 DnOP 标准品各 0.010 0 g 置于 4 个 10 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并定容, 配成 1 000 mg/L 的 4 种 PAEs 储备液。准确移取 4 种 PAEs 储备液各 2.00 mL, 置于同一 10 mL 容量瓶中, 用水定容, 配成 200 mg/L PAEs 混合标准溶液。储备液和混合标准溶液均置于 4 °C 冰箱中保存备用。将 200 mg/L PAEs 混合标准溶液用水逐级稀释至所需浓度得到工作溶液。

实际水样分别为实验室自来水、某品牌矿泉水以及湖水。使用前经过 0.45 μm 滤膜过滤, 待富集浓缩前处理。

1.3 HPLC 分析条件

色谱分离柱: Waters Symmetry C_{18} 柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm)。流动相: 甲醇(A) -水(B)。梯度洗脱程序: 0 ~ 3 min, 85% A; 3 ~ 10 min, 85% A 线性变化至 100% A; 10 ~ 20 min, 100% A。流速: 1.0 mL/min。进样量: 10 μL 。检测波长: 225 nm。

1.4 样品前处理过程

将4种PAEs质量浓度均为2 mg/L的混合标准溶液5.00 mL置于10 mL尖底玻璃离心管中,加入30 g/L NaCl溶液。将1.00 mL乙腈(分散剂)和40 μ L CCl₄(萃取剂)混合,用1 mL的玻璃注射器迅速注入上述溶液中,轻晃离心管形成液滴,超声辅助萃取5 min后,以4 000 r/min离心5 min。离心后的下层溶液用20 μ L微型注射器取10 μ L,进行HPLC检测。

1.5 标准曲线与工作曲线的建立

取4种PAEs质量浓度分别为1、2、5、10、20、25、50和100 mg/L的混合标准溶液各10 μ L,在选定的波长和梯度洗脱条件下进行HPLC分离检测,以目标分析物的峰面积A为纵坐标,以质量浓度C(mg/L)为横坐标,绘制标准曲线。

取4种PAEs质量浓度分别为0.005、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0和5.0 mg/L的混合标准溶液5.00 mL置于10 mL尖底玻璃离心管中,加入30 g/L NaCl溶液。用1 mL的玻璃注射器将1.00 mL乙腈和40 μ L CCl₄的混合溶液迅速注入上述溶液中,轻晃离心管形成液滴,超声辅助萃取5 min后以4 000 r/min离心5 min。离心后的下层溶液用微型注射器取10 μ L,进行HPLC分离检测。以目标分析物的峰面积A对质量浓度C(mg/L)绘制工作曲线,平行实验3次,取A的平均值,外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 DLLME条件优化

影响DLLME萃取效率的主要因素包括萃取剂类型和用量、分散剂类型和用量、超声时间、离子强度、pH值和萃取时间等。为了获得最佳的萃取条件,采用下述公式计算富集因子(enrichment factor, EF),以此参数来评价不同萃取条件下的萃取效率。

$$EF = C_{\text{sed}} / C_0 \quad (1)$$

式(1)中, C_{sed} 为萃取沉积相中PAEs的质量浓度(g/L); C_0 为水样中PAEs的质量浓度(g/L)。

本实验研究了影响DLLME萃取效率的诸多因素并对其进行了优化,从而实现了对4种PAEs的快速高效的测定。

2.1.1 萃取剂的选择

萃取剂的选择需满足:密度大于水且与水不互溶,对待测物有强溶解能力等要求。选择4种萃取剂(CCl₄、CHCl₃、氯苯和CS₂)进行实验比较,分散剂选择为乙腈、甲醇、乙醇和丙酮。考察所有组合,结

果发现,CHCl₃只在与乙腈组合时,才能形成稳定的两相;氯苯的色谱峰与分析物的色谱峰重叠在一起,分离不开;CS₂的萃取效果很小,且与DBP的色谱峰重叠在一起。而CCl₄与4种分散剂均能形成稳定的两相,生成的下层溶液能够很容易地由微型注射器取出,而且色谱峰不干扰分析物的检测。因此最终选择CCl₄作为样品处理的萃取剂。

