

# GC-MS/MS 同时测定白酒中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量

GCMSMS-007

**摘要：**本文采用岛津三重四级杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 建立了一种快速测定白酒中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的方法。白酒水浴加热去除大部分乙醇后，使用正己烷提取再进样分析。结果显示，方法在 0.01~2.00  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性良好，相关系数均大于 0.997；以 3 倍信噪比计算检出限为 0.02~21.45  $\mu\text{g/L}$ ；方法重现性好，连续 5 针进样分析，各组分峰面积 RSD 小于 5%，样品加标平均回收率为 70%~125%。该方法前处理简单、分析速度快，适用于白酒中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测。

**关键词：**GC-MS/MS 白酒 增塑剂 邻苯二甲酸酯

增塑剂是一种可以增加材料柔软性或使材料液化的高分子材料助剂，仅限于工业生产并应用。邻苯二甲酸酯类因其黏度中等、稳定性高、挥发性低、容易取得、成本低廉等特性，是目前使用最广泛的增塑剂。

2012 年 11 月市售某品牌白酒中塑化剂超标一事再次引发消费者对食品安全的关注。之所以引起关切，是因为其（特别是 DEHP）属于俗称环境荷尔蒙的内分泌干扰物质。从当前各国对 DEHP 进行的毒理学研究来看，DEHP 的毒性主要集中在生殖和发育毒性、诱变性和致癌性、内分泌毒性及免疫毒性上。

截止目前，饮料酒中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定

方法主要为在一定前处理（LLE、SPE、SPME）基础上，结合气相、气质、液相及液质等仪器进行定性及定量。白酒因乙醇含量较高，是增塑剂良好的溶剂，加之其基质复杂，邻苯二甲酸酯类增塑剂种类较多，为定性及定量带来一定困难。

基于以上考虑，本文利用岛津三重四级杆质谱 GCMS-TQ8030 仪器建立了一种快速检测白酒产品中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的方法。该方法操作简单、MRM 采集方式可以有效降低白酒样品中其它基质成分的干扰、定量检测灵敏度更高。

## 实验部分

### 1.1 仪器

三重四级杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5 Sil ms, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$   
柱温程序：90 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_210 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)  
\_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_250 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)\_25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$  (4 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流 (1 min)

载气控制方式：恒线速度 (37 cm/sec)

载气：氦气

碰撞气：氩气

溶剂切割时间：4 min

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM (参数见下表 1)

### 1.3 样品前处理

准确移取 10 mL 白酒样品至 25 mL 具塞试管中，85 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 30 min (期间振荡混匀数次) 后冷却至室温，向其中准确加入 2 mL 正己烷，涡旋振荡 1 min，静置分层，取上层进样分析。

## 结果与讨论

### 2.1 标准谱图

19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂 (PAEs) 混标溶液 MRM 图如图 1 所示。

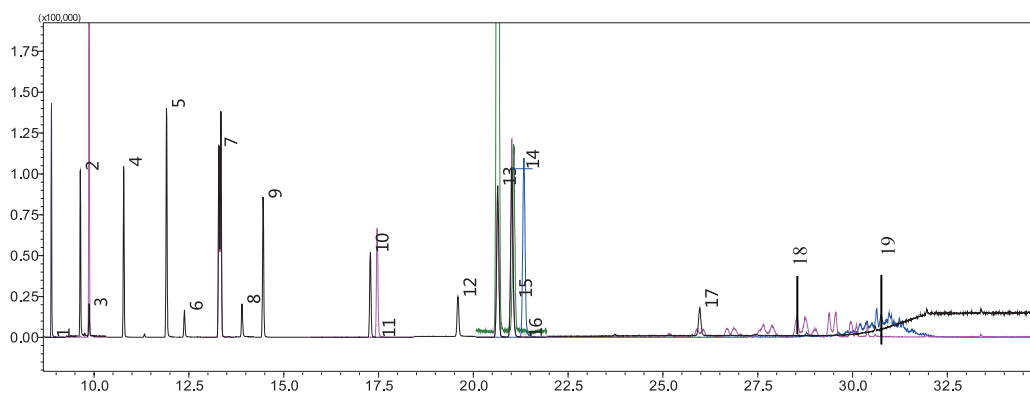


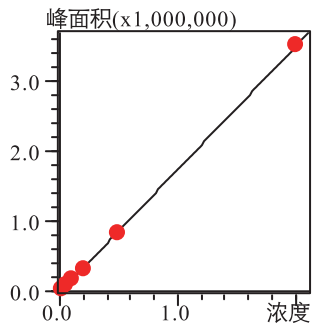
图 1 19 种 PAEs 混标 MRM 图 (100  $\mu\text{g/L}$ )

