

GCMS 法测定电子雾化液中邻苯二甲酸酯含量

GCMS-407

摘要：本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，对多种电子雾化液中邻苯二甲酸酯类化合物进行测定。结果表明，在标准曲线浓度范围内，各化合物的线性良好，相关系数均在 0.998 以上。取浓度为 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液，连续进样 6 次，考察重复性，各化合物峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 10% 以下，重复性良好。本方法可为电子雾化液中邻苯二甲酸酯类化合物的测定提供参考。

关键词：气相色谱质谱联用仪 电子雾化液 邻苯二甲酸酯

电子雾化液是通过电子烟雾化器加热，能够产生如香烟一样的雾气，其主要由基液（甘油、丙二醇和水等）和添加剂（香精和植物提取物等）构成。电子雾化液产品在生产和包装过程中，可能会引入一些对人体有毒有害的杂质，如邻苯二甲酸酯。邻苯二甲酸酯类化合物在人体和动物体内发挥着类似雌性激素的作用，可以干扰内分泌，还可能对肝、肾功能有一定的影响。

电子烟的迅猛发展以及自身存在的各种安全性问题，越来越多的国家和社会组织已经正在制定标准，把电子烟纳入监管范畴。中国电子商会正在制定的团

体标准《电子雾化液安全技术规范》（征求意见稿）对电子雾化液中的多项杂质成分做了严格的限量要求，其中规定了邻苯二甲酸酯类物质质量总和不得超过 60 mg/kg 。

本文根据中国电子商会团体标准《电子雾化液安全技术规范》（征求意见稿）的要求，参考 GB 5009.271-2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》第二法，使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了电子雾化液中邻苯二甲酸酯类化合物含量的检测方法，该方法能有效地监控电子雾化液中邻苯二甲酸酯类化合物的含量。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rxi-5Sil MS, 30 $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$
 $\times 0.25 \mu\text{m}$

进样口温度：260 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒流 (1 mL/min)

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_20 $^{\circ}\text{C}$ / in_220 $^{\circ}\text{C}$
(1 min)_5 $^{\circ}\text{C}$ /min_250 $^{\circ}\text{C}$ (1min)_20 $^{\circ}\text{C}$ /
min_290 $^{\circ}\text{C}$ (7.5 min)

