

GC-MS/MS 法同时测定蜂蜜中 21 种邻苯二甲酸酯类化合物

GCMSMS-038

摘要： 本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 对蜂蜜中 21 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 0.1~2.5 $\mu\text{g/L}$ ，加标平均回收率保持在 74.71 ~ 113.77% 之间，连续进样 5 针峰面积 RSD 均小于 6%。

关键词： GC-MS/MS 蜂蜜 邻苯二甲酸酯

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，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，保存蜂蜜的有效方法是进行各种包装处理，如玻璃瓶，塑料瓶包装等。但包装材料直接与蜂蜜接触，PAEs 可迁移到蜂蜜制品中成为污染源。

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。

本文使用三重四极杆气相色谱质谱联用仪建立蜂蜜中 21 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的分析方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，适用性强，能够准确地对蜂蜜中的邻苯二甲酸酯的含量进行测定。

实验部分

1.1 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 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _220 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

CID 气：氩气

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

取蜂蜜样品 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 正己烷复溶 (超声溶解残留物)，过 0.22 μm 滤膜待分析。

结果讨论

2.1 色谱图

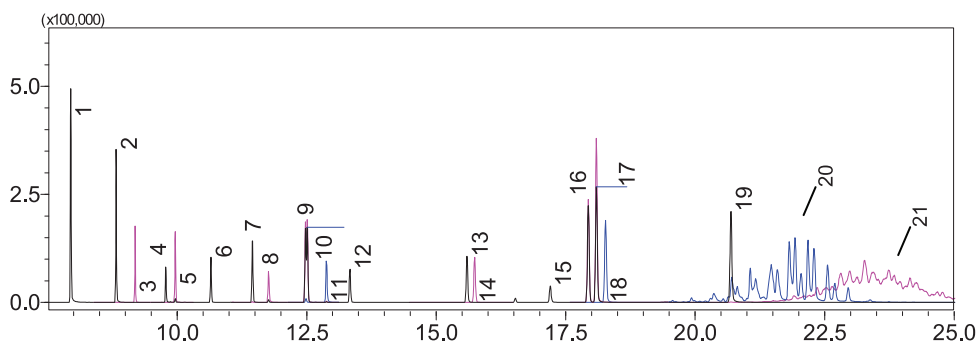


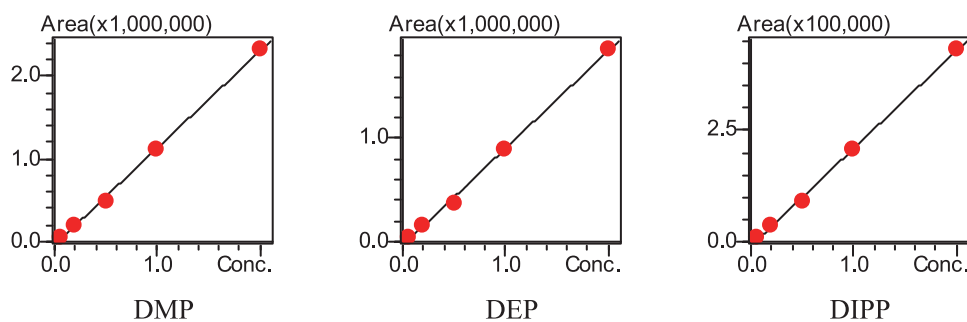
图1 邻苯二甲酸酯混合标准溶液MRM(0.05mg/L)图

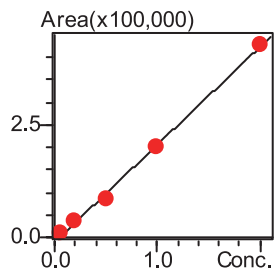
表1 邻苯二甲酸酯的保留时间及MRM参数

No.	化合物名称	CAS#	保留时间	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	131-11-3	7.950	163>77	23	194>163	7
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	84-66-2	8.825	177>149	10	222>149	15
3	邻苯二甲酸二异丙酯(DIPP)	605-50-5	9.192	209>149	10	167>149	10
4	邻苯二甲酸二烯丙酯(DALP)	131-17-9	9.783	132>104	7	189>105	17
5	邻苯二甲酸二丙酯(DPRP)	131-16-8	9.967	209>149	8	191>149	5
6	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	84-69-5	10.658	223>149	10	205>149	5
7	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	84-74-2	11.458	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	12.500	167>149	10	251>149	20
10	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP2)	146-50-9	12.504	167>149	10	251>149	20
11	邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯(DEOEP)	605-54-9	12.895	176>149	10	176>104	25
12	邻苯二甲酸二戊酯(DAP)	131-18-0	13.357	237>149	10	219>149	5
13	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	84-75-3	15.607	251>149	15	233>149	5
14	邻苯二甲酸二丁苄酯(BBP)	85-68-7	15.762	206>149	10	238>104	20
15	邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯(DBOEP)	117-83-9	17.211	193>149	15	176>149	10
16	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	84-61-7	17.950	167>149	10	249>149	15
17	邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DEHP)	117-81-7	18.111	167>149	10	279>149	15
18	邻苯二甲酸二苯酯(DPP)	84-62-8	18.282	225>77	25	225>141	20
19	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	117-84-0	20.709	279>149	12	279>71	17
20	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	68515-48-0	21.933	293>149	10	293>167	5
						293>71	10
21	邻苯二甲酸二异酯(DIDP)	26761-40-0	22.183	307>149	20	307>167	5
						307>71	20

