

同位素稀释 - 气相色谱质谱法测定咖啡中 16种邻苯二甲酸酯含量

GCMS-538

摘要： 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了一种同位素稀释法测定咖啡中 16 种邻苯二甲酸酯含量的方法。在 10~500 ng/mL 浓度范围内，各化合物线性关系良好，相关系数 R 均在 0.999 以上，各化合物检出限均低于 4.0 ng/mL。选取两个浓度点 10 和 50 ng/mL，平行进样 6 次，各化合物的峰面积 RSD 值均小于 4%。在 0.2 mg/kg 的加标浓度下，各化合物平均回收率在 94.2%~107.9% 之间。该方法简单方便，可以很好的满足咖啡中 16 种邻苯二甲酸酯含量的检测。

关键词： 同位素稀释 气质联用仪 咖啡 邻苯二甲酸酯

技术特色：

- ❖ 同位素稀释质谱法不易受到复杂基质的干扰、可消除检测仪器响应误差，有效提高定量准确性。
- ❖ 该方法 22 分钟可完成 16 种 PAEs 检测，快速高效且适用性强。

邻苯二甲酸酯 (phthalate esters, PAEs) 是使用最普遍的增塑剂。PAEs 易从高聚物母体中迁移出来，如直接从食品接触材料迁移进入食物。研究表明，PAEs 是一类内分泌干扰物，长期接触可导致内分泌紊乱、生殖机能失常等疾病，同时具有一定的致癌作用，已被国际癌症组织划分为 2B 类致癌物。

欧盟现已制定了法规，对食品接触材料内 PAEs 类向食品中的迁移限量要求，其最大残留限量为 DEHP 1.5 mg/kg、DBP 0.3 mg/kg、BBP 30 mg/kg 和 DEHA 18 mg/kg。根据我国卫生部增塑剂限量通知，规定食品、食品添加剂中的 DEHP、DINP 和 DBP 最大残留量分别为 1.5、9.0 和 0.3 mg/kg。咖啡在制作和储存过程中接触到的塑料容器、吸管、

包装材料等都可能有塑化剂迁移进入，咖啡作为一种广泛消费的饮料，其中的塑化剂问题备受关注。

目前，以稳定同位素标记试剂为内标的同位素稀释质谱法不易受到待测样品复杂基质的干扰，同时还能消除检测仪器响应误差，提高测试定量准确性，在食品安全、环境科学、生物医药等领域中得到广泛应用。

本文建立了同位素稀释 - 气相色谱质谱联用法检测咖啡中 16 种邻苯二甲酸酯的测定方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强，是一种高效分析咖啡饮品中邻苯二甲酸酯污染的有效手段。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：	SH-Rxi-5 Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm
柱温程序：	80°C (1 min)_20°C/min_220°C (1 min)_5°C/min_280°C (1 min)_20°C/min_300°C (4 min)
载气控制方式：	恒线速度
离子源温度：	260°C
线速度：	36.8 cm/sec
接口温度：	260°C
进样方式：	不分流 (1min)
检测器电压：	调谐电压 +0.2 kV
进样量：	1 μL
采集模式：	SIM, 离子信息见表 1
离子化方式：	EI

