

全二维气相色谱质谱法分析香精中的邻苯二甲酸酯类化合物

GCMS-171

摘要：本文建立了全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 检测香精中邻苯二甲酸酯类化合物含量的方法。结果表明，全二维气相色谱较常规气相色谱具有更大的峰容量、更高的分辨率和灵敏度，在二维空间内将邻苯二甲酸酯类化合物与香精组分分离，可以有效减少基质对目标组分的干扰，提高了分析方法的准确度。

关键词：全二维气相色谱质谱法 邻苯二甲酸酯 香精

邻苯二甲酸酯 (Phthalates) 是邻苯二甲酸形成的酯的统称，是塑胶工业中最常用的塑化剂。研究表明，邻苯二甲酸酯是一种类似雌激素的环境激素，会影响人体的内分泌系统，干扰正常的荷尔蒙分泌，损害严重时可导致细胞突变，最终致畸或致癌。

由于环境污染、包装材料迁移以及香精香料加工工艺等原因，食品用香精香料中邻苯二甲酸酯类物质的含量可能超过规定的最大残留量。国家卫生部发布《卫生部办公厅关于通报食品用香精香料适用邻苯二甲酸酯类物质最大残留量有关问题的函》(卫办监督函[2011]511号)，要求食品用香精香料中邻苯二甲酸酯类物质总含

量不得超过 60 mg/kg。

香料是从带香物质中提取或以人工合成法得到的致香物质的总称，种类成分极为复杂，采用一维气相色谱技术对其分析有一定的困难。本文利用全二维气相色谱分辨率高、峰容量大、灵敏度好、分析速度快等优点，建立了全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 检测香精中邻苯二甲酸酯类化合物的方法。该方法可在二维空间内将邻苯二甲酸酯类化合物与香精组分分离，可以有效减少基质对目标组分的干扰，减少假阳性结果，提高了分析方法的准确度。

载气控制方式：恒压模式

柱流量：1 mL/min

进样口温度：280°C

调制周期：5 sec

进样方式：不分流进样 (1 min)

进样体积：1 μL

MS 条件

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

接口温度：280°C

溶剂延迟时间：12 min

采集方式：全扫描 Scan

质量范围：55~350 amu

采集频率：50 Hz

1.3 样品前处理

取香精样品，用乙酸乙酯稀释 100 倍，上机待测。

实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪

GCMS-QP2010 Ultra (GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

GC 条件

色谱柱：

柱一：InertCap-5MS, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱二：BPX-50, 2.5m × 0.1 mm × 0.1 μm

柱温程序：

40°C (2 min) _2°C /min_ 240°C (1 min)_

5°C /min _300°C (15 min)

