

# 分散液液微萃取-高效液相色谱法测定 白酒中的酞酸酯

曹江平<sup>1</sup>, 范盈盈<sup>1</sup>, 解启龙<sup>1</sup>, 白玮玮<sup>1</sup>, 刘书慧<sup>1,2,\*</sup>, 张晓科<sup>3</sup>

(1.西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100; 2.旱区作物逆境生物学国家重点实验室, 陕西 杨凌 712100;  
3.西北农林科技大学农学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘要:** 建立分散液液微萃取(DLLME)-高效液相色谱法(HPLC)测定白酒中邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)的方法。考察萃取剂和分散剂的类型及体积、盐离子强度、萃取温度和萃取时间对萃取效率的影响。2mL样品溶液加入7mL 0.26g/mL NaCl溶液稀释后, 加入预先混匀的60μL四氯化碳(萃取剂)和60μL乙腈(分散剂), 室温轻摇5min, 离心后用进样针吸取离心管底部四氯化碳沉积相, 用等体积甲醇稀释进样。方法的线性范围为1~500ng/mL( $r>0.99$ ), 检测限为0.3~0.8ng/mL( $R_{SN}=3$ ); 富集倍数为92~102; 重复性良好, 日内及日间重复测定的相对标准偏差分别为1.3%~2.8%、2.0%~4.7%(n=6)。将该法应用于31种市售白酒中酞酸酯的测定, 含量分别为DIBP: 0.01~5.35μg/mL; DBP: 0.01~7.60μg/mL; BBP: 0.01~0.07μg/mL。17种不同品牌白酒中DBP的含量超标。加标回收率为92.5%~111.2%。该方法具有有机溶剂用量少、操作简单快捷、灵敏度高等优点。

**关键词:** 分散液液微萃取; 白酒; 酞酸酯

Determination of Phthalate Esters in White Spirits by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Combined with High Performance Liquid Chromatography

CAO Jiang-ping<sup>1</sup>, FAN Ying-ying<sup>1</sup>, XIE Qi-long<sup>1</sup>, BAI Wei-wei<sup>1</sup>, LIU Shu-hui<sup>1,2,\*</sup>, ZHANG Xiao-ke<sup>3</sup>

(1. College of Science, Northwest A & F University, Yangling 712100, China;  
2. State Key Laboratory of Crop Stress Biology in Arid Areas, Yangling 712100, China;  
3. College of Agronomy, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

**Abstract:** A novel method for the determination of diisobutyl phthalate (DIBP), dibutyl phthalate (DBP) and butyl benzyl phthalate (BBP) in white spirits has been developed by using dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) coupled with high performance liquid chromatography with a DAD detector. Key DLLME experimental parameters including the type and volume of extractant and disperser solvent, the amount of added salt, extraction time and temperature were examined and optimized. The optimized extraction conditions were as follows: 2 mL of sample diluted with 7 mL of 0.26 g/mL NaCl solution and then mixed with a pre-mixed solution consisting of 60 μL of carbon tetrachloride (extractant) and the same volume of acetonitrile (disperser solvent) by gently shaking for 5 min at room temperature. After centrifugation, the precipitate phase of carbon tetrachloride was taken and diluted with the same methanol before being injected into the analytical column for analysis. The method revealed an excellent linearity over the concentration range of 1–500 ng/mL with correlation coefficient ( $r$ ) > 0.99. The detection limits were in the range of 0.3–0.8 ng/mL. The enrichment factors varied from 92 to 102. Intra-day and inter-day repeatability values expressed as relative standard deviation were in the range of 1.3%–2.8%, and 2.0%–4.7% (n = 6), respectively. The developed method was applied to the determination of the phthalate esters in 31 white spirits, and 17 out of the detected samples exceeded the legal limit of DBP. The average recovery rates ranged from 92.5%–111.2%. Compared to previous methods, the new procedure is characteristics of simple sample preparation, less organic solvent consumption and higher sensitivity.

