

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法 测定酒精饮料中 20 种塑化剂

LCMSMS-074

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪和三重四极杆质谱仪联用测定邻苯二甲酸酯的方法。样品经处理后，用超高效液相色谱 LC-30A 快速分离 20 种塑化剂，三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 进行定量分析。使用内标法在 5 ~ 500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内绘制 20 种塑化剂的校准曲线，线性良好，相关系数为 0.999 以上；对 20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液进行精密度实验，连续 6 次进样保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.26 % 和 4.79 % 以下，系统精密度良好。

关键词：三重四极杆质谱 酒精饮料 塑化剂

2012 年 11 月 19 日，国内某高端品牌白酒被媒体曝出塑化剂含量超标高达 260%，塑化剂风波再一次将食品安全问题拉入民众的关注视线之内。塑化剂种类多达百余种，但使用最普遍的是一类称为邻苯二甲酸酯类的化合物。食品中塑化剂超标对人体有严重的危害。长期食用塑化剂超标的食品，会损害男性生殖能力，促使女

性早熟以及对免疫系统和消化系统造成伤害，甚至会毒害人类基因。

为了实现快速、准确对酒精饮料中塑化剂的检测，本文建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定酒精饮料中的 20 种塑化剂的方法。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用系统。具体配置为 LC-30AD \times 2 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8040 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.51 色谱工作站。

1.2 分析条件

液相条件

色谱柱：Shim-pack XR-ODS III 2.0 mm I.D. \times 150 mm L., 2.2 μm

延迟柱：Inertsil μ ODS-4 3.0 mm I.D. \times 50 mm L., 2 μm

流动相：A - 5mM 醋酸铵水溶液
B - 甲醇

流速：0.35 mL/min

进样体积：10 μL

柱温：45 $^{\circ}\text{C}$

洗脱方式：梯度洗脱

质谱条件

离子化模式：ESI(+)

离子喷雾电压：4.5 kV

雾化气：氮气 3.0 L/min

干燥气：氮气 15 L/min

碰撞气：氩气

DL 温度：250 $^{\circ}\text{C}$

加热模块温度：450 $^{\circ}\text{C}$

扫描模式：多反应监测 (MRM)

驻留时间：15 ms

延迟时间：3 ms

MRM 参数：见表 2

1.3 标准品溶液的配制

标准物质：共 20 种，分别为邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 (DMEP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二乙氧基乙基酯 (DEEP)、邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP)、

邻苯二甲酸二正丙酯 (DPRP)、邻苯二甲酸二异丙酯 (DiPRP)、邻苯二甲酸二苯酯 (DIPP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 (DBEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)、邻苯二甲酸二异戊酯 (DiAP)、

邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 (BMPP)、邻苯二甲酸二庚酯 (DHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)、邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)、邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)。

标准工作溶液配制：用甲醇配制 10 mg/L 的混合标准中间溶液，用 50 % 甲醇水溶液稀释成浓度为 5、10、20、50、100、200 和 500 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液。

