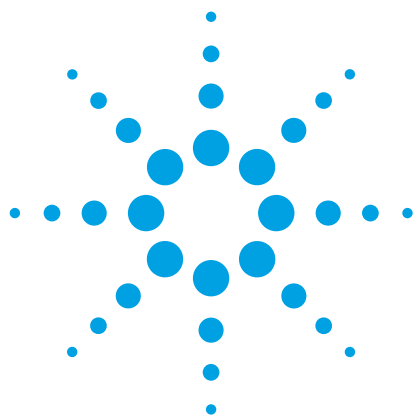




使用固相支持液/液萃取法分析沐浴露中的邻苯二甲酸酯

应用简报

消费品

作者

Devon C. Zimmerman,
Henry F. Rossi III, Jacqueline Rizzo,
Daniel W. Keating 和 Karyn M. Usher
化学系
西切斯特大学
West Chester PA 19383
美国

摘要

邻苯二甲酸酯在柔性乙烯制品和化妆品中通常作为添加剂使用。由于邻苯二甲酸酯的毒性与其在人们日常生活中较高的暴露浓度，使得邻苯二甲酸酯分析的关注度日益增加。本应用简报详细讨论了利用 Agilent Chem Elut 5 mL 无缓冲的固相支持液/液萃取 (SLE) 柱对婴儿洗发水/沐浴露中的四种邻苯二甲酸酯（邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸丁苄酯和邻苯二甲酸二环己酯）进行萃取和分析。使用配备二极管阵列检测器的 Agilent 1200 Infinity 系列液相色谱仪对邻苯二甲酸酯进行分离和定量分析。采用报道的 SLE 方法进行萃取能够使邻苯二甲酸酯的回收率达到 91% 至 108%。



Agilent Technologies

前言

邻苯二甲酸酯是一类化合物，通常在柔性乙烯制品中用作添加剂或在化妆品中作为溶剂或固定剂 [1,2]。它们主要作为增塑剂，用来促进沐浴露和润肤露的吸收 [2,3]。邻苯二甲酸酯的使用会扰乱人体内的激素平衡，引起生殖问题 [4]，已报道它们能够造成男性精子数严重偏低 [5]。美国国家环境保护局 (EPA) 对邻苯二甲酸酯的关注主要是由于此类物质有毒，且人们会在日常生活中通过各种化妆品和塑料材料接触高含量的邻苯二甲酸酯。暴露于邻苯二甲酸酯中可能引起儿童生殖系统的发育问题。2008 年的一项研究表明，婴儿的邻苯二甲酸酯暴露非常普遍。研究显示，婴儿尿液样品中检测到的高浓度邻苯二甲酸酯与（据报道）婴儿奶粉、婴儿润肤露和婴儿洗发水的使用有关 [6]。

在以下实验中，我们通过固相支持液/液萃取 (SLE) 和液/液萃取 (LLE) 法从加标的洗发水/沐浴露样品中萃取邻苯二甲酸酯，然后使用高效液相色谱 (HPLC) 对萃取所得邻苯二甲酸酯的百分比回收率进行测定。再通过计算得到的回收率对两种方法 (SLE 和 LLE) 进行比较。

在 SLE 中，使用高纯度、精确称量的惰性硅藻土吸附剂有助于将分析物从水溶液中萃取入有机溶剂内。含分析物的水溶液在穿过萃取柱时，水相将吸附到硅藻土上。待溶液吸附到吸附剂上之后，使用不可混溶的有机溶剂进行萃取，分析物从萃取柱上被洗脱 [7]。由于水溶液在吸附剂中形成的分散层非常薄，两种溶剂会紧密接触，因此不必振荡即可将分析物萃取入有机溶剂中，而在 LLE 萃取过程中必须进行振荡。这样有助于避免出现 LLE 中常见的乳化现象。SLE 萃取柱的外层通常与有相分离滤芯结合以防止发生混合，如果发生混合，将会导致水相与有机溶剂一起被洗脱下来。Chem Elut SLE 具有多种可选规格，可购买预填充的萃取柱，也可散装购买。

实验部分

所有有机溶剂均为 HPLC 级纯度。乙腈购自 Burdick and Jackson (Muskegon, MI)。甲醇购自 Fisher Scientific (Fairlawn, NJ)。丙酮和乙酸乙酯购自 Pharmco (Brookfield, CT)。超纯水由 Millipore Synergy UV 纯化系统制得。邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸丁苄酯和邻苯二甲酸二环己酯购自 Sigma-Aldrich Corp。采用甲醇配制含四种邻苯二甲酸酯的储备液。储备液中各种邻苯二甲酸酯的浓度为大约 10 mg/mL。采用甲醇对储备液进行稀释，得到用于创建校准曲线的标准溶液。配制得到的标准溶液的标示浓度分别为 10、25、50、100、500 和 1000 µg/mL。

