

水质邻苯二甲酸二丁(二辛)酯实验测定条件优化

The Conditions for the Determination of Dibutyl (Diocetyl) Phthalate Were Optimized

赵雅娟 刘妮妮 师翠翠

Yajuan Zhao Nini Liu Cuicui Shi

国检测试控股集团陕西京诚检测有限公司 中国·陕西 西安 710000

Shanxi Jingcheng Testing Company&CTC, Xi'an, Shaanxi, 710000, China

摘要: 优化了水质邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)实验测定条件,样品经液液萃取,使用高效液相色谱C18色谱柱分离,紫外检测器检测;线性相关系数 R 值大于0.9999,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)方法检出限为 $0.08\mu\text{g/L}$,邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)方法检出限为 $0.2\mu\text{g/L}$,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)加标回收率为89.7%~98.8%;邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)加标回收率为81.3%~93.7%,邻苯二甲酸二丁酯(DBP)相对标准偏差范围在2.7%~3.5%;邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)相对标准偏差范围在4.2%~4.8%,测定方法检出限、精密度、准确度等验证,满足检测要求,确定该方法适用于生活用水、地下水、地表水和废水等类型水样的测定。

Abstract: The conditions for the determination of dibutyl phthalate (DBP) and dioctyl phthalate (DNOP) in water were optimized. The samples were extracted by liquid-liquid extraction, separated by C18 column, and detected by UV detector. The linear correlation coefficient R value was greater than 0.9999, the detection limit of DBP method was $0.08\mu\text{g/L}$, the detection limit of DNOP method was $0.2\mu\text{g/L}$, and the recovery rate of DBP spiked was 89.7%~98.8%. The recoveries of DNOP were 81.3%~93.7%, the relative standard deviations of DBP were 2.7%~3.5%. The relative standard deviation range of DNOP was 4.2%~4.8%. The detection limit, precision and accuracy of the determination method were verified, which met the detection requirements. It was determined that the method was suitable for the determination of domestic water and wastewater.

关键词: 邻苯二甲酸二丁酯(DBP); 邻苯二甲酸二辛酯(DNOP); 水质; 实验分析

Keywords: DBP; DNOP; water quality; experimental analysis

DOI: 10.12346/eped.v1i2.7035

1 引言

中国现今社会经济高速发展,民众生活水平日益提升,对良好的生态环境的需求也越发重视和提高。然而工业快速发展导致的自然环境污染也成为了人们不可忽视的重要问题^[1]。邻苯二甲酸酯又称酞酸酯,是人工合成的有机化合物的一种,其被广泛用于与塑料、化妆品等生成过程中,其还被称作增塑剂。研究发现,邻苯二甲酸酯不仅对人体内分泌有干扰,并对生殖系统产生影响^[2]。该类物质在环境中的含量监测其意义重大,为有效治理该类物质引发的污染从而提供有力的指导。由于环境中大气、土壤等各种介质中的邻苯

二甲酸酯均可通过不同方式迁移到水体中,水中此类物质的分析检测工作显得尤为重要^[1,2]。中国将邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)列入《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)第二类污染物,还制定了集中式生活饮用水中邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的标准限值^[3]。论文对于水质邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)测定的相关检测标准^[4]中相关仪器分析条件以通用的C18色谱柱分离和紫外检测器分析,前处理使用液液萃取条件选用更合适的萃取溶剂,进行优化处理,建立了更广谱、稳定快速的实验分析条件,为检测工作提供极大便利。

【作者简介】赵雅娟(1984-),女,中国陕西西安人,本科,工程师,从事环境监测研究。

2 所用试剂耗材

正己烷, 环己烷, 二氯甲烷, 色谱纯; 无水硫酸钠、氯化钠: 优级纯, 马弗炉 400 °C 加热 4 h, 冷却转至干燥器中保存; 邻苯二甲酸二丁酯标准溶液: 1000 $\mu\text{g/mL}$; 邻苯二甲酸二辛酯标准溶液: 1000 $\mu\text{g/mL}$; 分液漏斗 (具塞玻璃旋钮): 250 mL; 一般实验常用玻璃器皿; 注: 所使用实验用具尽量均为玻璃器皿, 尽量减少塑料制品的引入, 降低实验本底测定。

