

Определение соединений пластификаторов в воде

Ключевые слова:

Автоматизированная система твердо-фазной экстракции; газовая хроматография; масс-спектрометрия; пластификаторы; Fotector Plus; Auto EVA 60

Введение:

Пластификаторы (фталаты) — это вещества, которые вводят в состав полимерных материалов для придания (или повышения) эластичности или пластичности при переработке и эксплуатации. Пластификаторы облегчают диспергирование ингредиентов, снижают температуру технологической обработки композиций, улучшают морозостойкость полимеров, но иногда ухудшают их теплостойкость. Некоторые пластификаторы могут повышать огне-, свето- и термостойкость полимеров.

Они широко используются в производстве игрушек, упаковочных материалов, медицинских изделий, виниловых напольных покрытий, обоев, моющих средств, смазочных материалов, средствах личной гигиены (лаки для ногтей, волос, духи, шампуни) и др.

Наиболее распространенные пластификаторы: сложные эфиры, например, диоктилфталат, диметилфталат, дибутилфталат, дибутилсебацинат, диоктиладипинат, диоктилсебацинат, диизобутилфталат, три (2-этилгексил) фосфат, эфиры фталевой и тримеллитовой кислоты, сложные эфиры ортофосфорной кислоты. Используются также минеральные и невысыхающие растительные масла, эпоксидированное соевое масло, хлорированные парафины и др. Количество пластификатора в композиции — от 1...2 до 100 % (от массы полимера).

1. Оборудование и реагенты

Fotector Plus автоматизированная система ТФЭ от RayKol

Raykol AutoEVA-60 автоматизированная система упаривания в токе азота

Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором

Колонка HP-5 MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

Картридж ТФЭ HLB (RayCure HLB, 500 mg/6mL, RC-204-36477)

Метанол (ВЭЖХ), дихлорметан (ВЭЖХ), сверхчистая вода

2. Подготовка пробы

2.1 Условия ТФЭ

Оборудование	Fotector Plus автоматизированная система ТФЭ
Картридж ТФЭ	HLB (RayCure, 500 mg/6mL)
активация	Метанол
Промывка	чистая вода
Элюирование	дихлорметан

2.2 Твердо-фазная экстракция

Картридж ТФЭ HLB (Oasis, 500 мг/6 мл) сначала промывают дихлорметаном (6 мл), активируют/уравновешивают метанолом (5 мл) и водой (7 мл) со скоростью 3,0 мл/мин. Возьмите 500 мл пробы воды для анализа и добавьте 50 мл ацетона, чтобы растворить ее и предотвратить прилипание соединений о-бензола к стенкам бутылки. ТФЭ проб проводили при скорости загрузки 10 мл/мин, для промывки использовали 5 мл чистой воды для удаления остаточных неорганических солей и органических веществ на насадке, продувку азотом в течение 25 мин для удаления остаточной влаги на картридже. Элюируйте 10 мл дихлорметана. Подробный процесс подготовки проб см. на рисунке 1. Собранный элюат концентрировали до 1,0 мл при 25 °С и давлении 5 psi для анализа ГХ-МС или ГХ-МС/МС.

номер	этап	растворитель	слив	скорость потока (мл/мин)	объем (мл)	время (мин)
1	кондиционирование	CH ₂ Cl ₂	слив-1	20	5	1.1
2	кондиционирование	CH ₃ OH	слив-1	3	5	2.1
3	кондиционирование	H ₂ O	слив-1	3	7	2.8
4	загрузка образцов большого объема	sample-1	слив-2	15	550	50.7
5	продувка		слив-1	10	5	1.1
6	сушка					7
7	очистка шприца	CH ₃ OH		40	2	0.4
8	очистка шприца	CH ₂ Cl ₂		40	2	0.6
9	элюирование	CH ₂ Cl ₂	сбор	1	10	11.3
10	продувка		сбор	5	5	1.6
11	элюирование		сбор	20	20	2.3
12	конец программы					

Рисунок 1. Метод твердофазной экстракции эфиров фталевой кислоты в воде.