2.1.2 分散剂的选择

分散剂的类型是影响萃取效率的又一重要因素,所选分散剂应能与萃取剂及水有良好的混溶性,而在分相时又能形成两相,并且对目标化合物的分析不产生干扰。选择符合上述条件的4种分散剂:乙腈、甲醇、乙醇和丙酮,体积均为1.00 mL,萃取剂CCl₄体积为40 μ L,经萃取离心检测之后,获得的EF值如图1所示。相对于其他3种萃取剂,乙腈对目标分析物(除DBP外)的富集倍数均最高,所以最终选择乙腈作为分散剂。

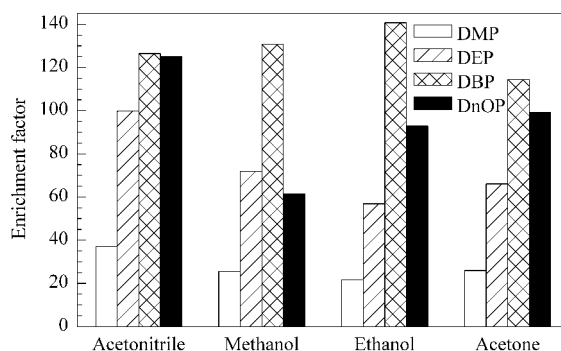


图1 不同分散剂对4种PAEs富集因子的影响

Fig. 1 Effect of different dispersion solvents on the enrichment factors of the four PAEs

Extraction conditions: sample volume, 5.0 mL; extraction solvent, CCl₄; volume of extraction solvent, 40 μ L; volume of dispersion solvent, 1.0 mL; ultrasonic time, 5 min; ionic strength, 30 g/L NaCl.

2.1.3 萃取剂的用量

在固定分散剂乙腈的加入量为1.00 mL的情况下,考察了不同CCl₄用量对萃取效率的影响,体积分别选择为30、40、50、60、70、80、90和100 μ L,由此获得不同萃取剂用量之下的EF值,如图2a所示。当CCl₄的体积为40 μ L时,所获得的DEP、DBP和DnOP的EF均最高,而获得的DMP的EF稍低于50 μ L时的值,综合考虑,选择萃取剂的用量为40 μ L。

2.1.4 分散剂的用量

在固定萃取剂 CCl_4 用量为 $40 \mu\text{L}$ 的情况下,考察了不同分散剂用量对 PAEs 萃取效率的影响,分散剂体积选择为 $0.25 \sim 1.75 \text{ mL}$,获得的不同分散剂用量之下的 EF 值如图 2b 所示。当乙腈的体积小于 1.00 mL 时,4 种 PAEs 的 EF 值随着乙腈体积的增加而增大,这是因为在小体积分散剂作用下,萃取剂相不能完全被分散,难以形成乳浊液。而当乙腈的体积大于 1.00 mL 时,EF 值反而随着乙腈体积的增加而减小,这是由于在大体积分散剂作用下,PAEs 在水中的溶解量增大。所以, 1.00 mL 乙腈为最佳分散剂用量。

2.1.5 超声时间的影响

利用超声对 DLLME 进行辅助,能够加速不互溶两相之间的质量传递,使得萃取效率在最小的溶剂使用量和最短的时间内得到快速的提高。本实验中选取超声时间为 $0 \sim 15 \text{ min}$,获得不同超声时间下的 EF 值,如图 2c 所示。当超声时间较短时(3 min 内),PAEs 未能很好地萃取,EF 较小;随着超声时

间的增加,EF 显著增大,说明超声加快了萃取过程中的传质作用,从而提高了萃取效率;但当超声时间高于 5 min 时(8 min 内),EF 值反而随着超声时间的增加而减小,这可能是因为超声过程中产生的热量使得 PAEs 重新溶解回水相,导致萃取量下降。继续延长超声时间可能导致萃取剂挥发严重。因此,超声时间选择为 5 min 。

