

DOI: 10.7652/xjtuxb201511021

固相微萃取/气相色谱-质谱联用技术在 有机磷酸三酯阻燃剂土壤吸附分析中的应用

郑春莉¹, 冯珊珊¹, 杜苗苗¹, 齐月¹, Elke FRIES²

(1. 西安交通大学环境工程系, 710049, 西安; 2. Federal Institute for Geosciences and
Natural Resources, im Geozentrum Hannover, Hannover 30655, Germany)

摘要: 以 3 种常用且极性相差较大的有机磷酸三酯阻燃剂(OPFRs)作为研究对象,采用固相微萃取/气相色谱-质谱(SPME/GC-MS)联用技术建立了一种适用于研究 OPFRs 土壤吸附的分析方法:优化固相微萃取的萃取条件——取样体积为 7 mL,萃取时间为 30 min,解吸温度和时间分别为 270 °C 和 5 min;分析测定过程中导致空白值升高的干扰因素;针对不同类型的土壤分别绘制标准曲线。利用已建立的 SPME/GC-MS 法对 3 种 OPFRs 在不同类型土壤中的吸附程度进行了初步评估,结果表明:3 种 OPFRs 在试验土壤中的吸附率为 27%~69%,吸附程度随着 OPFRs 极性的减弱以及土壤有机质含量的增加而增加。该方法具有操作简单,分析速度快,准确度、灵敏度和精密度均能满足定量测试要求,空白干扰小以及易于普及等特点。

关键词: 固相微萃取;有机磷酸三酯阻燃剂;土壤;吸附

中图分类号: O641;O647 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2015)11-0128-07

SPME/GC-MS for Studying Adsorption of Organophosphate Flame Retardants on Soils

ZHENG Chunli¹, FENG Shanshan¹, DU Miaomiao¹, QI Yue¹, Elke FRIES²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Federal Institute for Geosciences and Natural Resources, im Geozentrum Hannover, Hannover 30655, Germany)

Abstract: Three kinds of commonly used organophosphate flame retardants (OPFRs) with different polarities were selected as the research object in this study. Solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (SPME/GC-MS) was adopted to develop an analytical method to study the adsorption performance of OPFRs in soils. The SPME conditions, such as extraction time, sampling volume, desorption time and desorption temperature, were optimized. The interference factors leading to the increase of blank values were determined. Different calibration curves of OPFRs were established for each tested soil sample. Based on the SPME/GC-MS method, the adsorption performance of three OPFRs in different soils was preliminarily investigated. The results showed that the adsorption rate of three OPFRs in the tested soils ranged from 27%-69%, and the adsorption rate increased with the decrease in OPFRs' polarity and the increase in the organic matter content in the tested soils. The analytical method developed in this study is easy to operate with quick speed, high accuracy and sensitivity

收稿日期: 2015-05-18。 作者简介: 郑春莉(1976—),女,博士,讲师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21307097);
陕西省工业攻关资助项目(2014K10-02);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2012jdhz39)。

网络出版时间: 2015-08-26

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20150826.1117.008.html>

for quantitative test of OPFRs. In addition, this method has little blank interference, and is easy to be popularized.

Keywords: solid phase microextraction; organophosphate flame retardant; soil; adsorption

有机磷酸三酯阻燃剂(OPFRs)广泛用于塑料、纺织品、电子设备、家具和建筑材料等的生产中^[1-2]。由于 OPFRs 主要以物理添加方式而非化学键合方式加入到材料里,因此在产品的制造和使用过程中易于散逸出来进入大气和水体,再通过降雪、降雨和灌溉等作用进入土壤^[3-4]。Fries 等人监测了 OPFRs 在土壤中的浓度分布^[3],然而关于 OPFRs 的土壤吸附目前鲜有报道。由于有机污染物在土壤中的滞留程度将直接影响其在环境各圈层中的迁移、衰减、转化以及微生物降解等^[5-6],因此研究 OPFRs 的土壤吸附是十分必要的,而首要任务是建立一套准确性高、重现性好、快速灵敏的分析方法。

