

气相色谱质谱法测定饼干中 16 种邻苯二甲酸酯类含量

GCMS-137

摘要: 本文利用正己烷超声提取饼干中的邻苯二甲酸酯类化合物, 结合岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010Ultra, 建立了饼干中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物检测的方法。该方法在 0.008-2.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内标准曲线的线性相关系数在 0.9973-0.9999 之间, 各组分量重现性 RSD 小于 3.32%, 检出限为 0.244~8.560 $\mu\text{g/L}$ (3 倍信噪比), 加标回收率平均值为 74.0%~120.1%。该方法样品处理简单, 操作简便, 可用于饼干中邻苯二甲酸酯类化合物的检测。

关键词: 气相色谱质谱联用仪 邻苯二甲酸酯 饼干

邻苯二甲酸酯 (phthalic acid ester, PAE) 在工业上用作增塑剂, 以增加塑料及橡胶制品的柔软性, 被广泛用于食品包装, 其在塑料中含量高达 20% ~ 30%。PAEs 与聚烯烃分子之间由氢键或范德华力连结, 保留了相对独立的化学性质, 随着时间的推移, 可由塑料中迁移到外环境。

作为塑料包装食品之一的饼干很容易会受到 PAEs 的污染, PAEs 是一类环境激素, 可通过呼吸、饮食和皮肤接触进入人体内, 从而对人体健康造成危害。目前欧盟和美国已经通过对多种邻苯二甲酸酯在儿童玩具中的最高含量的限制法规, 欧盟已经禁止多种邻苯二甲酸酯在化妆品中的应用, 日本也已出台《食品卫生法》和《玩具安全标准 ST2002》限制玩具和食品包装材料中的邻苯二甲酸酯类, 我国卫生部于 2011 年 6 月公布的《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》对食品中的塑化剂进行了严格限制。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

GCMS 参数:

色谱柱: Rxi-5SilMS, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μm
柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (1min)15 $^{\circ}\text{C}$ /min220 $^{\circ}\text{C}$ (0min)
5 $^{\circ}\text{C}$ /min280 $^{\circ}\text{C}$ (3min)

进样口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流 (1min)

