

气相色谱质谱法测定饮料中邻苯二甲酸酯类含量

GCMS-143

摘要：本文利用正己烷超声提取饮料，结合岛津 GCMS-QP2010Ultra 仪器，建立了饮料中 16 种邻苯二甲酸酯测定的气相色谱质谱联用方法。在 0.025~1 μg/mL 浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数 r 为 0.9993~0.9999，且面积重现性良好，RSD 小于 3%。该方法操作简单，检出限为 0.005 μg/mL，样品加标回收率为 77~107%。该方法可用于饮料中邻苯二甲酸酯的快速测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 饮料 增塑剂 邻苯二甲酸酯

日前，台湾在食品添加剂起云剂里违法加入有害健康的塑化剂“邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯”(DEHP)，导致多家知名运动饮料及果汁、酵素饮品污染，并流入市面。

邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯是邻苯二甲酸酯中的一种，邻苯二甲酸酯(PAEs)是一种类似雌激素的环境激素，研究表明，其会影响人体的内分泌系统，干扰正常的荷尔蒙分泌，其损害严重时可导致细胞突变，最终致畸或致癌。

本文用正己烷萃取饮料中的邻苯二甲酸酯类化合物，采用 N-丙基乙二胺固相分散净化，离心后取上清液进行 GC/MS 测定，建立了一种饮料中邻苯二甲酸酯类的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

GCMS 参数：

色谱柱：DB-5MS, 30m × 0.25mm × 0.25μm

柱温程序：60°C_20°C/min_220°C (1min)_5°C/min_280°C (4min)

进样口温度：250°C

进样方式：不分流(1min)