通常样品前处理所需时间约占全部分析时间的 60%~70%,前处理过程引入的误差约占整个误差的 70%~80%^[7-8],因此,样品前处理手段的好坏将直接影响整个分析方法的成败。液液萃取(LLE)、固相萃取(SPE)和固相微萃取(SPME)是目前较为常用的 OPFRs 提取与富集方法^[1-2]。Andresen 等人就 7 种 OPFRs 的分析比较了液液萃取和固相萃取,发现液液萃取回收率低、相对标准偏差高,且存在溶剂耗量大、处理时间长、样品易损失等缺点^[1-2]。Rodriguez 等人就 8 种 OPFRs 的分析对比了固相微萃取和固相萃取,发现相对标准偏差分别为 3%~13%和 1.9%~16.7%,方法检出限分别为 10~25 ng·L⁻¹和 5~10 ng·L⁻¹,表明固相微萃取和固相萃取的精密度和灵敏度较为接近,而与固相萃取相比,固相微萃取的突出优势在于避免了基质效应^[2,9]。目前,通过固相微萃取与气相色谱-质谱(GC-MS)、气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)等技术联用,已监测了 OPFRs 在超纯水、河水、污水处理厂出水^[9]以及雨水、雪水^[4]和土壤提取液^[3]中的浓度分布。

基于上述研究背景,本文采用固相微萃取/气相色谱-质谱(SPME/GC-MS)联用技术建立了一套适用于研究 OPFRs 土壤吸附的监测分析方法:选用 3 种使用较为普遍、极性相差较大的 OPFRs——磷酸三丁酯(TnBP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)和磷酸三(丁氧基乙基)酯(TBEP)作为模式化合物;优化了固相微萃取的萃取条件;分析了 OPFRs 空白升高的主要因素;针对不同供试土壤分别绘制了

OPFRs 的标准曲线。该方法具有操作简单,分析速度快,准确度、灵敏度和精密度均能满足定量要求,空白干扰小以及易于普及等特点。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:磷酸三丁酯(TnBP,质量分数 97%),磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP,质量分数 97%),磷酸三(丁氧基乙基)酯(TBEP,质量分数 94%),三异丙基磷酸酯(TiPP,质量分数 97%,内标物),氯化钙(质量分数 96%),均购自美国的 Sigma-Aldrich 公司;甲醇(质量分数 99.90%),购自美国的 Fisher Chemical 公司;超纯水,由成都产 CD-UPW-II 型超纯水机制取。3 种无菌标准土壤,分别命名为 2.1、2.2 和 5M,均购自德国的 LUFA Speyer 公司,其物理化学属性见文献[10]。

仪器:Trace GC Ultra 气相色谱-ISQ 四极杆质谱联用仪(Thermo Fisher 公司,美国);CombiPAL 自动进样器(CTC Analytics 公司,瑞士);二乙烯苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)萃取头(50/30 μm,1 cm,Supelco 公司,美国);10 mL 顶空瓶(尤尼克普公司,北京);磁性螺旋盖(联合层析公司,台北);聚四氟乙烯硅胶垫片(安谱公司,上海)。

1.2 标准溶液配制

为研究有机污染物的土壤吸附,需先将有机污染物溶解在 0.01 mol·L⁻¹的 CaCl₂ 水溶液中,然后再与供试土壤充分混合^[11]。因此,本文采用 CaCl₂(0.01 mol·L⁻¹)水溶液进行 OPFRs 标准溶液的配制。

标准溶液 1:将 100 mL 容量瓶置于电子天平上,加入 10 mL 甲醇,再加入 10 μL TiPP,称量后用甲醇定容。内标物 TiPP 的质量浓度为 116 mg·L⁻¹。

标准溶液 2:称取 2.220 0 g CaCl₂ 置于 2 L 容量瓶中,用超纯水定容,CaCl₂ 溶液的浓度为 0.01 mol·L⁻¹。

标准溶液 3:采用标准溶液 2 配制 TnBP、TCEP 和 TBEP 溶液,质量浓度分别为 300、370 和 260 μg·L⁻¹。

标准溶液 4:采用标准溶液 2 配制质量浓度分别为 10~150 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 100~1 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TnBP、TCEP 和 TBEP 溶液。

1.3 气相色谱-质谱条件

采用 HP-5 ms 超高惰性毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm ,美国 Agilent Technologies 公司);不分流进样模式;程序升温(初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,停留 2 min,以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,停留 1 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,停留 1 min);载气为 He 气,体积分数为 99.99%,流速为 1.0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$;质谱传输线温度为 300 $^{\circ}\text{C}$;电离离子源为正电模式,离子源温度为 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 质谱测定条件的优化

先于全扫描模式下得到内标物 TiPP 和 3 种 OPFRs 的总离子流色谱图,再通过 MS 谱库进行匹配度和图谱比较,在此基础上确定 TiPP、TnBP、TCEP 和 TBEP 的停留时间、定性离子和定量离子(见表 1),最后进行选择离子模式(SIM)监测。

