

Exploration on the Detection of Phthalate Esters in Water

Qingshu Ma Zongping Li*

National Drinking Water Product Quality Inspection and Testing Center, Baishan, Jilin, 134300, China

Abstract

Phthalate esters (PAEs) are commonly used as plasticizers in plastic products, cosmetics, food packaging materials, and other fields due to their excellent properties. However, PAEs plasticizers have significant teratogenic, carcinogenic, and environmental hormone effects, so the detection of phthalate esters in water is an important task to ensure water environmental safety and human health. This paper analyzes the detection of phthalates in water, including an overview of phthalates, sample collection and processing, selection of detection methods, sample analysis, and analysis of results and data. Through scientific detection methods and data analysis, the content of phthalate esters in water can be accurately evaluated, and reliable basis can be provided for formulating corresponding environmental protection policies.

Keywords

phthalate esters; water environment; test method

探析水中邻苯二甲酸酯类的检测

马清书 李宗坪*

国家饮用水产品质量检验检测中心, 中国·吉林 白山 134300

摘要

邻苯二甲酸酯类化合物(英文名phthalate esters, 简称PAEs)因其良好的性能常作为增塑剂, 应用于塑料制品、化妆品、食品包装材料等中。但PAEs增塑剂具有明显的致畸、致癌和环境激素作用, 因此水中邻苯二甲酸酯类化合物的检测是保障水环境安全和人体健康的重要任务。论文针对水中邻苯二甲酸酯类的检测进行了分析, 包括邻苯二甲酸酯的概述、样品采集与处理、检测方法选择、样品分析以及结果与数据分析等方面。通过科学的检测方法和数据分析, 可以准确评估水中邻苯二甲酸酯类化合物的含量, 并为制定相应的环境保护政策提供可靠的依据。

关键词

邻苯二甲酸酯; 水环境; 检测方法

1 引言

随着工业化和城市化的快速发展, 水资源的污染问题日益严重。邻苯二甲酸酯作为一种常见的塑化剂, 被广泛应用于塑料、橡胶、涂料等领域, 因此在水环境中也可能存在。然而, 邻苯二甲酸酯对环境 and 人体健康造成的危害逐渐受到关注, 其被列为一类环境激素, 具有内分泌干扰作用, 可能对生殖系统、免疫系统等不良影响。因此, 对水中邻苯二甲酸酯类的检测显得尤为重要, 可以为保护水资源和人体健康提供有力的支持。

2 邻苯二甲酸酯概述

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)是一类有机

化合物, 包括多种常见的化合物, 如酞酸二甲酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)等^[1]。这些化合物具有一定的溶解度, 在水体中可以以游离态或颗粒态的形式存在。具体来说, 邻苯二甲酸酯的溶解度取决于其分子结构和物化性质。通常情况下, 较小分子量的邻苯二甲酸酯如DEP具有较高的溶解度, 而较大分子量的邻苯二甲酸酯如DEHP则溶解度较低。在水体中, 邻苯二甲酸酯的存在形式受多种因素的影响, 包括溶解度、pH值和环境因素等。在较低pH条件下, 邻苯二甲酸酯常以游离酸形式存在, 而在较高pH条件下, 邻苯二甲酸酯可能以盐形式存在。邻苯二甲酸酯在水体中的溶解度和形态对其环境行为和生物毒性具有重要的影响。游离态的邻苯二甲酸酯更容易被生物吸收和转移, 可能对生态系统和人体健康造成潜在风险。了解邻苯二甲酸酯的化学性质和环境行为对于监测和控制其在水体中的存在是非常重要的, 以维护水体环境的健康和稳定。