**Key words:** dispersive liquid-liquid microextraction; white spirits; phthalate esters (PAEs)

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)24-0233-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201324049

收稿日期: 2013-02-05

基金项目: 西北农林科技大学人才专项(Z111021005)

作者简介: 曹江平(1984—), 男, 硕士研究生, 主要从事色谱分析在环境分析、食品分析中的应用研究。E-mail: jiangpingcao@126.com

\*通信作者: 刘书慧(1967—), 女, 教授, 博士, 主要从事色谱分析在环境分析、食品分析中的应用研究。E-mail: shliu815@126.com

酞酸酯(phthalate esters, PAEs)是一种优良的工业助剂,能降低高分子材料玻璃化温度和提高材料塑性,广泛应用于工业、农业和日常生活的塑料制品中。酞酸酯作为环境激素对人及动物有一定的致癌性和内分泌干扰作用,过多接触容易引起肝、肾等不良反应<sup>[1]</sup>。因其对人类健康和环境极大的潜在威胁,许多国家及重要国际组织已制定了食品包装材料中酞酸酯使用限量和迁移限量<sup>[2-4]</sup>。近期,我国白酒行业中频频曝出酞酸酯含量超标事件,所以研究测定白酒中酞酸酯的方法显得尤为重要。

目前,酞酸酯类化合物的提取方法主要有液液萃取法<sup>[5-6]</sup>、固相萃取法<sup>[7-8]</sup>、固相微萃取法<sup>[9]</sup>、浊点萃取法<sup>[10]</sup>、顶空固相微萃取法<sup>[11]</sup>、搅拌吸附萃取法<sup>[12]</sup>、中空纤维液膜萃取法<sup>[13]</sup>等。这些方法在样品前处理中应用已比较成熟,但是存在有机溶剂消耗大、操作繁琐、装置昂贵等缺点。

分散液液微萃取法 (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)是2006年由Rezaee等<sup>[14]</sup>提出的一种新型样品前处理技术。该方法集萃取与富集于一体,有机溶剂用量少,萃取时间短,具有很高的萃取效率和富集倍数。近年来,这种方法已广泛应用于饮用水、环境水以及牛奶等样品中酞酸酯类化合物的前处理中<sup>[15-19]</sup>,但是将此法应用于白酒中酞酸酯检测的研究未见报道。本研究采用DLLME富集提取白酒中的酞酸酯,结合HPLC-DAD分离分析,建立了一种简单快捷、准确度及灵敏度高、有机溶剂用量少的测定白酒中酞酸酯的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

31种白酒 陕西省杨凌示范区超市。

四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯苯、甲醇、乙醇(均为色谱纯) 天津科密欧化学试剂开发中心; 氯化钠为市售分析纯; 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP, 99%)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP, >99.5%)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP, 分析标准品) 上海阿拉丁试剂公司。

### 1.2 仪器与设备

LC-20A液相色谱仪(二极管阵列检测器) 日本岛津公司; KQ-5200E型超声波清洗器 昆山市超声波仪器有限公司; BT25S型电子天平 德国Sartorius公司; pH 213型酸度计 意大利Hanna公司; Direct-Q3型纯水仪 美国Millipore公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 标准溶液配制

准确称量10mg各标准品,用甲醇溶解并定容至10mL容量瓶中,配制成质量浓度均为1mg/mL的储备液,4℃

冰箱保存待用。使用时用甲醇稀释至指定质量浓度。所用玻璃器皿洗净后,用超纯水淋洗3次,丙酮浸泡1h,在200℃条件下烘烤2h,冷却至室温备用。

#### 1.3.2 模拟样品制备

取一定量色谱乙醇和等体积纯水混合,配制成模拟白酒(酒精体积分数为50%)。

#### 1.3.3 分散液液微萃取

取白酒样品2mL于10mL离心管中,加入7mL 0.26g/mL NaCl溶液稀释。用微量进样器快速加入预先混匀的60μL四氯化碳(萃取剂)和60μL乙腈(分散剂),轻摇5min后离心(5000r/min, 3min),用微量进样器准确量取沉积于锥形离心管底部的四氯化碳小液滴,等体积甲醇稀释后进样分析。