3 仪器设备

高效液相色谱仪 (安捷伦 LC 1260), 带有紫外检测器; 旋转蒸发仪; 水浴氮吹仪。

4 方法原理

水中邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯经有机溶剂液液萃取后, 浓缩定容后, 经液相色谱分离, 紫外检测器测定, 使用标准物质的相对保留时间定性, 外标法定量^[4]。

5 实验部分

5.1 实验条件优化

5.1.1 仪器色谱条件

色谱柱信息: Agilent-C18 柱 (4.6 $\mu\text{m} \times 150 \text{ cm} \times 4 \text{ mm}$); 流量: 1.0 mL/min; 柱温箱温度: 35 °C; 进样量: 10.00 μL ; 紫外检测器波长: 225 nm。

在相同色谱条件下, 针对流动相甲醇 + 水 = 70+30 和乙腈 + 水 = 70+30 进行了测试, 采用甲醇 + 水 = 70+30 流动相下, 目标物出峰分离度不好, 容易造成样品前处理后所带的基质杂峰对目标物的干扰, 并且后出峰的邻苯二甲酸二辛酯的峰展宽太大, 峰型不好; 采用乙腈 + 水流动相等比例测试下, 两种出峰峰型有改善, 但出峰分离度不够好, 同甲醇 + 水 = 70+30 流动相情况相同, 样品前处理后所带的基质杂峰对目标物有干扰。色谱分析中, 利用目标物保留时间进行定性分析, 其中基质杂峰对目标物的干扰会很大程度上影响目标物质的定性和定量分析; 因此, 考虑尽量避免造成基质杂峰对目标物的干扰, 进行最大程度的色谱分离。经仪器调试, 流动相乙腈 + 水采用梯度比例测定。

流动相梯度见表 1。

表 1 流动相梯度

时间 (min)	流动相 A (乙腈)	流动性 B (二级水)
0	70	30
13	100	0
17	75	25

在流动相梯度条件下, 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯两种目标物质出峰分离度好, 并且峰型完美; 较好地分离了基质杂峰和目标物, 并明显地降低了样品前处理后所带来的基质杂峰对于目标物定性和定量分析的干扰和影响。

利用保留时间定性分析, 两种物质的色谱图如图 1 所示。

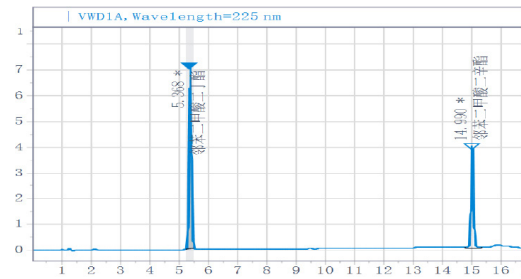


图 1 两种物质的色谱图

目标物保留时间: 邻苯二甲酸二丁酯 (5.368 min), 邻苯二甲酸二辛酯 (14.990 min)。

5.1.2 萃取试剂选用

针对同一样品均取 18 份, 采用相同浓度的统一加标处理, 分成三组, 每组 6 个加标样品, 在此选用正己烷、环己烷和二氯甲烷三种有机溶剂进行萃取效率的比对。加标回收率如表 2 所示。

表 2 三种溶剂萃取加标回收率数据表

溶剂	加标回收率 (%)						回收率平均值 (%)
正己烷	86.1	75.1	80.2	90.1	83.2	78.9	82.3
环己烷	90.1	92.3	89.2	86.8	93.3	92.1	90.6
二氯甲烷	89.5	93.1	88.0	89.6	91.6	88.3	90.0

