

Application News

No. M284

GC/MS

使用 SMCI (溶剂介导化学电离) 法鉴定邻苯二甲酸酯

市售的食品和饮料在生产和储存过程中会与各种物质接触。与食品接触的材料溶出到食品中, 可能会影响消费者的健康。其中, 邻苯二甲酸酯被用作聚氯乙烯等产品的增塑剂, 会引起内分泌紊乱、发育毒性、生殖毒性、组织损伤等问题。

邻苯二甲酸酯具有相同的基本结构, 电子电离 (EI) 方法得到的质谱图相似, 这使确定邻苯二甲酸酯变得困难。通常在这种情况下, 通过使用可燃高压气体 (例如甲烷或异丁烷) 采用正化学电离 (PCI) 法, 确定分子量。但当难以使用可燃高压气体时, 可以通过对有机溶剂开展 SMCI 法来确认分子量。

本文报告了使用 SMCI 方法分析邻苯二甲酸酯的结果。

M. Takakura

样品和分析条件

制备邻苯二甲酸酯标准溶液, 使其浓度为 1.0ng/mL。使用 EI 和 SMCI 方法在表 1 所示的条件下进行测定。

EI 和 SMCI 质谱图

下面是邻苯二甲酸二辛酯和其他邻苯二甲酸酯的 EI 和 SMCI 质谱图。

当从邻苯二甲酸二辛酯的 EI 质谱图中 (图 1 上) 进行相似度搜索时, 多种不同的邻苯二甲酸酯的相似度都较高。由于仅使用 EI 质谱很难对化合物进行鉴定, 因此可以通过用 SMCI 确认分子量 (图 1 下), 从而缩小候选化合物的范围。

图 3 为分别使用 EI 方法和 SMCI 方法时典型的邻苯二甲酸酯的质谱图, 表 2 为 EI 和 SMCI 是否可以得到分子离子。从表 2 可知, 很多邻苯二甲酸酯无法通过 EI 方法确认分子离子。而使用 SMCI 方法可以确认所有邻苯二甲酸酯中质子化的分子离子, 这为化合物的鉴定提供了有力支持。

表 1 使用装置和分析条件

使用装置	
GCMS	: GCMS-TQ™ 8040 NX
自动进样器	: AOC-20i+s
色谱柱	: SH-Rxi™-5MS (30 m×0.25 mm I.D., 0.25 μm)
玻璃衬管	: Topaz Liner, Splitless Single Taper w/Wool
GC 条件	
气化室温度	: 280 °C
进样模式	: 不分流 (高压进样 250 kPa, 1 分钟)
载气控制模式	: 线速度恒定 (43.8 cm/sec)
柱温箱温度	: 80 °C (1 min) → (10 °C/min) → 320 °C (5 °C/min)
进样量	: 1 μL
MS 条件	
接口温度	: 300 °C
离子源温度	: 230 °C
离子源	: SMCI (甲醇)、EI
测定模式	: 扫描 (SMCI: m/z 100 - 500; EI: m/z 45 - 500)
事件时间	: 0.3 秒

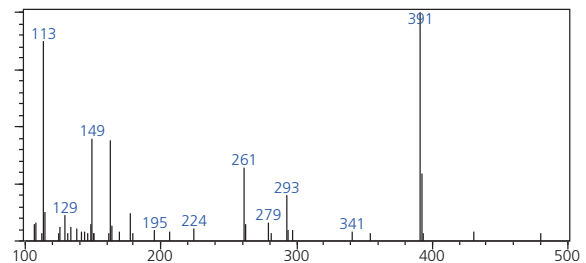
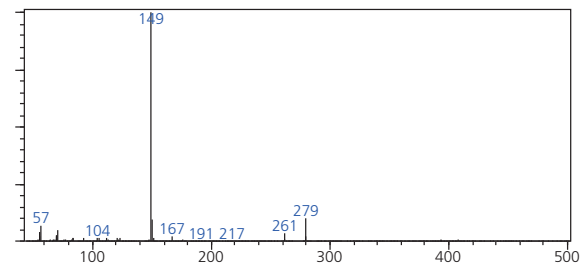
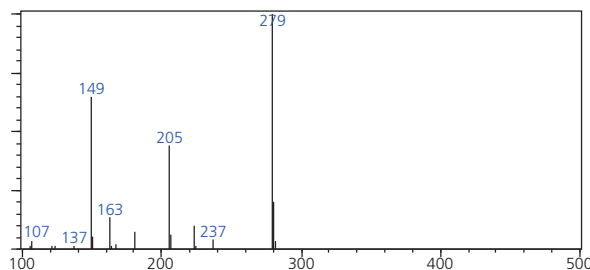
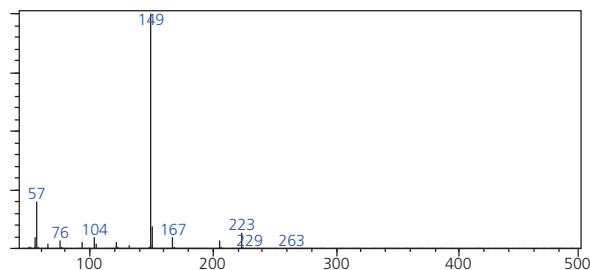