2.1.6 离子强度的影响

为了考察离子强度对 DLLME 效率的影响,在其他实验条件不变的情况下,分别加入不同质量浓度的 NaCl ($0 \sim 50 \text{ g/L}$),得到不同 NaCl 加入量下的 EF 值,如图 2d 所示。在加入的 NaCl 质量浓度为 30 g/L 时,除 DMP 获得的 EF 稍低于 40 g/L 和 50 g/L 时的值,DEP、DBP 和 DnOP 均获得明显高于其他加入量下的 EF 值。综合考虑,选择加入 30 g/L NaCl 。

2.1.7 萃取时间的影响

在 DLLME 过程中,萃取时间是指在体系中注入分散剂和萃取剂到开始离心之间的时间。在其他萃取条件不变的情况下,考察了 $0 \sim 60 \text{ min}$ 内萃取

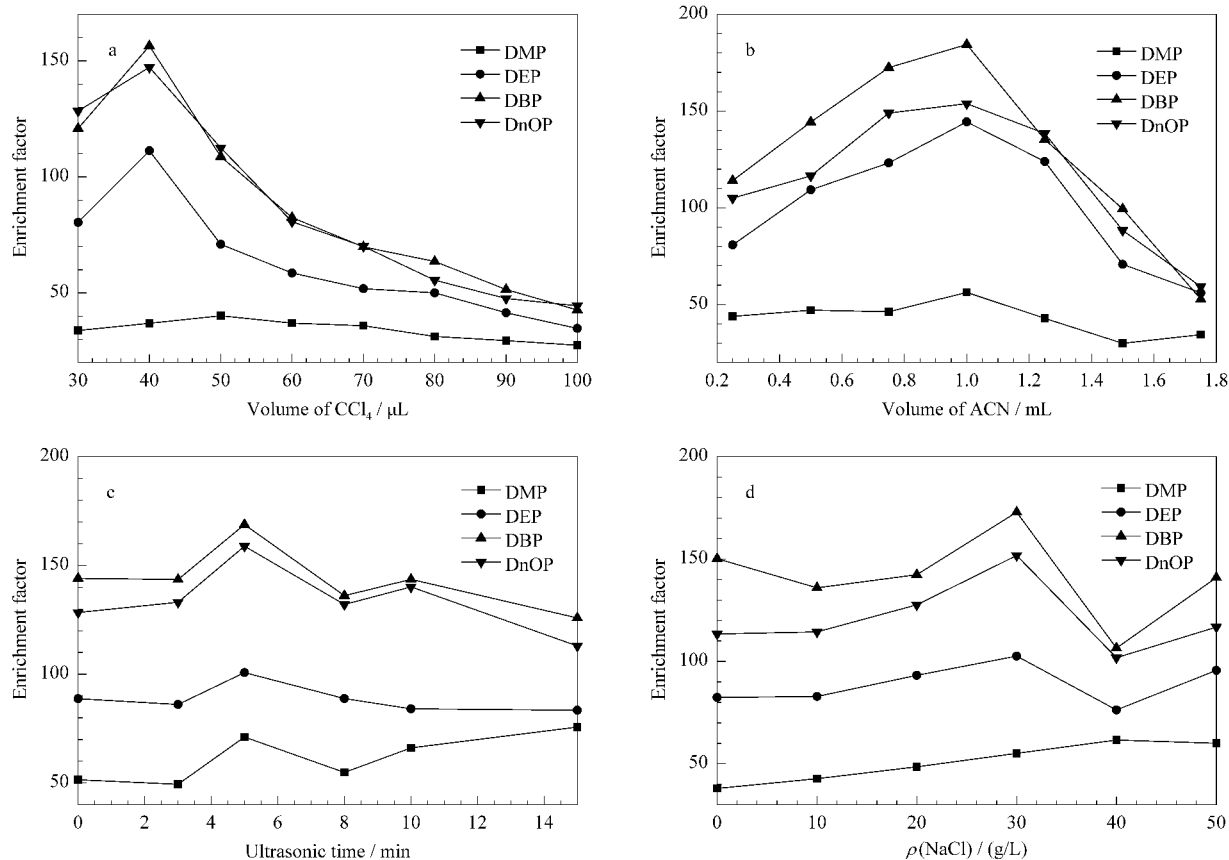


图 2 (a) 萃取剂用量、(b) 分散剂用量、(c) 超声时间和 (d) 离子强度对 4 种 PAEs 富集因子的影响

Fig. 2 Effects of (a) extraction solvent volume, (b) dispersion solvent volume, (c) ultrasonic time and (d) ionic strength on the enrichment factors of the four PAEs