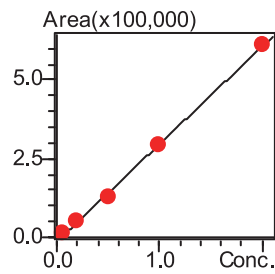
2.2 标准曲线

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，各组标准曲线如下所示。

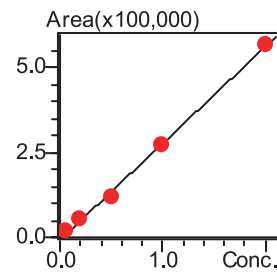




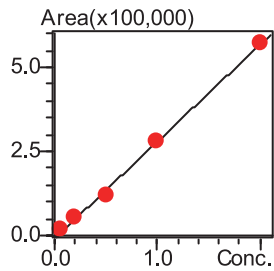
DALP



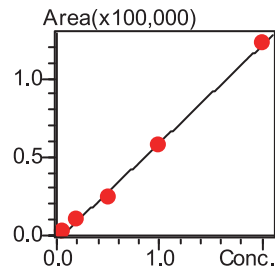
DPRP



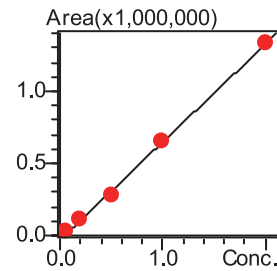
DIBP



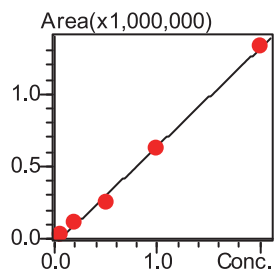
DBP



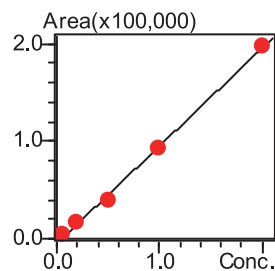
DMOEP



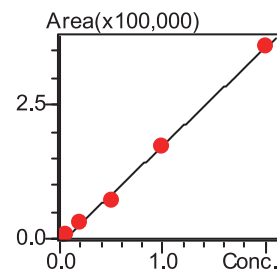
BMPP1



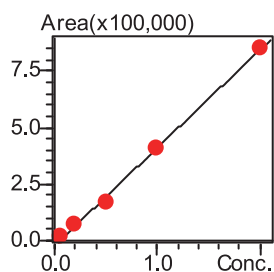
BMPP2



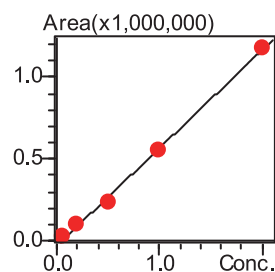
DEOEP



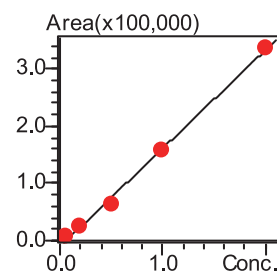
DAP



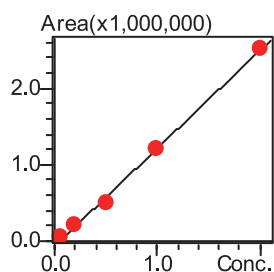
DHXP



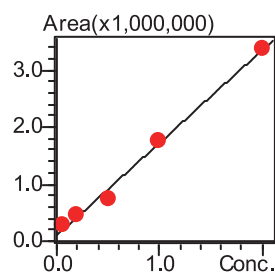
BBP



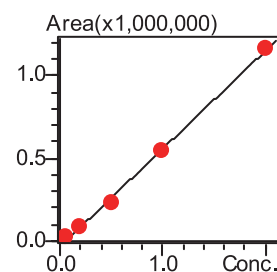
DBOEP



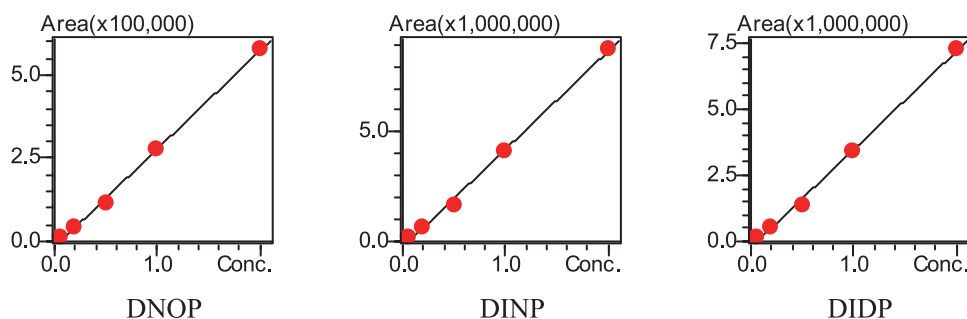
DCHP



DEHP



DPP



2.3 检出限及重复性

根据 0.05 mg/L 标准溶液数据，计算方法检出限（3 倍信噪比计算）。各组分检出限见表 2。0.05 mg/L 标准溶液连续进样 5 针，计算面积 RSD% 以考察仪器重复性，结果如表 2 所示。

表2 21种邻苯二甲酸酯标准曲线相关系数、检出限及峰面积重复性(n=5)

No.	组分名称	相关系数	检出限 (μg/L)	RSD%	No.	组分名称	相关系数	检出限 (μg/L)	RSD%
1	DMP	0.9992	0.21	0.75	12	DAP	0.998	0.18	0.97
2	DEP	0.998	0.1	0.86	13	DHXP	0.998	0.13	1.17
3	DIPP	0.9991	0.15	1.15	14	BBP	0.998	0.1	1.09
