

紫外分光光度法测定饮用纯净水中邻苯二甲酸二己酯含量

黄晓东¹, 陶 然², 徐 强²

(1.安徽省生物制品与食品检测检验及其标准化技术公共服务平台, 安徽 芜湖 241000;

2.安徽工程大学生物与化学工程学院, 安徽 芜湖 241000)

摘 要:目的: 为建立饮用纯净水中的邻苯二甲酸二己酯含量的测定方法。方法: 利用正己烷萃取饮用纯净水中的邻苯二甲酸二己酯, 氮吹并用甲醇定容, 建立紫外分光光度法对其进行含量测定, 并对条件进行优化。结果: 方法标准曲线方程为 $y = 1.5347x + 0.0266$, 线性相关系数为 0.9970, 该方法连续测定精密度为 0.644%, 重现性相对标准偏差为 0.5742%, 加标回收率为 88.89%~97.73%。结论: 建立紫外分光光度法测定瓶装饮用纯净水中邻苯二甲酸二己酯的方法, 该方法简单快速, 结果令人满意。

关键词: 邻苯二甲酸二己酯; 紫外分光光度法; 饮用纯净水

UV Spectrometric Determination of Diethylhexyl Phthalate in Purified Drinking Water

HUANG Xiao-dong¹, TAO Ran², XU Qiang²

(1. Anhui Public Service for Biological Products and Food Inspection with Standardization Technology Platform, Wuhu 241000, China; 2. College of Biochemistry Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: Objective: To establish a UV spectrometric method to determine diethylhexyl phthalate (DEHP) in purified drinking water. Methods: DEHP in drinking water was extracted with n-hexane, blow-dried with nitrogen gas, and brought to a final volume with methanol. Experimental conditions for DEHP determination were optimized. Results: A standard curve equation was built as follows: $y = 1.5347x + 0.0266$ with linear correlation coefficient of 0.9970. The relative standard deviations of precision and reproducibility were 0.644% and 0.5742%, respectively. The average spike recovery rates were 88.89%—99.73%. Conclusion: This method is characteristics of simple operation, fast determination and satisfactory results.

Key words: DEHP; UV spectrophotometry; purified drinking water

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)16-0237-04

邻苯二甲酸二己酯(DEHP)^[1]是邻苯二甲酸酯的一种, 是一类普遍使用的化学物质, 常用作增塑剂及其他日常用品的生产原料^[2]。邻苯二甲酸酯类化合物在塑料中为游离状态^[3], 极易转移进入环境, 广泛分布于水体, 大气中, 成为全球最普遍的污染物之一^[4]。研究表明, 邻苯二甲酸酯类化合物的急性毒性作用并不明显^[5], 但可引起肝、肾、肺以及生殖等系统的中毒^[6], 其中以雄性生殖系统的损害最为明显^[7-10]。为此许多国家开始限制在塑料食品包装材料中使用某些邻苯二甲酸酯类物质^[11-13]。目前我国还未对不含油脂样品中各邻苯二甲酸酯类化合物的含量进行规定。目前邻苯二甲酸二己酯的主要测定方法有气相色谱-质谱法(gas chromatography-

mass spectrometry, GC-MS)^[14-16]、气相色谱法^[16-17]、高效液相色谱法^[18-19]等。其检测方法的仪器较为昂贵。由于邻苯二甲酸二己酯在紫外区域224nm^[20]处具有最大紫外吸收, 且线性关系良好, 本实验旨在建立紫外分光光度法对饮用纯净水中的邻苯二甲酸酯类进行测定的简单、快速的方法。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

某品牌饮瓶装饮用纯净水 市售。

甲醇、正己烷等所用试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水。DEHP 上海安谱科学仪器有限公司。

收稿日期: 2011-09-26

作者简介: 黄晓东(1963—), 男, 副教授, 研究方向为食品质量安全控制。E-mail: hxd@ahpu.edu.cn

UV7504 紫外分光光度计 上海精科电子有限公司;
ML54 分析电子天平 梅特勒-托利多(中国)有限公司;
UV2550 紫外分光光度计 日本岛津公司。

1.2 方法

1.2.1 溶液配制

邻苯二甲酸酯标准溶液的配制:精密吸取 20 μL 邻苯二甲酸二己酯至 100mL 容量瓶中, 甲醇定容, 得质量浓度为 200 $\mu\text{g/mL}$ 的 DEHP 溶液。依次使用甲醇稀释至 10mL 容量瓶中, 质量浓度分别为 20、2、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。精密吸取 2.5mL, 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 溶液至 10mL 容量瓶中, 甲醇定容, 质量浓度为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.2.2 DEHP 测定的狭缝宽度选择