萃取过程

向沐浴露中加入邻苯二甲酸酯储备液，然后用 SLE 和 LLE 进行处理，测定每种邻苯二甲酸酯的百分比回收率。SLE、LLE 和 HPLC 方法采用已出版的用于测定蜂蜜中农药残留物 [8,9] 和测定沐浴露中对羟基苯甲酸酯 [10] 的方法。采用 SLE 或 LLE 进行萃取之前，首先按照图 1 所述的步骤制备样品。然后将制得的样品全部倒入 SLE 萃取柱中（对于 SLE）或分液漏斗中（对于 LLE）。按照图 1 所述的步骤制得 24 个独立样品。将这些样品分为两组，每组 12 个。其中 12 个样品加入 200 µg/mL 的邻苯二甲酸酯，另外 12 个样品加入 20 µg/mL 的邻苯二甲酸酯，计算高浓度和低浓度邻苯二甲酸酯的回收率。按照图 2 所述的步骤使用 SLE 方法萃取 6 个高浓度加标样品和 6 个低浓度加标样品。其余的 12 个样品按照图 3 所述的步骤采用 LLE 方法进行萃取。这样即可对两种方法进行直接比较。采用的 SLE 萃取柱为 Chem Elut，5 mL 无缓冲柱。

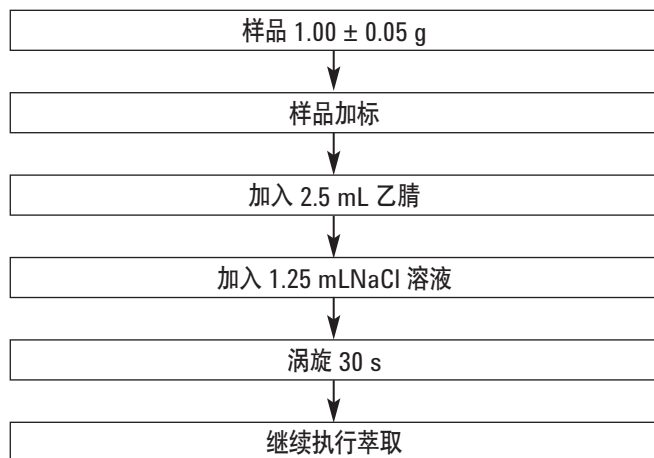


图 1. 采用 SLE 或 LLE 进行萃取之前的样品制备



图 2. 使用 SLE 从洗发水/沐浴露中萃取邻苯二甲酸酯的步骤

HPLC

分析采用了配备二元泵、自动进样器、在线脱气机和 80 Hz 二极管阵列检测器的 Agilent 1200 Infinity 系列液相色谱仪。本研究选用的检测器流通池为体积 2 μL 的微量流通池。采用针对 LC 3D 系统的 ChemStation B.03.01 版进行数据采集和分析。



图 3. 使用 LLE 通过分液漏斗从洗发水/沐浴露中萃取邻苯二甲酸酯的步骤

分析柱为 Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱。运行时间为 9 min，再平衡时间为 2 min。运行时间为 7 min，再平衡时间为 2 min。

分析条件

色谱柱:	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 4.6 $\times$ 150 mm, 5 μm (部件号 959993-902)	
样品制备:	Agilent Chem Elut, 5 mL (部件号 12198006)	
洗脱液:	A. 90% 水 : 10% 乙腈; B. 乙腈	
进样体积:	1.7 μL	
流速:	2.00 mL/min	
梯度:	时间 (min)	% B
	0.00	50
	3.00	65
	5.00	70
响应时间:	0.02 s	
检测器:	230 nm	