3. Условия анализа

3.1 Условия колонки ГХ

Режим полного сканирования SCAN использовался для качественного анализа, а режим выбранных ионов SIM использовался для количественного анализа. Выбранные ионы показаны в таблице 1. Условия обнаружения ГХ-МС: температура на входе 260°C, без деления потока, объем инъекции 1,0 мкл, газ-носитель — гелий высокой чистоты, режим постоянного потока, скорость потока 1,0 мл/мин, источник ионизации электронным ударом (ЭУ), источник ионов. температура 230 °C, температура интерфейса (линии передачи) 280 °C, температура масс-анализатора 150 °C, время задержки растворителя 6 мин. Температурная программа ГХ: начальная температура 60°C, удержание 1 мин; повышение температуры до 200°C со скоростью 10°C/мин, удержание 2 минуты; повышение температуры до 300°C со скоростью 5°C/мин, удержание 2 минуты.

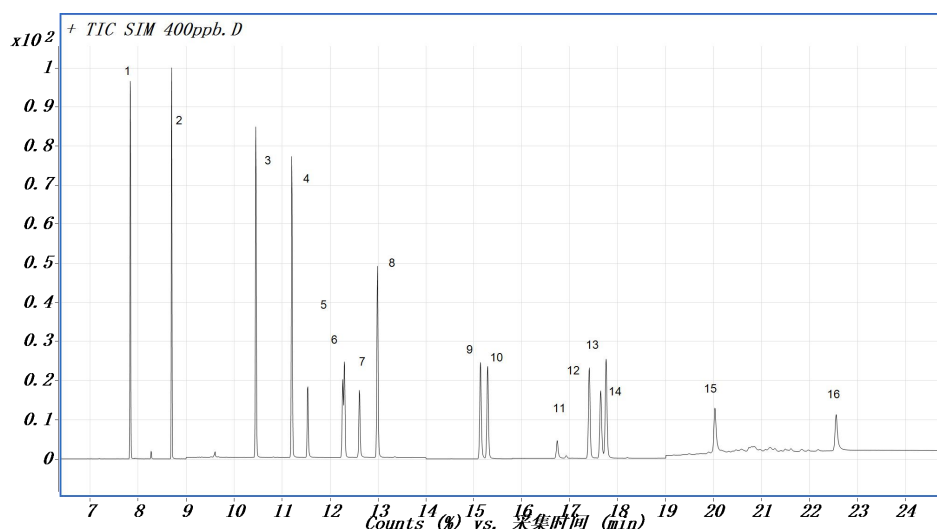
Вышеупомянутые условия анализа газовой фазы приведены только для справки. Настраивайте параметры в соответствии с прибором на котором производится анализ.

3.2 Количественная ионная и качественная информация об ионах

Таблица 1. Количественные и качественные ионы 13-фталатных эфиров

название	(Compound)	CAS	Количественные ионы	ион-квалификатор
диметилфталат	DMP	131-11-3	163	77
диэтилфталат	DEP	84-66-2	149	177
Ди-н-бутилфталат	DBP	84-74-2	149	205,223
Диизобутилфталат	DiBP	84-69-5	237	219,149,104
Ди(2-метоксиэтил)фталат	DMEP	117-82-8	59	
Дипентилфталат	DPP	131-18-0	149	223,104,121
Ди-н-гексилфталат	DnHP	84-75-3	149	233,251
Бутилбензилфталат	BBP	85-68-7	149	206,238
Ди(2-этилгексил)фталат	DEHP	117-81-7	149	167,279
Дициклогексилфталат	DCHP	84-61-7	149	167
дифенилфталат	DPP	84-62-8	104	132,189
Ди-н-октилфталат	DNOP	117-84-0	149	261,279
Диизонилфталат	DINP	68515-48-0	212	213,202

3. 3 хроматограмма



1DMP, 2DEP, 3DiBP, 4DnBP, 5DMEP, 6BMPP, 7DEEP, 8DPP, 9DnHP, 10BBP, 11DBEP, 12DCHP, 13DEHP, 14 DPhP,

15 DNOP. 16 DINP

Рисунок 2. Хроматограмма 16 пластификаторов (400 ppb).

