

GC-MS/MS 法同时测定奶粉中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物

GCMSMS-031

摘要： 本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 对奶粉中 19 种邻苯二甲酸酯类化合物进行了同时测定。该方法简便快捷，定性定量准确，灵敏度高，检出限低，在 0.05~2.00 mg/L 标准曲线范围内线性良好，各组分的检出限为 0.09~96.90 $\mu\text{g/L}$ ，加标平均回收率保持在 93%~125% 之间，连续进样 5 针峰面积 RSD 均小于 6%。

关键词： GC-MS/MS 奶粉 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 在塑料工业中常用作增塑剂和软化剂，用来增大塑料的可塑性和韧性。目前，保存奶制品的有效方法是进行各种包装处理，如塑料包装等。但包装材料直接与奶制品接触，PAEs 可迁移到奶制品中成为污染源；另外，在使用 PVC 软管进行机械采奶和加工过程中，也存在 PAEs 对奶制品的污染问题。因此，奶制品在生产过程、加工过程或包装环节都有可能受到 PAEs 的污染，引起奶制品的食用安全问题。

邻苯二甲酸酯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。GB/T 21911-2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》中规定不含油脂样品中各邻苯二甲酸酯化合物的检出限为 0.05 mg/kg。

本文使用气相色谱串联质谱仪建立奶粉中 19 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的分析方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，适用性强，能够准确地对奶粉中的邻苯二甲酸酯的含量进行测定。

实验部分

1. 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5 Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}$ /min_220 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_5 $^{\circ}\text{C}$ / min_280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

CID 气：氦气

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样量：1 μL

进样方式：不分流，1 min

控制方式：恒线速度方式

载气线速度：36.5 cm/sec

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM

1.3 样品制备

取奶粉样品 5.0 g，加入纯水 10 mL，涡动 1 min 使其完全溶解，加入正己烷 10 mL 超声波提取 10 min，振荡提取 20 min，3000 rpm 离心 5 min，重复提取一次，合并上清液，旋转蒸发 (40 $^{\circ}\text{C}$) 至干。2.0 mL 正己烷溶 (超声溶解残留物)，过 0.2 μm 滤膜待分析。