表 1 19 种 PAEs 组分 MRM 参数

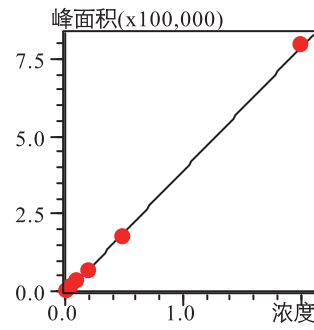
No.	组分名称	定量离子	CE	定性离子	CE
1	DIPP	209>149	10	167>149	10
2	DALP	132>104	7	189>105	17
3	DPRP	209>149	8	191>149	5
4	DIBP	223>149	10	205>149	5
5	DBP	223>149	10	205>149	5
6	DMOEP	207>59	5	176>149	10
7	BMPP	167>149	10	251>149	20
8	DEOEP	176>149	10	176>104	25
9	DAP	237>149	10	219>149	5
10	DHXP	251>149	15	233>149	5
11	BBP	206>149	10	238>104	20
12	DBOEP	193>149	15	176>149	10
13	DCHP	167>149	10	249>149	15
14	DEHP	167>149	10	279>149	15
15	DHP	249>149	10	167>149	15
16	DPP	225>77	25	225>141	20
17	DNOP	279>149	12	279>71	17
18	DINP	293>149	10	293>167	5
19	DIDP	307>149	20	307>167	5

## 2.2 标准曲线

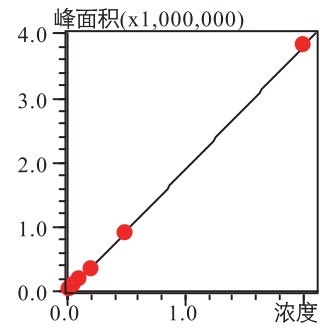
以正己烷为溶剂，配制 19 种邻苯二甲酸酯类混标溶液，浓度分别为 0.01、0.05、0.10、0.20、0.50、2.00  $\mu\text{g/mL}$ 。以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标进行线性拟合，各组分标准曲线如下所示。根据 0.01  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液数据，计算仪器检出限（3 倍信噪比计算），检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示。：