■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。

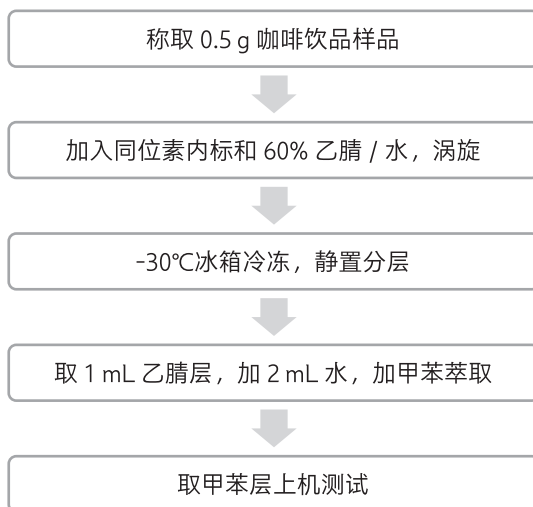


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 邻苯二甲酸酯及其内标色谱图

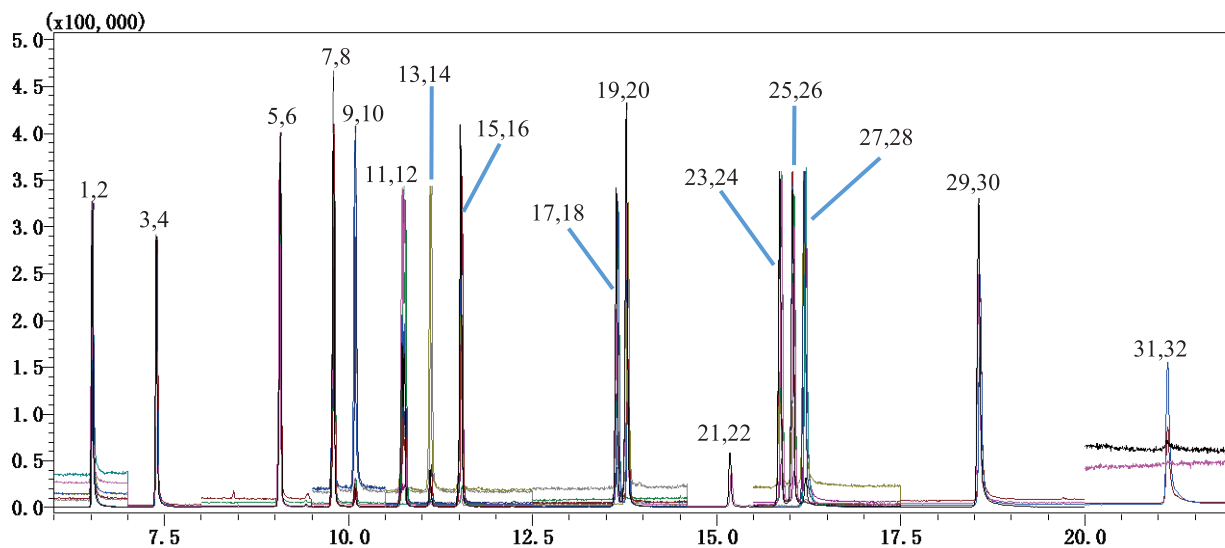


图 2 邻苯二甲酸酯及内标色谱图 (浓度 100 ng/mL)

表 1 邻苯二甲酸酯及内标化合物信息

No.	化合物名称	英文简称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	D ₄ -邻苯二甲酸二甲酯	D ₄ -DMP	93951-89-4	7.992	167	137、198
2	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	8.008	163	133、194
3	D ₄ -邻苯二甲酸二乙酯	D ₄ -DEP	93952-12-6	8.867	153	181、109

4	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	8.883	149	177、105
5	D ₄ -邻苯二甲酸二异丁酯	D ₄ -DIBP	358730-88-8	10.725	153	171、227
6	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	10.750	149	223、167
7	D ₄ -邻苯二甲酸二丁酯	D ₄ -DBP	93952-11-5	11.542	153	227、209
8	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	11.558	149	205、223
9	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	D ₄ -DMEP	1398065-54-7	11.850	153	108、221
10	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	117-82-8	11.875	149	104、176
11	D ₄ -邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯	D ₄ -BMPP	1398066-13-1	12.575	153	171、255
12	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯	BMPP	146-50-9	12.625	149	167、251
13	D ₄ -邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	D ₄ -DEEP	1398066-12-0	12.992	153	108、197
14	邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯	DEEP	605-54-9	13.000	149	104、193
15	D ₄ -邻苯二甲酸二戊酯	D ₄ -DPP	358730-89-9	13.442	153	241、223
16	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	13.458	149	237、219
17	D ₄ -邻苯二甲酸二己酯	D ₄ -DHXP	1015854-55-3	15.700	153	255、237
18	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	84-75-3	15.733	149	251、233
19	D ₄ -邻苯二甲酸苄基丁酯	D ₄ -BBP	93951-88-3	15.850	153	210、127
20	邻苯二甲酸苄基丁酯	BBP	85-68-7	15.875	149	104、206
21	D ₄ -邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	D ₄ -DBEP	1398065-96-7	17.400	153	197、108
22	邻苯二甲酸二丁氧基乙基酯	DBEP	117-83-9	17.408	149	101、193
23	D ₄ -邻苯二甲酸二环己酯	D ₄ -DCHP	358731-25-6	18.017	153	171、253
24	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	18.042	149	167、249
25	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	D ₄ -DEHP	93951-87-2	18.150	153	171、283
26	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	DEHP	117-81-7	18.167	149	167、113
27	D ₄ -邻苯二甲酸二苯酯	D ₄ -DPhP	1398065-61-6	18.275	229	108、157
28	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	84-62-8	18.300	225	104、153
29	D ₄ -邻苯二甲酸二正辛酯	D ₄ -DNOP	93952-13-7	19.833	153	283、265
30	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	19.858	149	279、261
31	D ₄ -邻苯二甲酸二壬酯	D ₄ -DNP	1202865-43-7	21.742	153	298、279
32	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	84-76-4	21.763	149	293、275