载气：He

结果讨论

2.1 标准谱图

配制 4 mg/L 的邻苯二甲酸酯混合标准溶液，按照上述分析条件进行分析，得到谱图如下，各组分保留时间如下表 1 所示。

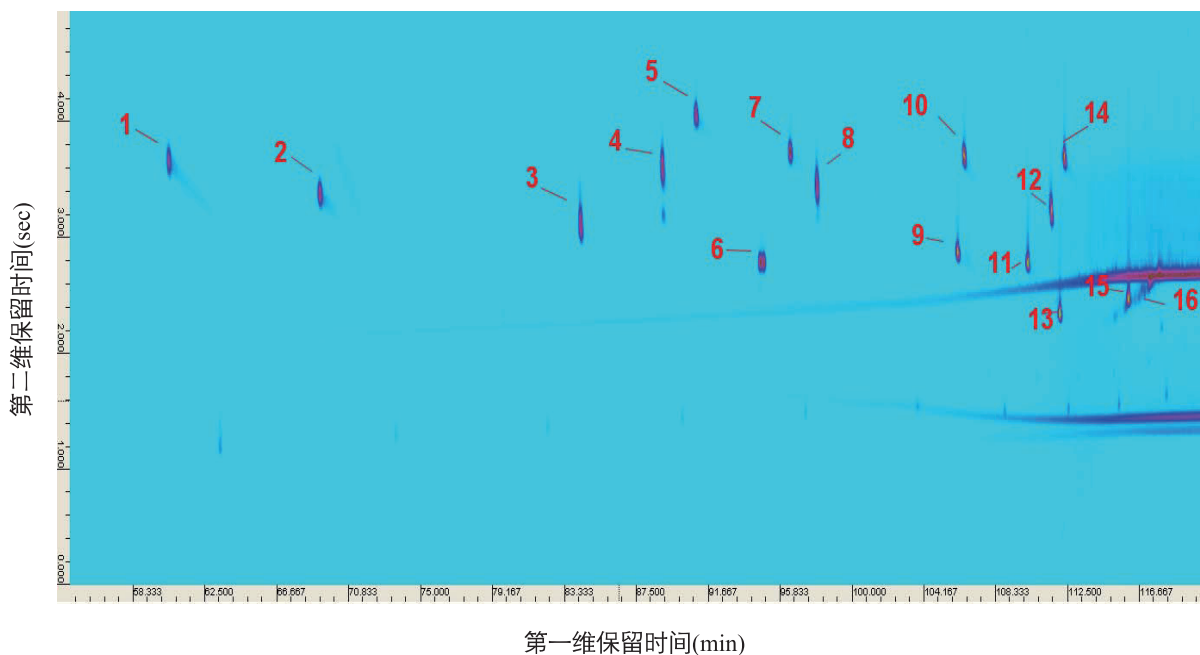


图1 邻苯二甲酸酯混合标准品溶液(4 mg/L)的GC×GC二维轮廓图

表1 各组分名称、二维色谱的保留时间及特征离子

No.	名称	英文简称	CAS号	色谱保留时间		目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
				一维 (min)	二维 (sec)		
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	60.333	3.64	163	77,133
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	69.167	3.34	149	177,176
3	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	84.250	3.08	149	57,150
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	89.000	3.56	149	150,205
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	117-82-8	90.917	4.04	59	149,104
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	146-50-9	94.667	2.78	149	85,167
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	605-54-9	96.417	3.72	149	73,72
8	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	97.917	3.42	149	150,237
9	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	84-75-3	106.083	2.86	149	150,251
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	85-68-7	106.500	3.68	149	91,206
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	117-83-9	110.167	2.76	149	57,193
12	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	111.500	3.2	149	167,249
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)乙酯	DEHP	117-81-7	112.000	2.34	149	167,279
14	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	84-62-8	112.250	3.68	225	77,226
15	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	116.000	2.46	149	150,279
16	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	84-76-4	116.917	2.52	149	127,293

2.2 香精样品加标测试

向某香精样品中添加一定量的邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，加标浓度 1 mg/L。得到 GC×GC 二维轮廓图如图 2 所示，其中用红色圆点标出的为邻苯二甲酸酯类化合物，1-16 分别代表的化合物见表 1。香精中含有大量的烃类、醇类、酯类、醛类及酮类化合物，这些成分会干扰分析测定，造成假阳性结果。采用 GC×GC-qMS 方法进行分析，香精内成分和邻苯二甲酸酯得到有效分离，背景干扰降低，提高检测结果准确性。