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

采集方式：SIM 模式，化合物信息见表 1。

1.3 样品前处理

样品前处理见图 1。

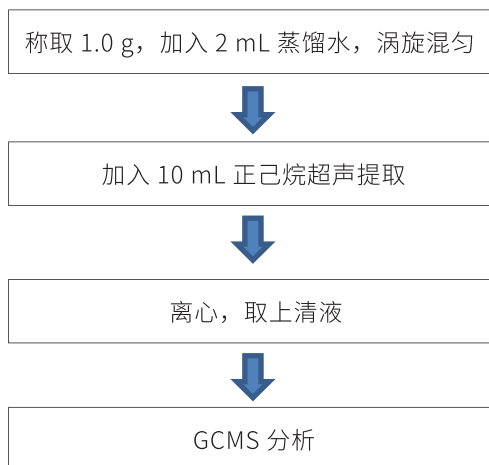


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品色谱图

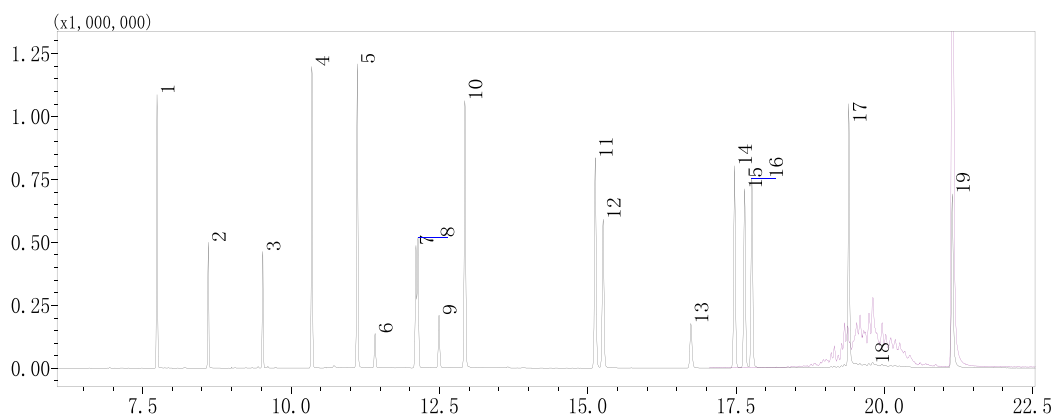


图 2 邻苯二甲酸酯类化合物标准品色谱图

表 1 化合物的名称、保留时间和选择离子

No.	化合物名称	英文简称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	7.740	131-11-3	163	77、194
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	8.605	84-66-2	149	177、105
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	9.522	131-17-9	149	189、132
4	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	10.351	84-69-5	149	223、163
5	邻苯二甲酸二正丁酯	DBP	11.116	84-74-2	149	223、205
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)酯	DMEP	11.415	117-82-8	149	104、176
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP-1	12.102	146-50-9	149	85、167
8	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP-2	12.138	146-50-9	149	85、167
9	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	12.491	605-54-9	149	104、193
10	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	12.930	131-18-0	149	237、219
11	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	15.126	84-75-3	149	251、233
12	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	15.258	85-68-7	149	91、206
13	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	16.739	117-83-9	149	101、193

14	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	17.473	84-61-7	149	167、249
15	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	17.641	117-81-7	149	167、279
16	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	17.764	84-62-8	225	77、104
17	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	19.402	117-84-0	279	261
18	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	19.802	28553-12-0	293	127
19	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	21.141	84-76-4	149	293、275