Extraction conditions: sample volume, 5.0 mL . a. dispersion solvent, ACN , 1.0 mL ; ultrasonic time, 5 min ; ionic strength, 30 g/L NaCl . b. extraction solvent, CCl_4 , $40 \mu\text{L}$; ultrasonic time, 5 min ; ionic strength, 30 g/L NaCl . c. extraction solvent, CCl_4 , $40 \mu\text{L}$; dispersion solvent, ACN , 1.0 mL ; ionic strength, 30 g/L NaCl . d. extraction solvent, CCl_4 , $40 \mu\text{L}$; dispersion solvent, ACN , 1.0 mL ; ultrasonic time, 5 min .

效率的变化情况。结果表明,萃取效率随萃取时间的变化无明显改变。体系中加入分散剂和萃取剂,超声5 min后,离心即可。萃取时间非常短,这也是DLLME的主要优势之一。

2.1.8 pH值的影响

实验比较了溶液pH值对萃取效率的影响,结果表明,萃取效率受pH值的影响不大。

2.2 方法评价

2.2.1 HPLC条件的优化

在1.3节色谱条件下,4种PAEs混合标准溶液的分离效果如图3所示,可以看出,4种PAEs在18.5 min内完成基线分离。

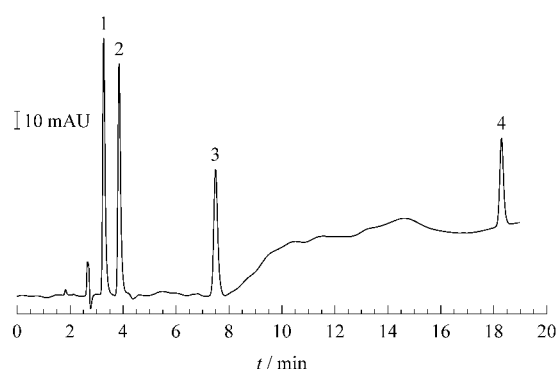


图3 4种邻苯二甲酸酯混合标准溶液的色谱图
Fig. 3 Chromatogram of a mixed standard solution of the four PAEs

Mobile phases: A: methanol; B: water. Gradient elution: 0–3 min, 85% A; 3–10 min, 85% A to 100% A; 10–20 min, 100% A. Flow rate: 1.0 mL/min. Injected volume: 10 μ L. Wavelength: 225 nm.

Peaks: 1: DMP; 2: DEP; 3: DBP; 4: DnOP.

2.2.2 标准曲线

按1.5节操作得到的4种PAEs的标准曲线线性关系良好,DMP、DEP、DBP和DnOP的线性相关系数 r^2 分别为0.9995、0.9999、0.9996和0.9999。根据标准曲线建立过程中所能检测到的最低浓度和富集因子,来选定工作曲线的浓度起点。