如表 2 所示, 所选的三种有机溶剂中, 正己烷萃取效率低于环己烷和二氯甲烷; 在环己烷和二氯甲烷萃取效率几乎等同的情况下, 考虑到二氯甲烷萃取完成静置后, 在水层下面, 更易分取和收集, 重复萃取和合并收集有机相更易操作, 所以选用二氯甲烷作为萃取溶剂。

5.2 实验过程

①前处理。将 100 mL 水样全部置于分液漏斗中。取二氯甲烷于分液漏斗中, 振摇 5 min (注意放气), 放置分层。将有机相经无水硫酸钠脱水, 收集至浓缩瓶中。重复萃取两次, 合并所有有机相于浓缩瓶内。经旋蒸或氮吹浓缩至 1 mL 以下, 加入 5 mL 乙腈继续浓缩进行溶剂置换, 用乙腈定容至 1 mL, 使用高效液相色谱仪测定分析。

②空白样品: 用二级水代替实际样品, 按照与实际样品处理的相同步骤制备空白试样。

③将制备好的试样按照与标准曲线建立的相同仪器条件进行试样的测定。

④结果计算: 样品中目标物的浓度 ($\mu\text{g/L}$) 按照公式进行计算, 得出样品的目标化合物浓度。

$$\rho = \frac{\rho l \times V1 \times D}{V}$$

式中: ρ ——样品中目标物的质量浓度, $\mu\text{g/L}$;

ρl ——由标准曲线得到目标物的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;

$V1$ ——萃取液浓缩定容体积, 1 mL;

V ——试样取样体积, mL;

D ——单位转换常数, 1000。

6 方法验证

6.1 标准曲线

将标准贮备液用乙腈稀释至 100 $\mu\text{g/mL}$ 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯的混合标准溶液,再用乙腈稀释至 25 $\mu\text{g/mL}$, 5 $\mu\text{g/mL}$ 和 1 $\mu\text{g/mL}$ 的中间浓度混合标液。配制质量浓度为 0.05 $\mu\text{g/mL}$, 0.25 $\mu\text{g/mL}$, 0.50 $\mu\text{g/mL}$, 1.00 $\mu\text{g/mL}$, 2.50 $\mu\text{g/mL}$, 5.00 $\mu\text{g/mL}$, 25 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列,乙腈定容,上机分析。

通过测试和计算,邻苯二甲酸二丁酯标准曲线为 $y = 14.76x + 0.09$, $R = 0.9999$, 邻苯二甲酸二辛酯标准曲线为 $y = 8.54x + 0.10$, $R = 0.9999$, 满足标准曲线相关系数大于等于 0.995 的检测分析要求。

6.2 方法检出限

分取 8 个实验室空白样品(二级水) 100 mL 至分液漏斗,进行加标处理,加标量为 0.05 μg 邻苯二甲酸二丁酯和 0.10 μg 邻苯二甲酸二辛酯,配制成含 0.5 $\mu\text{g/L}$ 邻苯二甲酸二丁酯和 1.0 $\mu\text{g/L}$ 邻苯二甲酸二辛酯的混合样品,按照萃取、浓缩等步骤进行前处理,定容至 1 mL 上机测定。

通过标准曲线得到目标物测定浓度,按照计算公式,计算出取样量为 100 mL 时,各空白加标样品中目标物的浓度。方法检出限计算方法为 $D = t_{(7,0.99)} \times S$, D 为方法检出限, $\mu\text{g/L}$; $t_{(7,0.99)}$ 为平行测定 8 次,自由度为 7 置信度为 99% 时的 t 分布(单侧), $t_{(7,0.99)} = 2.998$; S 为 8 次空白加标样