【作者简介】马清书(1972-), 女, 满族, 中国吉林白山人, 工程师, 从事水质检测分析研究。

【通讯作者】李宗坪(1975-), 男, 中国吉林白山人, 高级技师, 从事检验检测、食品加工研究。

3 样品采集与处理

在采样过程中,选择合适的采样点是非常关键的,因为这决定了水样品是否具有代表性,能否真实反映水体的污染状况。选择采样点时,需要考虑水体的流动性、混合程度、污染源分布等因素,以确保采集到的水样品能够准确反映水体的整体情况。采集后的水样品还需要去除可能干扰分析结果的物质。这些干扰物质可能包括脂肪、蛋白质等,它们的存在可能会对分析结果产生不良影响。所以需要在水样品进行处理,以减少这些干扰物质的影响。具体的处理方法有常见的液-液萃取法(LLE)和固相萃取法(SPE)。

3.1 液萃取法(LLE)

液萃取法(Liquid-Liquid Extraction,简称LLE)是一种经典的样品前处理方法,适用于从水样中提取和富集邻苯二甲酸酯类物质。这种方法利用了不同溶剂之间的互溶性差异,通过将水样与有机溶剂混合,使待分离物质从水相转移到有机相中,从而实现目标物质的分离和富集。液萃取法的操作相对简单,且成本较低,因此在许多实验室中得到了广泛应用。在进行液萃取法时,需要根据具体的实验条件和需求进行评估和选择。首先,需要选择合适的有机溶剂,考虑到邻苯二甲酸酯类物质的溶解性、有机溶剂与水之间的互溶性以及毒性等因素。其次,需要确定溶剂的比例和混合方式,以确保目标物质能够充分与有机溶剂接触并被萃取出来。同时,还需要考虑温度和压力等因素对萃取效率的影响,以确定最佳的实验条件。

3.2 固相萃取法(SPE)

固相萃取法(Solid Phase Extraction,简称SPE)是一种广泛应用的样品前处理技术,结合了液固萃取和液相色谱技术的优势。与传统的液萃取法相比,SPE具有更高的分析物回收率和更有效的分离能力,能够将分析物与干扰组分有效地分离,提高分析的准确性和可靠性。SPE技术主要基于液-固相色谱理论,利用固体吸附剂的选择性吸附作用,对待测物质进行富集、分离和纯化。通过选择合适的吸附剂和洗脱条件,可以实现对待测物质的高效分离和纯化,减少样品预处理过程,提高分析效率^[2]。在SPE过程中,吸附剂的选择是关键因素之一,需要根据待测物质的性质和实验条件进行选择。常用的吸附剂包括硅胶、活性炭、聚合物等,不同的吸附剂对不同类型的物质具有不同的吸附能力。

具体操作方法如下:

取低、中、高三个浓度点,分别每个浓度点平行测试6次,分别称取 $m=1.0000\text{g}$ 空白水样,加入 $10\mu\text{g/L}$ 的标准混合稀释溶液 $30\mu\text{l}$ 、 $120\mu\text{l}$ 、 $190\mu\text{l}$,加入 $V=10\text{mL}$ 正己烷超声萃取 30min ,静置 20min ,取上清液 1mL ,上机测得检测值(理论测定值 $30\mu\text{g/L}$ 、 $1200\mu\text{g/L}$ 、 $190\mu\text{g/L}$),然后依据下面公式得出计算值 $X(\text{mg/kg})$,计算各个浓度6次平行计算值 X 的相对标准偏差:

$$X = \frac{\rho \cdot V \cdot 1000}{m \cdot 1000}$$

精密度测试数据见表1。

表1 精密度测试数据

DIBP								
	序号	测定值 ρ ($\mu\text{g/L}$)	克重 (g)	计算值 (mg/kg)	标准偏差	平均值	RSD	RSD要求 <7.5
精 密 度 低	精密低-1	33.4945	1.0218	0.3278	0.0154	0.3047	5.1	符合
	精密低-3	33.4079	1.0572	0.3160				
	精密低-4	31.1983	1.0222	0.3052				
	精密低-6	30.0699	1.0051	0.2992				
	精密低-7	30.6197	1.0384	0.2949				
	精密低-8	29.5966	1.0390	0.2849				
精 密 度 中	精密中-2	118.9474	1.0887	1.0926	0.0312	1.1489	2.7	符合
	精密中-3	118.7393	1.0432	1.1382				
	精密中-4	120.2810	1.0215	1.1775				
	精密中-5	119.6531	1.0329	1.1584				
	精密中-6	118.8096	1.0113	1.1748				
	精密中-7	118.8607	1.0320	1.1518				
精 密 度 高	精密高-1	188.4360	1.0448	1.8036	0.0360	1.8095	2.0	符合
	精密高-2	191.5571	1.0385	1.8446				
	精密高-3	191.9631	1.0398	1.8462				
	精密高-4	188.6349	1.0795	1.7474				
	精密高-5	189.0664	1.0478	1.8044				
	精密高-6	190.9419	1.0543	1.8111				

4 检测方法选择

在选择检测方法时,需要考虑待测物质的性质、样品处理方法的可行性、分析仪器的可用性和成本等因素。同时,还需要根据具体的实验条件和需求进行评估和优化,以确保检测结果的准确性和可靠性。选择合适的检测方法。常见的检测方法有气相色谱-质谱法(GC-MS)与高效液相色谱-质谱法(HPLC-MS)。在选择检测分析方法时,需考虑其检出限、定量限、精密度和准确度等性能指标。

4.1 气相色谱-质谱法(GC-MS)

气相色谱-质谱法(GC-MS)是一种常用的分析方法,结合了气相色谱(GC)和质谱(MS)两种技术。GC用于分离混合物中的化合物,而MS则用于确定化合物的结构和分析化合物的质量谱图^[3]。外标法是GC-MS分析中常用的定量方法之一。在外标法中,通过添加已知浓度的标准样品到待测样品中,通过GC-MS测定待测样品和标准样品中目标化合物的峰面积或峰高,建立起目标化合物浓度和峰面积

(或峰高)之间的关系,从而实现对待测样品中目标化合物浓度的定量分析。

4.2 高效液相色谱—质谱法(HPLC-MS)

高效液相色谱—质谱法(HPLC-MS)是一种将高效液相色谱(HPLC)与质谱(MS)相结合的分析方法。它通过液相色谱将样品中的各组分分离,然后通过质谱对分离后的组分进行质谱分析,从而得到各组分的定性和定量信息。高效液相色谱—质谱法具有分离效果好、分析速度快、灵敏度高、选择性好等优点,被广泛应用于生物、医药、环境、食品等领域中的化合物分离和鉴定。在实际应用中,高效液相色谱—质谱法可以根据不同的需求选择不同的液相色谱柱和质谱检测器,以满足不同样品的分析需求。

5 样品分析

按照设定的分析方法,对处理后的水样进行了详细的分析。分析过程中,严格遵守了实验室操作规范,确保了分析结果的准确性和可靠性。

5.1 使用经过校准的分析仪

使用经过校准的分析仪器可以确保仪器在测量过程中的准确性和精度,避免因仪器误差导致分析结果的不准确。仪器校准是一个非常重要的步骤,因为分析仪器的准确性和精度直接影响到分析结果的可靠性和准确性。分析仪器的校准通常包括多个方面,如线性度、灵敏度、重复性、稳定性等。这些校准参数能够全面地评估仪器的性能,确保仪器在测量不同浓度的样品时都能够得到准确的结果。通过定期对仪器进行校准,可以及时发现并解决仪器存在的问题,保证分析结果的准确性和可靠性。在使用经过校准的分析仪器时,还需要注意仪器的维护和保养。定期清洁仪器、更换磨损部件、检查仪器的电气系统等,可以保证仪器的正常运行,提高仪器的使用寿命和稳定性。