图 1 邻苯二甲酸二辛酯 (MW: 390) 的质谱图 (上: EI, 下: SMCI)

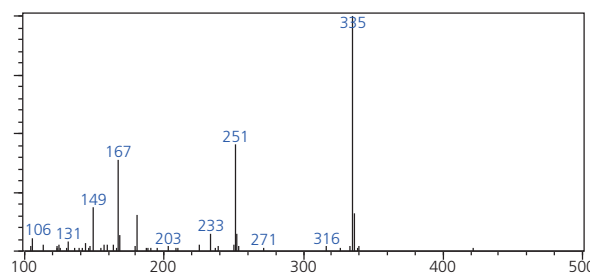
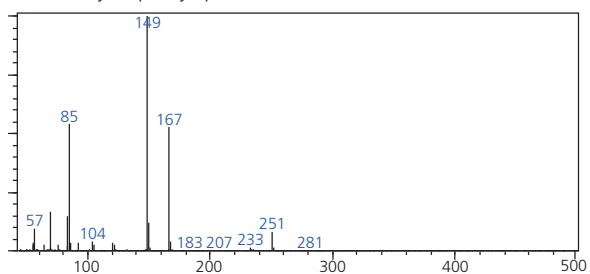
Hit#	Similarity	Register	Compound Name	Mol Wt	Formula	Library Name
1	97	<input type="checkbox"/>	Di-n-octyl phthalate \$\$ 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester	390	C24H38O4	NIST17s.lib
2	96	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, 6-methylhept-2-yl octyl ester	390	C24H38O4	NIST17-1.lib
3	96	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, hept-3-yl octyl ester	376	C23H36O4	NIST17-1.lib
4	95	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, hex-3-yl octyl ester	362	C22H34O4	NIST17-1.lib
5	95	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, 4-methylhept-3-yl octyl ester	390	C24H38O4	NIST17-1.lib
6	95	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, dec-2-yl octyl ester	418	C26H42O4	NIST17-1.lib
7	95	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, hept-4-yl octyl ester	376	C23H36O4	NIST17-1.lib
8	95	<input type="checkbox"/>	Di-n-octyl phthalate \$\$ 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester	390	C24H38O4	NIST17s.lib
9	95	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, hept-2-yl octyl ester	376	C23H36O4	NIST17-1.lib
10	94	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, 5-methylhex-2-yl octyl ester	376	C23H36O4	NIST17-1.lib

图 2 使用 Di-n-octyl phthalate 的 EI 质谱的相似性搜索结果

Diisobutyl phthalate (MW: 278)



Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate (MW: 334)



Dicyclohexyl phthalate (MW: 330)

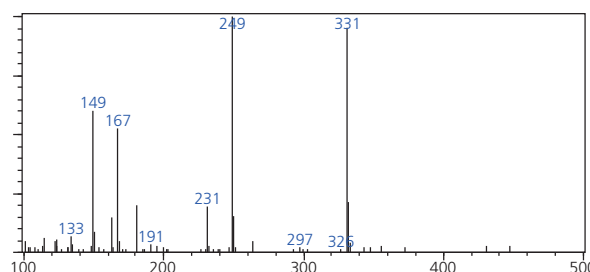
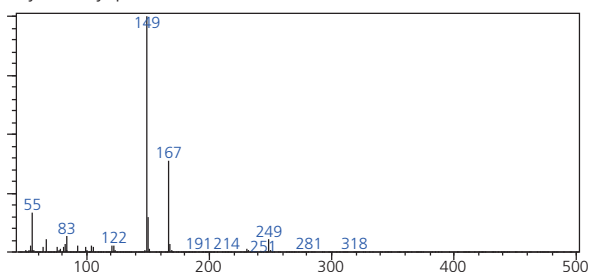


图3 邻苯二甲酸酯的质谱图 (左: EI, 右: SMCI)

表2 是否能通过 EI 和 SMCI 法确认分子来源的离子

Compound Name	MW	SMCI	EI
Dimethyl phthalate	194	○	○
Diethyl Phthalate	222	○	○
Diisobutyl phthalate	278	○	×
Di-n-butyl phthalate	278	○	○
Bis(2-methoxyethyl) phthalate	282	○	×
Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate	334	○	×
Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	310	○	×
Dipentyl phthalate	306	○	○
Di-n-hexyl phthalate	334	○	○
Benzyl butyl phthalate	312	○	○
Bis(2-n-butoxyethyl) phthalate	366	○	×
Dicyclohexyl phthalate	330	○	×
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	390	○	×
Di-n-octyl phthalate	390	○	×
Di-nonyl phthalate	418	○	×

结论

通过 EI 获得邻苯二甲酸酯的分子量是比较困难的。但使用 SMCI 方法可确定疑似分子离子。因此, 即使在难以使用可燃高压气体的情况下, SMCI 方法对于确认分子量也具有有效性。

GCMS-TQ 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。
Rxi 是 Restek Corporation 在美国及其他国家的商标或注册商标。

岛津应用云



岛津企业管理(中国)有限公司
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2019年8月