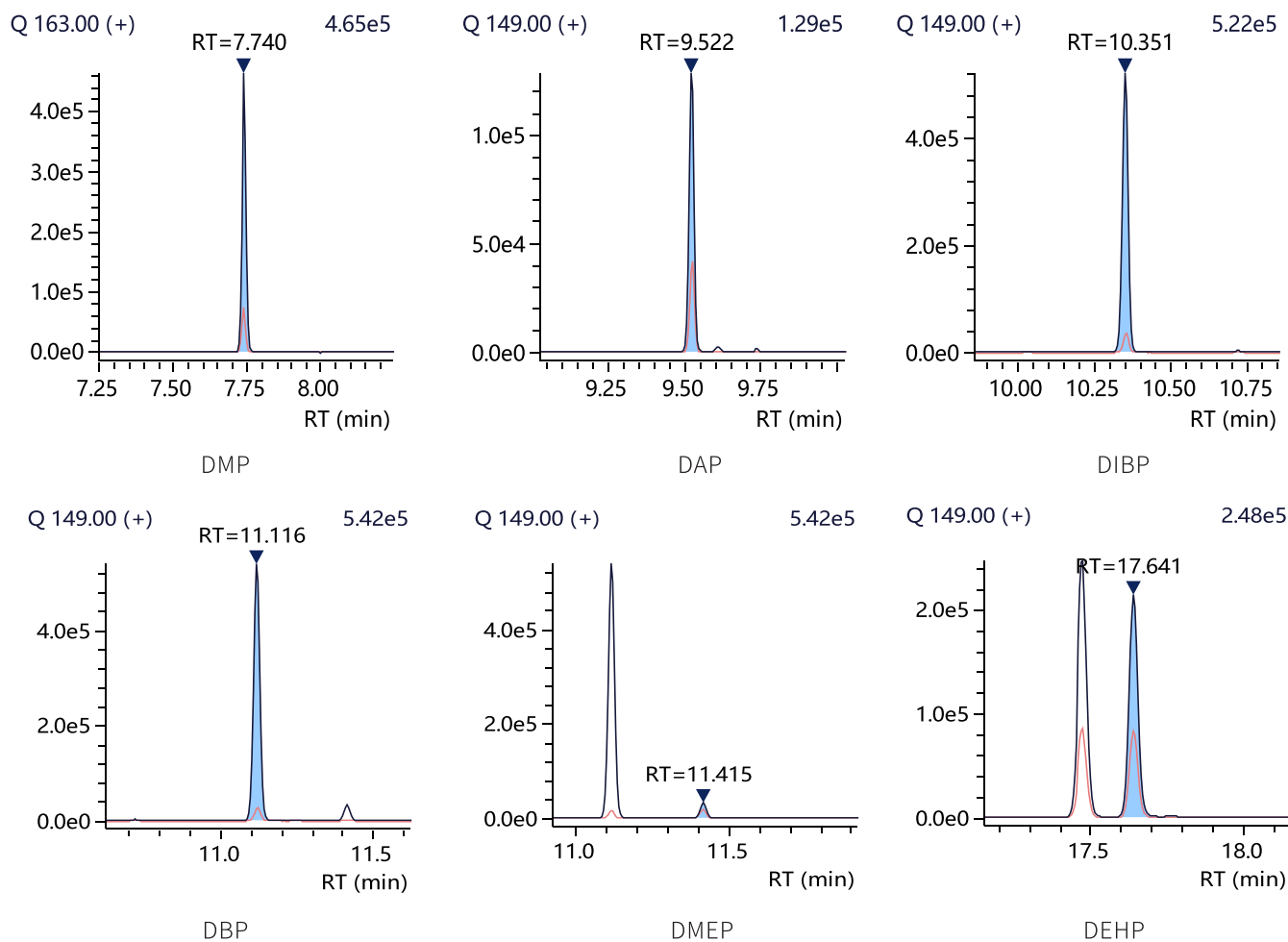


图3 部分化合物质量色谱图

2.2 标准曲线与检出限

分别取适量的邻苯二甲酸酯混合标准溶液配制浓度为 0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 和 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准系列 (DINP 浓度为 0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 和 2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$)，混合均匀后上 GCMS 分析。以目标物浓度为横坐标，以目标峰面积为纵坐标，建立标准曲线。部分目标化合物标准曲线见图 4，线性相关系数见表 2。以浓度为 0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液结果计算检出限 ($S/N=3$)，检出限结果见表 2。