1.4 样品前处理方法

取酒精饮料于玻璃管中，高速离心 10 min，取上清直接进样分析。

表 2 MRM 优化参数

化合物名称	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais(V)	CE(V)	Q3 Pre Bais(V)
DMP	194.7	163.0*	-23	-11	-17
		77.1	-23	-31	-14
DEMP	283.1	207.0*	-21	-6	-22
		149.0	-21	-28	-29
DEP	223.1	149.0*	-30	-20	-30
		177.1	-30	-10	-18
DEEP	311.1	73.1 *	-23	-13	-30
		221.1	-23	-6	-24
DAP	247.1	189.1*	-28	-11	-20
		149.1	-28	-16	-27
DPRP	251.1	149.0*	-30	-20	-30
		191.1	-30	-9	-20
DiPRP	251.1	149.0*	-30	-20	-30
		191.1	-30	-9	-20
DIPP	319.1	225.0*	-23	-9	-24
		77.1	-23	-36	-30
BBP	313.1	91.1*	-30	-20	-17
		149.0	-30	-12	-16
DIBP	279.1	149.0*	-30	-20	-30
		205.1	-30	-8	-22
DBP	279.1	149.0*	-30	-20	-30
		205.1	-30	-8	-22
DBEP	367.1	101.1*	-27	-12	-19
		249.1	-27	-7	-27
DPP	307.1	149.1*	-30	-20	-30
		219.1	-30	-7	-24
DiAP	307.1	149.1*	-30	-20	-30
		219.1	-30	-7	-24
DCHP	331.1	149.1*	-30	-25	-28
		167.1	-30	-13	-18
BMPP	335.1	149.1*	-30	-25	-27
		167.0	-30	-11	-18
DHXP	335.2	149.1*	-30	-20	-30
		233.2	-30	-8	-25
DHP	363.2	149.1*	-30	-20	-30
		247.2	-30	-8	-27
DEHP	391.3	149.1*	-30	-25	-30
		167.1	-30	-13	-17
DNOP	391.4	149.0*	-30	-20	-30
		261.1	-30	-8	-29

