

HPLC 测定 PVC 制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的含量

杨晓燕

摘要: 目的: 建立并验证了用HPLC-UV测定 PVC制品中欧盟限量6种增塑剂的方法; 方法: 以乙醚为溶剂, 采用索氏萃取法提取PVC制品中6种限量邻苯二甲酸酯类增塑剂, 以相对保留时间定性, 峰面积进行定量; 结果: 该方法平均回收率为91.03%~101.01%, RSD为0.094%~4.17%, 检测限(S/N=3)分别为BBP: 0.014 mg/L; DBP: 0.081 mg/L; DEHP: 0.066 mg/L; DNOP: 0.015 mg/L; DINP: 0.068 mg/L; DIDP: 0.92 mg/L; 结论: 实验表明该方法对部分出口欧盟的PVC制品进行检验, 可满足检测工作的需要。

关键词: PVC; 邻苯二甲酸酯; 索氏萃取

HPLC simultaneous determination of a variety of PVC products in the European Union restricting the use of six kinds of phthalate plasticizer content

Abstract: Objective: Established and tested PVC products using HPLC-UV determine in the EU limit of the method with the six kinds of plasticizer; Methods: using ether as solvent, adopting Soxhlet extracted the six kinds of restricting the use of Phthalate ester plasticizer in PVC, qualitative with relatively retention time and quantitative with peak area; Results: The mean recovery is 91.03%~101.01%, RSD is 0.094%~4.17%, and the detection limit (S/N=3) respectively, BBP: 0.014mg/L; DBP: 0.081mg/L; DEHP: 0.066mg/L; DNOP: 0.015mg/L; DINP: 0.068mg/L; DIDP: 0.92mg/L; Conclusion: The experiment show that this method can meet the testing needs of the work which the EU carry out testing of some exports of the PVC products.

Key words: PVC; phthalate esters; Soxhlet extraction

邻苯二甲酸酯类增塑剂主要用于改善 PVC 塑料的加工性能和强度, 广泛应用于 PVC 玩具和塑胶粒子, 各种日用品, 纺织品, 皮革等中。邻苯二甲酸酯类增塑剂与 PVC 分子之间由氢键和范德华力连接, 彼此保留各自相对独立的化学性质, 容易从 PVC 塑料迁移到环境中。PAEs 是一类内分泌干扰物质, 具有雌激素活性, 我国将这类物质归为“环境激素类污染物”。PAEs 有生殖毒性、胚胎毒性和遗传毒性, 同时具有“三致”, 有研究表明, 邻苯二甲酸酯类增塑剂是一类环境激素, 各国纷纷立法严格限制其使用。欧盟 2005 / 84 / Ec 指令规定, 自 2005 年秋季起, 儿童用 PVC 玩具中 DBP(邻苯二甲酸二丁酯)、BBP(邻苯二甲酸丁苄酯)、DEHP[邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯]、DNOP(邻苯二甲酸二正辛酯)、DINP(邻苯二甲酸二异壬酯)、DIDP(邻苯二甲酸二异癸酯)6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的总质量分数不能超过 0.1%^[1]。2007/19/EC 对食品接触材料中邻苯二甲酸盐的限制^[2], 国内和国际上 GC/MS^[3]测定食品包装塑料^[4]、纺织品^{[5][6]}、儿童玩具^{[7][8][9][10]}等中部分邻苯二甲酸盐, GC/ECD 测定氯乙烯塑料中部分邻苯二甲酸盐^[11], HPLC 测定水质^{[12][13]}、牛奶^[14]、土壤和水生生物^[15]、儿童玩具、塑料、涂料等中部分邻苯二甲酸盐, 但是还没有报道测定欧盟管控的这六项, 本文提出的 HPLC 法测定欧盟管控 6 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的含量, 方法简便、快速、准确、灵敏度高、适应性

