邻苯二甲酸酯类化合物的 HPLC 分析

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二正己酯(DNHP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)等邻苯二甲酸酯类增塑剂是一种广泛用于食品包装、玩具、儿童用品、PVC 建筑材料、医疗器械以及服装等物品中的一种改性材料。

邻苯二甲酸酯类化合物具有生殖毒性，还具有致突变和致癌作用。有关限制玩具及儿童护理用品的邻苯二甲酸盐含量的欧盟第 2005/84/EC 号指令将对进口商有重大影响。目前使用较多的检测技术是采用 GC-MS，如 GB/T 20388-2006《邻苯二甲酸酯的测定》。然而 GC-MS 高昂的购置费用令用户望而却步，同时 GC-MS 检测的效果并不好，保留时间相对较长，分离度也不是很好，而且相关的后期维护经费和检测成本也相对较高。

参考国内外文献资料和标准，公司针对该指令进行了大量技术研究和探索，对现有系统产品进行相应的优化和改进，向国内出口企业提供了这类有害物质的检测，并可以扩展到其他有害物质检定的解决方案。即使以后对该类物质的检测种类增加，用户也不需要投入很高的费用，就可以升级到新的指令规定。从实验的结果来看，我公司提供的 HPLC 分析检测解决方案具有分离效果更好，基线稳定，检测限低，灵敏度高，具有较高的稳定性。

- **HPLC 色谱条件及典型谱图**

色谱条件

流动相：A/B=乙腈/水；

梯度条件：0~15~23min，60~100~100%A；

色谱柱：Hypersil BDS C18，5μm, 4.6×250mm；

流速：1.0mL/min；

波长；228nm；

进样量：20μL；

柱温：室温。

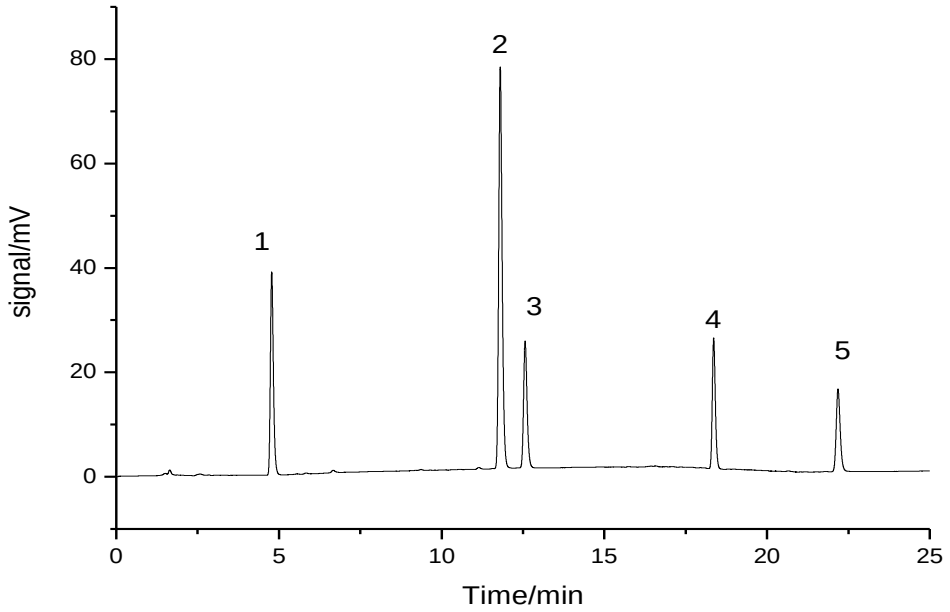

图 1　典型谱图

1 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)，2 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)，3 邻苯二甲酸二丁基苄基酯(BBP)，4 邻苯二甲酸二正己酯(DNHP)，5 邻苯二甲酸二辛酯(DOP).

- **重复性**

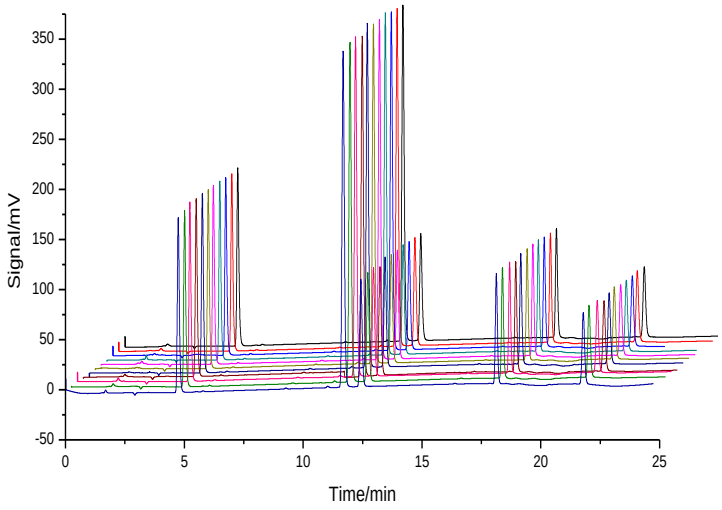

图 2　连续 11 次进样重叠色谱图(20μg/mL)

表 1　重复性测试结果(n=11)

峰号	名称	峰面积 RSD%	保留时间 RSD%
1	DMP	0.61	0.24
2	DBP	0.56	0.13
3	BBP	0.40	0.12
4	DNHP	0.58	0.12
5	DOP	0.46	0.19

