

正己烷液液萃取-超高压液相色谱法测定邻苯二甲酸酯

Determination of Phthalates by Ultra High Performance Liquid Chromatography

黄素华,何日安,田 霆

HUANG Su-hua, HE Ri-an, TIAN Ting

(南宁市环境保护监测站,广西南宁 530012)

(Nanning Environmental Monitoring Station, Nanning, Guangxi, 530012, China)

摘要:采用正己烷液液萃取-超高压液相色谱法(紫外检测器)测定邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的含量,确定的色谱条件为:流动相为甲醇/水,梯度洗脱:0~1min=85/15(V/V),1~4min=95/5(V/V),4~7min=85/15(V/V);流速=0.300ml/min;柱温35.0℃;检测波长220nm;进样量5 μ l。方法的检出限分别为0.3 μ g/L和0.4 μ g/L,相对标准偏差分别为1.59%~3.86%和1.99%~3.86%,加标回收率分别为95.0%~99.7%和98.0%~106.5%,满足环境监测的要求,可以用于饮用水中邻苯二甲酸酯的测定。

关键词:邻苯二甲酸二丁酯 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 饮用水 超高压液相色谱

中图分类号:O657.72 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2012)04-0253-03

Abstract: In this work, a method for determination dibutyl phthalate (DBP) and di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) by using n-hexane based liquid-liquid extraction coupled with Ultra High Performance Liquid Chromatography (UHPLC) was investigated. Experimental results indicated that the detection limits of DBP and DEHP were 0.3 μ g/L and 0.4 μ g/L; recoveries of the two phthalates were in the range of 95.0%~106.5%; relative standard deviation were in the range of 1.59%~3.86%. This method could be used for the detection of DBP and DEHP in environment.

Key words: dibutyl phthalate, di (2-ethylhexyl) phthalat, drinking water, ultra high pressure liquid chromatography

邻苯二甲酸酯(PAEs)是世界上生产量大、应用广泛的人工合成有机化合物之一,主要用作塑料的增塑剂^[1],是一类全球性的环境污染物,广泛存在于空气、水体、土壤及生物体内。该类化合物可以通过饮水、进食、皮肤接触(化妆品)和呼吸进入人体,对人体健康产生不同程度的危害^[2]。因此,美国等许多发达国家将邻苯二甲酸酯列为优先控制的有毒污染物^[3],我国环保部也将邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)(DEHP)酯确

定为饮用水源地80项特定监测项目之中。PAEs的分析目前多用GC、GC-MS、HPLC等方法,常用的水样前处理方法有液液萃取和固相萃取。我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)分别对生活饮用水源地水中DBP和DEHP规定的限值为0.003 mg/L和0.008 mg/L。本文建立液液萃取-超高压液相色谱法测定DBP和DEHP。该方法简便快速,能够大量减少有机溶剂的使用量及分析时间。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

正己烷(色谱纯,经检测对待测物质无干扰)。

收稿日期:2012-07-18

修回日期:2012-08-16

作者简介:黄素华(1969-),女,高级工程师,主要从事环境监测分析工作。

邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯标准品(购买国家有证的标准品),浓度为 1000 mg/L。氯化钠为分析纯,450 °C 烘 2h 以上。甲醇为色谱纯,默克公司出品。超纯水经过 MiLLipore Q 水处理系统处理,18.2M Ω ·cm。

高效液相色谱仪:LC-20ADXR 型,附带紫外检测器(SPD-20A),日本岛津公司出品,色谱柱为岛津公司生产的 Shim-pack XR-ODS II (75mm × 2.0mm × 2 μ m)。