#### 1.3.4 色谱条件

色谱柱: Waters C<sub>18</sub>(150mm×4.6mm, 5μm); 流动相: V(甲醇):V(水)=61:39; 流速: 1.00mL/min; 进样量: 20μL; 紫外检测波长: DIBP: 280nm; DBP: 260nm; BBP: 235nm; 柱温: 室温。对3种分析物定性时采用紫外图谱确认,做空白实验进行空白校正。

#### 1.3.5 方法学实验

##### 1.3.5.1 工作曲线的绘制

分别向空白模拟样品中准确加入10、20、50、100、500μL以及1、5mL的1μg/mL混合标准溶液至10mL容量瓶中,定容至刻度,使加标质量浓度分别为1、2、5、10、50、100、500ng/mL,经过萃取处理进样检测后,以质量浓度-峰面积作图制作工作曲线,用于方法线性范围、检出限、定量限的测定。

##### 1.3.5.2 方法重复性

选取样品S23,加标0.1μg/mL,日内重复测定6次,连续6d重复测定,分别计算测定结果的相对标准偏差(RSD)。

##### 1.3.5.3 回收率的测定

为检查方法的适用性,比较不同样品(S9、S15、S23)的加标回收率(加标量0.25、0.5、1μg/mL),平行测定3次,计算方法的回收率。

## 2 结果与分析

### 2.1 DLLME萃取条件优化

准确量取50μL质量浓度为200μg/mL的混合标准溶液,用模拟白酒定容至100mL容量瓶中,配成0.1μg/mL的加标模拟样品溶液,用于DLLME优化实验。

萃取回收率计算按如下公式进行:

$$ER/\% = \frac{\rho_o \times V_o}{\rho_s \times V_s} \times 100$$

式中: ER为萃取回收率%;  $\rho_o$ 、 $V_o$ 分别为DLLME萃取后沉积相中酞酸酯质量浓度和体积;  $\rho_s$ 、 $V_s$ 分别为模拟样品中酞酸酯质量浓度和样品体积。

### 2.1.1 萃取剂的选择

取模拟样品2mL, 加入7mL 0.13g/mL NaCl溶液稀释后, 考察加入分别预先混匀的0.8mL乙醇(分散剂)和100 $\mu$ L四氯化碳、氯仿、二氯甲烷及氯苯对酞酸酯的萃取回收率的影响。结果如图1所示, 二氯甲烷与样品混合不形成乳浊液, 不适于做本实验的萃取剂; 四氯化碳对3种酞酸酯均达到较好的萃取效果, 氯苯对DBP萃取效率较低, 氯仿对DIBP萃取回收率明显低于四氯化碳, 因此选用四氯化碳为萃取剂。

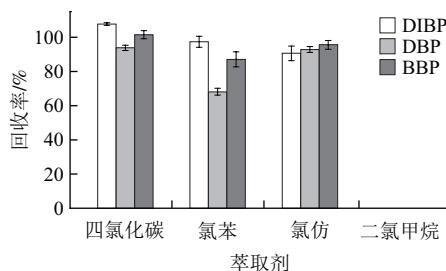


图1 萃取剂种类对萃取回收率的影响

Fig.1 Effect of extraction solvent type on the recovery of PAEs

### 2.1.2 分散剂的选择

白酒中含大于40%乙醇, 可以作为DLLME中的分散剂, 但直接进行DLLME萃取时白酒样品与萃取剂完全混溶, 不形成乳浊液。因此, 分别取2、3、4、6mL模拟样品, 加NaCl溶液使总体积为9mL(含NaCl 0.10g/mL), 加入预先混匀的100 $\mu$ L四氯化碳(萃取剂)和0.8mL乙醇(分散剂), 考察样品中包含的分散剂体积对萃取回收率的影响。结果显示使用2mL模拟样品时3种酞酸酯的萃取回收率均最高, 因此实验选用2mL模拟样品进行后续处理。

在DLLME操作中, 一般将分散剂和萃取剂混合后加入样品溶液中进行萃取<sup>[14-19]</sup>。因此, 取加标模拟样品2mL, 用7mL 0.13g/mL NaCl溶液稀释, 对比了不加分散剂和0.8mL不同分散剂(乙腈、乙醇、甲醇和丙酮)与100 $\mu$ L四氯化碳萃取剂混合液对萃取效率的影响。结果如图2A, 乙腈做分散剂时, 四氯化碳对3种酞酸酯的萃取回收率显然高于加入其他几种分散剂和不加分散剂时的萃取回收率, 故选用乙腈为分散剂。