表 1 4 种 OPFRs 的定性离子和定量离子		
OPFRs	定量离子质荷比	定性离子质荷比
TiPP	99	125, 141
TnBP	99	155, 211
TCEP	63	143, 249
TBEP	57	125, 199

与总离子流图(图 1a)相比,SIM 模式下获得的气相色谱图(图 1b)杂质峰干扰明显减少,基线平稳,呈现出较高的灵敏度,适用于定量分析。

2.2 SPME 萃取条件优化

2.2.1 萃取涂层和萃取模式 表 2 列出了 TnBP、TCEP、TBEP 和 TiPP 的物理化学性质。可以看出,这 4 种物质极性相差较大,沸点较高,难以挥发。因此,本文选用对极性和非极性化合物均具有较好吸附能力、材质为 DVB/CAR/PDMS 的萃取头^[9],萃取模式为直接浸入式:将 TnBP、TCEP、TBEP 和 TiPP 溶液置于 10 mL 顶空瓶中,用磁性螺旋盖和聚四氟乙烯硅胶垫片密封,萃取头刺破垫片浸入溶液中,伸入长度为 38 mm。在恒温振荡器中萃取:温度设定为 40 $^{\circ}\text{C}$,这是该装置的最低设定值,因为温度越低,OPFRs 在水溶液中的溶解度就越低,越有利于萃取;转速设为 250 r/min,以加快传质^[8]。萃取完毕后,将萃取头送入气相色谱进样口进行热解

吸,在 SIM 模式下采集数据。

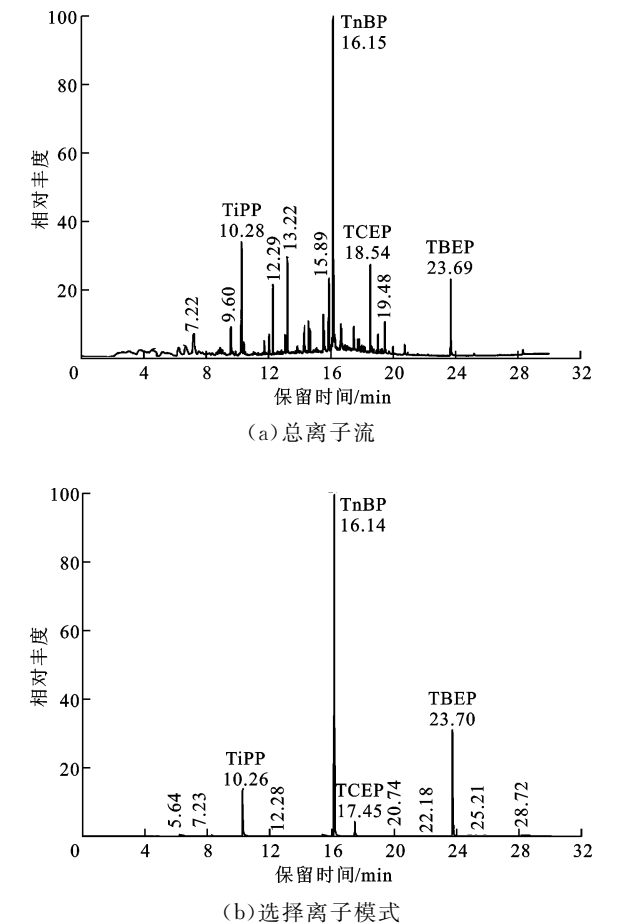


图 1 内标物和 3 种 OPFRs 的气相色谱图

表 2 内标物和 3 种 OPFRs 的物理化学性质				
OPFRs	分子式	25 $^{\circ}\text{C}$ 溶解度 [*] / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\lg K_{\text{ow}}^*$	沸点 [*] / $^{\circ}\text{C}$
TnBP	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$	0.280	4.00	289
TCEP	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$	7.000	1.44	194
TBEP	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_7\text{P}$	1.100	3.75	228
TiPP	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$	0.500	2.12	224

* :数据来源于 <http://www.srcinc.com/what-we-do/databaseforms.aspx?id=386>。

2.2.2 样品体积 分别将不同体积的标准溶液 3 置于 10 mL 顶空瓶中,再加入 10 μL 标准溶液 1,萃取时间为 30 min。图 2 显示了内标物 TiPP 和 3 种 OPFRs 在不同样品体积时的色谱峰面积响应值,其中 n 为每个样品重复测定的次数。色谱峰面积响应值越大,表明固相微萃取效率越高。从图 2 中可以看出:对于 TiPP、TnBP 和 TCEP,样品体积在 7 mL 时萃取量最大;对于 TBEP,6 mL 时的萃取量略高于 7 mL 时的萃取量。