1.2 实验方法

水样品预处理:于 100ml 容量瓶中加入 10g 氯化钠,取水样品到 100ml 刻度,混匀,加入 1ml 正己烷振荡萃取 4min,静置分层,取上层有机相定容 1ml 进行分析。校准曲线:取有证的标准品邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯使用液(100mg/L),于 100ml(含 10g 氯化钠)水中,分别加入使用液 1 μ l、2 μ l、4 μ l、6 μ l、8 μ l、10 μ l,按水样品预处理步骤处理水样品,配制成 0.1mg/L、0.2mg/L、0.4mg/L、0.6mg/L、0.8mg/L、1.0mg/L 的系列浓度点(最终萃取液定容到 1ml 计)。检出限测试:取以上两邻苯二甲酸酯有证标准样品,配制成接近检出限(0.2mg/L)的浓度点,重复进样 9 次,按照中华人民共和国环境保护行业标准《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/168-2010)进行测定计算。精密度和准确度试验:分别配制 0.3mg/L、0.5mg/L、0.9mg/L(该浓度按最终萃取出定容的体积 1ml 计算)3 个不同浓度水平的水样,按水样品预处理步骤处理样品,重复进样 10 次,进行精密度的测试计算;在浓度水平为 0.3mg/L、0.5mg/L、0.8mg/L 3 个不同浓度水平的模拟水样中分别加标 0.2mg/L、0.3mg/L、0.2mg/L,进样 10 次,进行加标回收率计算,以确定实验的准确度。

色谱条件:流动相为甲醇/水梯度洗脱 0~1min = 85/15(V/V), 甲醇/水梯度洗脱 1~4min = 95/5(V/V), 甲醇/水梯度洗脱 4~7min = 85/15(V/V); 流速 = 0.300ml/min; 柱温 35.0 °C; 检测波长 220nm; 进样量 5 μ l。

2 结果与分析

2.1 色谱条件选择

通过对流动相甲醇/水的不同配比、流速、柱温等参数试验,最终确定的色谱条件为:流动相为甲醇/水,梯度洗脱:0~1min = 85/15(V/V), 1~4min = 95/5(V/V), 4~7min = 85/15(V/V); 流速 =

0.300ml/min; 柱温 35.0 °C; 检测波长 220nm; 进样量 5 μ l。由图 1 可知,DBP 的保留时间为 1.76min, DEHP 的保留时间为 4.63min,能与溶剂峰分开,干扰少。因此利用超高压液相色谱同时测定 DBP 及 DEHP,有进样量少、使用流动相少、出峰时间快的优点。

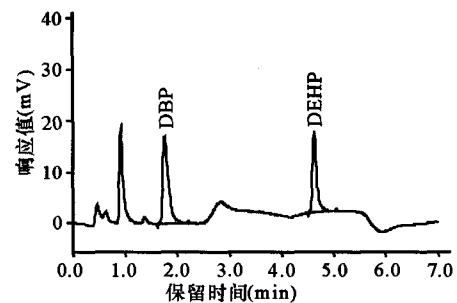


图 1 DBP 和 DEHP 的色谱曲线

2.2 校准曲线绘制

按照上述实验方法的校准曲线方法,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制工作曲线如图 2 所示,曲线的回归方程为: $y = 15886x + 2931$, 相关系数 $R = 0.9990$ 。曲线的线性范围是 0.1~1.0mg/L, 相关系数比较好。

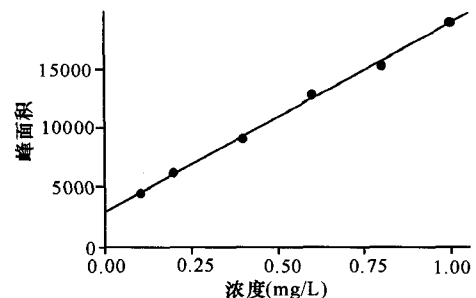


图 2 校准曲线

2.3 方法的检出限

按照上述实验方法的检出限测试方法,取 100ml 水样分析, DBP 浓度 (mg/L) 为 0.166, 0.175, 0.187, 0.193, 0.181, 0.181, 0.163, 0.166, 0.181, 2.70, 标准偏差 $S = 0.010$; DEHP 浓度 (mg/L) 为 0.178, 0.184, 0.191, 0.209, 0.164, 0.183, 0.182, 0.198, 0.190, 标准偏差 $S = 0.013$; $T_{(8,0.99)}$ 值为 2.896; 计算得到方法的检出限 DBP 为 0.3 μ g/L, DEHP 为 0.4 μ g/L。根据 GB3838-2002 中地表水环境标准, DBP 的限值为 3 μ g/L, DEHP 限值为 8 μ g/L, 满足了环境监测分析的要求。