- **标准曲线(线性相关性)**

表 2　5 种邻苯二甲酸酯类化合物的标准曲线

峰号	名称	线性回归曲线方程	线性回归系数 R
1	DMP	Y=52.86X-5.10	0.9999
2	DBP	Y=116.1X+13.9	0.9999
3	BBP	Y=37.66X-1.08	0.9999
4	DNHP	Y=33.33X+1.03	0.9999
5	DOP	Y=26.19X+8.21	0.9999

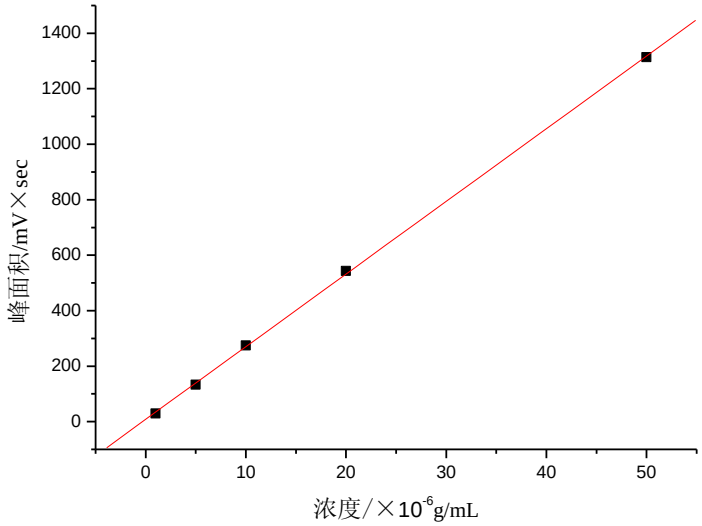

图 3　BBP 的线性回归曲线

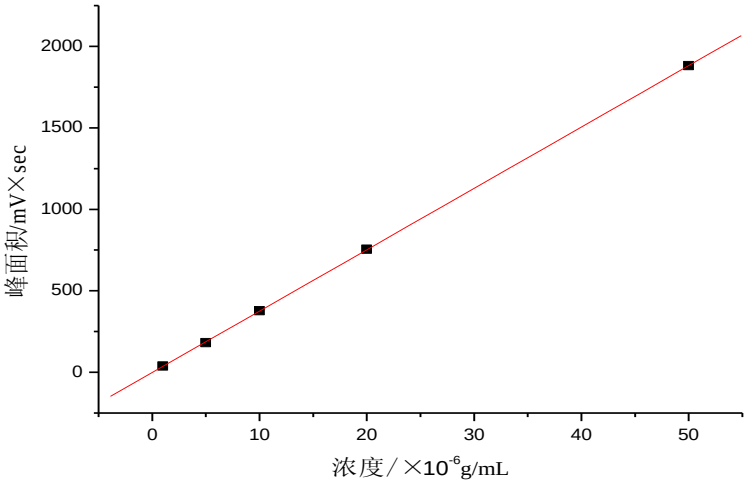

图 4　DOP 的线性回归曲线

- **检测限与定量限**

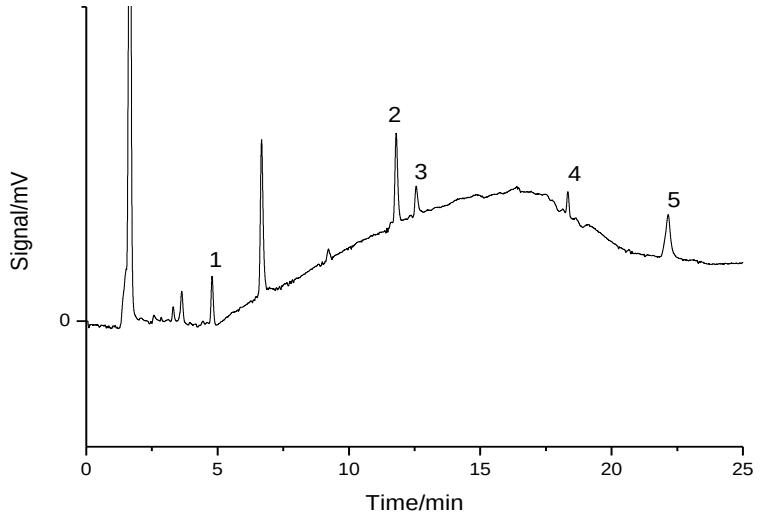

图 5　浓度为 0.1μg/mL 的 5 种邻苯二甲酸酯化合物检测谱图

表 3　5 种邻苯二甲酸酯类化合物的检测限与定量限

峰号	样品组分	检测限 (μg/mL ,S/N=3)	定量限 (μg/mL , S/N=10)
1	DMP	0.003	0.012
2	DBP	0.002	0.006
3	BBP	0.006	0.020
4	DNHP	0.006	0.020
5	DOP	0.010	0.032

完全满足 GB/T 20388-2006《邻苯二甲酸酯的测定》标准(GS-MS 方法)中测定底限 **0.2μg/mL**(根据标准中要求的测试底限 10μg/g 和方法计算)的要求。

- **P1201 高效液相色谱仪标准配置**

名称	数量
⑴.P1201 高压恒流泵	2 台
⑵.UV1201 紫外-可见检测器	1 台
⑶.Rheodyne 7725i 高压六通进样阀	1 支
⑷.ZJ-1 阀及色谱柱安装支架	1 支
⑸.25μL 微量进样器	1 支
⑹. Hypersil BDS C18，5μm, 4.6×250mm	1 支
⑺.EC2006 色谱数据处理系统软件 V1.50 版	1 套
⑻. AS1201 自动进样器(高级配置，选配)	1 套

注：前处理方案可以针对不同的样品，参考相应标准进行处理。