吸取 0.05 $\mu\text{g/mL}$ DEHP 溶液于比色皿中, 以甲醇溶剂作为空白进行基线的确定。设置仪器的狭缝宽度分别为 0.1、0.2、0.5、1、2、5mm, 进行多次重复测定, 考察检测信号的灵敏度及精密度并选择最佳狭缝宽度。

1.2.3 DEHP 最大吸收波长的选择

吸取 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 的 DEHP 溶液于比色皿中, 以甲醇溶剂作为空白进行基线的确定, 在 190~400nm 波长范围内以确定的最佳狭缝宽度多次进行光谱的连续扫描, 确定 DEHP 的最大吸收波长。

1.2.4 DEHP 标准曲线的绘制

从 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液中精确吸取 1、2.5、5mL 定容于 10mL 容量瓶, 配制 0.02、0.05、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度的标准溶液。从 2 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液中吸取 5mL 定容于 10mL 容量瓶中配制 1 $\mu\text{g/mL}$ 溶液。从 20 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度标准溶液中吸取 0.75、1mL 定容至 10mL 容量瓶中配制 1.5、2 $\mu\text{g/mL}$ 溶液。标准溶液均用甲醇定容。采用最佳狭缝宽度, 并在最大吸收波长处进行紫外扫描得出 DEHP 标准曲线并计算出线性相关系数方程。

1.2.5 样品重现性的测定

分别取两份液体样品 20mL, 其中一份加入 0.05 $\mu\text{g/mL}$ DEHP 溶液 10mL, 同时加入正己烷 10mL, 充分振荡, 静置分层, 去上层清液, 氮吹至干, 最终甲醇定容于 10mL 容量瓶, 以甲醇溶剂作为空白进行基线的确定, 采用确定的最佳狭缝宽度, 在最大波长处进行紫外扫描。此方法连续进行 10d 重复光谱扫描, 计算其精密度。

1.2.6 样品加标回收率的测定

量取混合均匀液体试样 20mL, 加入正己烷 10mL, 充分振荡, 静置分层, 去上层清液, 氮吹至干, 最终甲醇定容于 10mL 容量瓶。装入比色皿中在最大波长处进行紫外扫描, 确定空白样品中 DEHP 的含量。

分别量取 3 份均匀液体试样 20mL, 加入 1、2.5mL 质量浓度为 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 的 DEHP 溶液和 0.5mL 的质量浓度为 2 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液, 分别加入正己烷 10mL, 充分振荡, 静置分层, 去上层清液, 氮吹至干, 最终甲醇定容于 10mL 容量瓶。以甲醇溶剂作为空白进行基线的确定, 采用确定的最佳狭缝宽度, 在最大波长处进行紫外扫描。每组回收率测定 3 次, 取平均值进行计算。

1.2.7 样品检出限的测定

量取质量浓度为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 的 DEHP 溶液 10mL, 加入正己烷 10mL, 充分振荡, 静置分层, 去上层清液, 氮吹至干, 最终甲醇定容于 10mL 容量瓶。装入比色皿中在最大波长处连续进行 20 次紫外扫描。利用公式 $DL = 4.6\sigma$ (DL 为样品检出限; σ 为平行测定 20 次的标准偏差) 计算样品检出限。

1.2.8 样品的预处理与测定

量取混合均匀液体样品 20mL, 加入正己烷 10mL, 充分振荡, 静置分层, 去上层清液, 氮吹至干, 最终甲醇定容于 10mL 容量瓶。装入比色皿中在最大波长处进行紫外扫描。

1.2.9 干扰物实验的影响

分别配制安赛蜜、糖精钠、苯甲酸 0.5、2、2.5 $\mu\text{g/mL}$ 三种浓度溶液, 取 1mL 分别与 1mL, 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 的 DEHP 溶液混合, 加入正己烷 10mL, 充分振荡, 静置分层, 去上层清液, 氮吹至干, 最终甲醇定容于 10mL 容量瓶。装入比色皿中在最大波长处进行紫外扫描, 测定其吸光度变化, 并考察样品经过前处理后吸光度变化。