3.2 标准曲线和检出限

用甲苯配制6个梯度浓度的混标，目标物浓度分别为10、20、50、100、200和500 ng/mL，16种同位素内标浓度为100 ng/mL，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标制作标准曲线，部分化合物标准曲线和质量色谱图如图3、图4所示。根据10 ng/mL标液数据，以3倍信噪比计算检出限，线性相关系数及检出限如表2所示。

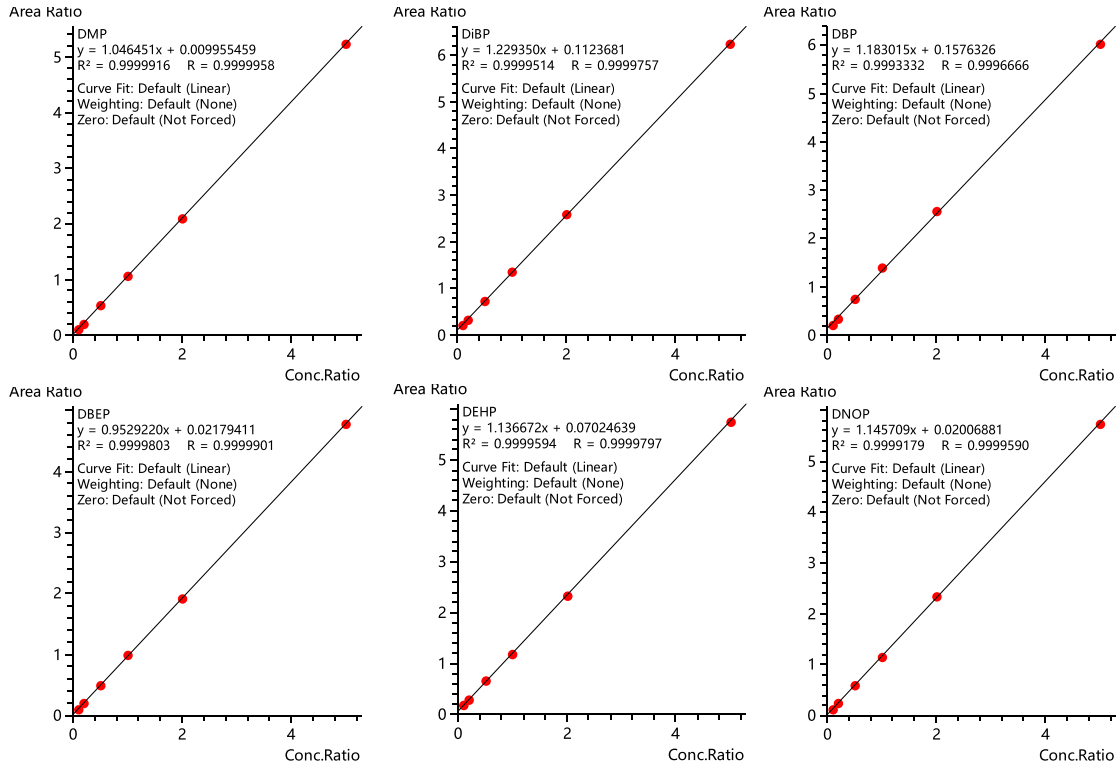


图3 部分邻苯二甲酸酯标准曲线

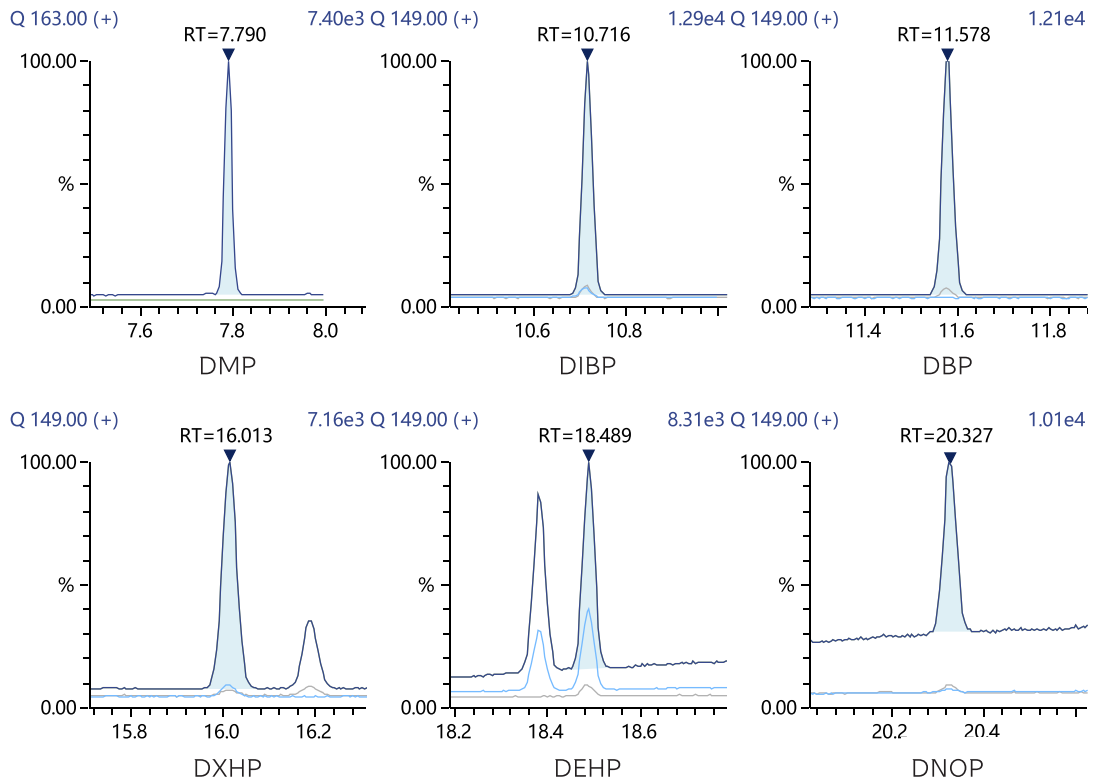


图4 部分邻苯二甲酸酯 MC 图 (浓度为 20 ng/mL)

表 2 邻苯二甲酸酯线性相关系数及仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (ng/mL)	No.	化合物名称	相关系数 R	检出限 (ng/mL)
1	DMP	0.9999	0.5	9	DHXP	0.9999	0.8
2	DEP	0.9999	0.8	10	BBP	0.9999	1.0
3	DIBP	0.9999	0.5	11	DBEP	0.9999	2.6
4	DBP	0.9996	0.5	12	DCHP	0.9999	0.5
5	DMEP	0.9998	4.0	13	DEHP	0.9999	1.5
6	BMPP	0.9999	2.0	14	DPhP	0.9999	2.0
7	DEEP	0.9998	3.8	15	DNOP	0.9999	1.1
8	DPP	0.9999	0.8	16	DNP	0.9998	2.7

3.3 重复性

选取两个浓度点 10 ng/mL 和 50 ng/mL，分别连续进样 6 次，化合物重复性结果见表 3。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	RSD (%)		No.	化合物名称	RSD (%)	
		10 ng/mL	50 ng/mL			10 ng/mL	50 ng/mL
1	DMP	1.22	0.66	9	DHXP	1.88	1.32
2	DEP	2.39	0.89	10	BBP	3.26	1.90
3	DIBP	1.47	1.14	11	DBEP	2.82	1.20
4	DBP	2.23	1.69	12	DCHP	1.27	1.56
5	DMEP	3.28	1.39	13	DEHP	2.11	2.00
6	BMPP	0.87	1.15	14	DPhP	1.23	2.43
7	DEEP	2.93	1.94	15	DNOP	2.33	2.60
8	DPP	1.50	1.49	16	DNP	1.99	1.88