结果与讨论

图 4 所示为四种邻苯二甲酸酯的校准曲线。由四种邻苯二甲酸酯的校准曲线得到的线性回归结果在表 1 中显示。

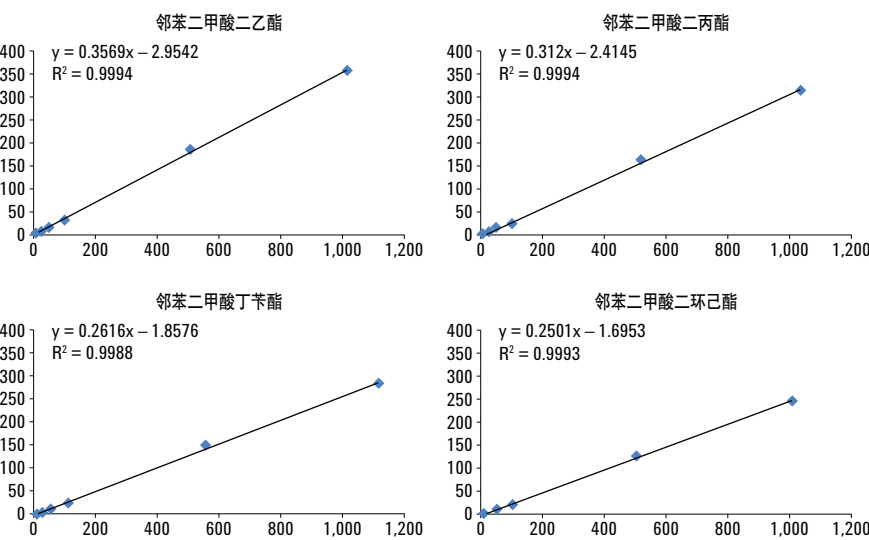


图 4. 四种邻苯二甲酸酯的校准曲线

表 1. 四种邻苯二甲酸酯校准曲线的线性回归结果

化合物	最小二乘法的最佳拟合线	R ²
邻苯二甲酸二乙酯	$y = 0.3569x - 2.9542$	0.9994
邻苯二甲酸二丙酯	$y = 0.312x - 2.4145$	0.9994
邻苯二甲酸丁苄酯	$y = 0.2616x - 1.8576$	0.9988
邻苯二甲酸二环己酯	$y = 0.2501x - 1.6953$	0.9993

选用洗发水/沐浴露是因为其标签上说明其中不含任何邻苯二甲酸酯。未加标沐浴露经 SLE 和 LLE 萃取所得萃取液的色谱图如图 5 所示。加标样品经 SLE 和 LLE 萃取所得萃取液的色谱图如图 6 所示。采用 LLE 萃取得到的样品（如图 5A 和 6A 所示）中含有较大干扰峰，是由与目标分析物一起从基质中萃取出的化合物产生的。这些干扰峰使实验中低浓度加标样品的目标峰甚至高浓度加标样品中某些分析物的色谱峰均无法被准确定量。色谱图显示，在邻苯二甲酸酯洗脱的色谱图区域中，采用 SLE 萃取得到的样品（如图 5B 和 6B 所示）的色谱峰更加清晰，目标峰未与干扰峰发生共洗脱。

表 2 显示了加标洗发水/沐浴露经 SLE 和 LLE 萃取得到的四种邻苯二甲酸酯计算所得的回收率。请注意，进样浓度是加标浓度的两倍，因为萃取得到的样品经干燥并复溶后的溶剂体积为初始体积的一半。低浓度加标样品经 LLE 方法萃取后，四种邻苯二甲酸酯的回收率较差。将这些结果与采用 SLE 方法得到的结果相比，很明显 SLE 法更适用于此项测定。对于低浓度加标样品，SLE 方法在准确度和精度上均优于 LLE 方法。对于高浓度加标样品，除邻苯二甲酸二丙酯外，两种方法得到的结果相当。对于该化合物，仅 SLE 方法能够得到合理的结果，因为使用 LLE 方法得到的色谱图中存在较大的干扰峰。