2.4 精密度和准确度

按照上述实验方法的精密度和准确度试验方法,对低、中、高 3 个不同浓度水平的水样,分别重复

表2 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)的精密度测试结果

测试样品浓度 (mg/L)	测定值(mg/L)											标准 偏差	相对标 准偏差 (%)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值			
DBP	低浓度(0.3)	0.303	0.314	0.310	0.302	0.309	0.310	0.316	0.295	0.288	0.280	0.303	0.012	3.86
	中浓度(0.5)	0.460	0.475	0.462	0.485	0.451	0.488	0.494	0.471	0.471	0.478	0.474	0.013	2.83
	高浓度(0.9)	0.906	0.893	0.885	0.888	0.891	0.888	0.866	0.869	0.912	0.895	0.889	0.014	1.59
DEHP	低浓度(0.3)	0.285	0.309	0.298	0.293	0.307	0.310	0.300	0.282	0.311	0.291	0.299	0.011	3.55
	低浓度(0.5)	0.477	0.468	0.469	0.465	0.473	0.485	0.472	0.491	0.490	0.463	0.475	0.010	2.15
	低浓度(0.9)	0.906	0.861	0.872	0.877	0.879	0.891	0.863	0.863	0.910	0.880	0.880	0.018	1.99

表3 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)加标回收率结果

样品	测定值(mg/L)											加标量 (mg/L)	加标回 收率 (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值		
DBP 1 样品	0.286	0.296	0.277	0.290	0.284	0.274	0.301	0.264	0.306	0.265	0.284		
	加标样品	0.472	0.458	0.465	0.468	0.461	0.480	0.484	0.472	0.497	0.485	0.474	0.200
DBP 2 样品	0.503	0.469	0.491	0.470	0.493	0.500	0.480	0.463	0.502	0.476	0.485		
	加标样品	0.783	0.754	0.783	0.787	0.797	0.785	0.753	0.803	0.799	0.792	0.784	0.300
DBP 3 样品	0.794	0.795	0.785	0.784	0.803	0.806	0.792	0.785	0.777	0.792	0.791		
	加标样品	0.951	0.951	1.015	0.989	1.005	0.955	1.010	0.965	1.009	1.007	0.986	0.200
DEHP1 样品	0.306	0.289	0.287	0.299	0.297	0.300	0.284	0.284	0.293	0.307	0.295		
	加标样品	0.498	0.499	0.491	0.494	0.491	0.499	0.491	0.487	0.496	0.490	0.498	0.200
DEHP2 样品	0.477	0.495	0.492	0.474	0.471	0.477	0.497	0.496	0.488	0.490	0.486		
	加标样品	0.752	0.775	0.791	0.792	0.767	0.763	0.782	0.787	0.791	0.803	0.780	0.300
DEHP3 样品	0.792	0.784	0.796	0.806	0.787	0.767	0.762	0.780	0.791	0.801	0.787		
	加标样品	0.980	1.005	1.011	0.984	1.024	0.973	0.984	0.997	1.031	1.007	1.000	0.200

进样 10 次, 相对标准偏差 DBP 为 1.59%~3.86%, DEHP 为 1.99%~3.55%(表 1)。对 3 个不同浓度水平的模拟水样中分别加标 0.2 mg/L、0.3 mg/L、0.2 mg/L, 进样 10 次, 加标回收率 DBP 为 95.0%~99.7%, DEHP 为 98.0%~106.5%(表 2)。表 1 和表 2 结果显示, 精密度和加标回收率都能够满足环境监测的测定要求。

3 结束语

本次试验结果表明, 采用液液萃取-超高压液相反相色谱分离测定邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯含量, 具有有机溶剂萃取用量少、流速低、流动相用量少、分析时间快等优点, 而且方法的检出限、精密度、加标回收率等都能满足环境监

测的测定要求, 可以用于饮用水源地水中邻苯二甲酸酯的测定。

参考文献:

- [1] 郑文芝, 覃石坚, 陈殷. 环境激素邻苯二甲酸酯的研究进展[J]. 广州化工, 2006, 34(5): 14-16.
- [2] 刘慧杰, 舒为群. 邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害[J]. 第三军医大学学报, 2004, 26(19): 1778-1781.
- [3] 周文敏. 环境优先污染物[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 11-13.

(责任编辑: 邓大玉)