注：*表示定量离子

结果与讨论

2.1 塑化剂标准样品的 MRM 色谱图

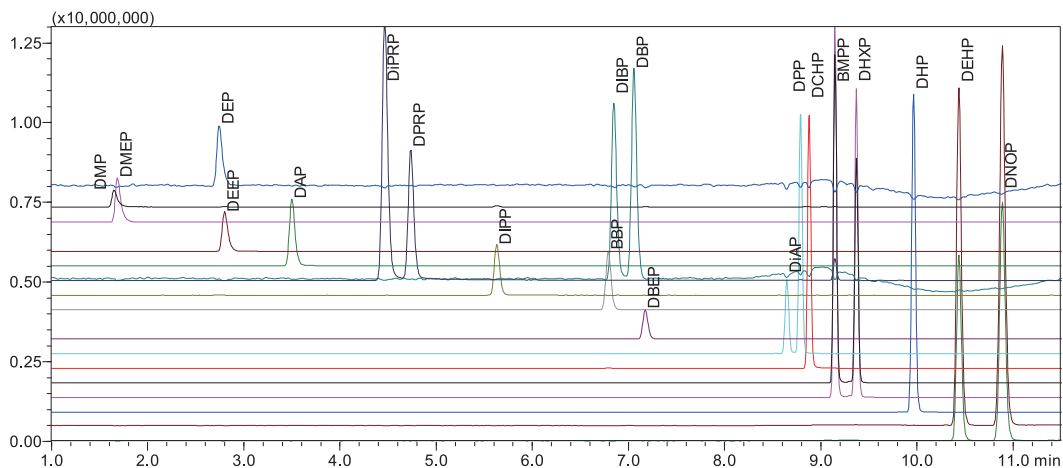