2 结果与分析

2.1 DEHP 狭缝宽度选择

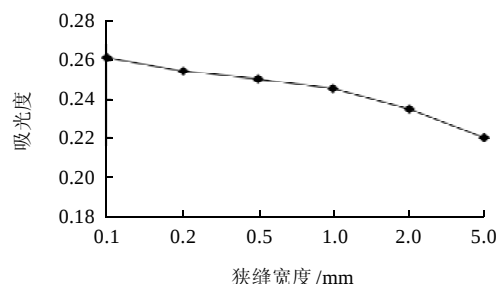


图1 狭缝宽度对吸光度的影响

Fig.1 Effect of slit width on absorbance

由图1可知, 随着狭缝宽度的增大, 吸光度信号值的灵敏度不断降低, 但表1可知测定结果中较小狭缝宽度精密度较之大狭缝宽度差, 综合考虑精密度与信号强度之间的关系, 选择 0.5mm 作为最佳狭缝宽度。

表1 不同狭缝宽度的精密度测定

Table 1 Precision RSDs for replicate determinations with various slit widths

狭缝宽度/mm	0.1	0.2	0.5	1	2	5
RSD/%	2.43	1.12	0.68	0.56	0.46	0.32

2.2 DEHP 最大吸收波长的选择

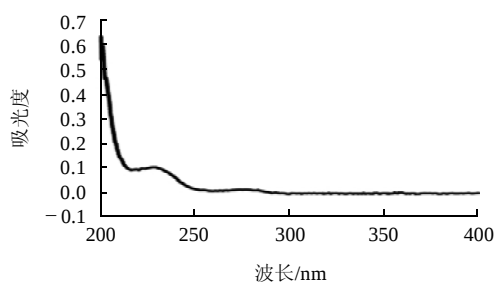


图2 最大吸收波长的确定

Fig.2 Screening of maximum absorption wavelength

由图2可知,邻苯二甲酸二己酯在200~400nm范围内,在224nm具有最大吸收波长,且较为稳定,适合作为最大吸收波长进行实验。

2.3 DEHP 标准曲线的绘制

当标准溶液质量浓度在0.02~2μg/mL范围内吸光度(y)随着质量浓度(x)的增加呈线性变化,线性方程为 $y = 1.5347x + 0.0266$,线性相关系数为0.9970,线性关系良好。

2.4 DEHP 的重现性结果

表2 DEHP 样品重现性结果

Table 2 Reproducibility RSD for replicate determinations

样品编号	1	2	3	4	5
DEHP 质量浓度/(μg/mL)	0.1001	0.0987	0.0988	0.0987	0.0987
样品编号	6	7	8	9	10
DEHP 质量浓度/(μg/mL)	0.0989	0.0989	0.0989	0.0984	0.1000

由表2可知,连续10d测定样品质量浓度的平均值为0.9901μg/mL,样品RSD为0.5742%,重现性较好。

2.5 DEHP 加标回收率及检出限

表3 DEHP 加标回收率测定结果

Table 3 Recovery rates of DEHP

样品量/(μg/mL)	加标量/(μg/mL)	回收率/%	RSD/%
0.0492	0.02	88.89	2.34
0.0492	0.05	89.85	0.45
0.0492	0.1	97.37	0.33

由表3可见,加标回收率范围从88.89%~97.73%,加标回收RSD范围从0.33%~2.34%,回收率在正常范围

内。样品检出限为0.02μg/mL与国家标准GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》中GC-MS方法的检出限0.05μg/mL相比检出限更低。

2.6 样品测定结果

依照试验方法测定的瓶装饮用纯净水中DEHP的含量的平均值为0.0503μg/mL,按照国标气质联用测定方法测定的样品中DEHP的含量的平均值为0.0541μg/mL。两种方法采用相同前处理步骤,外标法进行定量分析,其结果基本一致。

2.7 干扰实验

表4 干扰实验结果

Table 4 Interference resistance of this method

干扰物 0.05 μg/mL	未经前处理样品质量浓度/(μg/mL)	前处理后样品质量浓度/(μg/mL)
安赛蜜	0.1003	0.0483
糖精钠	0.1456	0.0491
苯甲酸	0.1401	0.0474

由于安赛蜜、糖精钠、苯甲酸在224nm处同样具有紫外吸收,其存在会影响DEHP测定的吸光度。实验结果如表4表明,安赛蜜、糖精钠、苯甲酸的分别加入对DEHP含量的测定有一定影响,当干扰物浓度0.5倍于DEHP的含量时,测定结果并未有明显变化,当浓度达到1倍于溶液中DEHP的含量时就对测定结果产生加大影响,为了消除干扰物对DEHP测定结果的影响,可对含有干扰物的样品进行预处理,通过加入正己烷,充分振荡后静置分层,去除上层清液,氮吹至干,最终甲醇定容,以去除干扰。表4说明经过样品的预处理过程,已经基本消除溶液中干扰物对DEHP测定的影响,并较原有值无较大变化。