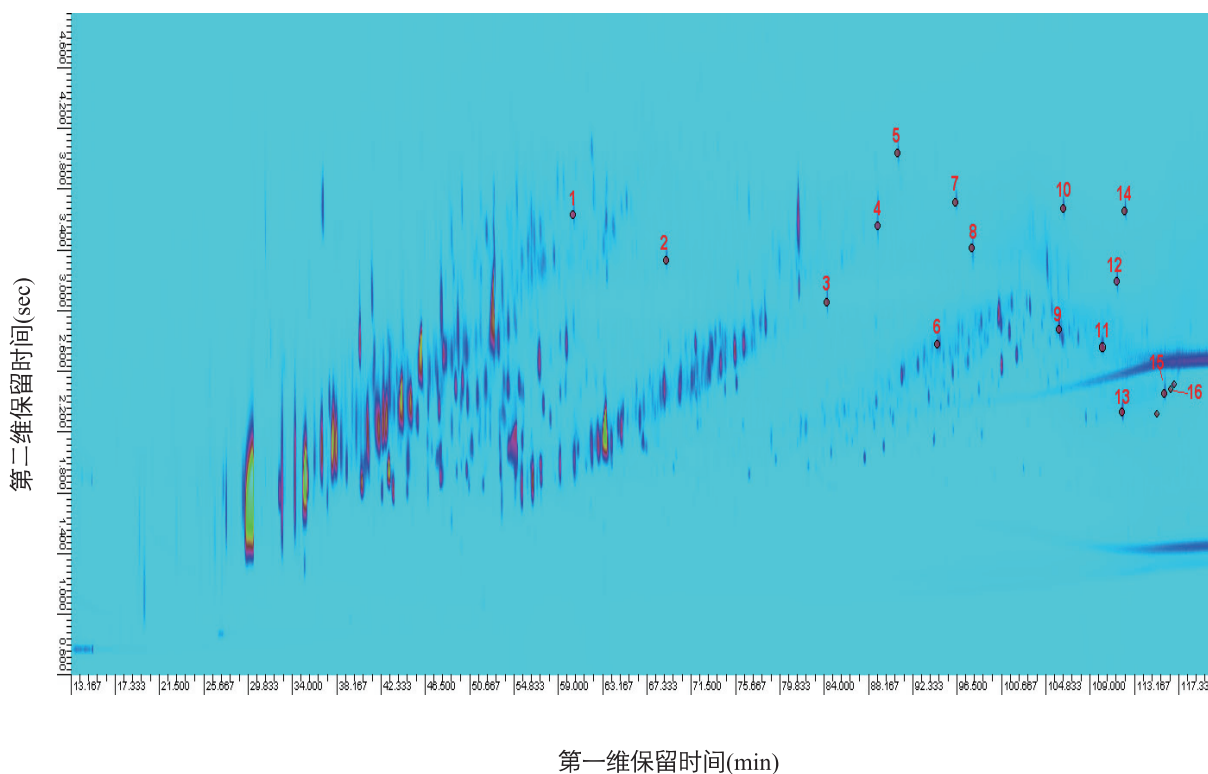


图2 香精样品中添加邻苯二甲酸酯混标的GC×GC二维轮廓图

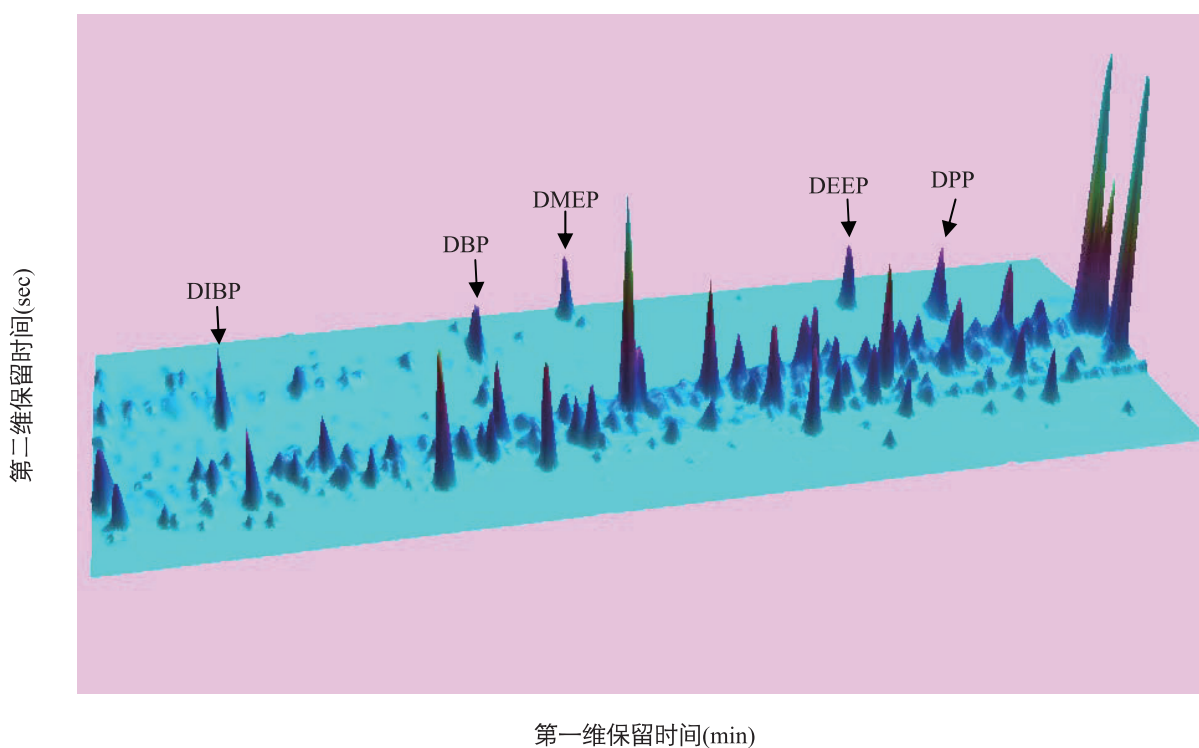
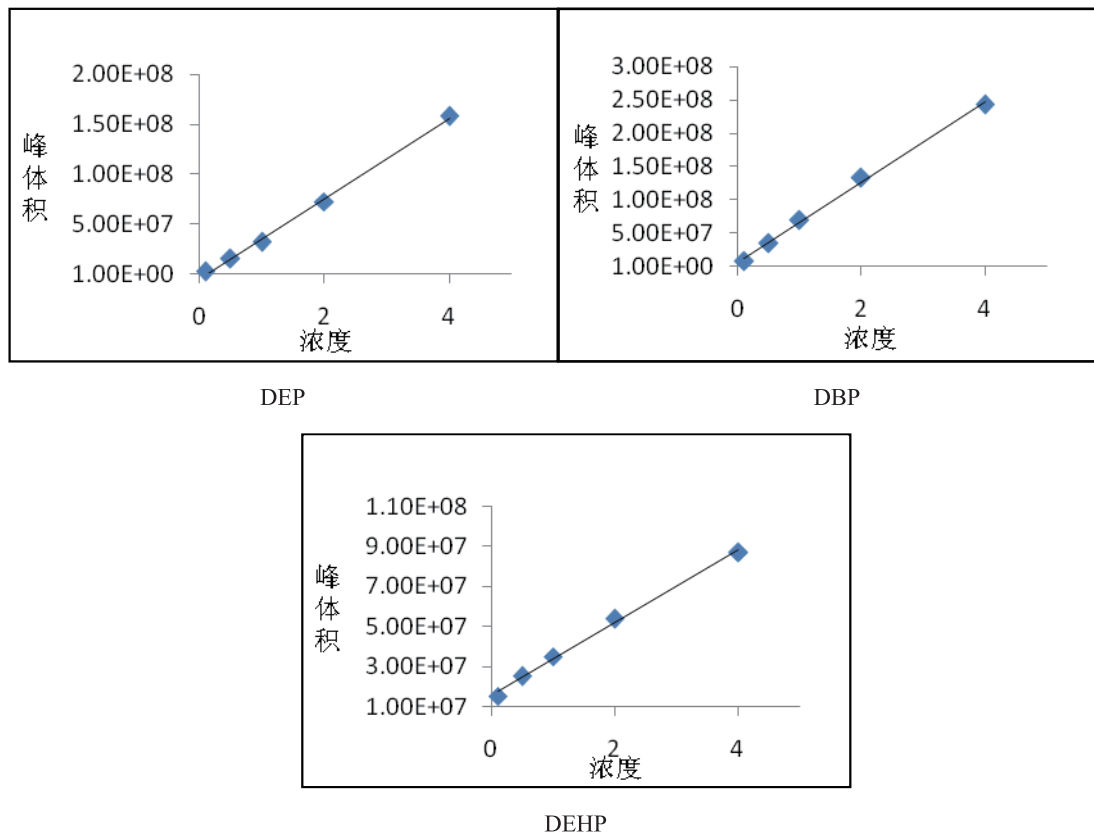