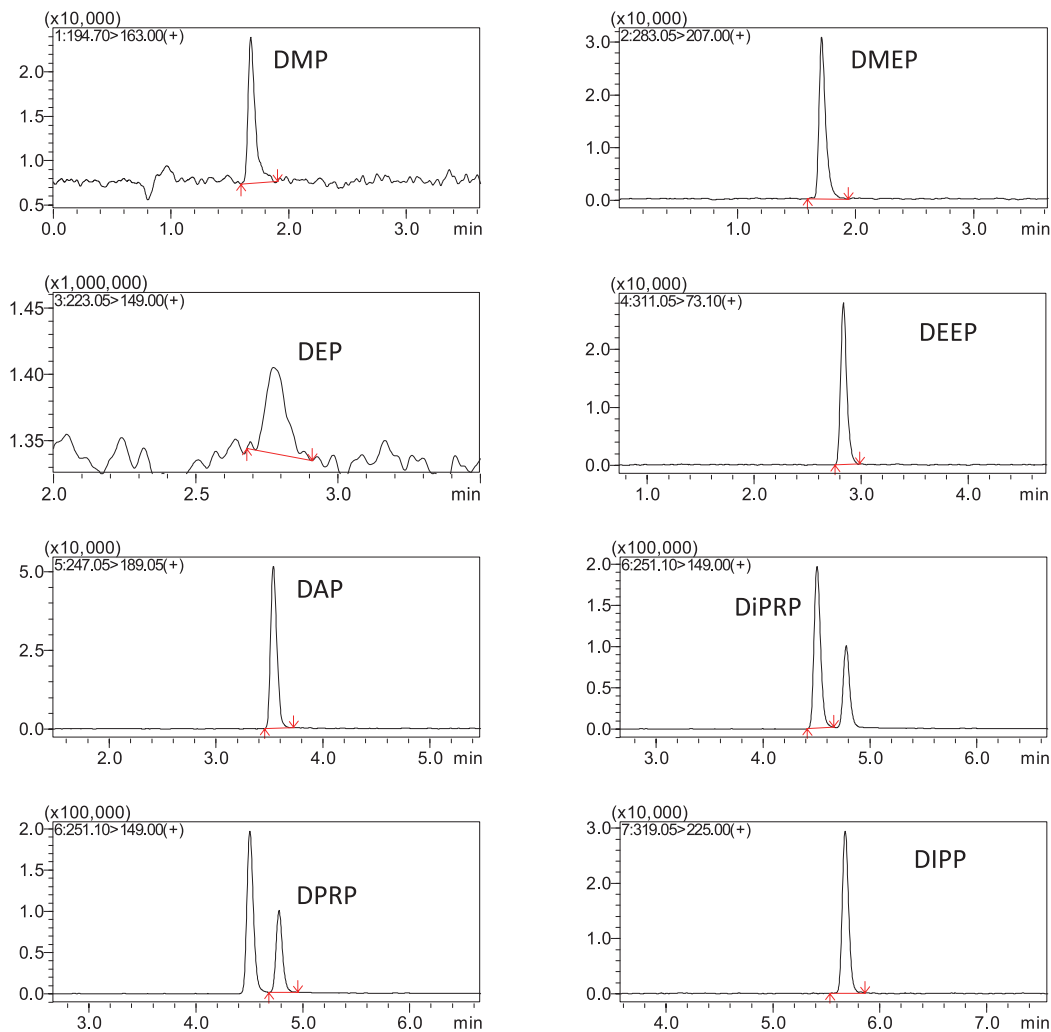
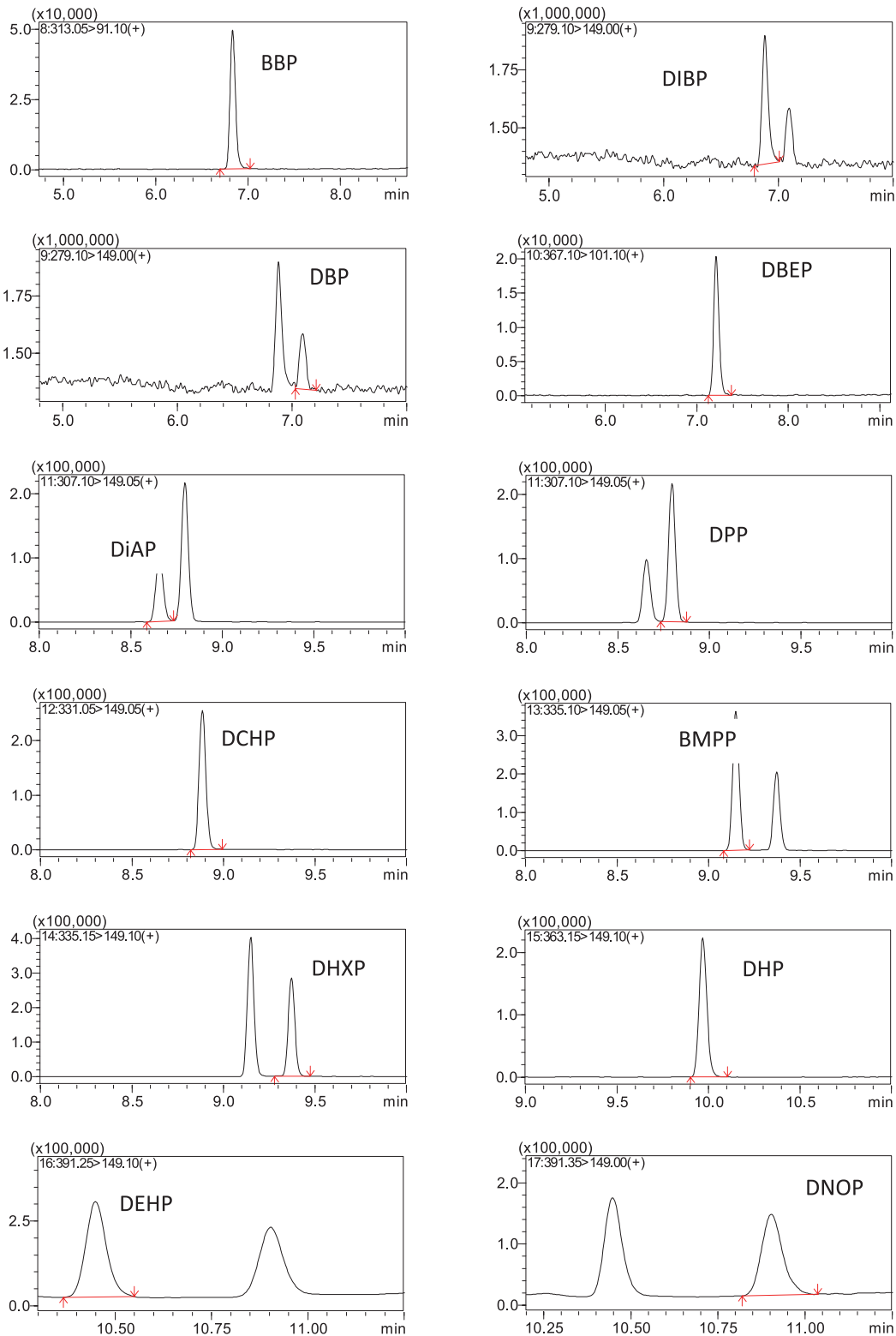