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度

载气线速度：36.5 cm/sec

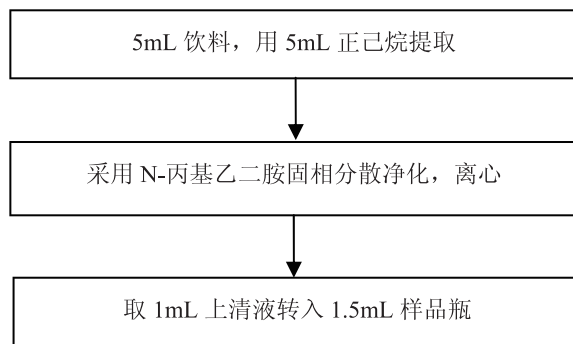
接口温度：280°C

离子源温度：200°C

离子化方式：EI

采集方式：SIM

1.3 样品前处理



实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

结果讨论

2.1 标准谱图

PAEs 混标溶液总离子流图如图 1 所示。

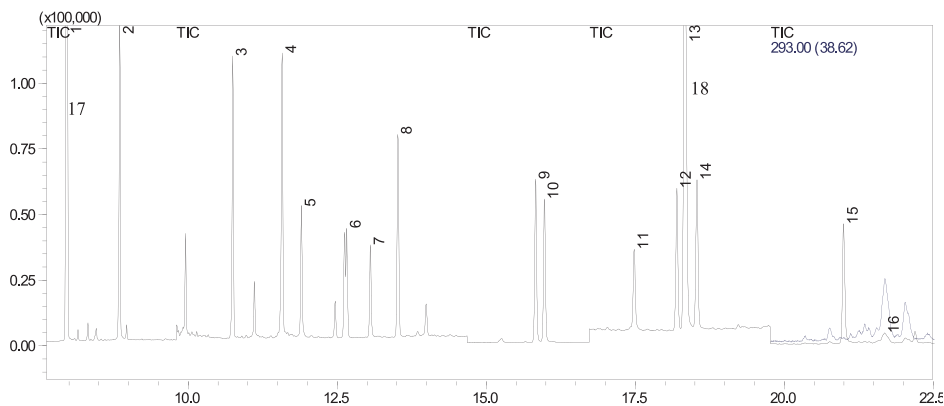


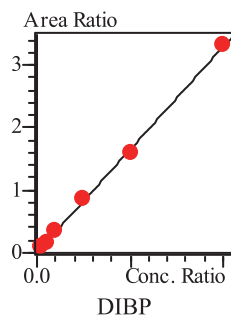
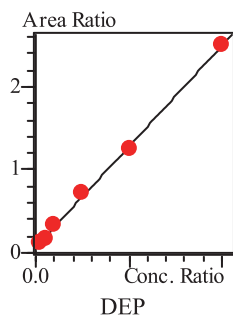
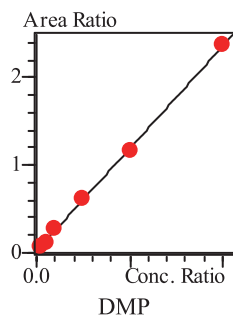
图 1 PAEs 混标总离子流图 (0.1 μg/mL)