3 结 论

本实验确定饮用水中DEHP含量测定方法的科学性和稳定性,并采用液-液萃取方法去除可能存在的干扰。可作为于纯净水生产企业对邻苯二甲酸酯类化合物测定的解决方案,避免企业购买大量检测设备,有效降低检测费用与成本。整个方法干扰物以消除,影响小,并且检测限低于国家标准。该方法简便、快速,试验成本较低,适用于不具备液相、气相、气质联用实验室的DEHP的检测。能够准确测定瓶装饮用纯净水中DEHP的含量并且具备样品前处理简单,线性范围良好,重复性好,节约分析时间等优点,具有推广价值。

参考文献:

- [1] 楼佳.快速溶剂萃取气相色谱质谱联用测定塑料桌布中的邻苯二甲酸酯[J].化学研究,2011,22(2):66-68.

- [2] 徐钦良, 李长安, 陈梅兰, 等. 离子液体液液萃取高效液相色谱测定水中邻苯二甲酸酯类物质[J]. 分析实验室, 2010, 29(6): 93-97.
- [3] 张会军, 张敬轩, 李挥, 等. 凝胶渗透色谱高效液相色谱法对辣椒酱中 14 种邻苯二甲酸酯的同时测定[J]. 食品科学, 2011, 32(4): 152-154.
- [4] 周相娟, 赵玉琪, 李伟, 等. 气相色谱质谱法测定化妆品中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. 日用化学工业, 2011, 40(2): 148-151.
- [5] 李伟. 气相色谱质谱法测定饮用水中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 分析检测, 2011, 32(4): 391-393.
- [6] 刘俊, 朱然, 田延河, 等. 气相色谱质谱法对食品包装材料中邻苯二甲酸酯类与二酸酯类增塑剂的同时测定[J]. 分析测试学报, 2011, 29(9): 943-946.
- [7] 王硕, 王琨, 朱华平, 等. 气相色谱质谱法检测食用油中的邻苯二甲酸酯[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(9): 127-129.
- [8] 卢春山, 李玮, 屠海云, 等. 气相色谱质谱联用测定食品中的邻苯二甲酸酯[J]. 分析测试学报, 2010, 29(10): 1036-1038.
- [9] 徐宁, 朱虹. 气相色谱质谱联用法测定化妆品中邻苯二甲酸酯类化合物的不确定度评价[J]. 化学分析测量, 2010, 19(5): 10-12.
- [10] 孙若男, 陈美瑜, 林竹光. 气相色谱质谱联用同时测定蔬菜中 16 种邻苯二甲酸酯残留[J]. 分析实验室, 2010, 29(12): 26-29.
- [11] 苏玉顺, 李艳君, 赵方振, 等. 紫外可见分光光度法在植物多糖含量测定中的应用[J]. 光谱实验室, 2011, 28(3): 34-37.
- [12] 范华锋, 赵士权, 查河霞. 紫外分光光度法测定保健食品中总黄酮的方法改进[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(4): 22-25.
- [13] 陈玉锋, 庄志萍. 紫外分光光度法测定橙汁中维生素 C 的含量[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(1): 236-237; 240.
- [14] 魏淑梅, 武桂萍, 王莉, 等. 紫外分光光度法测定刺五加总苷总黄酮软胶囊中总苷含量[J]. 中国新技术新产品, 2011(7): 25.
- [15] 陈冠洲, 梁慧敏. 紫外分光光度法测定破壁灵芝孢子粉提取物总三萜含量[J]. 微生物学杂志, 2011, 31(1): 67-69.
- [16] EVE M, RUSSELL C C, PAUL M D. Male reproductive tract malformations in rats following gestational and lactational exposure to diphtalate: antiandrogenic mechanism[J]. Toxicol Sci, 1988, 43(1): 47-48.
- [17] MEEK M D, CLEMONS J, W M Z F, et al. *In vitro* and *in vivo* assessments of the alleged estrogen receptor-mediated activities of phthalate esters[J]. Toxicologist, 1997, 36(3): 295-297.
- [18] FAINSINGER R L. A multicentre international study of sedation for uncontrolled symptoms in terminally ill patients[J]. Palliative Medicine, 2000, 14(1): 257-265.
- [19] HOTOPF M. Depression in advanced disease: a systematic review Part1. prevalence and case finding[J]. Palliative Medicine, 2002, 16(1): 81-97.