结果讨论

2.1 色谱图

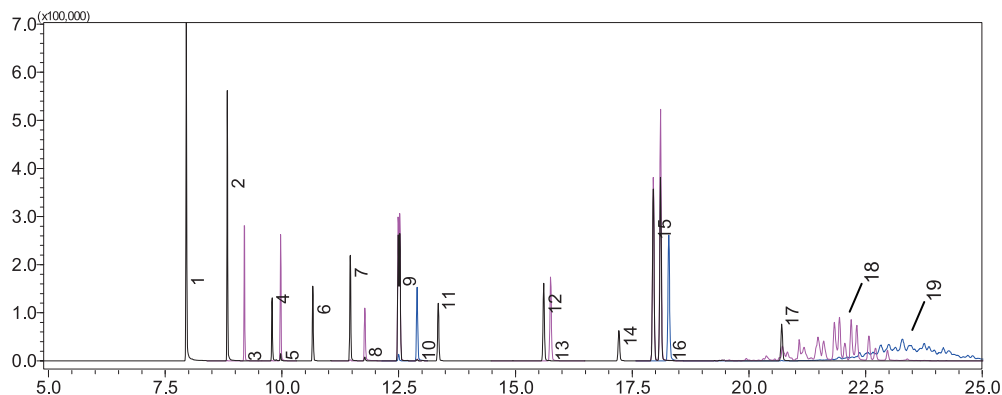


图 2 邻苯二甲酸酯混合标准溶液 (1.0 mg/L) MRM 图

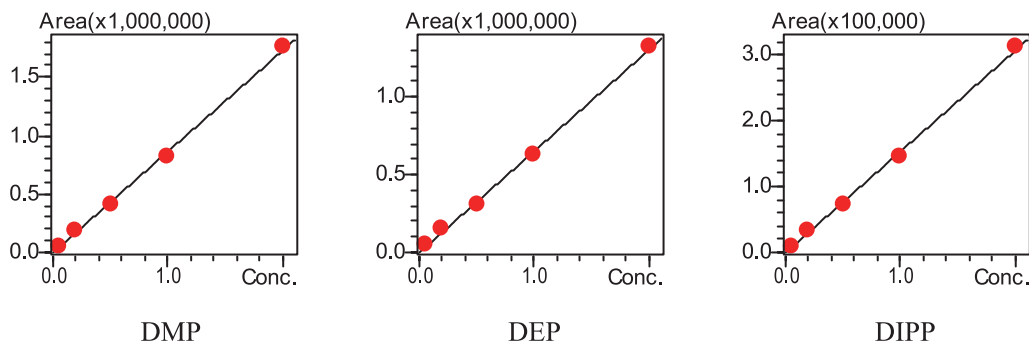
表 1 邻苯二甲酸酯的保留时间及 MRM 参数

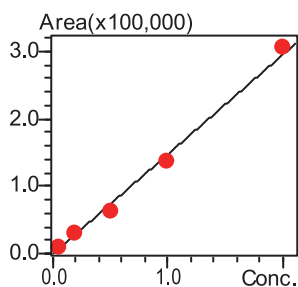
No.	化合物名称	CAS#	保留时间	定量离子	CE	定性离子	CE
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	131-11-3	7.951	163>77	23	194>163	7
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	84-66-2	8.828	177>149	10	222>149	15
3	邻苯二甲酸二异丙酯(DIPP)	605-50-5	9.195	209>149	10	167>149	10
4	邻苯二甲酸二烯丙酯(DALP)	131-17-9	9.788	132>104	7	189>105	17
5	邻苯二甲酸二丙酯(DPRP)	131-16-8	9.971	209>149	8	191>149	5
6	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	84-69-5	10.661	223>149	10	205>149	5
7	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	84-74-2	11.463	223>149	10	205>149	5
8	邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯(DMOEP)	117-82-8	11.775	207>59	5	176>149	10
9	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP1)	146-50-9	12.489	167>149	10	251>149	20
10	邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯(DEOEP)	605-54-9	12.894	176>149	10	176>104	25
11	邻苯二甲酸二戊酯(DAP)	131-18-0	13.348	237>149	10	219>149	5
12	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	84-75-3	15.606	251>149	15	233>149	5
13	邻苯二甲酸二丁苄酯(BBP)	85-68-7	15.754	206>149	10	238>104	20
14	邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯(DBOEP)	117-83-9	17.217	193>149	15	176>149	10
15	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	84-61-7	17.954	167>149	10	249>149	15
16	邻苯二甲酸二苯酯(DPP)	84-62-8	18.284	225>77	25	225>141	20
17	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	117-84-0	20.704	279>149	12	279>71	17
18	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	68515-48-0	21.939	293>149	10	293>167	5
						293>71	10
19	邻苯二甲酸二异酯(DIDP)	26761-40-0	23.288	307>149	20	307>167	5
						307>71	20

2.2 标准曲线及检出限

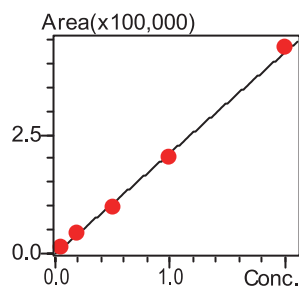
配制 5 个浓度点邻苯二甲酸酯的混合标准溶液, 浓度分别为: 0.05、0.2、0.5、1.0、2.0 mg/L (DINP、DIDP 浓度分别为: 0.5、2.0、5.0、10.0、20.0 mg/L), 以浓度为横坐标, 定量离子的峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 标准曲线见图 3。