4. Проверка осуществимости метода

Чтобы проверить степень извлечения этого метода, указанные выше 13 стандартов фталата (50 мкл, 1 мг/л) были добавлены в очищенную воду (500 мл) для проверки восстановления пика (n = 4). Результаты испытаний показаны в Таблице 2. 13 фталатов находятся в диапазоне 60,00-130,00%, а значения RSD находятся в диапазоне 5,07-18,51%.

Таблица 2. Повышенные показатели извлечения и значения RSD 13 фталатов (100 нг/л)

компонент (Compound)	ст.извлеч. (%)	ст.извлеч. (%)	ст.извлеч. (%)	ст.извлеч. (%)	CKO Average Recoveries(%)	RSD (%)
	Sample-1	Sample-2	Sample-3	Sample-4		
DMP	96.88	91	116.04	106.48	102.59	10.74
DEP	91.04	105	100.38	137.28	108.48	18.51

DBP	79.6	101	73.46	100.89	88.72	16.12
DIBP	104.72	96.2	117.02	115.81	108.43	9.1
DPP	105.39	104	123.99	128.78	115.45	11.08
DPP	100.51	90.5	113.45	113.86	104.57	10.78
DnHP	113.73	125	136.97	114.27	122.44	8.94
BBP	104.69	93.7	128.94	114.01	110.34	13.53
DEHP	62.17	73	84.94	69.37	72.37	13.14
DCHP	132.07	125	136.33	101.96	123.82	12.37
DNOP	78.03	84.1	77.34	90.78	82.56	7.59
DNOP	95.43	101	133.61	130.86	115.24	17.18
DINP	82.24	84.9	87.26	92.56	86.73	5.07

5. Результаты и обсуждение

5.1 Поскольку фталатные соединения широко присутствуют в пластиковых изделиях, пластиковые изделия, такие как пластиковые капельницы, пластиковые мерные колбы, одноразовые наконечники для пипеток из полипропилена и т. д., не могут использоваться в процессе пробоподготовки. И использованную стеклянную тару необходимо промыть хроматографически чистыми органическими растворителями. Перевернуть стеклянную посуду вверх дном. После того как промывочная жидкость испарится естественным путем, перед использованием высушить ее в духовом шкафу при температуре 100°C в течение 1-2 часов. По возможности использовать муфельную печь. сушить при 400 С.

5.2 Добавление ацетона к пробе воды, подлежащей тестированию, окажет существенное влияние на анализ соединений о-бензола: без добавления ацетона степень извлечения большинства соединений низкая, и только 5 соединений имеют степень извлечения 80-120%, а 8 типов - 30-80%; после добавления 5% ацетона для растворения степень извлечения 9 соединений составляет 80-120%, а 4 неполярных соединений составляют от 30 до 80%. Продолжайте увеличивать долю ацетона до 10%, и степень извлечения 13 соединений увеличится до 60-130%. Поэтому в этом методе для обработки образца используется 10% ацетон.

5.3 Используемый растворитель хроматографической чистоты все еще содержит остаточные соединения о-бензола, поэтому необходимо проводить эксперименты на холостом растворителе. Таким образом, после предварительной обработки пустой пробы воды о-бензольными соединениями на аналитическом приборе будет определенная реакция. Обязательно учитывайте значение холостой пробы!

6. Преимущества методики

Высокопроизводительная автоматизированная система твердофазной экстракции Fotector Plus может обрабатывать 6 образцов одновременно и автоматически обрабатывать 60 образцов за одну загрузку. Все основные команды от активации, загрузки, промывки до элюирования полностью автоматизированы, что значительно повышает эффективность прибора. Точность и надежность обеспечивают высокую степень извлечения.

Автоматизированная система упаривания в токе азота AutoEVA-60 может автоматически выполнять быстрое и параллельное концентрирование образцов.



Автоматизированная система ТФЭ серии Fotector



Автоматизированная система упаривания в токе азота серии Auto EVA



**Ведущий поставщик автоматизированных систем
пробоподготовки**