图 1 塑化剂标准样品的 MRM 色谱图(200 µg/L)

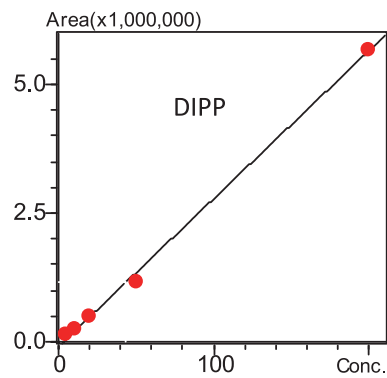
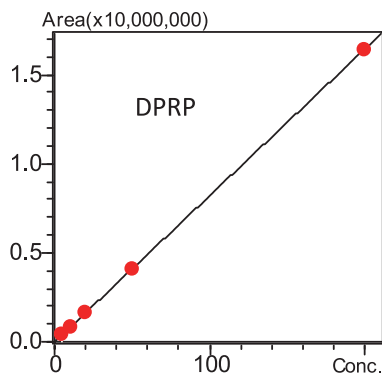
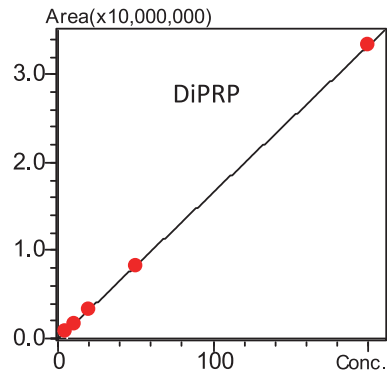
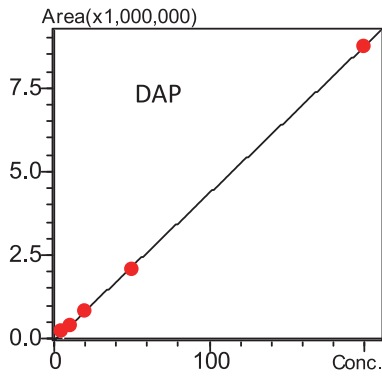
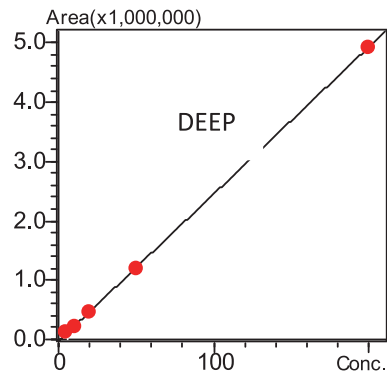
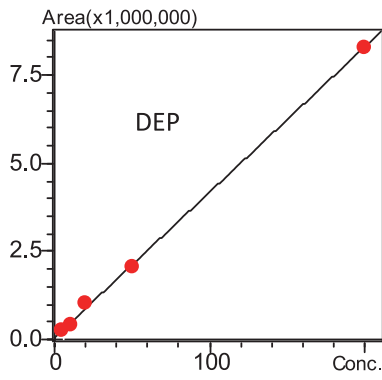
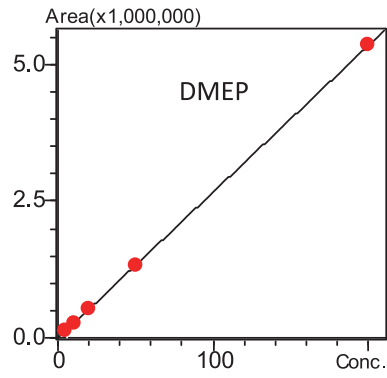
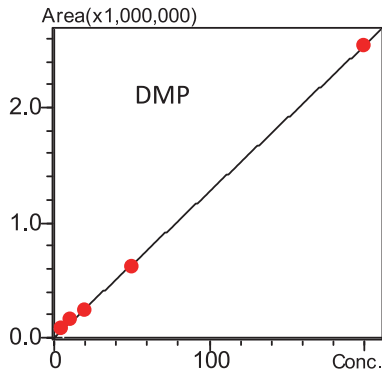
2.2 塑化剂 (5 µg/L) 的分析结果