图 3 给出了上述 4 种物质在不同样品体积时色谱峰面积的相对标准偏差 (D_{rs}),从中可以看出,对应于 7 mL 的样品体积,分析结果的相对标准偏差在 1%~5%之间。综合考虑萃取效率和数据精度,本文以 7 mL 作为取样体积。

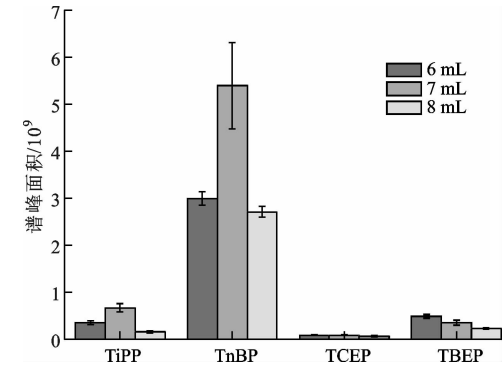


图 2 样品体积对内标物和 3 种 OPFRs 萃取效率的影响 ($n=6$)

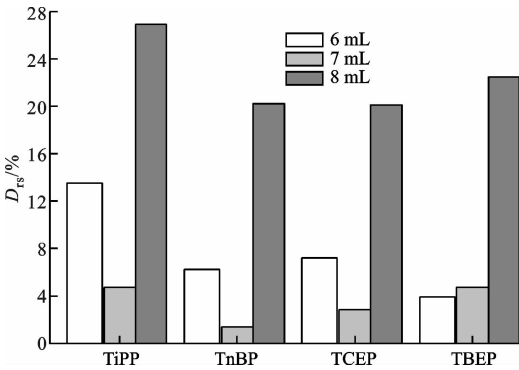


图 3 不同样品体积时色谱峰面积的相对标准偏差 ($n=6$)

2.2.3 萃取时间 将 7 mL 标准溶液 3 置于 10 mL 顶空瓶中,加入 10 μ L 标准溶液 1,考察了萃取时间为 20~60 min 时的萃取量。图 4 显示:对于 TiPP, 30 min 时萃取量最大;对于 TnBP,60 min 时萃取量最大,其次是 30 min 时;对于 TCEP,60 min 时萃取量最大,其次为 50 min 和 30 min 时;对于 TBEP,萃取量随着萃取时间的延长而逐渐增大。由此可见,上述 4 种物质达到最大萃取量时所对应的萃取时间并不一致。为了统一确定最佳萃取时间,采用标准曲线法,即令 TnBP、TCEP 和 TBEP 的质量浓度在 2 个范围内变化,于不同萃取时间下建立 3 种 OPFRs 和内标物 TiPP 的峰面积比 (y) 与相应质量浓度 (x) 的线性关系式,结果分别见表 3 和表 4。由表 3 和表 4 可以看出,当萃取时间为 30 min 时,所对应的标准曲线均具有最高的 R^2 值。表 5 和表 6 分别给出了萃取时间为 30 min、2 个浓度范围内对应于每条标准曲线(见表 3 和表 4)不同质量浓度

点的相对标准偏差 ($n=6$),数据结果具有较高的精度。结合 R^2 和相对标准偏差,最佳萃取时间选为 30 min。

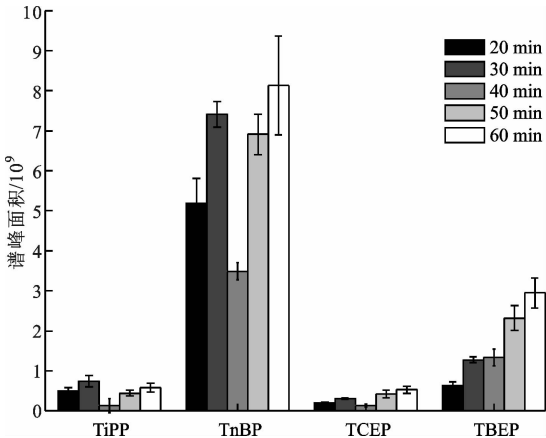


图 4 萃取时间对内标物和 3 种 OPFRs 萃取效率的影响 ($n=6$)

表 3 OPFRs 质量浓度为 $>150\sim1\,100\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同萃取时间下 OPFRs 的线性关系式 ($n=6$)