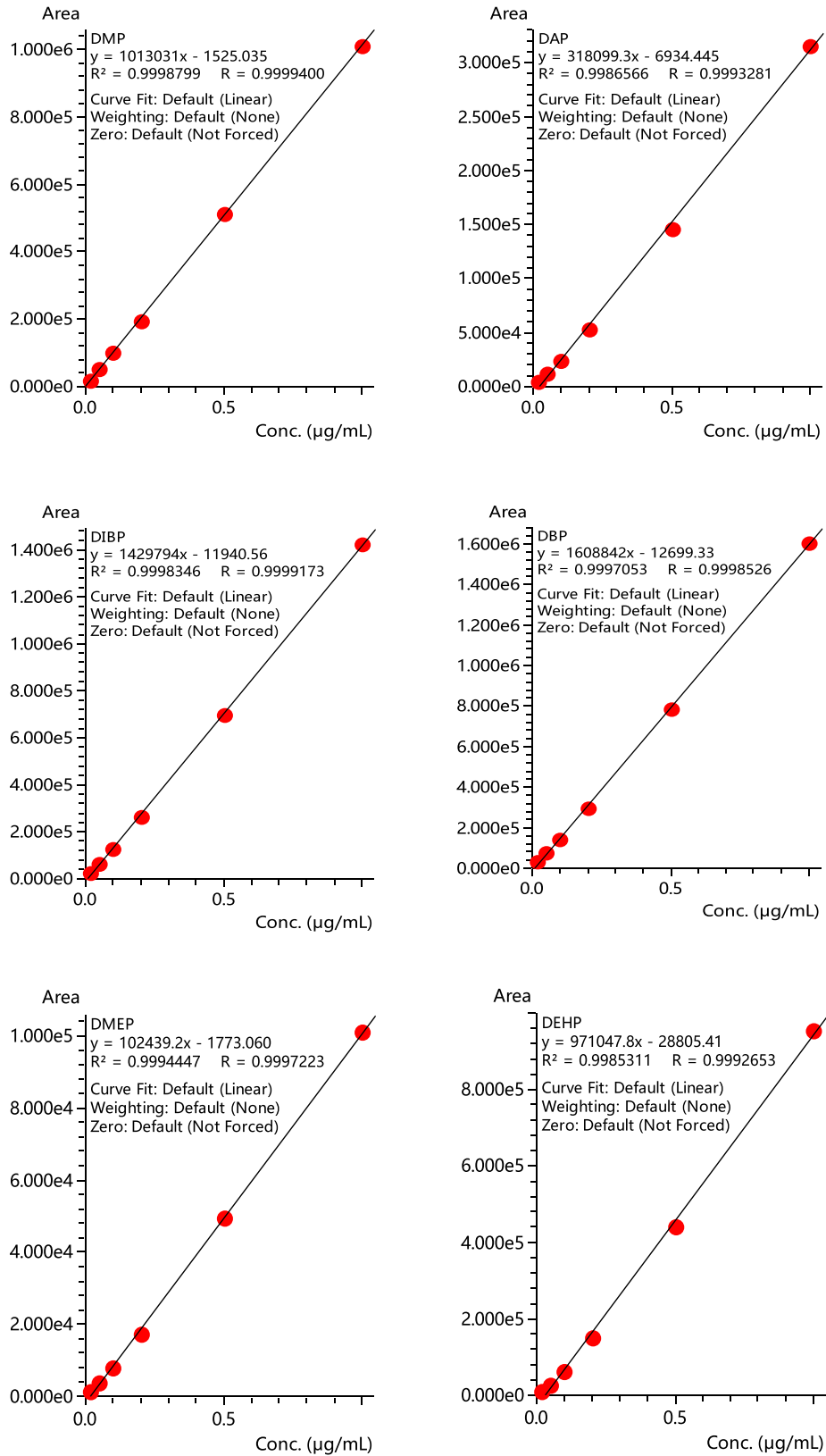


图 4 部分邻苯二甲酸酯化合物标准曲线

表 2 邻苯二甲酸酯化合物线性相关系数和检出限

No.	化合物名称	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	DMP	0.9999	0.419	10	DHXP	0.9991	0.124
2	DEP	0.9998	0.042	11	BBP	0.9995	0.547
3	DAP	0.9993	0.806	12	DBEP	0.9989	2.697
4	DIBP	0.9999	0.100	13	DCHP	0.9993	0.364
5	DBP	0.9998	0.076	14	DEHP	0.9992	0.462
6	DMEP	0.9997	1.826	15	DPhP	0.9996	0.285
7	BMPP	0.9998	0.589	16	DNOP	0.9995	1.913
8	DEEP	0.9995	1.033	17	DINP	0.9999	18.072
9	DPP	0.9997	0.132	18	DNP	0.9986	0.486

2.3 重复性结果

以浓度为 $0.10 \mu\text{g/mL}$ 的混合标准溶液，连续进样 6 次，考察重复性，测定结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD(%)
		1	2	3	4	5	6	
1	DMP	98179	95717	93086	92755	90819	88237	3.8
2	DEP	74600	76436	75555	76306	73038	71851	2.5
3	DAP	24668	23595	23088	22837	22545	21730	4.3
4	DIBP	127494	123539	121929	119706	118646	113924	3.8
5	DBP	143411	139966	138540	135708	133941	130013	3.5
6	DMEP	8041	7979	7870	7910	7792	7456	2.6
7	BMPP	62772	60659	60026	59133	58188	56702	3.5
8	DEEP	14150	13643	13477	12697	13076	12646	4.4
9	DPP	130036	126151	124129	121188	119137	116086	4.1
10	DHXP	108919	104514	103818	100813	101093	96708	4.0
11	BBP	47747	45250	45536	43210	44561	41229	5.0
12	DBEP	11281	11892	10671	11414	10476	10879	4.7
13	DCHP	80351	77818	76086	74686	74084	72071	3.9
14	DEHP	61299	59182	58805	56661	55729	54393	4.4
15	DPhP	85334	82931	80934	78396	78314	75424	4.5
16	DNOP	6574	6066	5715	5533	5412	5160	8.8
17	DINP	5916	5719	5713	5637	5879	5339	3.6
18	DNP	77482	72147	70434	67688	67475	65865	6.0

2.4 样品测试结果及回收率考察

分别取苹果鸡尾酒味雾化液样品 3 份，按上述前处理进行加标回收率试验，加标浓度为 2mg/kg ，加标回收率结果见表 4。对市售 3 种口味的电子雾化液样品进行分析，样品色谱图见图 5、图 6 和图 7 检测结果见表 4。