好、回收率高，可用于工厂质量控制和检验机构样品检验。

1. 实验部分

1.1 仪器和试剂

LC310 高效液相色谱仪（包括 LC-P310 高压恒流泵，LC-UV310 紫外检测器，LC-C0310 柱温箱，LC-WS310 液相色谱工作站，均为江苏天瑞仪器股份有限公司产品），电子天平（赛多利斯科学仪器（北京）有限公司），超声波清洗器（张家港市神科超声电子有限公司），紫外分光光度计（上海精密仪器仪表有限公司），精密酸度计（上海精密科学仪器有限公司），超纯水机（南京易普易达科学发展有限公司）。

BBP、DBP、DEHP、DNOP、DINP 和 DIDP 购自美国 Accustandard 公司，纯度分别为：99.0%、99.3%、99.6%、99.6%、98.2%、99.5%；乙腈、甲醇、正己烷、二氯甲烷、甲苯、乙醚、氯仿等均为色谱纯（美国天地）。

1.2 分析条件

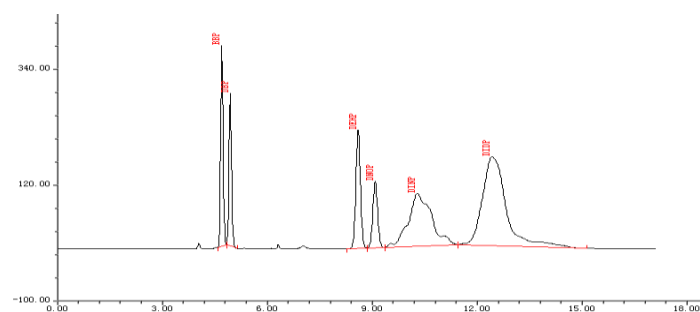
色谱柱：Ultimate AQ-C18 色谱柱(250mm×4.6mm, 5 μ m, 上海月旭公司)；

流动相：乙腈/甲醇/水(V/V=90/10/0.5)；流速：0.8 mL/min；柱温：25℃；

检测波长：224nm；进样量：10 μ l。

1.3 标准溶液的配制

用甲醇分别将 6 种标准品配置成 1mg/ml BBP、DBP、DEHP、DNOP、DINP 和 DIDP 的储备液，使用时用甲醇稀释到所需要的浓度，图谱如下：



1.4 样品处理

取 5 ~ 10g 样品，破碎至 5mm×5mm，混匀，精密称取 2.0000g，置于用滤纸叠成的萃取筒中，加入乙醚约 100ml，于 45℃ 的水浴中，索氏萃取 8 小时，将萃取液转移到蒸发皿中，水浴挥干，残渣用甲醇定容于 25ml 容量瓶中，摇匀，用 0.45 μ m 的有机滤膜过滤，存于玻璃样品瓶中，待测。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化选择

考察了不同色谱柱(C₈柱和 ODS 柱)和不同粒径的填料对 PAEs 分离的影响,发现 C₈柱对 PAEs 的保留较弱,且 DEHP 和 DNOP 不能有效分离;而 C₁₈柱能在 25min 内达到基线分离,5 μ m 和 3 μ m 不同粒径的填料对分离没有什么影响,而且 3 μ m 粒径的填料柱压较高,价格也较贵,所以采用 5 μ m 粒径的填料。采用乙腈和甲醇,甲醇和水,乙腈和水作为流动相时,用 90%乙腈甲醇溶液,DBP 和 DINP 不能很好的分离;用乙腈/甲醇/水(V/V=90/10/0.5)溶液才能很好的分离开来,故选择乙腈/甲醇/水(V/V=90/10/0.5)作为流动相。若用乙腈比例递增的梯度洗脱,BBP 和 DBP 出峰会延后,DINP 和 DIDP 的出峰时间过长且拖尾,另外基线漂移不利于低浓度检测,因此本文采用等度洗脱,在相应的标准中^{[3],[4],[5]},都是计算这两种物质的色谱峰总面积之和,是由于 DINP 和 DIDP 都是由其相应的同分异构体组成的混合物,且欧盟对其也是按一种物质进行控制的,而该色谱条件下 DINP 和 DIDP 的检测限远远低于欧盟的管控限。对 PAEs 的混标进行紫外扫描,在 224nm 处有最大吸收,也参考了相关文献^{[13][14][15]},故选择 224nm 为检测波长。