OPFRs	t/min	线性关系式	R^2
TnBP	20	$y=18.948x-0.603$	0.942 5
	30	$y=24.46x-3.433$	0.985 5
	40	$y=19.59x+0.175$	0.965 1
	50	$y=46.038x-7.112$	0.953 9
	60	$y=55.418x-10.596$	0.901 3
TCEP	20	$y=0.917\,3x-0.243$	0.933 7
	30	$y=0.851\,9x-0.204$	0.990 8
	40	$y=0.794\,4x-0.087$	0.951 6
	50	$y=2.850\,7x-0.663$	0.918 5
	60	$y=4.311\,3x-1.250$	0.868 0
TBEP	20	$y=5.820\,6x-1.527$	0.858 6
	30	$y=9.795\,9x-1.450$	0.991 0
	40	$y=11.115x-1.061$	0.969 5
	50	$y=12.033x-3.733$	0.969 6
	60	$y=17.423x-6.275$	0.898 2

2.2.4 解吸条件 通常固相微萃取采取不分流进样^[2,9],因此应选用较高温度以缩短解吸时间,但为了延长涂层使用寿命,萃取温度不宜超过涂层最高允许温度^[8],故本文选用 SPME 萃取头涂层材料的最高耐受温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 。将 7 mL 标准溶液 3 置于 10 mL 顶空瓶中,再加入 10 μ L 标准溶液 1,30 min 后送入气相色谱进样口进行热解吸。图 5 显示了不同解吸条件下的萃取效率,可以看出在 270 $^{\circ}\text{C}$ -5 min 时萃取量最大,相对标准偏差在 1%到 6%之间(见图 6)。

表 4 OPFRs 质量浓度为 10~150 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同
萃取时间下 OPFRs 的线性关系式($n=6$)

OPFRs	t/min	线性关系式	R^2
TnBP	20	$y=0.025\ 7x-0.095$	0.961 4
	30	$y=0.025\ 9x-0.364$	0.996 1
	40	$y=0.024\ 7x+0.070$	0.977 5
	50	$y=0.038x-0.209$	0.922 5
	60	$y=0.036\ 1x-0.119$	0.931 4
TCEP	20	$y=0.000\ 4x+0.005$	0.867 7
	30	$y=0.000\ 4x+0.002$	0.995 6
	40	$y=0.000\ 4x+0.010$	0.996 7
	50	$y=0.001x+0.010$	0.896 9
	60	$y=0.002\ x+0.009$	0.907 6
TBEP*	20	$y=0.001\ 3x-0.022$	0.888 8
	30	$y=0.002x-0.025$	0.968 9
	40	$y=0.002\ 7x-0.029$	0.964 1
	50	$y=0.006x-0.104$	0.873 1
	60	$y=0.004x-0.013$	0.892 9

表 5 OPFRs 质量浓度为 10~150 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 萃取
30 min 时线性关系式的相对标准偏差

TnBP		TCEP		TBEP	
$\rho/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$D_{rs}/\%$	$\rho/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$D_{rs}/\%$	$\rho/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$D_{rs}/\%$
21.43	1.4	26.42	6.4	18.57	7.1
42.84	6.3	52.84	22.8	37.14	1.5
64.29	10.8	79.26	9.8	55.71	11.2
85.72	6.5	105.70	8.3	74.28	3.9
107.15	5.8	132.10	9.5	92.85	6.8

表 6 OPFRs 质量浓度为 $>150\sim1\ 100\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
萃取 30 min 时线性关系式的相对标准偏差

TnBP		TCEP		TBEP	
$\rho/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$D_{rs}/\%$	$\rho/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$D_{rs}/\%$	$\rho/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$D_{rs}/\%$
214.3	18.9	264.3	8.5	185.7	10.3
428.6	3.8	528.6	8.0	371.4	1.4
642.9	0.6	792.9	1.9	557.1	4.9
857.2	5.0	1 057.0	5.4	742.8	4.8
1 071.5	4.2	1 321.0	2.1	928.5	3.4

2.3 空白干扰消除

2.3.1 萃取头吹扫 萃取头热解吸后会有少量样品残留,影响下一次分析,因此在每一次热解吸后,萃取头需进入老化工作站进行氮气(体积分数为 99.99%)吹扫以去除残留,然后再继续萃取下一个样品。本文考察了 250 $^{\circ}\text{C}$ -20 min 和 200 $^{\circ}\text{C}$ -10 min