实验中考察不同乙腈的体积对萃取回收率效率的影响, 结果如图2B所示, 加入乙腈体积改变时(100~1000 $\mu$ L), 四氯化碳对3种酞酸酯的萃取回收率无显著影响(此结果同于文献[20]), 故选分散剂体积与萃取剂体积相等以简化操作。

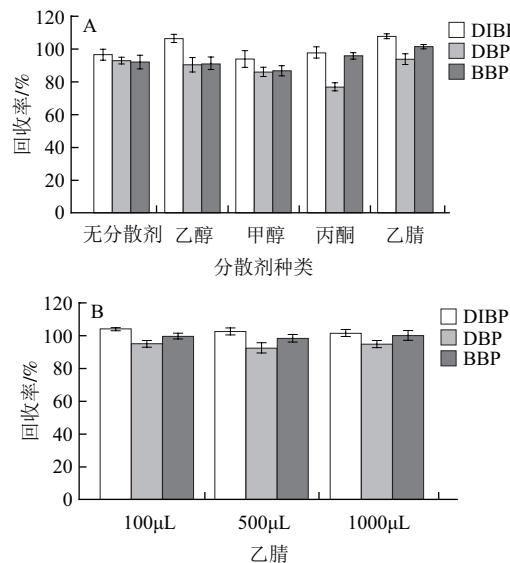


图2 分散剂种类(A)和体积(B)对萃取回收率的影响

Fig.2 Effect of disperser solvent type and volume on the recovery of PAEs

### 2.1.3 萃取剂体积的选择

实验对比了四氯化碳体积从40~150 $\mu$ L变化对萃取回收率的影响。如图3所示, 四氯化碳体积从40~60 $\mu$ L变化时, 酞酸酯的萃取回收率呈明显增加的趋势, 在60~150 $\mu$ L变化时, 萃取剂体积对萃取回收率没有明显的影响, 所以本实验中选择萃取剂的体积为60 $\mu$ L。

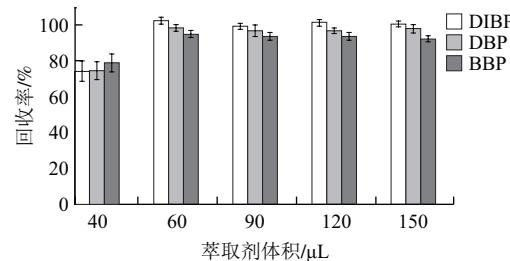


图3 萃取剂体积对萃取回收率的影响

Fig.3 Effect of extractant volume on the recovery of PAEs

### 2.1.4 离子强度的比较

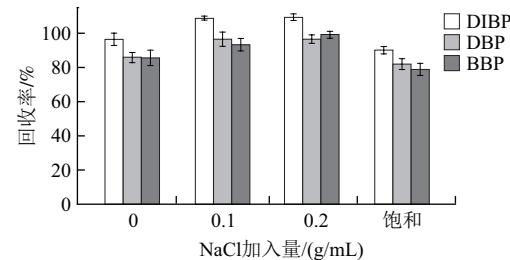


图4 离子强度对萃取回收率的影响

Fig.4 Effect of ionic strength on the recovery of PAEs

实验中对比不加NaCl, 分别加入0.1、0.2g/mL、饱和NaCl对萃取回收率的影响。结果如图4所示, 加盐量

0~0.1g/mL NaCl时, 四氯化碳对酞酸酯的萃取回收率随着NaCl加入量增加而增加, NaCl量超过0.2g/mL时, 萃取回收率随着加盐量增加反而呈现下降趋势, 故选择加入0.2g/mL NaCl。

### 2.1.5 萃取时间、萃取温度的选择

实验中对比3~10min不同萃取时间对萃取效率的影响, 结果显示萃取时间小于5min萃取回收率随时间延长而增加, 5min以后时间再延长萃取回收率几乎不再增加, 故实验选择萃取时间为5min。在相同条件下, 对比室温(20℃)和60℃时萃取效率, 结果发现60℃时酞酸酯的萃取回收率没有明显增加, 故选择室温进行萃取。