2.2.3 工作曲线、检出限、定量限和富集因子

按1.5节所述方法制作工作曲线。检出限(LOD)和定量限(LOQ)采用向空白样品中逐级降

低加标浓度的方法来确定。分别以3倍和10倍信噪比(S/N)对应的目标物浓度作为LOD和LOQ。所得到的线性方程、线性相关系数、线性范围、线性方程斜率的相对标准偏差(RSD)、LOD、LOQ和富集因子等结果见表1。从表1中数据可见,4种PAEs的线性相关系数为0.9935~0.9998,线性关系良好。富集因子EF是以标准溶液的直接进样色谱图与DLLME富集后进样的色谱图进行比较,以分析物经萃取后的浓度与样品溶液的初始浓度计算得到,获得DMP、DEP、DBP和DnOP的富集因子分别为71、144、169和159,说明此法对此4种PAEs有较大程度的富集,偏高或接近于文献报道的富集能力,即DMP的44、DEP的92和DBP的196^[27]。DMP、DEP、DBP和DnOP的LOD值分别为3.78、1.77、3.07和3.30 μ g/L,远低于采用胶束毛细管电泳技术获得的DBP检出限0.64 mg/L^[14]。近年来,Li等^[8]采用离子液体混合胶束作用的固相萃取(SPE)联用HPLC-UV(紫外)检测PAEs,获得检出限为DEP 0.17 μ g/L和DBP 0.13 μ g/L; Liang等^[27]采用DLLME结合HPLC-UV,获得检出限为DMP 1.8 μ g/L、DEP 0.88 μ g/L和DBP 0.64 μ g/L; Ma等^[13]利用分散的SPE结合HPLC-MS,得到DMP的检出限为3.68 μ g/L和DEP 0.43 μ g/L。虽然与之相比本法所得检出限相对稍高,但是该法仍具有明显的优越性,如更简便可行、成本更低等,成功地实现了对4种典型PAEs的同时富集、分离与测定。最近,林小葵等^[28]采用超声辅助乳化液液微萃取结合HPLC-UV,测定了水样中的DMP、DEP和DnOP,检出限均为0.2 μ g/L。尽管方法类似且低于本法检出限,但是我们完成了4种PAEs的同时测定,并进行了除自来水外的矿泉水和湖水这两类更复杂水样的分析(见2.3节),而且在实验操作上更省时省力。同时,该检出限远低于《生活饮用水卫生标准》国家标准规定限值的DEP的300 μ g/L和其他PAEs限定的8 μ g/L。因此,目前所发展的方法有望实现对实际水样的分析,进行PAEs的有效分析和监控。

表1 4种PAEs的线性方程、线性相关系数、线性范围、线性方程斜率的RSD、LOD、LOQ和富集因子
Table 1 Linear equations, correlation coefficients, linear ranges, relative standard deviation (RSD) of slope, limits of detection (LOD), limits of quantitation (LOQ) and enrichment factors of the four PAEs

PAE	Linear equation	Correlation coefficient	Linear range/ (μ g/L)	RSD ^{a)} / %	LOD/ (μ g/L)	LOQ/ (μ g/L)	Enrichment factor
DMP	$A^{b)} = 63056C^{c)} + 15529$	0.9953	50–10000	3.71	3.78	12.60	71
DEP	$A = 142272C + 11143$	0.9935	5–10000	6.98	1.77	5.90	144
DBP	$A = 210451C - 922.21$	0.9998	20–10000	5.49	3.07	10.23	169
DnOP	$A = 127169C + 698.38$	0.9986	20–10000	7.52	3.30	11.00	159

a) relative standard deviation, $n=3$. b) peak area. c) mass concentration, mg/L.

另外,对 4 种 PAEs 质量浓度均为 2 mg/L 的混合标准溶液进行 UA-DLLME 前处理操作后,利用 HPLC-UV 检测,日内连续进样 6 次和日间累计进样 6 次所获得的迁移时间和峰面积值进行精密度计算,结果见表 2。日内保留时间和峰面积的 RSD 值分别低于 0.55% 和 4.71%,而日间保留时间和峰面积的 RSD 值分别低于 1.12% 和 6.88%,它们均低于或者接近文献报道值^[8,13,27,28]。可见该方法对于此 4 种 PAEs 的检测具有良好的精密度。

表 2 4 种 PAEs(2 mg/L) 的迁移时间和峰面积的精密度 (RSD, n = 6)

Table 2 Precisions of migration time and peak area of the four PAEs (2 mg/L) (RSD, n = 6) %

PAE	Intra-day		Inter-day	
	Migration time	Peak area	Migration time	Peak area
DMP	0.28	4.71	1.12	6.53
DEP	0.26	2.68	0.41	2.97
DBP	0.55	3.84	0.85	3.97
DnOP	0.11	4.25	0.37	6.88

2.3 实际水样测定

利用该法对实验室自来水、某品牌矿泉水以及湖水进行了实际水样富集分析。对各实际水样分别加标 50、200 和 500 μg/L,所获得的加标回收率和 RSD 如表 3 所示。由表 3 中数据可见,加标回收率数值在 82.99% 至 114.47% 之间,RSD 在 1.93% 至 8.31% 之间,结果满意。另外,空白样品和加标样品在 UA-DLLME 处理前后的色谱图见图 4。