5.2 采用标准品进行校准

采用标准品进行校准是一种常用的分析方法校准方式,可以确保分析结果的准确性。使用已知浓度的标准品,可以对分析方法进行验证和校准,以消除系统误差和提高测量精度。在采用标准品进行校准时,需要选择与待测样品性质相似、浓度适宜的标准品。通过将标准品按照与分析样品相同的处理方法和分析条件进行测量,可以获得标准品的测量值。将测量值与标准品的已知浓度进行比较,可以评估分析方法的准确性和精度。如果分析方法的准确性和精度不符合要求,需要对分析方法进行调整或优化。这可能包括更改样品处理方法、优化分析条件、更换试剂或标准品等。通过不断调整和改进分析方法,可以确保分析结果的准确性和可靠性。

5.3 进行重复性分析

通过对同一样品进行多次分析,可以获得更稳定、可靠的结果,减少随机误差对分析结果的影响。在进行重复性分析时,需要按照相同的分析方法和条件对同一样品进行多次测量。这些测量值之间的差异可以反映分析方法的重复性

和稳定性。如果测量值之间的差异较小,说明分析方法的重复性和稳定性较好;如果测量值之间的差异较大,则需要进一步分析原因并进行改进。通过比较不同次数的分析结果,可以评估分析方法的重复性和稳定性。这可以帮助研究人员了解分析方法的可靠性和准确性,确定分析方法是否适用于实际应用。如果分析方法的重复性和稳定性不符合要求,需要对分析方法进行优化或改进,以提高分析结果的质量。

5.4 严格控制实验条件

实验过程中的温度、湿度、压力等条件的变化都可能对分析结果产生影响,因此需要对这些条件进行严格的控制。在实验室中,可以使用恒温器、恒湿器、压力控制器等设备来保持实验条件的稳定。还需要对实验环境进行定期的监测和记录,确保实验条件的波动在可接受范围内。对于一些对实验条件要求较高的分析方法,还需要在特定的环境条件下进行实验。例如,一些光谱分析方法需要在特定的温度和湿度条件下进行,以确保分析结果的准确性。

6 结果与数据分析

水中邻苯二甲酸酯类的检测结果与数据分析需要根据具体的实验条件和需求进行评估。一般来说,检测结果会包括各个邻苯二甲酸酯类化合物的含量,可能还会包括不同采样点、不同处理方法等因素对含量的影响。数据分析则需要对这些数据进行整理、比较和分析,以得出有意义的结论^[4]。例如,研究人员可能会比较不同采样点水中邻苯二甲酸酯类的含量,以了解污染源的分布和流动情况。同时,他们也可能对不同处理方法的效果进行评估,以选择最有效的处理方法。因此,水中邻苯二甲酸酯类的检测结果与数据分析需要结合具体的实验条件和需求进行评估,以得出有意义的结论,并为后续的环境监测和风险评估提供有力的数据支持。

7 结语

通过对水中邻苯二甲酸酯类的检测,可以了解水环境中该类化合物的污染情况,为保护和改善水质提供重要依据。同时,检测结果也为相关领域的风险评估和控制提供了有力的支持,有助于保障人体健康和生态环境的可持续发展。在未来的工作中,应继续加强对水中邻苯二甲酸酯类检测方法的研究和优化,提高检测效率和准确性,为保护水资源和生态环境做出更大的贡献。

参考文献

- [1] 王俊凤.邻苯二甲酸酯及其检测技术与应用[J].质量与市场,2023(18):13-15.
- [2] 吴红苗,周临,高何刚.水环境中邻苯二甲酸酯类化合物分析方法研究进展[J].广东化工,2023,50(16):65-67.
- [3] 孔彬,黄志鹏,杜健鹏,等.基于响应面分析法的水质中邻苯二甲酸酯检测方法优化[J].环境污染与防治,2023,45(3):376-383+407.
- [4] 王腾,余逸飞,王睿,等.食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂检测方法研究进展[J].生物技术进展,2023,13(1):11-21.