2.2 前处理条件优化选择

2.2.1 提取方法考察:参考相关文献,常规的样品提取方法有:超声提取、加热回流提取、微波提取、索氏提取,在考察这三种提取方法时,索氏提取的提取率最高;

2.2.2 提取溶剂考察:参考相关文献,考察了:正己烷^[4]、氯仿^[5]、二氯甲烷^[7]、乙醚^[8]、乙酸乙酯^[9]、甲醇^[10]、乙醇的提取效率,最后得出乙醚和氯仿的提取效率相当,但乙醚提取的样品杂质更少,故选择乙醚作为方法的提取溶剂;

2.2.3 提取时间考察:在用乙醚进行索氏萃取时,考察了分别萃取时间为:2小时、4小时、6小时、8小时、10小时,在萃取时间为8小时和10小时的时候萃取率相当,故选择8小时为提取时间;

2.2.4 定容体积考察:考察了定容体积为:10ml、25ml、50ml,用10ml时含量偏低,用25ml和50ml定容时,含量相当,故选择25ml为定容体积;

2.2.5 定容溶剂考察:考察了定容溶剂为:正己烷、甲苯+正己烷、甲醇,甲醇定容时含量最高,并且标准品也是用甲醇配置的,故选择甲醇作为定容溶剂。

2.3 峰位确定

将各标准品配制成单标,按本方法确定的色谱条件,取各单标和混标 10 μ l

进样测定,按各保留时间确定出峰顺序,出峰顺序为:BBP(邻苯二甲酸丁苄酯)、DBP(邻

苯二甲酸二丁酯)、DEHP[邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯]、DNOP(邻苯二甲酸二正辛酯)、DINP(邻苯二甲酸二异壬酯)、DIDP(邻苯二甲酸二异癸酯)。

2.4 阴性和系统适用性试验

不加入样品,加入试剂,按样品处理方法进行测定,在各组分相应保留时间处均没有吸收。

取PAEs混标10 μ l进样测定,因DINP和DIDP是相应的同分异构体的混合物,管控指令中并未对其分开控制,只是对其总量进行了限制,故这两个物质的色谱峰不用完全分开;而BBP、DBP、DEHP、DNOP相互之间的分离度均>1.5,符合相关规定。理论板数按BBP峰计,不得小于5000。

2.5 精密度试验

取PAEs混标10 μ l进样6针,进行测定,考察各组分峰面积的相对标准偏差,结果见表1:

表1 精密度试验结果

组分	峰面积	平均峰面积	相关标准偏差(RSD%)
BBP	203230.2	205495.3	1.02
	208366.2		
	204957		
	207831.6		
	204235.3		
	204351.4		
DBP	119677.5	119823.7	1.47
	122933.9		
	120686.3		
	118953.3		
	118232.3		
	118458.6		
DEHP	138279.9	136785.7	1.56
	140009		
	136817.5		
	136002.7		
	133922		
	135682.9		
DNOP	201363.4	202030.5	1.24
	204627.2		
	199669.4		
	204536.7		

	203237.3		
	198749.3		
DINP	1820900.6	1813678.3	0.93
	1841120.1		
	1814676.6		
	1800453.6		
	1793072		
	1811847.2		
DIDP	320295.9	326423.7	1.33
	331886.2		
	328969.1		
	323581.6		
	329292.7		
	324516.9		

2.6 线性关系和检测限

在本方法确定的实验条件下，BBP、DBP、DEHP、DNOP 和 DINP 在进样量 $1\text{ng} \sim 1000\text{ng}$ ，DIDP 在 $40\text{ng} \sim 4000\text{ng}$ 之间，线性关系良好。各化合物的相关系数见表 1。在 $S/N = 3$ 的条件下，确定各组分的检测限也列入表 2 中。