3 结论

本文所建立的 UA-DLLME-HPLC-UV 可以测定实际水样中的 PAEs,有一定的实用参考价值。该法

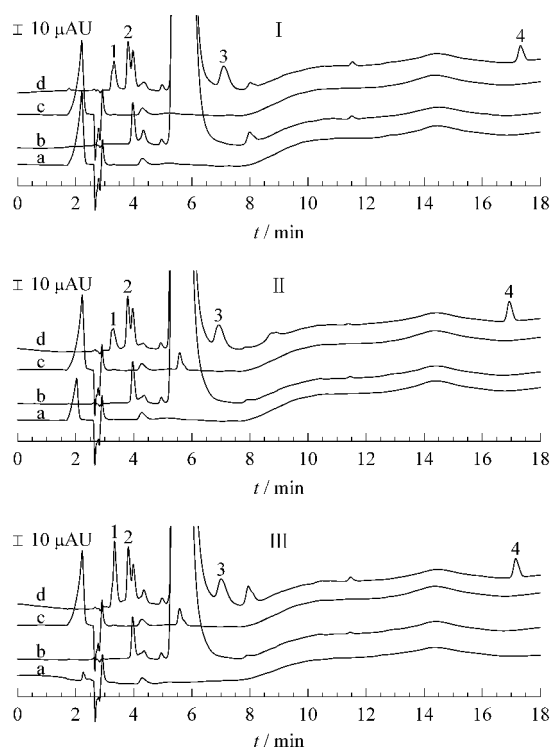


图 4 (I) 实验室自来水、(II) 某品牌矿泉水和 (III) 湖水样品的液相色谱图

Fig. 4 Chromatograms of (I) tap water from laboratory, (II) mineral water and (III) lake water samples

a. blank sample without pretreatment; b. blank sample treated with UA-DLLME; c. blank sample spiked with standards at 200.0 μg/L for each without pretreatment; d. blank sample spiked with standards at 200.0 μg/L for each treated with UA-DLLME.

Mobile phases: A. methanol; B. water. Gradient elution: 0 - 3 min, 85% A; 3 - 10 min, 85% A to 100% A; 10 - 20 min, 100% A. Flow rate: 1.0 mL/min. Injected volume: 10 μL. Wavelength: 225 nm.

Peaks: 1. DMP; 2. DEP; 3. DBP; 4. DnOP.

具有操作简便、萃取速度快、萃取效率和富集倍数

表 3 实际水样中 4 种 PAEs 的加标回收率及其精密度 (n = 3)

Table 3 Recoveries and their precisions (RSDs) of the four PAEs spiked in real water samples (n = 3)

PAE	Spiked/ (μg/L)	Tap water		Mineral water		Lake water	
		Found/(μg/L)	Recovery (RSD) /%	Found/(μg/L)	Recovery (RSD) /%	Found/(μg/L)	Recovery (RSD) /%
DMP	0	nd		nd		nd	
	50	49.06	98.12(3.55)	51.00	102.00(3.61)	46.12	92.24(5.55)
	200	186.01	93.00(5.21)	185.90	92.95(7.09)	200.86	100.43(4.71)
	500	450.55	90.11(6.13)	488.79	97.76(8.31)	499.04	99.81(4.15)
DEP	0	nd		nd		nd	
	50	45.48	90.97(6.09)	47.91	95.82(6.28)	57.24	114.47(2.85)
	200	176.28	88.14(2.96)	201.61	100.80(2.82)	212.83	106.42(3.15)
	500	417.17	83.43(7.12)	463.77	92.75(5.55)	514.91	102.98(3.78)
DBP	0	nd		nd		nd	
	50	55.78	111.56(7.09)	48.06	96.12(6.27)	47.25	94.50(6.50)
	200	201.78	100.89(7.98)	194.17	97.08(6.67)	202.25	101.12(1.93)
	500	428.09	85.62(6.10)	467.14	93.43(1.95)	512.43	102.49(5.02)
DnOP	0	nd		nd		nd	
	50	55.83	111.66(2.87)	54.40	108.80(2.68)	50.97	101.93(2.82)
	200	165.99	82.99(5.74)	199.97	99.99(4.25)	199.43	99.71(4.85)
	500	447.38	89.48(5.60)	514.19	102.84(4.07)	493.05	98.61(5.60)

nd: not detected.

