

全二维气相色谱质谱法分析白酒中的邻苯二甲酸酯类化合物

GCMS-134

摘要：本文建立了全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 检测白酒中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量的方法。相对于传统 GCMS 方法，该方法的分离度更高，可以有效减少了基质对目标组分的干扰，提高了分析方法的准确度。

关键词：全二维气相色谱质谱法邻苯二甲酸酯白酒

邻苯二甲酸酯 (Phthalates) 是邻苯二甲酸形成的酯的统称，是塑胶工业中最常用的塑化剂。在人体内，邻苯二甲酸酯会产生类似于雌激素的作用。相关报道认为长期食用塑化剂超标的食品，会损害男性生殖能力，促使女性性早熟以及对免疫系统和消化系统造成伤害，甚至会损害人类基因。

白酒，因酒精度较高，是邻苯二甲酸酯类塑化剂的良好“溶剂”。在白酒生产、运输及贮存过程中接触到塑料制品均有可能引入污染。2012年11月20日媒体披露，中国酒业协会在2012年8月20日的《关于白酒产品塑化剂有关问题的说明》中指出，通过对全国白酒产品大量全面的测定，白酒产品中基本上都含有塑化剂成分。鉴于白酒在我国有巨大的消费群体，白酒中塑化剂含量检测，引人注目。

本文建立了全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 检测白酒中邻苯二甲酸酯含量的方法。相对传统 GCMS 法，该方法极大地提高了分离度，可以有效减少了基质对目标组分的干扰，降低假阳性结果，提高了分析方法的准确度。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪

GCMS-QP2010 Ultra (GC×GC-qMS)

1.2 GCMS 分析条件

GC 条件

色谱柱：柱一：DB-1(30 m × 0.25 mm × 1 μm)

柱二：BPX-50(1 m × 0.1 mm × 1 μm)

柱温程序：60°C (1 min) _20°C /min_ 220°C (1min) _
5°C /min _300°C (16min)

载气：He

载气控制方式：恒压模式

柱流量：1 mL/min

进样口温度：280°C

调制周期：5 sec

进样方式：不分流进样 (1min)

进样量：1 μL

MS 条件

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱 - 质谱接口温度：280°C

溶剂延迟时间：5 min

采集方式：全扫描 Scan

质量范围：55~350 amu

间隔时间：0.02 sec

1.3 样品前处理步骤

准确称取 20 g 白酒样品，85°C 水浴 30 min。冷却后转移至离心试管中，加入 2 mL 正己烷，震荡离心后取上层液体直接上机分析。

■ 分析结果

2.1 标准溶液出峰谱图

配制 2 mg/L (DINP 和 DIDP 的浓度为 8 mg/L) 的 17 种邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，按照上述分析条件进行分析，得到谱图如下，各组分保留时间如下表 1 所示。

在 17 种化合物中，DINP 和 DIDP 为很多异构体的混合物，在一维谱图中表现为群峰，时间跨度比较长且相互重叠，并干扰邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP) 的定性和定量，具体见图 3。在 GC×GC-qMS 的结果中，17 种邻苯二甲酸酯的分离情况良好，三种化合物在第二维得到了完全分离。