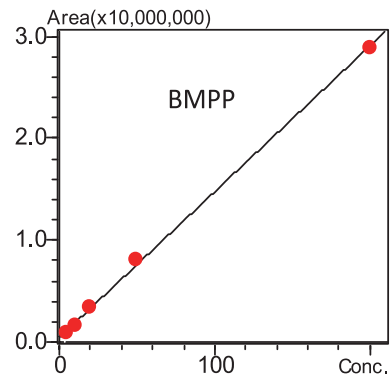
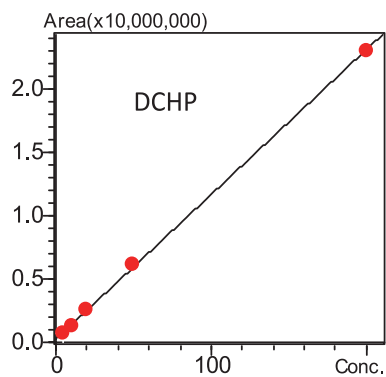
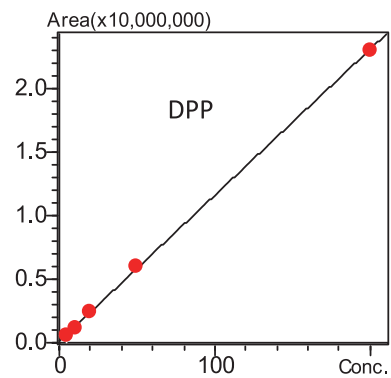
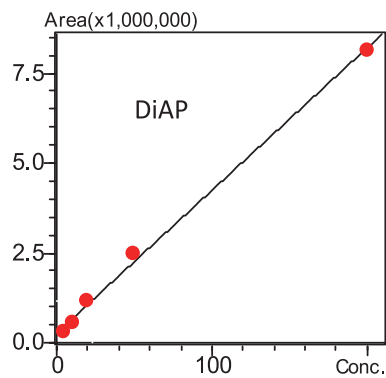
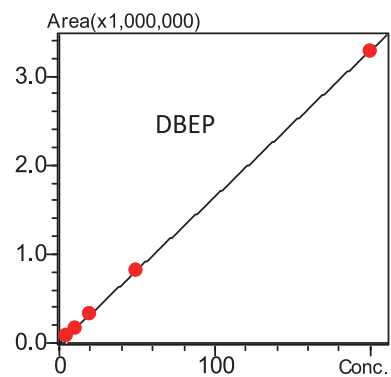
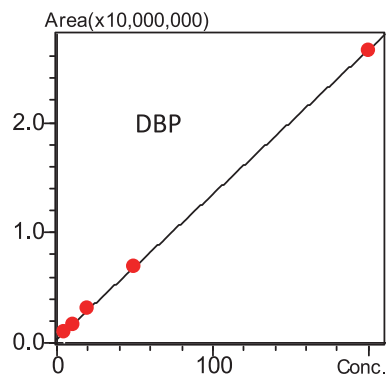
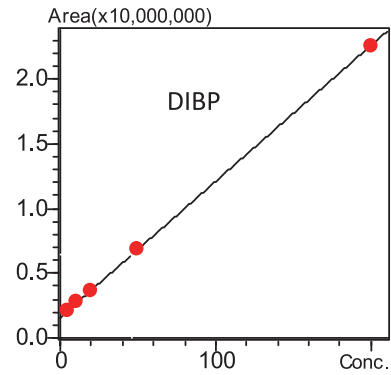
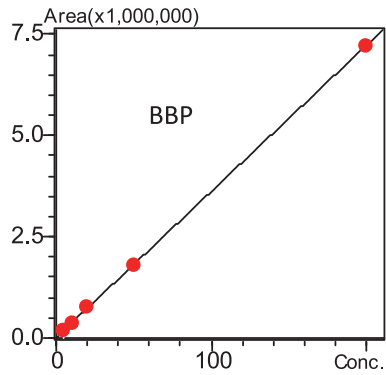




2.3 线性关系

将浓度为 5、10、20、50、200 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定，使用内标法绘制校准曲线。所得校准曲线线性关系良好，相关信息见表 3。





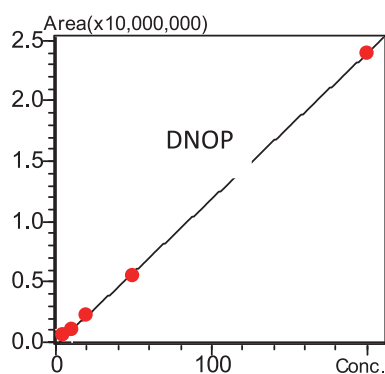
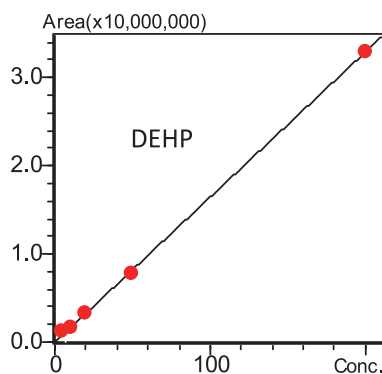
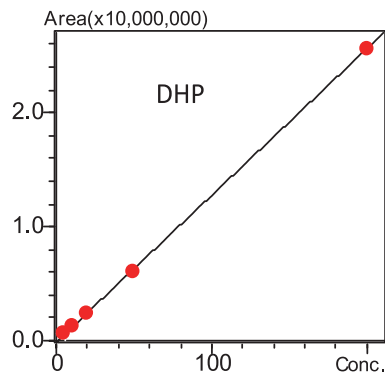
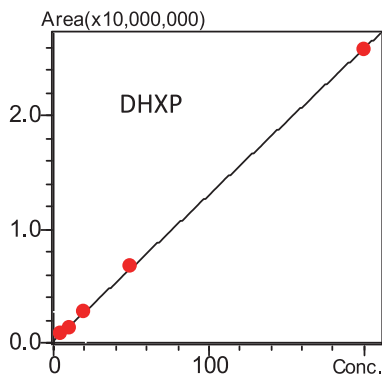