品中目标物的浓度的标准偏差, $\mu\text{g/L}$; 根据 HJ168—2010 附录 A 中 A.2 规定,以 4 倍检出限作为测定下限。

通过测试和计算,当样品取样量为 100 mL,定容体积为 1 mL 时,邻苯二甲酸二丁酯的方法检出限为 0.08 $\mu\text{g/L}$, 邻苯二甲酸二辛酯的方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$,且配制样品浓度在检出限的 5 倍;邻苯二甲酸二丁酯的测定下限为 0.32 $\mu\text{g/L}$, 邻苯二甲酸二辛酯的测定下限为 0.8 $\mu\text{g/L}$, 目标物的方法检出限和测定下限均满足对检测分析的要求。

6.3 精密度和准确度

采集污水处理厂污水,分取 14 个样品,均取 100 mL,2 个作为本底测定,其中 6 个样品加标 0.5 μg 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯的混合标准溶液,另外 6 个样品加标量 5.0 μg 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯混合标准溶液,将 14 个样品按照萃取、浓缩等步骤进行前处理,定容至 1 mL 上机测定。

通过计算,计算两组浓度加标样品目标化合物含量的相对标准偏差(RSD%),作为精密度测试;计算两组浓度加标样品的加标回收率,作为准确度测试(见表 3)。

通过加标量为 0.5 μg 和 5.0 μg 的样品进行精密度和准确度测试,邻苯二甲酸二丁酯相对标准偏差范围在 2.7%~3.5%;邻苯二甲酸二辛酯相对标准偏差范围在 4.2%~4.8%;邻苯二甲酸二丁酯加标回收率为 89.7%~98.8%;邻苯二甲酸二辛酯加标回收率为 81.3%~93.7%,符合标准对检测分析的要求。

表 3 DBP 与 DNOP 加标量

加标量	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)							邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)						
	加标回收率(%)						RSD (%)	加标回收率(%)					RSD (%)	
0.5 μg	90.1	93.1	90.3	96.1	92.1	89.4	2.7	81.3	89.5	85.7	92.0	87.9	86.3	4.2
5.0 μg	95.6	94.0	89.7	91.5	92.4	98.8	3.5	89.1	82.6	90.7	85.1	93.7	92.4	4.8

7 结论

论文关于经液液萃取后使用高效液相色谱法测定水中邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯的检测方法,针对实验过程中所发现的问题进行调试分析,选用合理和更通用的仪器色谱分析条件,并对仪器分析条件进行优化处理;在液液萃取前处理实验中,通过选取萃取效率更高且易操作的萃取溶剂,优化前处理萃取条件,提高整体实验检测分析效率。验证结果表明:配制浓度为 0.05~25 $\mu\text{g/mL}$ 标准系列,标准曲线呈线性关系;邻苯二甲酸二丁酯方法检出限为 0.08 $\mu\text{g/L}$, 邻苯二甲酸二辛酯方法检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$;该方法通过对实际样品进行加标实验,邻苯二甲酸二丁酯相对标准偏差范围在 2.7%~3.5%;邻苯二甲酸二辛酯相对标准偏差范围在 4.2%~4.8%,精密度良好;邻苯二甲酸二丁酯加标回收率为 89.7%~98.8%;邻苯二甲酸二辛酯加标回收率为

81.3%~93.7%,准确度良好;经实验验证,优化后的实验检测条件测定所得到的方法检出限、精密度和准确度均满足实际样品测定要求,并且仪器检测分析方法更广谱,实验前处理操作更便利,实验条件整体更加稳定和易操作,极大提高检测分析工作提高工作效率。

参考文献

- [1] 张阳.水中邻苯二甲酸酯类化合物分析方法的研究进展[J].江西化工,2020(6):102.
- [2] 纪晓娜.高效液相色谱法检测城市污水中邻苯二甲酸二丁(辛)酯[J].化学试剂,2021,43(10):1376-1380.
- [3] 袁高群.地表水中邻苯二甲酸丁酯的分析[J].环境科学导刊,2017(36):104-105.
- [4] HJT 72—2001 水质邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯的测定液相色谱法[S].