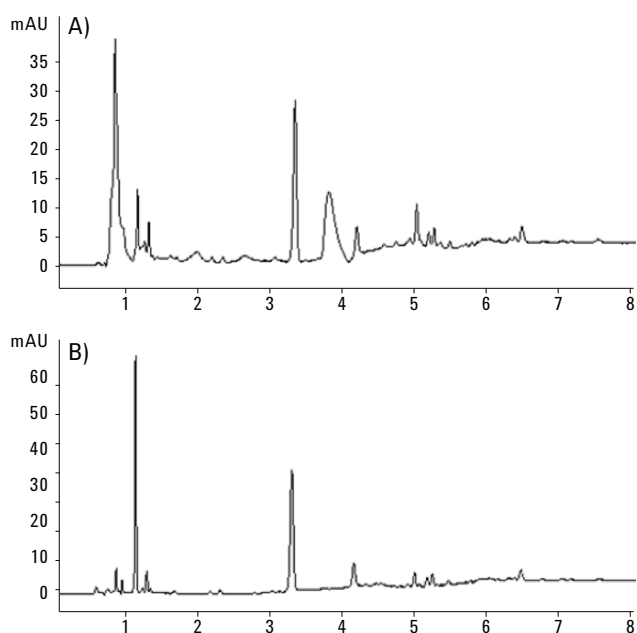


图 5. 婴儿洗发水/沐浴露（未加标）经 A) LLE、B) SLE 处理后得到的色谱图

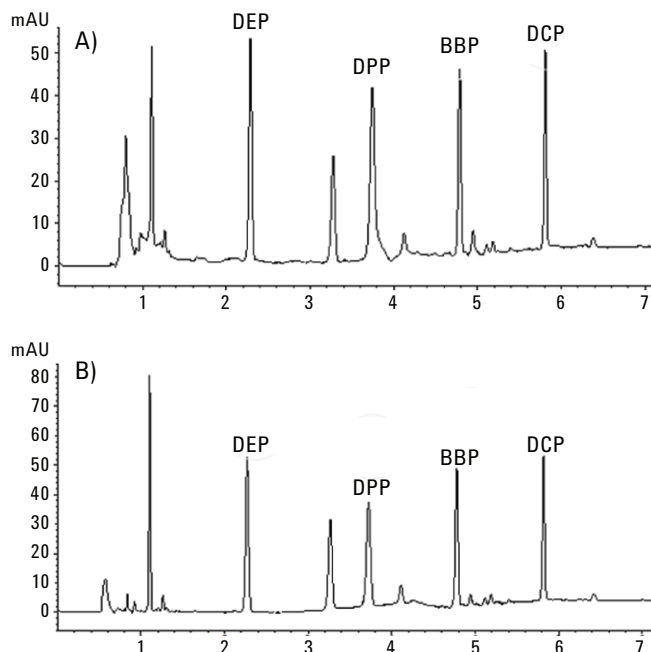


图 6. 邻苯二甲酸酯加标婴儿洗发水/沐浴露经 A) LLE、B) SLE 处理后所得萃取液的色谱图

表 2. 计算所得使用 SLE 和 LLE 从婴儿洗发水/沐浴露中萃取四种邻苯二甲酸酯的百分比回收率

	% 回收率 (LLE)				% 回收率 (SLE)			
	加标浓度 20 µg/mL		加标浓度 175 µg/mL		加标浓度 20 µg/mL		加标浓度 175 µg/mL	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
邻苯二甲酸二乙酯	124.13	14.53	92.50	3.37	91.72	4.04	108.18	2.12
邻苯二甲酸二丙酯	898.39	99.58	147.71	14.05	100.55	4.00	104.88	4.87
邻苯二甲酸丁苄酯	113.94	11.43	92.66	2.49	96.02	3.74	91.11	3.69
邻苯二甲酸二环己酯	378.82	16.33	93.50	2.94	95.53	3.72	95.37	5.79

结论

本应用简报显示了利用 Agilent Chem Elut SLE 萃取柱从洗发水/沐浴露基质中萃取邻苯二甲酸酯的有效方法。使用 SLE 方法时，与邻苯二甲酸酯一起从基质中萃取出的干扰物最少。相比之下，使用 LLE 方法萃取得到的干扰物会影响分析物的准确定量分析。采用 SLE 所得萃取液的色谱图比采用 LLE 所得的色谱图更加清晰，使用 SLE 得到的结果整体优于 LLE 得到的结果。

参考文献

1. Phthalates Health Risks.
<http://www.medicalnewstoday.com/releases/6683.php>
(accessed June 2012).
2. J. R. Barrett. *Environ. Health Perspect.* **113**, A24 (2005).
3. D. Koniecki, *et al. Environ Res.* **111**, 329 (2011).
4. G. Toft, *et al. Environ. Health Perspect.* **120**, 458 (2012).
5. G. Ormond, *et al. Environ. Health Perspect.* **117**, 303 (2009).
6. S. Sathyanarayana, *et al. Pediatrics*, **21**, 260 (2008).
7. R. E. Majors. *LC.GC North Am.* **14**, 936 (1996).
8. C. Pirard. 使用固体支持液相萃取对蜂蜜中的农药进行多残留确认。应用简报, 安捷伦科技有限公司, 出版号 SI-01002 (2010)。
9. C. Pirard, *et al. J. Chromatogr. A.* **1152**, 116 (2007).
10. D. C. Zimmerman, *et al. 使用固相支持液/液萃取法测定沐浴露中的对羟苯甲酸酯*。应用简报, 安捷伦科技有限公司, 出版号 5991-2735CHCN (2013)。

更多信息

这些数据仅代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息, 请访问我们的网站: www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2013
中国印制
2013年7月16日
5991-2734CHCN



Agilent Technologies