表 3 20 种塑化剂的校准曲线与定量限信息

化合物	校准曲线	相关系数 r	检出限 (μg/L)	定量限 (μg/L)
DMP	$Y = (12673.3)X + (2300.05)$	0.9998	0.62	1.85
DMEP	$Y = (26744.3)X + (-12057.1)$	0.9999	0.23	0.70
DEP	$Y = (41199.3)X + (60434.8)$	0.9998	1.67	5.00
DEEP	$Y = (24761.6)X + (-25617.3)$	0.9999	0.18	0.56
DAP	$Y = (43997.2)X + (-53600.0)$	0.9999	0.12	0.36
DiPRP	$Y = (166476)X + (-70183.0)$	0.9999	0.05	0.15
DPRP	$Y = (82151.0)X + (-14189.4)$	0.9999	0.09	0.26
DIPP	$Y = (28688.5)X + (-89879.0)$	0.999	0.16	0.47
BBP	$Y = (36060.8)X + (13664.7)$	0.9999	0.10	0.29
DIBP	$Y = (105063)X + (1.59774e+006)$	0.9999	1.63	4.94
DBP	$Y = (131073)X + (373016)$	0.9999	0.83	2.50
DBEP	$Y = (16453.9)X + (-2429.68)$	0.9999	0.13	0.38
DiAP	$Y = (39687.3)X + (274520)$	0.9989	0.03	0.10
DPP	$Y = (115069)X + (108679)$	0.9999	0.02	0.06
DCHP	$Y = (114309)X + (233683)$	0.9999	0.02	0.05
BMPP	$Y = (143127)X + (451840)$	0.9996	0.02	0.05
DHXP	$Y = (129006)X + (132748)$	0.9999	0.02	0.06
DHP	$Y = (128802)X + (-125656)$	0.9999	0.03	0.10
DEHP	$Y = (164622)X + (-14942.3)$	0.9998	0.47	1.42
DNOP	$Y = (120832)X + (-232093)$	0.9998	0.46	1.40

2.4 精密度实验

对 20、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的邻苯二甲酸酯混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 4 所示。结果显示，高中低 3 个浓度的标准品的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.02%~0.26% 和 0.26%~4.79% 之间，仪器精密度良好。

表 4 20 种塑化剂重复性数据(n=6)

样品名称	RSD% (20 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (50 $\mu\text{g/L}$)		RSD% (100 $\mu\text{g/L}$)	
	Area	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.
DMP	3.23	0.08	3.14	0.21	1.76	0.24
DMEP	0.73	0.08	0.71	0.19	0.74	0.20
DEP	4.79	0.17	3.90	0.18	2.76	0.24
DEEP	1.04	0.18	1.18	0.19	1.22	0.26
DAP	0.85	0.18	1.25	0.18	0.81	0.26
DiPRP	0.93	0.18	0.49	0.14	1.17	0.24
DPRP	0.61	0.17	0.87	0.13	0.91	0.22
DIPP	0.84	0.16	1.00	0.10	1.27	0.19
BBP	1.29	0.13	0.36	0.07	1.19	0.15
DIBP	3.55	0.12	3.34	0.07	1.82	0.15
DBP	4.79	0.11	1.50	0.07	1.40	0.14
DBEP	1.33	0.12	0.66	0.06	0.41	0.14
DiAP	1.56	0.05	1.44	0.02	1.10	0.05
DPP	1.30	0.09	0.26	0.09	1.74	0.07
DCHP	1.51	0.04	0.75	0.02	0.56	0.05
BMPP	1.35	0.04	0.83	0.02	1.23	0.03
DHXP	1.24	0.04	0.66	0.02	1.57	0.02
DHP	1.86	0.04	0.99	0.03	1.45	0.02
DEHP	0.59	0.06	0.42	0.04	1.65	0.04
DNOP	1.76	0.08	0.85	0.06	0.98	0.06