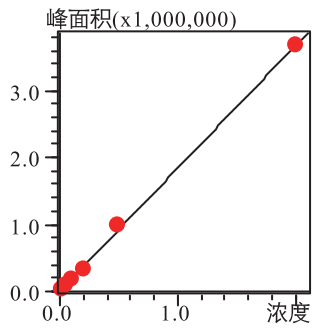
DIPP



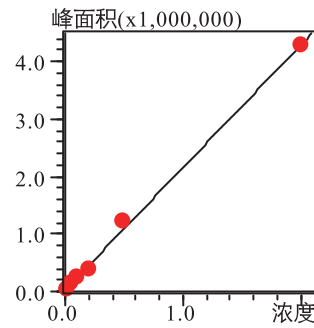
DALP



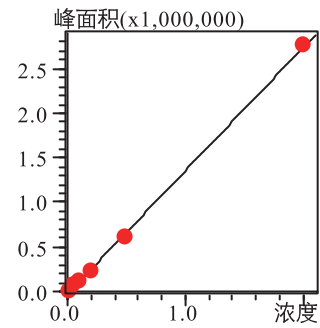
DPRP



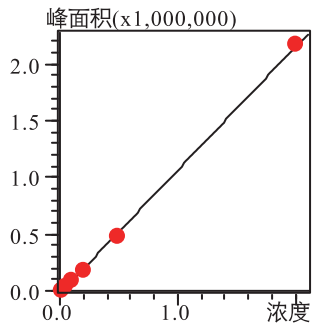
DIBP



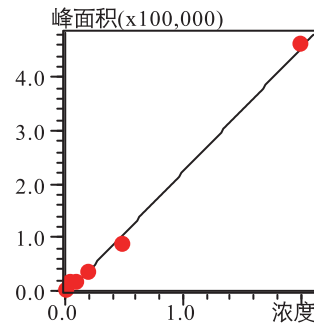
DBP



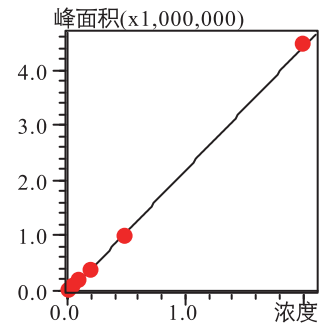
DMOEP



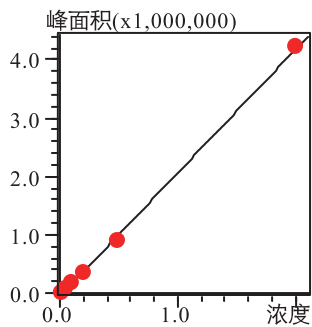
BMPP



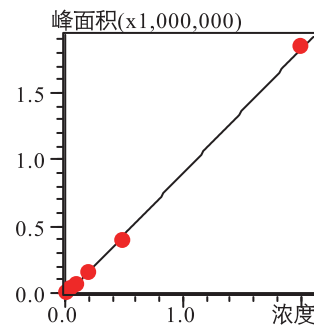
DEOEP



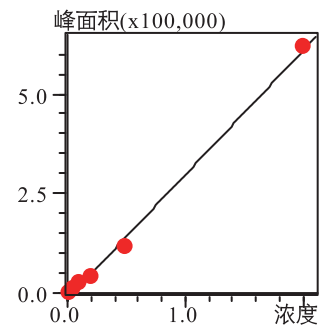
DAP



DHXP



BBP



DBOEP

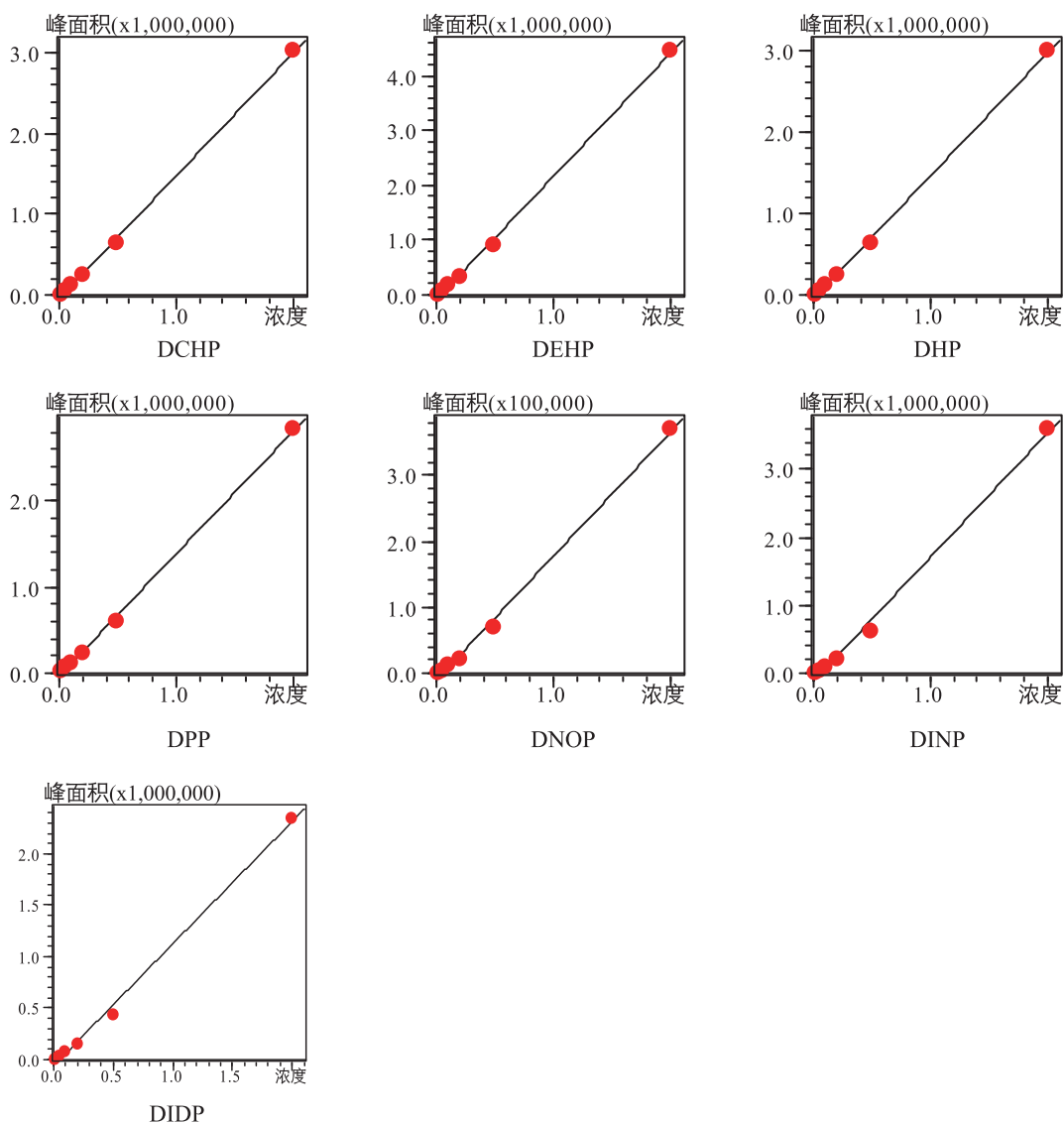


表2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	No.	化合物名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	DIPP	0.9992	0.05	11	BBP	0.9989	0.11
2	DALP	0.9993	0.82	12	DBOEP	0.9977	0.99
3	DPRP	0.9996	0.09	13	DCHP	0.9989	0.38
4	DIBP	0.9995	0.56	14	DEHP	0.9987	0.13
5	DBP	0.9995	0.18	15	DHP	0.9989	0.02
6	DMOEP	0.9992	1.35	16	DPP	0.9989	0.05
7	BMPP	0.9994	0.04	17	DNOP	0.9984	0.96
8	DEOEP	0.9991	0.25	18	DINP	0.9981	19.78
9	DAP	0.9992	0.19	19	DIDP	0.9973	21.45
10	DHXP	0.9991	0.18				

## 2.3 重现性

选取某一加标后的白酒样品，依照前处理方法进行处理后，连续分析 5 次，各组分峰面积及 RSD 见表 3。

表 3 重复性试验结果 (n=5)

No.	组分名称	峰面积					RSD (%)
		1	2	3	4	5	
1	DIPP	479584	482465	485211	502038	502742	1.43
2	DALP	1097614	1062900	1073005	1077322	1071242	2.39
3	DPRP	425477	425795	430457	435886	439454	1.40
4	DIBP	291905	294447	299455	305262	309015	1.75
5	DBP	612733	617273	619089	627688	634459	2.00
6	DMOEP	895490	897965	904244	919779	932995	2.00
7	BMPP	905454	907193	915635	930430	949556	3.46
8	DEOEP	7183	7154	7214	7325	7510	2.37
9	DAP	2709581	2922540	2869586	2921568	2963914	2.51
10	DHXP	2951656	2986966	3079669	3110707	2965970	1.97
11	BBP	51628	51294	52072	53626	54325	2.19
12	DBOEP	1326458	1334715	1341204	1364168	1392390	2.15