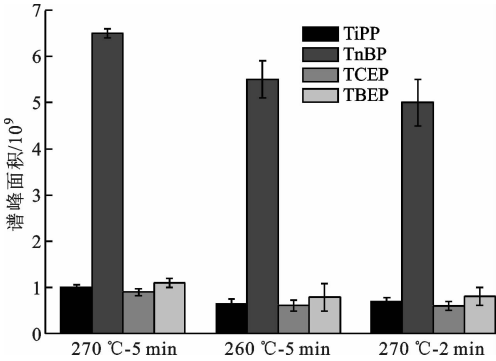


图 5 解吸时间和温度对萃取效率的影响($n=6$)

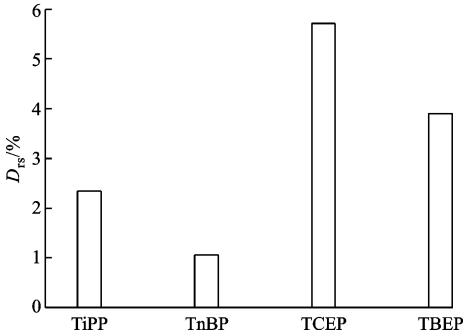


图 6 270 $^{\circ}\text{C}$ -5 min 解吸时的谱峰面积相对标准偏差($n=6$)

两种吹扫条件下的清洗效果:将吹扫后的萃取头送入空置的 10 mL 顶空瓶中模拟萃取过程,30 min 后在气相色谱进样口解吸,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, TiPP、TCEP 和 TnBP 均未检出,而 TBEP 有微弱残留,这是由于密封 SPME 顶空瓶的聚四氟乙烯硅胶垫片中含有 TBEP^[9],在萃取头刺破垫片时引入了 TBEP。为了降低空白干扰,所有实验均采用铝箔纸代替聚四氟乙烯硅胶垫片。为了延长萃取头的使用寿命,本文以 200 $^{\circ}\text{C}$ -10 min 作为吹扫条件。

2.3.2 OPFRs 标准溶液配制 准确称取 2.220 0 g 的 CaCl_2 至 2 L 容量瓶中,分别采用超纯水和自来水定容,命名为空白 A 和空白 B。分别将 7 mL 空白 A 和空白 B 置于 10 mL 顶空瓶中,再加入 10 μL 标准溶液 1,萃取 30 min。由表 7 可以看出,自来水中的 TnBP 含量远低于超纯水中,原因可能是超纯水制备机中的塑料组件含有 TnBP,在制备过程中释放出来进入到超纯水中。因此,本文采用 CaCl_2 /自来水代替 CaCl_2 /超纯水进行 TnBP、TCEP 和 TBEP 标准溶液的配制。此外,连续一个月的监测显示,自来水的电导率稳定,所以采用自来水不会对分析结果造成影响。表 7 所示空白 A 和空白 B 中 3 种 OPFRs 的含量是通过其与内标物谱峰面积比的平均值表示的。

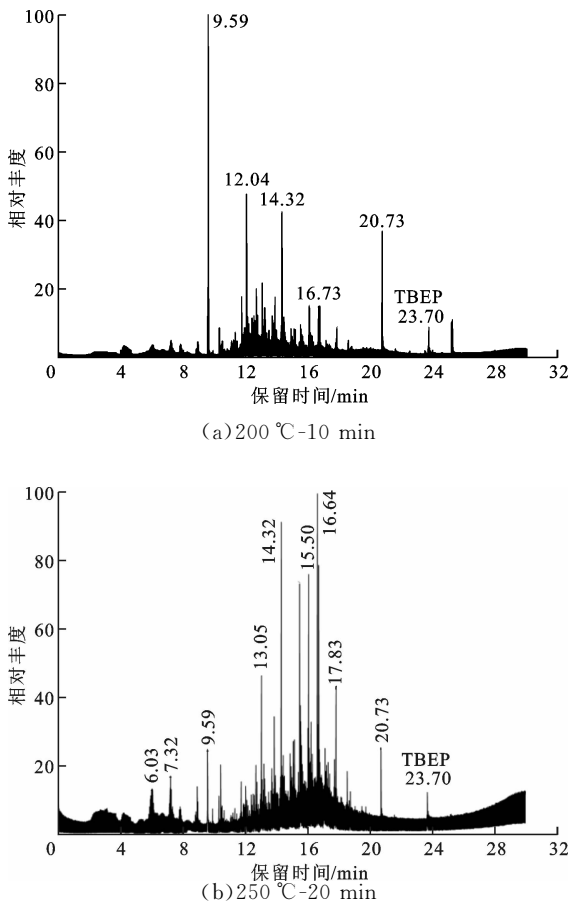


图 7 不同时间和温度下氮气流扫对内标物和 3 种 OPFRs 残留的影响

表 7 空白检测结果($n=6$)