图3 香精样品中添加邻苯二甲酸酯混标的三维色谱图

2.3 标准曲线

配制一系列浓度为 0.1、0.5、1、2、4 mg/L 的邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，以浓度为横坐标，定量离子的峰体积为纵坐标，绘制标准曲线，标准曲线线性相关系数如下表 2 所示。因篇幅所限，部分组分标准曲线如下所示。



2.4 样品加标回收率及重复性结果

在香精样品中添加一定量邻苯二甲酸酯标准溶液，加标浓度 1 mg/L，分别制备 3 个平行样。按照上述分析条件进行重复性及回收率测试，结果见下表 2。

表2 标准曲线相关系数、样品加标回收率及重复性结果

No.	名称	相关系数 r	平均回收率 (%, n=3)	RSD (%, n=3)
1	DMP	0.9990	120.82	1.01
2	DEP	0.9989	92.68	4.97
3	DIBP	0.9981	112.85	1.43
4	DBP	0.9986	106.45	1.49
5	DMEP	0.9993	115.11	2.57
6	BMPP	0.9999	100.91	0.95
7	DEEP	0.9991	116.21	5.40
8	DPP	0.9981	96.37	6.18
9	DHXP	0.9972	74.71	8.16
10	BBP	0.9987	104.14	5.80

11	DBEP	0.9997	117.42	1.70
12	DCHP	0.9983	99.96	0.45
13	DEHP	0.9981	87.68	6.39
14	DPhP	0.9981	108.63	1.90
15	DNOP	0.9973	99.86	3.78
16	DNP	0.9986	102.67	2.02

■ 结论

由于香精组成具有多样性和复杂性，对准确性定量分析其中的限量物质带来了很大的挑战。而岛津 GC×GC-qMS 具有峰容量大、分析速度快、族分离效应和瓦片效应等优点，具有卓越的分离能力和灵敏度，能够将邻苯二甲酸酯类化合物与香精内成分有效分离，结合质谱联用，使分析结果的准确度得到大大提升，可用于香精中邻苯二甲酸酯类化合物的检测。