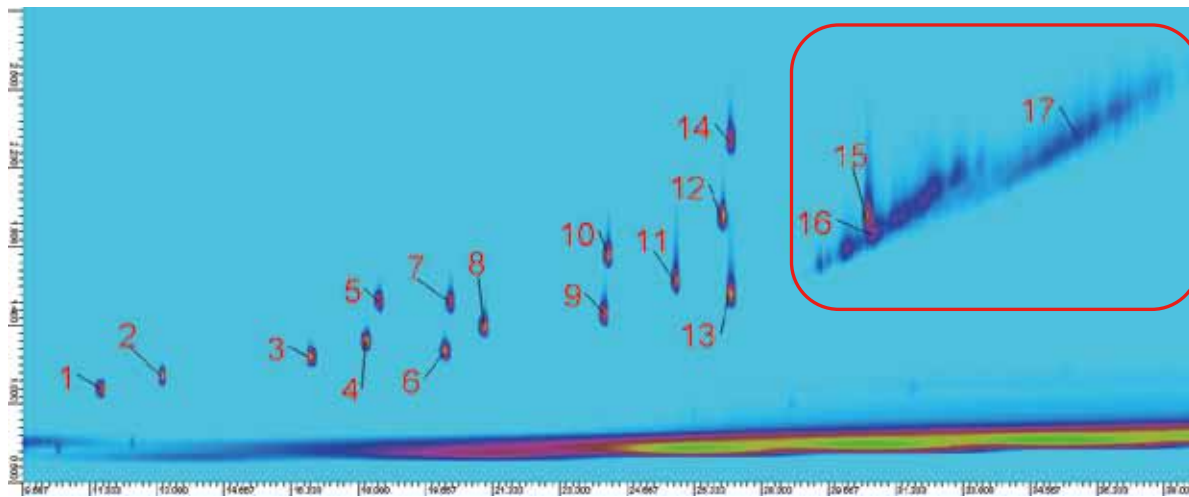


图 1 邻苯二甲酸酯混合标准品溶液 (2 mg/L) 的 GC × GC 二维轮廓图

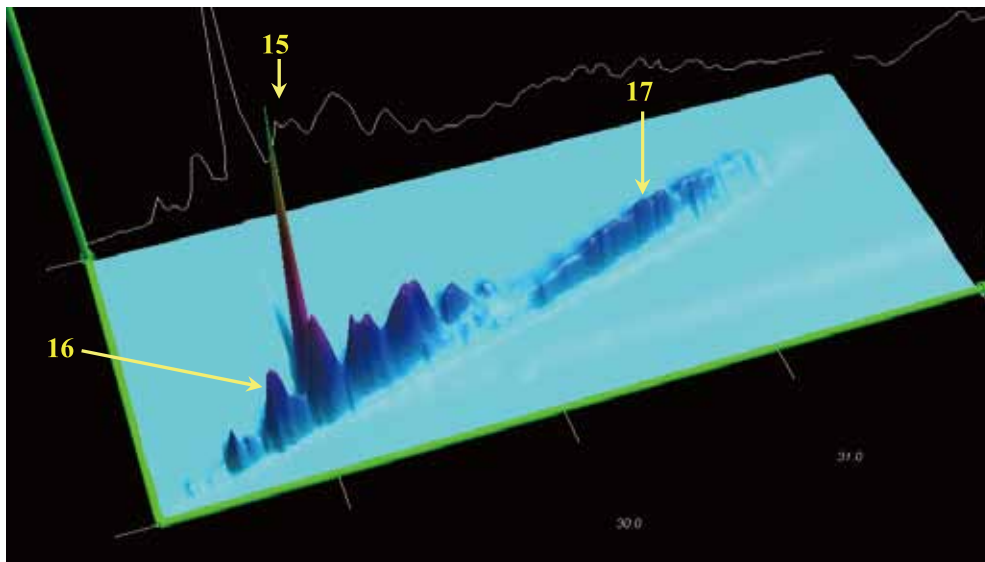


图 2 部分放大的谱图

15 DNOP, 16 DINP, 17 DIDP

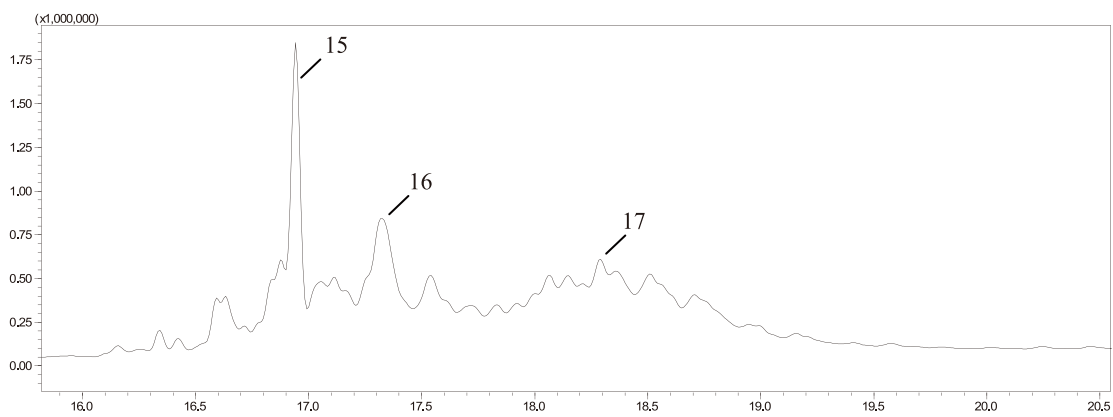


图 3 邻苯二甲酸酯的 GCMS 总离子流图

表 1 各组分的名称、二维色谱的保留时间及特征离子

| No. | 名称 | 简称 | 色谱保留时间 | | 目标离子 (m/z) | 参考离子 (m/z) |
|-----|--------------------|------|---------|---------|---------------|---------------|
| | | | 一维(min) | 二维(sec) | | |
| 1 | 邻苯二甲酸二甲酯 | DMP | 11.583 | 1.08 | 163 | 77, 133 |
| 2 | 邻苯二甲酸二乙酯 | DEP | 13.083 | 1.14 | 149 | 177, 176 |
| 3 | 邻苯二甲酸二异丁酯 | DIBP | 16.750 | 1.24 | 149 | 57, 150 |
| 4 | 邻苯二甲酸二丁酯 | DBP | 18.167 | 1.32 | 149 | 150, 205 |
| 5 | 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 | DMEP | 18.500 | 1.52 | 59 | 149, 104 |
| 6 | 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 | BMPP | 20.083 | 1.26 | 149 | 85, 167 |
| 7 | 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 | DEEP | 20.250 | 1.52 | 149 | 73, 72 |
| 8 | 邻苯二甲酸二戊酯 | DPP | 21.083 | 1.40 | 149 | 150, 237 |