### 2.1.6 方法的线性范围、检测限、富集倍数、重复性

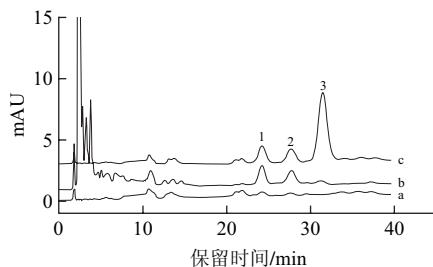
**表1 方法的回归方程、检出限、定量限和重复性**

**Table 1 Standard curve equations, LOD, LOQ and repeatability for PAEs**

分析物	回归曲线	相关系数	检测限/(ng/mL)	定量限/(ng/mL)	RSD%/(n=6)	日内	日间	富集倍数
DIBP	$y=3852.1x-23175$	0.9965	0.3	1.00	2.8	3.4	92	
DBP	$y=3900.2x-23286$	0.9965	0.4	1.33	1.5	4.7	97	
BBP	$y=3873.7x-12280$	0.9994	0.8	2.67	1.3	2.0	102	

如表1所示, 在优化的实验条件下, 方法的线性范围为1~500ng/mL( $r>0.99$ ); 检测限为0.3~0.8ng/mL( $R_{SN}=3$ ); 富集倍数为92~102倍; 重复性良好, 日内及日间的RSD分别为1.3%~2.8%, 2.0%~4.7%(n=6)。

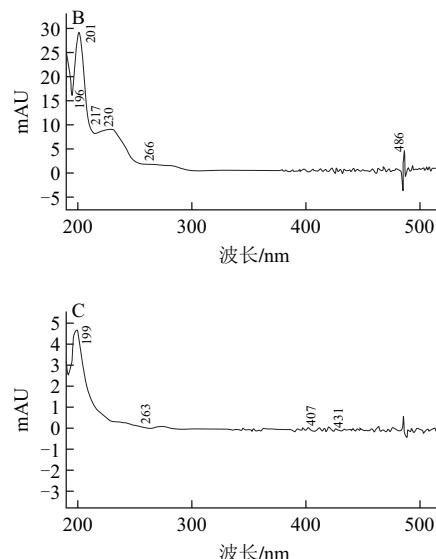
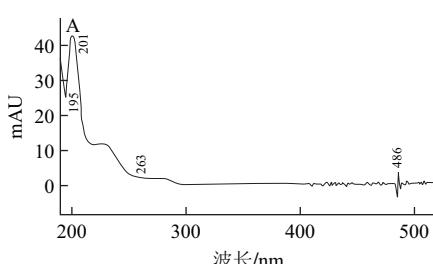
### 2.2 实际样品分析