13	DCHP	1427097	1421760	1436194	1467776	1497104	2.66
14	DEHP	1726367	1734340	1736767	1773467	1816959	2.46
15	DHP	72013	72565	72124	74148	76661	2.67
16	DPP	468750	472541	474631	484062	500594	2.25
17	DNOP	4756421	4788618	4820182	4931999	5060825	2.54
18	DINP	6319083	6370330	6410173	6506059	6721775	1.40
19	DIDP	2489991	2499301	2507544	2565436	2624733	3.56

## 2.4 回收率试验

选取市售某种白酒进行回收率试验。加标浓度分别为 0.04、0.08 和 0.16  $\mu\text{g/mL}$ ，按照样品前处理方法平行制备 3 份，进样分析，各加标浓度 3 次平行平均回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果 (%)

No.	组分名称	加标浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )		
		0.04	0.08	0.16
1	DIPP	83.11	101.06	96.28
2	DALP	75.04	92.10	89.43
3	DPRP	83.41	112.29	92.83
4	DIBP	118.27	99.56	101.68
5	DBP	119.65	98.87	105.51
6	DMOEP	79.88	75.35	72.58
7	BMPP	113.00	125.23	118.91
8	DEOEP	123.12	115.39	109.49
9	DAP	109.08	111.51	104.37
10	DHXP	121.02	115.19	101.99
11	BBP	115.39	123.61	117.77
12	DBOEP	103.97	85.27	90.39

13	DCHP	102.10	83.49	96.10
14	DEHP	113.86	122.98	111.77
15	DHP	125.25	124.33	122.87
16	DPP	108.49	123.55	107.94
17	DNOP	109.86	96.66	96.31
18	DINP	100.74	99.48	109.22
19	DIDP	100.31	107.78	97.97

## 2.5 样品测定结果

选取市售某种白酒，依照前处理方法处理并进样分析，定量结果如下表 5 所示。

No.	组分名称	含量 (µg/mL)
1	DIPP	0.005
2	DALP	N.D
3	DPRP	N.D
4	DIBP	0.009
5	DBP	0.012
6	DMOEP	N.D
7	BMPP	0.008
8	DEOEP	0.009
9	DAP	N.D
10	DHXP	0.009
11	BBP	N.D
12	DBOEP	N.D
13	DCHP	N.D
14	DEHP	N.D
15	DHP	0.012
16	DPP	0.015
17	DNOP	0.011
18	DINP	0.012
19	DIDP	0.013

## 结论

采用岛津公司三重四级杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8030) 分析白酒中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂。方法操作简单，在 0.01~2.00 µg/mL 标准曲线范围内线性良好，仪器检出限为 0.02~21.45 µg/L (3 倍信噪比计算)，加标回收率平均值为 70%~125%。本方法适合白酒中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速检测。