以 0.05 mg/L 标样数据为基础, 3 倍信噪比计算各组分的最低检出限如下表所示。

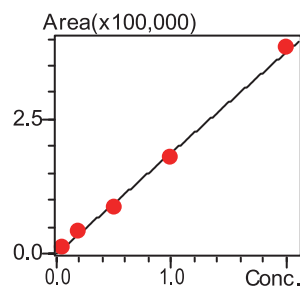




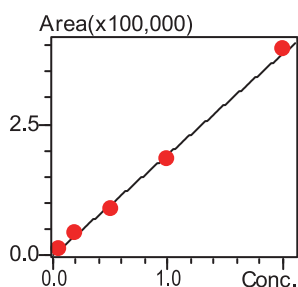
DALP



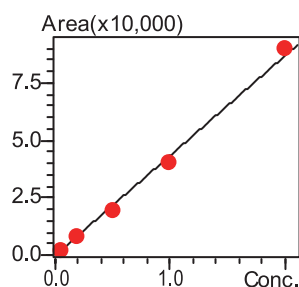
DPRP



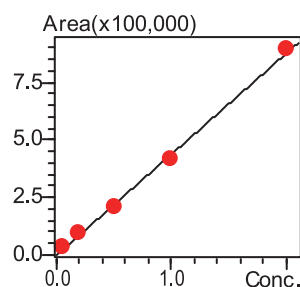
DIBP



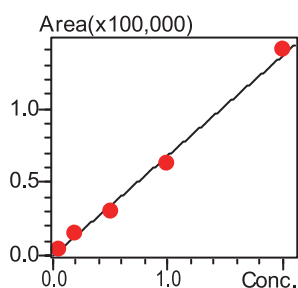
DBP



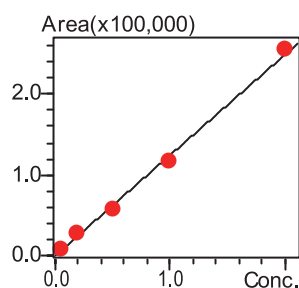
DMOEP



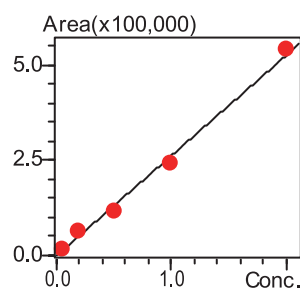
BMPP



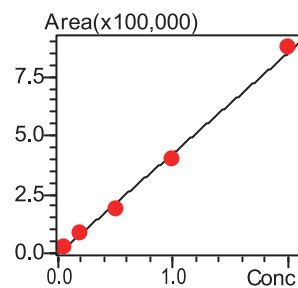
DEOEP



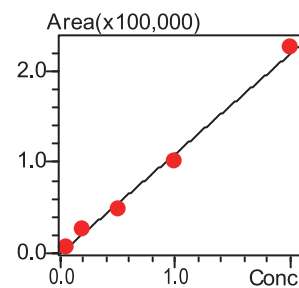
DAP



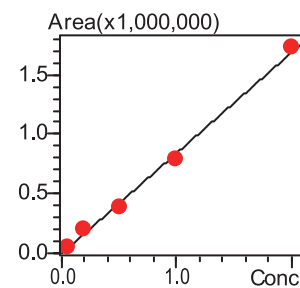
DHXP



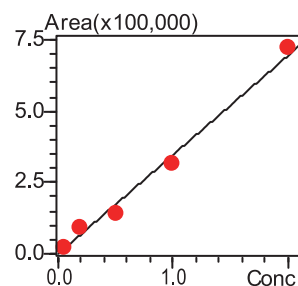
BBP



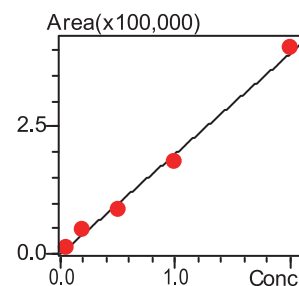
DBOEP



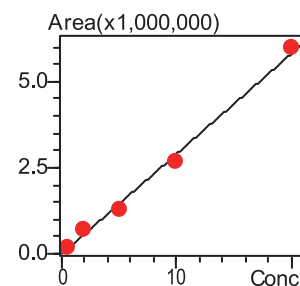
DCHP



DPP



DNOP



DINP

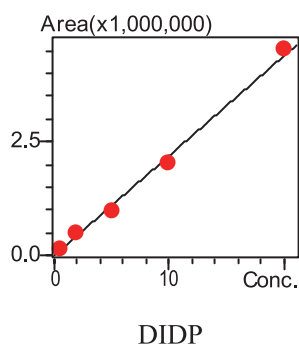


图 319 种邻苯二甲酸酯各组分的标准曲线

表 2 19 种邻苯二甲酸酯标准曲线相关系数及检出限

序号	化合物名称	相关系数	检出限(μg/L)	序号	化合物名称	相关系数	检出限(μg/L)
1	DMP	0.999	0.09	11	DAP	0.998	2.30
2	DEP	0.999	0.82	12	DHXP	0.998	1.11
3	DIPP	0.999	0.91	13	BBP	0.998	9.69
4	DALP	0.997	22.56	14	DBOEP	0.997	6.11
5	DPRP	0.999	1.44	15	DCHP	0.998	1.17
6	DIBP	0.999	3.22	16	DPP	0.995	2.50
7	DBP	0.999	4.53	17	DNOP	0.998	3.49
8	DMOEP	0.999	7.23	18	DINP	0.998	10.49
9	BMPP	0.998	1.49	19	DIDP	0.998	96.90
10	DEOEP	0.999	2.15				

2.3 回收率

选取市售某种奶粉进行回收率试验，加标浓度为 120 μg/kg，按照样品前处理方法平行制备 3 份，进样分析，结果见表 3。

表 3 回收率和重现性

No	化合物名称	回收率1(%)	回收率2(%)	回收率3(%)	平均回收率(%)	RSD%
1	DMP	104.62	109.36	105.86	106.61	2.31
2	DEP	112.10	118.43	116.73	115.75	2.83
3	DIPP	97.48	102.28	99.92	99.89	2.40
4	DALP	94.91	100.20	101.74	98.95	3.62
5	DPRP	94.09	98.52	96.43	96.35	2.30
6	DIBP	122.52	127.78	125.38	125.23	2.11
7	DBP	111.81	117.14	115.06	114.67	2.34