a.模拟空白样品萃取后; b.加标模拟样品萃取后;  
c.样品S9萃取后; 1.DIBP; 2.DBP; 3.BBP。

**图5 空白、标准品和实际样品色谱图**

**Fig.5 Chromatograms of blank, standard and real sample**



**图6 DIBP(A)、DBP(B)、BBP(C)的紫外吸收图**

**Fig.6 UV absorption spectra of three PAEs**

**表2 样品测定结果**

**Table 2 Analytical results for PAEs in real samples**

样品	酞酸酯含量/(μg/mL)			样品	酞酸酯含量/(μg/mL)		
	DIBP	DBP	BBP		DIBP	DBP	BBP
S1	0.02±0.00	0.69±0.07	nd	S17	0.42±0.06	0.11±0.00	nd
S2	0.01±0.00	0.04±0.00	nd	S18	1.64±0.00	0.33±0.00	nd
S3	0.55±0.04	0.34±0.00	nd	S19	0.84±0.00	0.28±0.00	nd
S4	0.85±0.06	4.72±0.15	nd	S20	2.07±0.08	0.34±0.01	nd
S5	0.05±0.00	0.05±0.00	nd	S21	0.14±0.00	0.38±0.01	nd
S6	5.35±0.00	1.72±0.03	nd	S22	0.03±0.00	0.03±0.00	nd
S7	0.66±0.03	1.02±0.03	nd	S23	0.05±0.00	0.91±0.06	0.01±0.00
S8	1.95±0.02	2.38±0.06	nd	S24	1.40±0.01	7.60±0.06	0.02±0.00
S9	0.25±0.01	0.23±0.00	0.02±0.01	S25	0.13±0.00	0.28±0.01	nd
S10	0.03±0.00	0.08±0.00	0.01±0.00	S26	0.16±0.00	0.41±0.01	nd
S11	0.56±0.01	1.05±0.00	0.07±0.01	S27	0.02±0.00	0.01±0.00	nd
S12	0.43±0.01	1.38±0.03	nd	S28	0.20±0.00	0.17±0.00	nd
S13	0.69±0.03	0.26±0.01	nd	S29	0.05±0.00	0.04±0.00	0.02±0.00
S14	0.50±0.01	0.07±0.00	0.03±0.00	S30	0.15±0.00	0.45±0.01	nd
S15	0.77±0.00	0.99±0.01	0.02±0.00	S31	0.48±0.01	0.31±0.00	nd
S16	0.58±0.03	1.08±0.02	nd				

注: 表中数据为“测定值 ± 标准偏差”(n=3); nd.未检出。

**表3 加标回收率**

**Table 3 Recovery rates of PAEs from three spiked samples**

样品	加标量/(μg/mL)	DIBP			DBP			BBP		
		实测量/(μg/mL)	平均回收率/%	RSD%/(n=3)	实测量/(μg/mL)	平均回收率/%	RSD%/(n=3)	实测量/(μg/mL)	平均回收率/%	RSD%/(n=3)
	0.25	0.48	94.0	4.4	0.46	93.3	0.1	0.27	98.5	3.6
S9	0.50	0.73	95.1	2.9	0.71	96.1	5.6	0.51	98.3	1.3
	1.00	1.26	101.0	0.9	1.25	101.6	0.6	1.07	105.4	2.9
	0.25	1.02	99.6	0.7	1.27	111.2	0.4	0.27	98.2	0.4
S15	0.50	1.30	106.8	4.2	1.52	105.4	0.3	0.53	101.0	0.1
	1.00	1.81	104.0	1.2	2.07	108.3	1.9	1.08	105.9	1.0
	0.25	0.31	104.1	2.4	1.14	92.5	3.5	0.26	99.4	0.5
S23	0.50	0.55	100.9	0.8	1.46	109.1	3.2	0.50	98.8	1.7
	1.00	1.00	94.8	1.7	1.85	93.7	1.5	0.99	98.3	2.8

为检验此方法在实际样品中的适用性,采用优化的DLLME萃取条件萃取了31种市售白酒中酞酸酯并利用HPLC测定了含量,结果如表2及图5、6所示。3种酞酸酯的紫外检测波长分别为DIBP: 280nm; DBP: 260nm; BBP: 235nm。31种白酒样品中酞酸酯含量分别为DIBP: 0.01~5.35μg/mL; DBP: 0.01~7.60μg/mL; BBP: 0.01~0.07μg/mL。我国GB 9685—2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》<sup>[2]</sup>规定食品容器或包装材料DBP最大迁移限量为0.3mg/kg,对于白酒样品限量约0.3μg/mL,所测样品中,17种不同品牌白酒超出此限量,最高超标24.3倍。本实验选取3种实际样品测定了加标回收率,结果如表3所示。加标回收率为92.5%~111.2%,相对标准偏差为0.1%~5.6%。

### 3 结 论

本实验采用新型液液微萃取的样品前处理方法结合高效液相色谱法测定白酒中酞酸酯的含量,有机溶剂消耗少,萃取率高,简单快捷,易于操作,能实现大量样品测试;线性良好,回收率高,能够准确定量样品中酞酸酯含量。该方法可以作为白酒中酞酸酯含量的检测技术推广应用。