3.4 加标回收率

将 PAEs 混标溶液和内标添加到咖啡样品中，按照样品前处理方法制备，样品中加标浓度为 0.2 mg/kg，加标样品分别平行制样 3 次，平均回收率及 3 次平行样品 RSD% 结果见表 4。

表 4 咖啡样品加标回收率

No.	化合物名称	空白测定值 (μg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)	No.	化合物名称	空白测定值 (μg/kg)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	DMP	N.D	99.5	0.37	9	DHXP	N.D	99.5	0.66
2	DEP	N.D	97.8	0.28	10	BBP	N.D	101.1	1.57
3	DIBP	13.1	98.3	4.78	11	DBEP	11.0	99.2	2.61
4	DBP	N.D	100.6	3.97	12	DCHP	N.D	100.0	1.13
5	DMEP	N.D	107.9	2.51	13	DEHP	N.D	94.2	2.12
6	BMPP	N.D	99.8	3.02	14	DPhP	N.D	100.3	2.83
7	DEEP	N.D	96.8	0.16	15	DNOP	N.D	98.9	0.96
8	DPP	N.D	98.8	1.99	16	DNP	N.D	98.4	0.26

3.5 实际样品

采购某咖啡样品按照 2. 样品前处理对塑化剂进行提取并进 GCMS 进行分析检测，检测结果见图 5 和表 5。

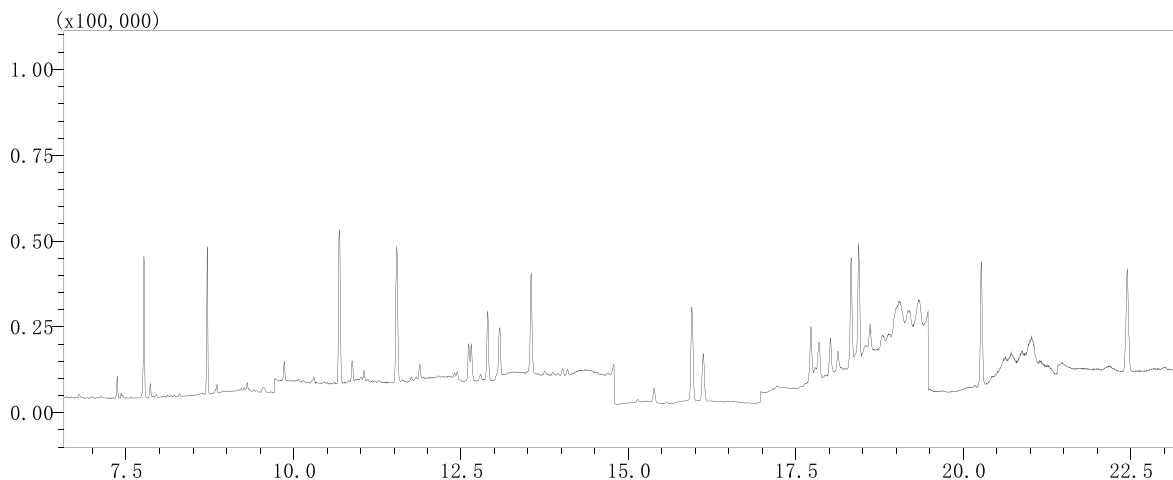


图 5 某咖啡饮品 TIC 图

表 5 实际样品测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

No.	化合物名称	测定浓度	No.	化合物名称	测定浓度
1	DMP	N.D	9	DHXP	N.D
2	DEP	N.D	10	BBP	N.D
3	DIBP	90.8	11	DBEP	134.5
4	DBP	62.9	12	DCHP	N.D
5	DMEP	45.9	13	DEHP	N.D
6	BMPP	N.D	14	DPhP	N.D
7	DEEP	N.D	15	DNOP	N.D
8	DPP	N.D	16	DNP	N.D

■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了一种同位素稀释法测定咖啡中 16 种邻苯二甲酸酯含量的方法。在 10~500 ng/mL 浓度范围内线性关系良好，各化合物相关系数 R 均在 0.999 以上，各化合物检出限均低于 4.0 ng/mL。选取两个浓度点 10 和 50 ng/mL，平行进样 6 次，各化合物峰面积的 RSD 值均小于 4%。在 0.2 mg/kg 的加标浓度下，各化合物平均回收率在 94.2%~107.9% 之间。方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强，是一种高效分析咖啡饮品中邻苯二甲酸酯污染的有效手段。

岛津应用云