高、试剂消耗量少、重现性好、环境友好等优点。

参考文献:

- [1] Liu X L, Wu S. China Plastics Industry (刘兴利, 吴双. 塑料工业), 2006, 34(Suppl): 230
- [2] Swan S H, Main K M, Liu F, et al. Environ Health Perspect, 2005, 113(8): 1056
- [3] De Orsi D, Gagliardi L, Porra R, et al. Anal Chim Acta, 2006, 555(2): 238
- [4] Lin X T, Wang X Y, Chen M, et al. Research of Environmental Sciences (林兴桃, 王小逸, 陈明, 等. 环境科学研究), 2004, 17(5): 71
- [5] Jia N, Xu H Z, Hu Y L, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (贾宁, 许恒智, 胡亚丽, 等. 分析试验室), 2005, 24(11): 18
- [6] Melwanki M B, Fuh M R. J Chromatogr A, 2008, 1207(1/2): 24
- [7] Zhang H, Chen X Q, Jiang X Y. Anal Chim Acta, 2011, 689(1): 137
- [8] Li J D, Cai Y Q, Shi Y L, et al. Talanta, 2008, 74(4): 498
- [9] Xu J, Liang P, Zhang T Z. Anal Chim Acta, 2007, 597(1): 1
- [10] Ozer E T, Gücer S. Talanta, 2011, 84(2): 362
- [11] Lai Y, Huang Z P, Ge X X, et al. Chinese Journal of Chromatography (赖莺, 黄宗平, 葛秀秀, 等. 色谱), 2012, 30(7): 647
- [12] Perez Feas C, Barciela Alonso M C, Pena-Vazquez E, et al. Talanta, 2008, 75(5): 1184
- [13] Ma Y W, Hashi Y, Ji F, et al. J Sep Sci, 2010, 33(2): 251
- [14] Li H Y, Shi Y T, Zeng Q F. China Water and Waste Water (李海燕, 施银桃, 曾庆福. 中国给水排水), 2006, 22(24): 88
- [15] Huang R, Mu X J, Yin Y G, et al. Chinese Journal of Chromatography (黄锐, 穆小静, 阴永光, 等. 色谱), 2006, 24(6): 597
- [16] Cai Y Q, Jiang G B, Liu J F, et al. Anal Chim Acta, 2003, 494(1/2): 149
- [17] Cai Y Q, Cai Y E, Shi Y L, et al. Microchim Acta, 2007, 157(1/2): 73
- [18] Cao X L. J Chromatogr A, 2008, 1178(1/2): 231
- [19] Chen H, Liu X J, Yang C, et al. Chromatographia, 2009, 70(5/6): 883
- [20] Zhang H, Cheng M M, Jiang X Y. Chromatographia, 2010, 72(11/12): 1195
- [21] Ma J P, Lu W H, Chen L X. Current Anal Chem, 2012, 8(1): 78
- [22] Wen Y Y, Li J H, Zhang W W, et al. Electrophoresis, 2011, 32(16): 2131
- [23] Li J H, Lu W H, Ma J P, et al. Microchim Acta, 2011, 175(3/4): 301
- [24] Song X L, Li J H, Liao C Y, et al. Chromatographia, 2011, 74(1/2): 89
- [25] Safdarian M, Hashemi P, Naderlou M. J Chromatogr A, 2012, 1244: 14
- [26] Chen S, Zhong Y S, Cheng S Y, et al. J Sep Sci, 2011, 34(13): 1503
- [27] Liang P, Xu J, Li Q. Anal Chim Acta, 2008, 609(1): 53
- [28] Lin X K, Xu Z J, Li Y P. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (林小葵, 徐灼均, 李玉萍. 中国卫生检验杂志), 2012, 22(7): 1558