### 参考文献:

- [1] KAMAREI F, EBRAHIMZADEH H, YAMINI Y. Optimization of ultrasound-assisted emulsification microextraction with solidification of floating organic droplet followed by high performance liquid chromatography for the analysis of phthalate esters in cosmetic and environmental water samples[J]. Microchemical Journal, 2011, 99(1): 26-33.
- [2] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所. GB 9685—2008 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] European Food Safety Authority (EFSA). Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and material in contact with food (AFC) on a request from the commission related to di-butylphthalate (DBP) for use in food contact materials. Question N° EFSA-Q-2003-192[J]. EFSA Journal, 2005, 242: 1-17.
- [4] European Food Safety Authority (EFSA). Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request from the commission related to butylbenzylphthalate (BBP) for use in food contact materials. Question N° EFSA-Q-2003-190[J]. EFSA Journal, 2005, 241: 1-14.
- [5] ZHU Jiping, PHILLIPS S P, FENG Yonglai, et al. Phthalate esters in human milk: concentration variations over a 6-month postpartum time[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(17): 5276-5281.
- [6] 王鹏功,高明星,程刚,等.气相色谱-质谱法对食用油中17种邻苯二甲酸酯的测定[J].食品科学,2012,33(18): 246-249.
- [7] ZHAO Rusong, WANG Xia, YUAN Jinpeng, et al. Investigation of feasibility of bamboo charcoal as solid-phase extraction adsorbent for the enrichment and determination of four phthalate esters in environmental water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1183(1/2): 15-20.
- [8] DEL CARLO M, PEPE A, SACCHETTI G, et al. Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2008, 111(3): 771-777.
- [9] ZHOU Xin, SHAO Xiao, SHU Jianjun, et al. Thermally stable ionic liquid-based sol-gel coating for ultrasonic extraction solid-phase microextraction-gas chromatography determination of phthalate esters in agricultural plastic films[J]. Talanta, 2012, 89: 129-135.
- [10] WANG Ling, JIANG Guibin, CAI Yaqi, et al. Cloud point extraction coupled with HPLC-UV for the determination of phthalate esters in environmental water samples[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(7): 874-878.
- [11] FENG Yonglai, ZHU Jiping, SENSENSTEIN R. Development of a headspace solid-phase microextraction method combined with gas chromatography mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cow milk[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 538(1/2): 41-48.
- [12] CACHO J I, CAMPILLO N, VIÑAS P, et al. Determination of alkylphenols and phthalate esters in vegetables and migration studies from their packages by means of stir bar sorptive extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal Chromatography A, 2012, 1241: 21-27.
- [13] MTIBE A, MSAGATI T A M, MISHRA A K, et al. Determination of phthalate ester plasticizers in the aquatic environment using hollow fibre supported liquid membranes[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2012, 50: 239-242.
- [14] REZAEE M, ASSADI Y, HOSSEINI M R M, et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1116(1/2): 1-9.
- [15] CHEN Sha, ZHONG Yisheng, CHENG Shuiyuan, et al. Development of an ionic liquid-based dispersive liquid-liquid micro-extraction method for the determination of phthalate esters in water samples[J]. Journal of Separation Science, 2011, 34(13): 1503-1507.
- [16] RANJBARI E, HADJMOHAMMADI M R. Magnetic stirring-assisted dispersive liquid-liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography for determination of phthalate esters in drinking and environmental water samples[J]. Talanta, 2012, 100: 447-453.
- [17] YAN Hongyuan, CHENG Xiaoling, LIU Baomi. Simultaneous determination of six phthalate esters in bottled milks using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography[J]. Journal of Chromatography B, 2011, 879(25): 2507-2512.
- [18] FARAHANI H, NOROUZI P, DINARVAND R, et al. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1172(2): 105-112.
- [19] ZHANG Hui, CHEN Xiaoqing, JIANG Xinyu. Determination of phthalate esters in water samples by ionic liquid cold-induced aggregation dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 689(1): 137-142.
- [20] LIU Shuhui, XIE Qilong, CAO Jiangping, et al. Rapid determination of  $\alpha$ -tocopherol in cereal grains using dispersive liquid-liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography[J]. Journal of Separation Science, 2013, 36(6): 1135-1141.