2.5 加标回收率实验

取空白酒样品各 5 g，加入少量邻苯二甲酸酯标准溶液，使加标浓度分别为 50 $\mu\text{g/kg}$ 和 100 $\mu\text{g/kg}$ ，按照按 1.2 中的分析条件进行测定塑化剂的加标回收率，结果见表 5。

表 5 不同加标浓度回收率实验结果

No.	名称	50 $\mu\text{g/kg}$		100 $\mu\text{g/kg}$	
		实测值	回收率/%	实测值	回收率/%
1	DMP	41.7	90.8	91.9	99.9
2	DMEP	47.9	104.1	101.3	110.2
3	DEP	44.5	96.6	100.7	109.5
4	DEEP	49.1	106.8	102.3	111.2
5	DAP	49.1	106.7	101.8	110.6
6	DiPRP	47.7	103.7	101.2	110.0
7	DPRP	48.4	105.2	105.0	114.2
8	DIPP	54.4	118.3	117.0	127.2

9	BBP	46.7	101.5	97.5	106.0
10	DIBP	45.4	98.6	97.7	106.1
11	DBP	47.8	103.8	100.8	109.6
12	DBEP	47.7	103.7	102.0	110.8
13	DiAP	36.0	78.2	77.0	83.7
14	DPP	45.7	99.4	90.8	98.7
15	DCHP	42.5	92.4	85.2	92.6
16	BMPP	45.3	98.5	90.7	98.6
17	DHXP	46.3	100.7	90.9	98.8
18	DHP	45.7	99.4	88.8	96.5
19	DEHP	46.0	99.9	96.9	105.4
20	DNOP	45.4	98.8	96.2	104.6

2.6 实际样品检测

选取不同类型的酒精饮料进样分析，定量结果如表 6 所示。

No.	名称	白酒样品 1 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	白酒样品 2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	威士忌样品 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	葡萄酒样品 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	DMP	ND	2.98	ND	ND
2	DMEP	ND	ND	ND	ND
3	DEP	ND	ND	ND	ND
4	DEEP	ND	ND	ND	ND
5	DAP	ND	ND	ND	ND
6	DiPRP	0.58	ND	ND	ND
7	DPRP	0.45	ND	ND	ND
8	DIPP	ND	ND	ND	ND
9	BBP	ND	ND	ND	ND
10	DIBP	18.73	ND	ND	ND
11	DBP	154.09	ND	ND	ND
12	DBEP	ND	ND	ND	ND
13	DiAP	ND	ND	ND	ND
14	DPP	ND	ND	ND	ND
15	DCHP	ND	ND	ND	ND
16	BMPP	ND	ND	ND	ND
17	DHXP	ND	ND	ND	ND
18	DHP	ND	ND	ND	ND
19	DEHP	2.72	0.65	ND	ND
20	DNOP	ND	2.57	2.32	ND

注：ND 表示未检出

■ 结论

建立了使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8040 联用测定酒精饮料中 20 种塑化剂的方法。该方法分析速度快, 11 min 内完成 20 种塑化剂的分离, 灵敏度高, 线性范围宽 (5 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ 标样, 直接进样 7 针分析, 对上述结果剔除利群值后 g/L), 校准曲线的相关系数在 0.999 以上, 且系统精密度良好。本方法可用于酒精饮料中 20 种塑化剂的快速检测。