OPFRs	$\bar{y}$		$D_{rs}/\%$	
	空白 A	空白 B	空白 A	空白 B
TnBP	11.8×10^{-3}	4×10^{-4}	11.0	8.8
TCEP	3.0×10^{-4}	2×10^{-4}	12.3	9.0
TBEP	1.0×10^{-5}	3×10^{-5}	10.2	5.6

2.4 检出限

以 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 /自来水溶液配制低浓度的 OPFRs 标准溶液,用经过优化的分析条件进行萃取和测定,建立线性关系式并获得斜率。根据 DIN32645 标准计算检出限^[3]

$$\rho_{LD} = \frac{D_s}{m}t\left(\frac{1}{N'} + \frac{1}{N}\right)^{1/2}$$

式中: D_s 为空白 B 中 TnBP、TCEP 和 TBEP 与内标物 TiPP 峰面积比的标准偏差; m 为线性关系式的斜率; t 为 T 检验(自由度为 5)的临界值; N' 为每次测定的重复进样次数,在本文中为 1; N 为空白样品数目。当 t 为 2.571 时,TnBP、TCEP 和 TBEP 的检出限分别为 0.85、22.32 和 11.10 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.5 标准曲线

OPFRs 在地下水、地表水及城市污水处理厂出水中的质量浓度基本在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平之间^[1-2]。曾祥英等人对中国太湖表层水中 OPFRs 的含量进行了研究,发现春季和夏季分别为 216.5~6 016.0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 74.2~1 411.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[12]。Meyer 等人对德国某城市污水处理厂出水监测的 OPFRs 质量浓度为 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右^[13]。Fries 等对德国部分地区的地下水进行监测,发现 OPFRs 质量浓度为 17~1 510 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[14]。因此,研究 TnBP、TCEP 和 TBEP 的土壤吸附时,其在水溶液中的初始浓度需与实际环境浓度接近。此外,在吸附实验过程中,供试土壤本身以及各操作步骤均有可能对分析结果造成干扰。基于上述考虑,本文采用以下方法进行标准曲线的绘制:将 10 mL CaCl_2 /自来水溶液($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)先与 1.500 0 g 供试土壤混合,在 300 r/min、20 °C 下避光振荡 24 h,再经 5 000 r/min 离心处理、0.45 μm 滤膜过滤后,取 7 mL 滤液放入 10 mL 顶空瓶中,分别加入不同体积(1~7 μL)的标准溶液 4 配制成质量浓度范围为 200 到 2 000 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 OPFRs 溶液(见表 8),然后加入 10 μL 标准溶液 1,用经过优化的分析条件进行萃取和测定。

由表 8 可以看出,3 种供试土壤的标准曲线均具有较高的 R^2 值和较低的相对标准偏差。由于每一种供试土壤都具有各自不同的物理化学属性,为了提高标准曲线的准确度和精密度,本文采用针对每一种土壤建立一条标准曲线的方法。

表 8 3 种土壤吸附 OPFRs 的标准曲线和相对标准偏差($n=6$)

OPFRs	土壤	标准曲线	R^2	$D_{rs}/\%$
TnBP	2.1	$y=7\times10^{-4}x-0.092\ 6$	0.980\ 1	5~17
	2.2	$y=1\times10^{-6}x-0.000\ 7$	0.986\ 1	2~8
	5M	$y=3\times10^{-6}x-0.000\ 4$	0.982\ 8	7~14
TCEP	2.1	$y=8\times10^{-4}x-0.084\ 9$	0.976\ 6	3~10
	2.2	$y=1\times10^{-6}x-0.000\ 6$	0.966\ 0	3~13
	5M	$y=4\times10^{-6}x-0.001$	0.975\ 5	2~8
TBEP	2.1	$y=6\times10^{-4}x-0.151\ 9$	0.986\ 0	6~12
	2.2	$y=2\times10^{-6}x-0.000\ 9$	0.983\ 3	4~11
	5M	$y=5\times10^{-6}x-0.000\ 9$	0.981\ 5	3~9