| 9 | 邻苯二甲酸二己酯 | DHXP | 24.083 | 1.46 | 149 | 150, 251 |
| 10 | 邻苯二甲酸丁基苄基酯 | BBP | 24.167 | 1.76 | 149 | 91, 206 |
| 11 | 邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 | DBEP | 25.833 | 1.62 | 149 | 57, 193 |
| 12 | 邻苯二甲酸二环己酯 | DCHP | 27.000 | 1.94 | 149 | 167, 249 |
| 13 | 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 | DEHP | 27.167 | 1.56 | 149 | 167, 279 |
| 14 | 邻苯二甲酸二苯酯 | DPhP | 27.167 | 2.34 | 225 | 77, 226 |
| 15 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | DNOP | 30.583 | 1.94 | 149 | 150, 279 |
| 16 | 邻苯二甲酸二异壬酯 | DINP | 30.750 | 1.86 | 293 | 149,127 |
| 17 | 邻苯二甲酸二异癸酯 | DIDP | 35.833 | 2.36 | 307 | 149, 167 |

2.2 样品测试

按照 1.3 所述方法处理某白酒样品，结果表明，该酒样中检出了邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)，具体见下图 4。

酒中含有较多的游离脂肪酸，该类成分会干扰分析结果，造成谱库检索匹配度下降。采用 GC×GC-qMS 方法进行分析，游离脂肪酸和邻苯二甲酸酯在第二维上得到分离，背景干扰降低，谱库检索匹配度提高，图 5 为 DBP 在 GC×GC-qMS 和常规 GCMS 上谱库检索对比图。

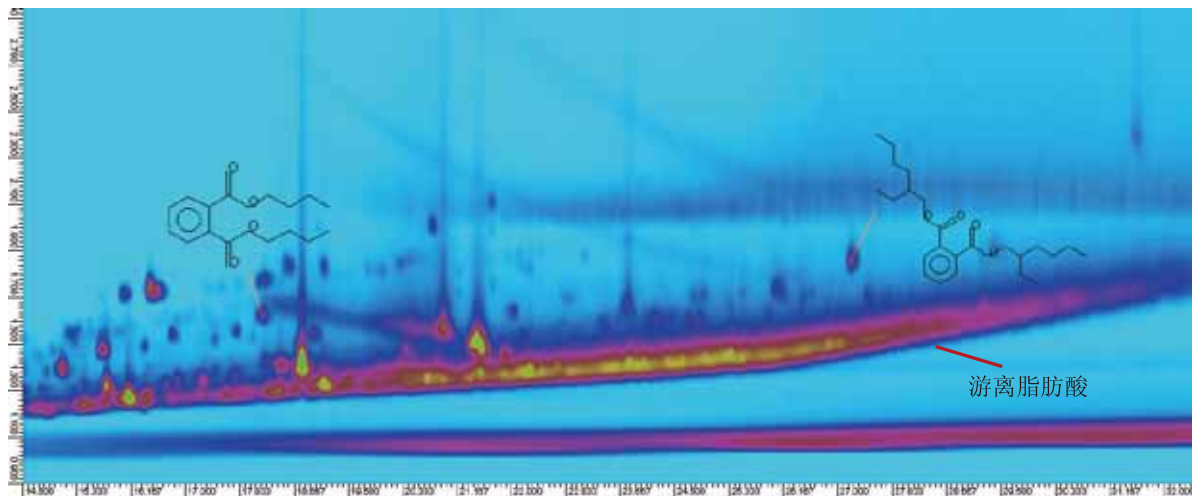
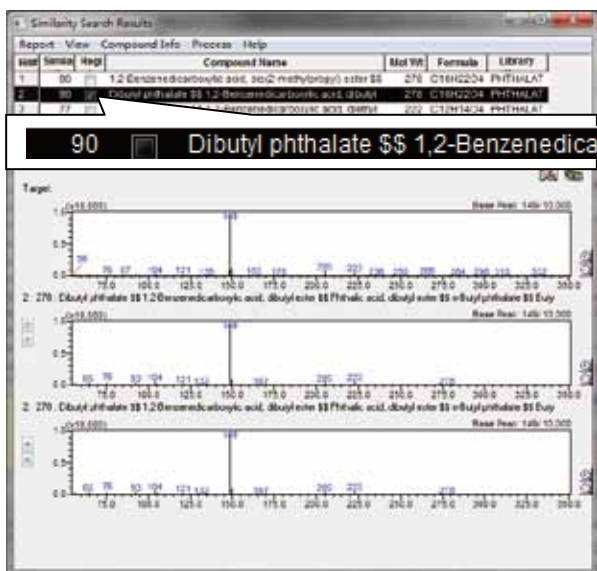