表 2 线性关系和检测限结果

组分	线性范围	线性方程	相关系数	检测限 (mg/L)
BBP	$1\text{ng} \sim 1000\text{ng}$	$Y=2019.91x+377.68$	0.9999	0.014
DBP	$1\text{ng} \sim 1000\text{ng}$	$Y=1166.43x-8.14$	0.9999	0.081
DEHP	$1\text{ng} \sim 1000\text{ng}$	$Y=136.6x-182.94$	0.9999	0.066
DNOP	$1\text{ng} \sim 1000\text{ng}$	$Y=207.46x-234.81$	0.9999	0.015
DINP	$1\text{ng} \sim 1000\text{ng}$	$Y=952.47x+8999.7$	0.9992	0.068
DIDP	$40\text{ng} \sim 4000\text{ng}$	$Y=813.89x+891.31$	0.9991	0.92

2.7 回收率试验

采用在实际样品中加入不同添加水平的混标的方式进行回收率实验，按 1.4 中的方法处理后分析，采用外标法定量，每个添加水平单独测 3 次，实验结果表明，其平均回收率为 $91.03\% \sim 101.01\%$ ，RSD 为 $0.094\% \sim 4.17\%$ 。

2.8 实际样品的测试

采用 HPLC 法测试部分 PVC 玩具样品结果如表 3 所示。

样品名称	邻苯二甲酸酯含量 (mg/kg)					
	BBP	DBP	DEHP	DNOP	DINP	DIDP
紫色塑胶粒子	---	---	83.47	---	136.63	73.59
黑布	---	52.07	124.56	---	129.52	4.27
蓝布	---	129.52	4.27	---	---	11.49
黑色皮革	---	83.88	191.88	---	144.56	140212.96
浅咖啡色皮革	---	108.11	59.29	---	113.18	129510.10
黑线皮	---	---	70.86	---	4098.90	976.16
PVC 线材 (白色)	---	---	---	---	149115.94	---
网布	---	---	---	---	---	---
黑泡棉	27.12	33.72	14839.33	---	2970.48	3093.12
塑料条	---	8306.78	86114.00	---	12617.62	199.60
皮带	5.62	11.41	60.89	---	---	---
压带轮黑色外表	---	10.99	262.68	---	12.34	45.67
白色鞋底	---	1672.68	399935.27	---	---	---

参考文献:

1. 2005/84/EC 欧洲议会和理事会指令对玩具和儿童护理品中的邻苯二甲酸盐的限制
1. 2007/19/EC 对食品接触材料中邻苯二甲酸盐的限制
2. EPA 8270D Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)
3. GB/T 21928-2008 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定
4. GB/T 20388-2006 纺织品 邻苯二甲酸酯的测定
5. 王明泰, 刘志研, 牟峻, 等. 采用 GC/MS 法测定纺织品中邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的研究[J]. 纺织标准与质量, 2005(6): 32~35.
6. GB/T 22048-2008 玩具及儿童用品 聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定
7. EN 14372 Child uses and care articles- Cutlery and feeding utensils Safety

requirements and tests

8. 王成云, 张绍文, 张伟亚. PVC 玩具和儿童用品中 6 种限用邻苯二甲酸酯类增塑剂的同时测定[J]. 分析与测试, 2008(2): 30~33.
9. Earls A O, Axford I P, Braybrook J H. Gas chromatography~ mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl chloride toys and child- care articles[J]. J Chroma togr A, 2003, 983: 237~246.
10. ASTM D 3421-75 从氯乙烯塑料中萃取及测定增塑剂混合物
11. HJ/T 72-2001 水质 邻苯二甲酸二甲(二丁、二辛)酯的测定 液相色谱法
12. 周奇志, 顾永祚. 高效液相色谱法测定水中痕量邻苯二甲酸酯[J]. 分析实验室, 1991: 34~35.
13. 徐向华, 方晓明, 丁卓平等. 高效液相色谱测定牛奶中邻苯二甲酸酯的方法研究[J]. 化学通报, 2008(6): 420~424.
14. 张蕴晖, 陈秉衡, 郑力行, 等. 环境样品中邻苯二甲酸酯类物质的测定与分析[J]. 环境与健康杂质, 2003 (9): 283~286.
15. 房丽萍, 牛增元, 蔡发, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂分析方法进展[J]. 分析科学学报, 2005, 21(6): 687—691.