4	DALP	0.998	0.29	1.44	15	DBOEP	0.998	0.1	0.65
5	DPRP	0.9991	0.1	0.85	16	DCHP	0.998	0.2	0.91
6	DIBP	0.998	0.1	1.15	17	DEHP	0.997	0.15	1.49
7	DBP	0.998	0.12	0.76	18	DPP	0.998	0.1	0.62
8	DMOEP	0.998	0.33	1.59	19	DNOP	0.998	0.2	0.19
9	BMPP1	0.9992	0.2	1.09	20	DINP	0.998	2.5	2.09
10	BMPP2	0.998	0.1	3.50	21	DIDP	0.998	2.4	5.88
11	DEOEP	0.998	0.1	1.30					

2.4 回收率

选取市售某种蜂蜜进行回收率试验，加标浓度为 100 μg/L，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 样品检测结果及加标回收率

No.	组分名称	蜂蜜		
		检测结果(μg/L)	回收率%	RSD%(n=3)
1	DMP	N.D	91.06	1.04
2	DEP	N.D	95.61	2.44
3	DIPP	N.D	105.79	0.80
4	DALP	N.D	108.68	0.56
5	DPRP	N.D	99.68	0.63
6	DIBP	N.D	86.72	4.06
7	DBP	N.D	83.73	1.97
8	DMOEP	N.D	75.98	4.88
9	BMPP1	N.D	112.63	1.61
10	BMPP2	N.D	113.77	1.62

11	DEOEP	N.D	98.96	3.88
12	DAP	N.D	105.14	1.27
13	DHXP	N.D	105.59	1.55
14	BBP	N.D	110.17	0.68
15	DBOEP	N.D	99.95	1.39
16	DCHP	N.D	111.49	0.88
17	DEHP	N.D	74.71	6.59
18	DPP	N.D	107.60	0.39
19	DNOP	N.D	107.63	2.12
20	DINP	N.D	110.35	2.20
21	DIDP	N.D	110.65	2.98

注：N.D表示未检出

■ 结论

采用岛津 GCMS-TQ8030 对蜂蜜中 21 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 0.1~2.5 $\mu\text{g/L}$ ，加标平均回收率保持在 74.71 ~ 113.77% 之间，可完全满足蜂蜜中邻苯二甲酸酯检测要求。