图 4 某白酒样品的 GC×GC 二维轮廓图

GC × GC-qMS 谱库检索结果



GCMS 谱库检索结果

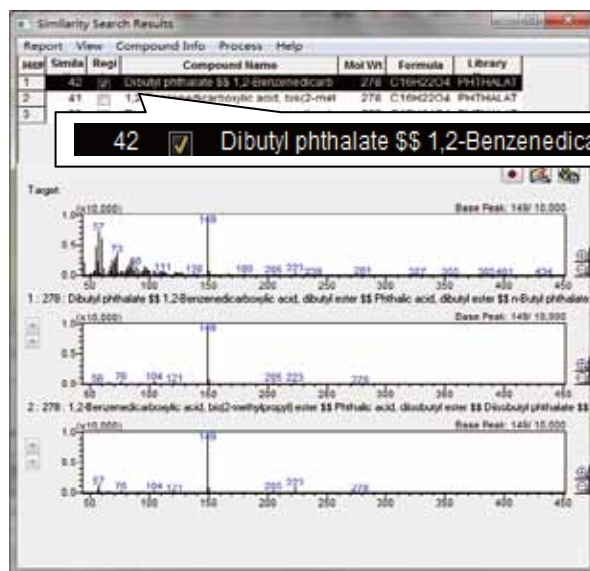


图 5 DBP 谱库检索结果对比

2.3 标准曲线、回收率及重现性结果

配制一系列浓度为 0.1、0.5、1、2、4 mg/L 的邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，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，标准曲线方程式和线性相关系数如下表 2 所示。

取空白白酒样品 20 g，分别取 3 个平行样。加入一定量邻苯二甲酸酯标准溶液，加标浓度 0.1 mg/Kg，按照上述前处理步骤和仪器工作条件进行重现性及回收率测试，结果见下表 2。

表 2 方法重现性和最低检出限

| No. | 名称 | 线性方程 | 相关系数 r | 平均回收率 (%, n=3) | RSD (%, n=3) |
|-----|------|-----------------------------------|-----------|-------------------|-----------------|
| 1 | DMP | $Y = 3.81 \times 10^6 X + 28175$ | 0.9994 | 90.72 | 5.87 |
| 2 | DEP | $Y = 3.37 \times 10^6 X + 55448$ | 0.9991 | 76.89 | 4.75 |
| 3 | DIBP | $Y = 5.63 \times 10^6 X + 108791$ | 0.9986 | 76.09 | 3.86 |
| 4 | DBP | $Y = 6.17 \times 10^6 X + 158551$ | 0.9996 | 101.76 | 5.11 |
| 5 | DMEP | $Y = 3.84 \times 10^6 X - 35125$ | 0.9993 | 89.67 | 3.12 |
| 6 | BMPP | $Y = 3.62 \times 10^6 X - 4291$ | 0.9985 | 104.54 | 7.13 |
| 7 | DEEP | $Y = 785138X - 12378$ | 0.9984 | 83.74 | 4.78 |
| 8 | DPP | $Y = 7.02 \times 10^7 X + 98364$ | 0.9981 | 79.57 | 6.85 |
| 9 | DHXP | $Y = 7.79 \times 10^6 X - 99130$ | 0.9988 | 104.26 | 3.04 |
| 10 | BBP | $Y = 3.65 \times 10^6 X - 67956$ | 0.9986 | 110.07 | 2.79 |
| 11 | DBEP | $Y = 992665X + 17175$ | 0.9981 | 114.39 | 7.37 |
| 12 | DCHP | $Y = 5.48 \times 10^6 X - 72968$ | 0.9986 | 104.28 | 6.38 |
| 13 | DEHP | $Y = 4.29 \times 10^6 X + 8156.5$ | 0.9987 | 95.78 | 5.73 |
| 14 | DPhP | $Y = 5.21 \times 10^6 X - 777664$ | 0.9987 | 101.73 | 6.83 |
| 15 | DNOP | $Y = 3.72 \times 10^6 X + 281752$ | 0.9985 | 105.09 | 3.32 |
| 16 | DINP | $Y = 183758x + 136331$ | 0.9984 | 109.78 | 8.42 |
| 17 | DIDP | $Y = 113467x + 23415$ | 0.9974 | 98.76 | 3.67 |

■ 结论

相对于传统方法,全二维气相色谱能够将较难分离的邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)在第二维色谱柱上分离,并将游离脂肪酸等干扰基质和目标组分有效地分离,结合质谱联用,能够使分析结果的准确度得到大大提升。