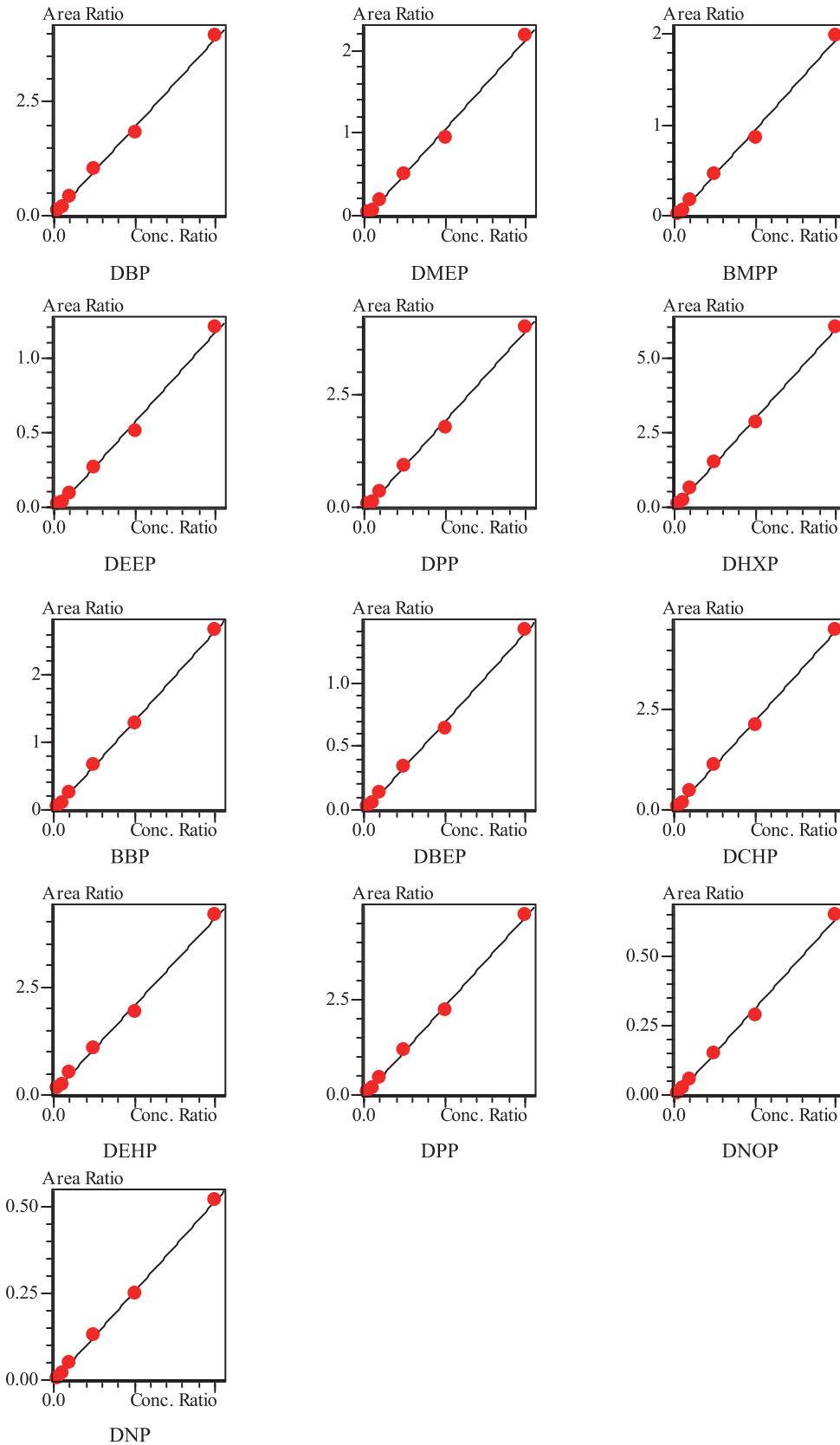
表 1 标准溶液保留时间和特征离子

No.	保留时间 (min)	化合物名称
1	7.967	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)
2	8.850	邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)
3	10.750	邻苯二甲酸二异丁酯 DIBP)
4	11.575	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)
5	11.900	邻苯二甲酸二 (2-甲氧基) 乙酯 (DMEP)
6	12.625	邻苯二甲酸二 (4-甲基-2-戊基) 酯 (BMPP)
7	13.058	邻苯二甲酸二 (2-乙氧基) 乙酯 (DEEP)
8	13.517	邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)
9	15.833	邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)
10	15.983	邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP)
11	17.483	邻苯二甲酸二 (2-丁氧基) 乙酯 (DBEP)
12	18.200	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)
13	18.358	邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯 (DEHP)
14	18.542	邻苯二甲酸二苯酯 (DPP)
15	21.000	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)
16	21.700	邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)
17	7.959	邻苯二甲酸二甲酯-D4 (DMP-D4)
18	18.323	邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯-D4 (DEHP-D4)

2.2 标准曲线

使用正己烷配制邻苯二甲酸酯混合标准系列，分别以 DMP-D4、DEHP-D4 为内标，浓度分别为 0.025、0.05、0.1、0.5、1 μ g/mL。各组标准曲线如下所示。





2.3 检出限及重现性

根据 0.025 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍噪声计算）。各组分检出限见表 2，且面积重现性良好。

表 2 各组分检出限及面积重现性 (n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 (μg/L)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 (μg/L)	%RSD
1	DMP	0.9998	0.005	1.26	9	DHXP	0.9993	0.005	0.54
2	DEP	0.9996	0.005	1.57	10	BBP	0.9996	0.005	0.93
3	DIBP	0.9996	0.005	0.95	11	DBEP	0.9997	0.005	1.76
4	DBP	0.9995	0.005	1.02	12	DCHP	0.9993	0.005	0.72
5	DMEP	0.9991	0.005	0.56	13	DEHP	0.9997	0.005	0.34
6	BMPP	0.9994	0.005	0.45	14	DPP	0.9996	0.005	0.70
7	DEEP	0.9990	0.005	1.34	15	DNOP	0.9996	0.005	0.87
8	DPP	0.9998	0.005	1.26	16	DNP	0.9996	0.005	1.44

2.4 回收率

将 PAEs 混标溶液添加到饮料, 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度分别为 0.1 mg/kg、0.5 mg/kg。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率及 3 次平行样品 RSD% 结果见表 3。

表 3 样品加标回收率

No.	化合物名称	0.1mg/kg		0.5mg/kg	
		回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
1	DMP	97	5.70	106	1.69
2	DEP	97	2.41	104	3.14
3	DIBP	101	5.12	101	2.55
4	DBP	105	2.19	103	1.41
5	DMEP	100	3.58	99	5.24
6	BMPP	77	2.67	107	4.37
7	DEEP	97	2.17	103	2.73
8	DPP	97	5.94	101	2.00
9	DHXP	77	4.27	101	4.18
10	BBP	82	4.94	101	2.12
11	DBEP	83	4.88	97	4.33
12	DCHP	77	3.24	100	1.01
13	DEHP	82	4.23	100	1.79
14	DPP	83	3.58	102	6.38
15	DNOP	75	1.34	96	7.20
16	DNP	81	6.04	100	4.19

■ 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪(GCMS-QP2010 Ultra)分析饮料中的邻苯二甲酸酯,方法操作简单,在 0.025~1 $\mu\text{g/mL}$ 标准曲线范围内线性良好,且检出限为 0.005 $\mu\text{g/mL}$,样品加标回收率为 77~107%。本方法可以用于饮料中的邻苯二甲酸酯的检测。