2.6 吸附

图 8 显示了 24 h(平衡时间)后 3 种 OPFRs 在不同土壤中的吸附,其中 TnBP 的吸附率最高,其次

为 TBEP 和 TCEP, 这正好与其 $\lg K_{ow}$ 的排序一致 (见表 2)。此外, 由文献[10]可知, 土壤 2.2 有机质含量最高, 其次为 5M 和 2.1。由于 3 种 OPFRs 在水溶液中的存在形态为中性分子, 所以吸附率与土壤有机质含量正相关。当有机污染物在土壤中的吸附率不低于 25% 时, 需进行吸附动力学、吸附等温和吸附热力学等方面的研究, 如果吸附率低于 25%, 则认为该有机污染物在土壤中易于渗滤进入地下水或随径流排入地表水^[12]。从图 8 可以看出, TnBP、TCEP 和 TBEP 在 3 种供试土壤中的吸附率均高于 25%, 其中 TnBP 在土壤 2.2 中的吸附率高达 69%, 因此, 后续有必要深入研究其土壤吸附行为。

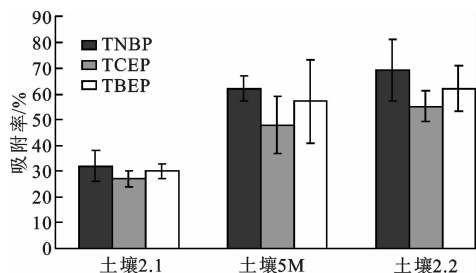


图8 不同 OPFRs 在 3 种供试土壤中的吸附率 ($n=6$)

3 结 论

(1) 本文优化了固相微萃取的萃取条件: 取样体积为 7 mL, 萃取时间为 30 min, 解吸温度和时间分别为 270 °C 和 5 min。

(2) 通过 3 种手段可降低测定过程中 OPFRs 的空白干扰: ①解吸后的纤维头于 200 °C 下用氮气吹扫 10 min; ②用铝箔纸代替聚四氟乙烯硅胶垫片密封固相微萃取顶空瓶; ③用自来水代替超纯水配制 OPFRs 标准溶液。

(3) 针对不同类型的供试土壤分别建立了 OPFRs 的标准曲线, 具有较高的准确度和精度。结果显示, TnBP、TBEP 和 TCEP 在 3 种供试土壤中的吸附率为 27%~69%, 吸附程度随着 3 种 OPFRs 极性的减弱以及土壤有机质含量的增加而提高。

参考文献:

- [1] QUINTANA I B, RODIL R, REEMTSMA T, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air: II Analytical methodology [J]. Trends Anal Chem, 2008, 27(10): 904-915.
- [2] VEEN I, BOER J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. Chemosphere, 2012, 88

(20): 1119-1153.

- [3] FRIES E, MIHAJLOVIC I, MILORADOV M V. Application of twisselmann extraction, SPME, and GC-MS to assess input sources for organophosphate esters into soil [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45 (6): 2264-2269.
- [4] FRIES E, MIHAJLOVIC I. Atmospheric deposition of chlorinated organophosphorus flame retardants (OFR) onto soil [J]. Atmos Environ, 2012, 56(1): 177-183.
- [5] STOOB K, SINGER H, MUELLER S R, et al. Dissipation and transport of veterinary sulfonamide antibiotics after manure application to grassland in a small catchment [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41(21): 7349-7355.
- [6] HEUER H, FOCKS A, LAMSHÖFT M, et al. Fate of sulfadiazine administered to pigs and its quantitative effect on the dynamics of bacterial resistance genes in manure and manured soil [J]. Soil Biol Biochem, 2008, 40(6): 1892-1990.
- [7] VAS G, VÉKEY K. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis [J]. J Mass Spectrom, 2004, 39 (3): 233-254.
- [8] 吴采樱. 固相微萃取 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [9] RODRIGUEZ I, CALVO F, QUINTANA J B, et al. Suitability of solid-phase microextraction for the determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water samples [J]. J Chromatogr: A, 2006, 1108(1): 158-165.
- [10] ZHENG C L, FOCKS A, ELLEBRAKE K, et al. Sorption of ortho-phenylphenol to soils [J]. Clean-Soil, Air, Water, 2011, 39(2): 116-120.
- [11] OECD. Guidelines for testing of chemicals [M]. Paris, France: Organization for Economic Co-operation and Development, 2000: 1-45.
- [12] 曾祥英, 何丽熊, 宋寒, 等. 太湖表层水中有机磷酸酯阻燃剂/增塑剂含量与分布 [C]//2013 中国环境科学学术年会论文集. 北京: 中国环境科学学会, 2013: 12-14.
- [13] MEYER J, BESTER K J. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants [J]. J Environ Monit, 2004, 6(7): 599-605.
- [14] FRIES E, WILHELM P. Occurrence of organophosphate esters in surface water and groundwater in Germany [J]. J Environ Monit, 2001, 3(6): 621-626.

(编辑 葛赵青)