8	DMOEP	91.12	94.88	94.18	93.39	2.14
9	BMPP	108.32	111.80	106.48	108.87	2.48
10	DEOEP	99.99	93.93	97.48	97.13	3.13
11	DAP	107.52	111.91	111.50	110.31	2.20
12	DHXP	111.34	116.40	115.55	114.43	2.37
13	BBP	101.44	105.88	104.83	104.05	2.23
14	DBOEP	107.03	110.26	112.75	110.01	2.61

15	DCHP	115.33	119.96	118.27	117.85	1.99
16	DPP	114.48	120.72	119.82	118.34	2.85
17	DNOP	114.41	120.48	118.70	117.86	2.65
18	DINP	109.93	115.45	111.61	112.33	2.52
19	DIDP	118.22	116.13	115.06	116.47	1.38

*N.D 表示未检出

2.4 重复性结果

对 0.2 mg/L 的标准样品，重复进样 5 次，5 次测定峰面积重复性见表 4。

表 4 峰面积重复性结果

No.	化合物名称	1	2	3	4	5	RSD(%)
1	DMP	203283	195996	203049	201295	200028	0.75
2	DEP	158473	152674	159272	158140	156554	0.86
3	DIPP	33776	32642	34189	33752	33414	1.15
4	DALP	30875	30678	30994	30523	30116	1.44
5	DPRP	44948	43630	45337	45115	44595	0.85
6	DIBP	42150	40829	42363	41836	41400	1.15
7	DBP	43815	42228	43632	43369	42978	0.76
8	DMOEP	8540	8206	8442	8428	8205	1.59
9	BMPP	107088	104122	113537	111264	111619	1.09
10	DEOEP	15301	14706	15017	14780	14636	1.30
11	DAP	28301	27304	28057	27853	27523	0.97
12	DHXP	63541	61817	63606	62802	62135	1.17
13	BBP	91845	88408	91335	90651	89398	1.09
14	DBOEP	26015	25344	26320	26133	25982	0.65
15	DCHP	207140	199729	206985	204798	203283	0.91
16	DPP	93220	90353	94339	94211	93272	0.62
17	DNOP	48926	47179	49546	49362	49434	0.19
18	DINP	659585	672157	678200	650707	668354	2.09
19	DIDP	473955	471925	444650	447010	401968	5.88

结论

采用岛津 GCMS-TQ8030 对奶粉中 19 种邻苯二甲酸酯进行分析，该方法操作简单，在 0.05~2.00 mg/L 标准曲线范围内线性良好，各组分的检出限为 0.09~96.90 $\mu\text{g/L}$ ，加标平均回收率保持在 93%~125% 之间，可完全满足奶粉中邻苯二甲酸酯检测要求。