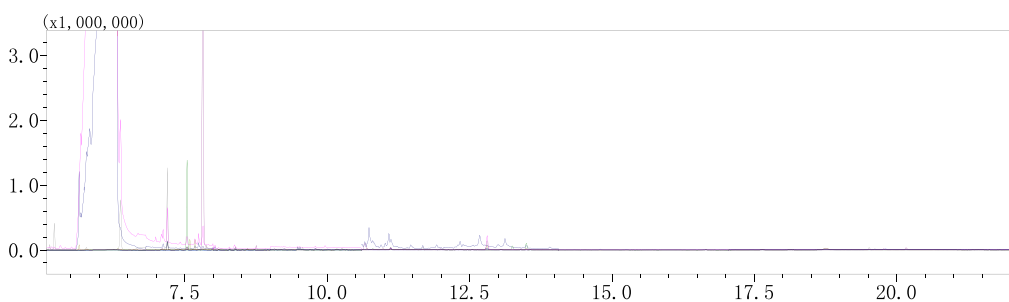


图 5 苹果鸡尾酒味雾化液样品色谱图

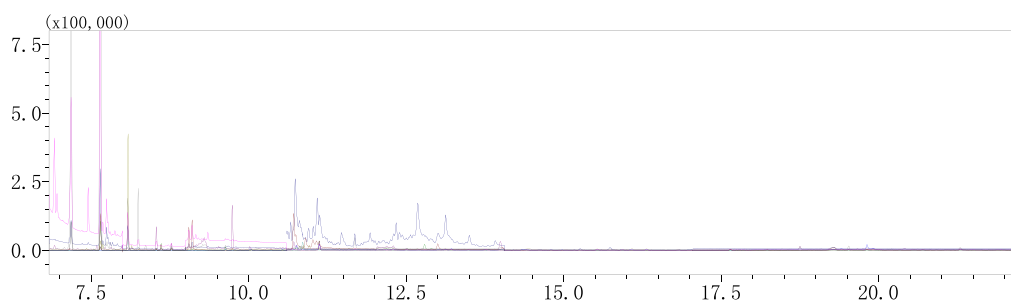


图 6 西瓜味雾化液样品色谱图

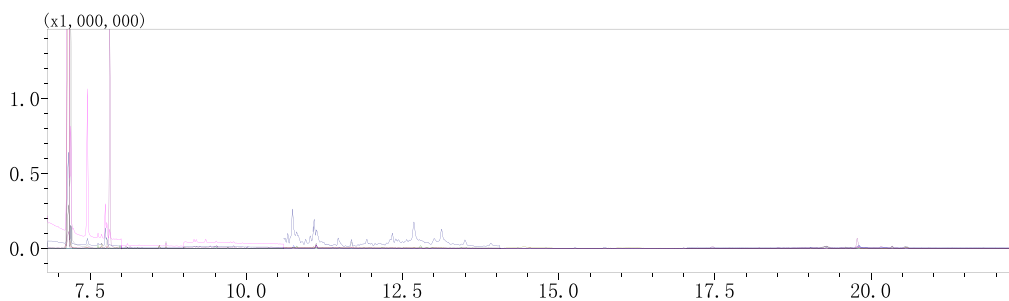


图 7 香蕉味雾化液样品色谱图

表 4 样品测试结果及加标回收率结果

No.	化合物 名称	样品浓度 (mg/kg)			样品加标后平均浓度 (mg/kg) (n=3)	加标回收率 (%)	RSD (%) (n=3)
		苹果鸡尾酒味	西瓜味	香蕉味			
1	DMP	N.D.	N.D.	N.D.	1.49	74.48	1.4
2	DEP	N.D.	N.D.	N.D.	1.34	66.97	1.0
3	DAP	N.D.	N.D.	N.D.	1.88	93.84	1.4
4	DIBP	0.12	0.13	0.12	1.80	83.80	1.2
5	DBP	0.49	0.37	0.35	2.42	96.31	6.0
6	DMEP	N.D.	N.D.	N.D.	1.41	70.58	0.6
7	BMPP	N.D.	N.D.	N.D.	1.34	67.13	1.6
8	DEEP	N.D.	N.D.	N.D.	1.84	92.14	3.0
9	DPP	N.D.	N.D.	N.D.	1.93	96.32	1.0
10	DHXP	N.D.	N.D.	N.D.	2.18	108.80	1.2
11	BBP	N.D.	N.D.	N.D.	1.96	98.15	1.4
12	DBEP	N.D.	N.D.	N.D.	2.22	110.76	2.3

13	DCHP	N.D.	N.D.	N.D.	2.04	102.04	1.8
14	DEHP	0.37	0.35	0.31	2.11	86.72	2.2
15	DPhP	N.D.	N.D.	N.D.	2.12	105.76	1.6
16	DNOP	N.D.	N.D.	N.D.	2.28	113.96	5.1
17	DINP	N.D.	N.D.	N.D.	2.37	118.38	4.0
18	DNP	N.D.	N.D.	N.D.	2.39	74.48	6.2

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，参考 GB 5009.271-2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》第二法，建立了电子雾化液样品中的邻苯二甲酸酯类化合物的检测方法。结果表明，在标准曲线浓度范围内，各组分线性良好，相关系数均在 0.998 以上。取浓度为 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液，连续进样 6 次，考察重复性，各组分峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 10% 以下。在浓度为 2.00 mg/kg 的加标水平下，各组分的加标回收率在 66~119% 之间。该方法可为电子雾化液样品中的邻苯二甲酸酯类化合物的测定提供参考。

岛津应用云