载气: 氦气

载气线速度: 40 cm/sec

接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

离子化方式: EI

进样量: 1 μL

采集方式: SCAN/SIM

溶剂延迟时间: 5min

质量数范围: 35~500

1.3 样品制备

用研钵将样品粉碎后, 称取 0.1g 样品于具塞玻璃管中, 用移液枪加入 5mL 正己烷, 超声提取 30min, 取上层清液 1mL, 待上机分析。

结果讨论

2.1 标准谱图

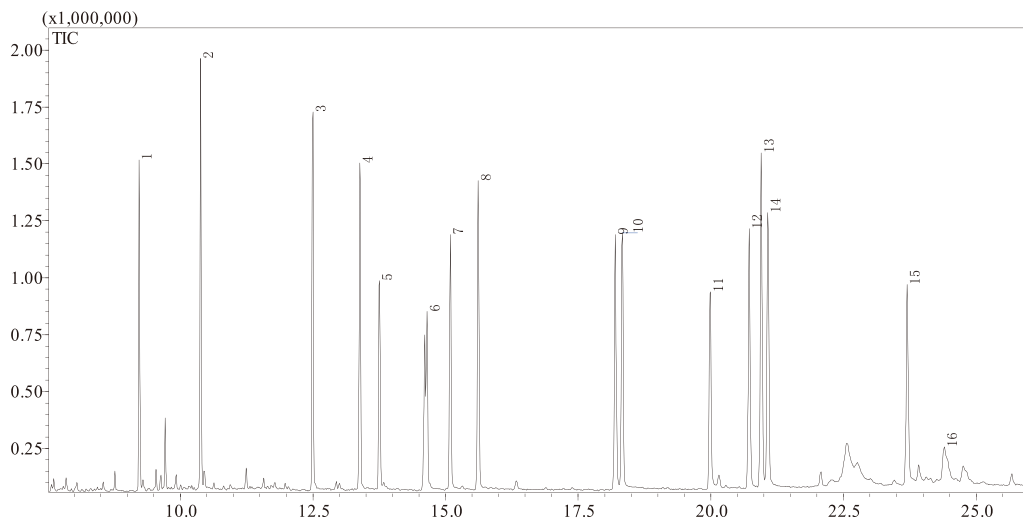


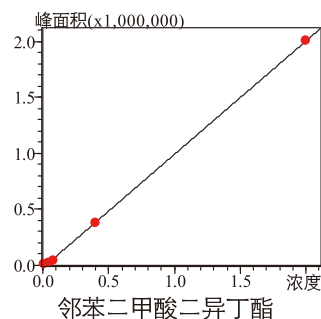
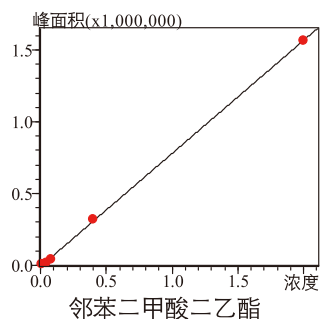
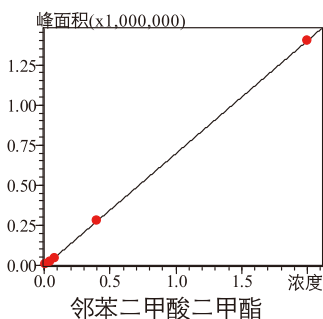
图1 16种 PAEs 混标总离子流图 (2.000 $\mu\text{g/mL}$)

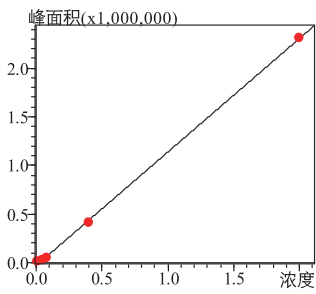
表1 16种邻苯二甲酸酯类化合物保留时间和特征离子

No.	中文名称	保留时间	定量离子	定性离子	
				1	2
1	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	9.225	163	77	133
2	邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	10.383	149	177	105
3	邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	12.500	57	104	149
4	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	13.383	149	104	76
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 (DMEP)	13.758	149	59	104
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 (BMPP)	14.650	149	85	167
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 (DEEP)	15.092	149	73	104
8	邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)	15.617	149	237	150
9	邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)	18.200	149	251	104
10	邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP)	18.333	149	91	206
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 (DBEP)	19.992	149	101	85
12	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	20.725	149	55	167
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	20.950	149	167	71
14	邻苯二甲酸二苯酯 (DPP)	21.075	225	77	104
15	邻苯二甲酸二辛酯 (DNOP)	23.700	149	150	279
16	邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)	24.400	149	57	71

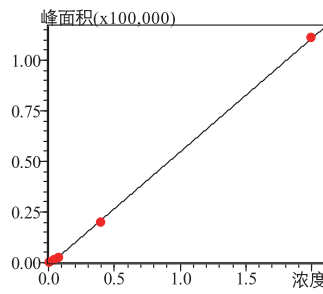
2.2 标准曲线

使用正己烷配制邻苯二甲酸酯混合标准溶液，浓度分别为 0.008、0.040、0.080、0.400、2.000 $\mu\text{g/mL}$ 。各组分标准曲线如下所示。

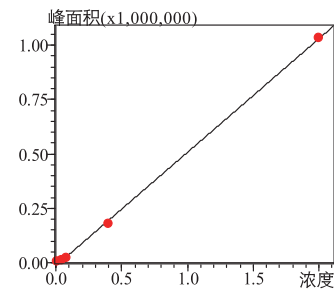




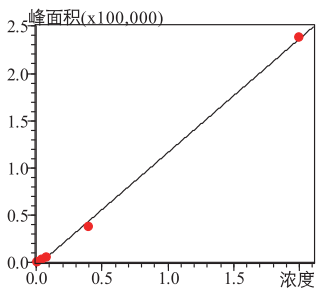
邻苯二甲酸二丁酯



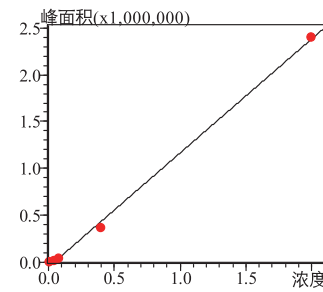
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯



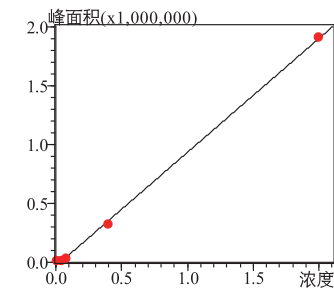
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯



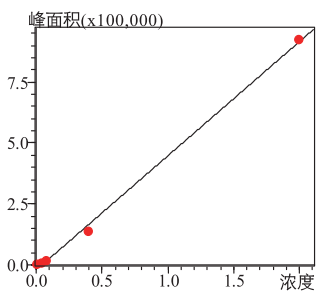
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯



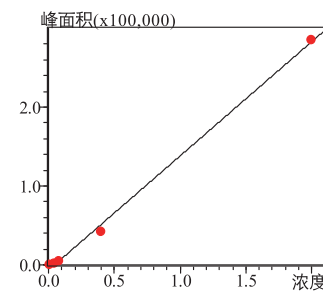
邻苯二甲酸二戊酯



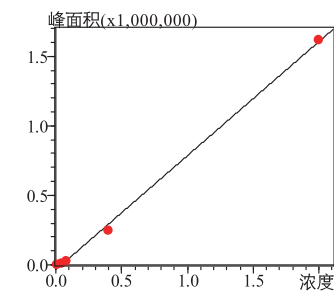
邻苯二甲酸二己酯



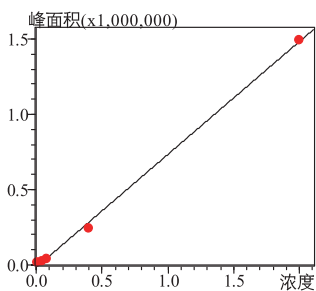
邻苯二甲酸丁基苄酯



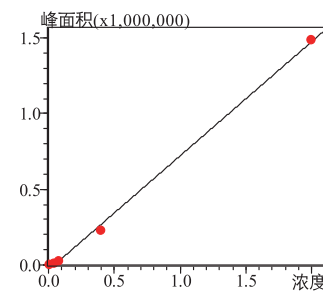
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯



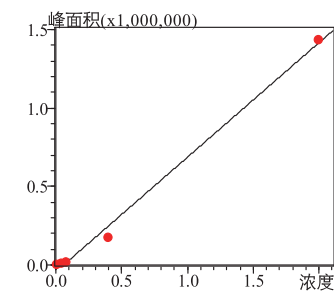
邻苯二甲酸二环己酯



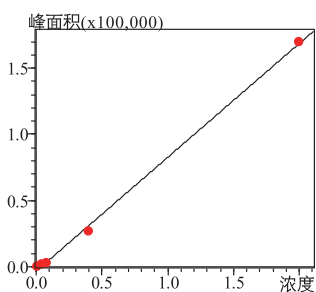
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯



邻苯二甲酸二苯酯



邻苯二甲酸二辛酯



邻苯二甲酸二壬酯

2.3 检出限及重现性

根据 0.080 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍噪声)。各组分检出限及重现性见表 2。

表 2 16 种邻苯二甲酸酯类化合物检出限与重现性

No.	组分名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
1	DMP	0.9999	1.711	1.18
2	DEP	0.9998	0.244	2.21
3	DIBP	0.9998	0.255	3.17
4	DBP	0.9997	0.284	3.10
5	DMEP	0.9998	1.020	0.45
6	BMPP	0.9996	1.620	2.74
7	DEEP	0.9992	4.100	0.42
8	DPP	0.9991	0.482	3.22
9	DHXP	0.9995	0.692	2.60
10	BBP	0.9990	1.656	3.32
11	DBEP	0.9988	5.149	2.56
12	DCHP	0.9991	0.899	0.85
13	DEHP	0.9992	0.601	2.04
14	DPP	0.9990	0.600	1.89
15	DNOP	0.9973	1.413	1.69
16	DNP	0.9992	8.560	1.26

2.4 回收率

将 PAEs 混合标准溶液分别添加到两个样品中(饼干 1, 饼干 2), 样品加标处理方法与未加标样品前处理方法相同, 加标浓度为 0.500 mg/kg。加标样品分别平行制样 3 次。回收率结果见表 3。

表 3 样品中各组分测定结果与加标回收率

No.	化合物名称	饼干1		No.	化合物名称	饼干2	
		测定结果	加标回收率			测定结果	加标回收率
		(mg/kg)				(mg/kg)	
1	DMP	ND	90.2	1	DMP	ND	81.4
2	DEP	0.70	114.6	2	DEP	ND	74.0
3	DIBP	ND	118.3	3	DIBP	ND	79.4
4	DBP	2.25	105.2	4	DBP	ND	82.0
5	DMEP	1.00	84.0	5	DMEP	ND	82.2
6	BMPP	8.00	90.5	6	BMPP	1.66	83.5
7	DEEP	ND	102.0	7	DEEP	ND	83.3
8	DPP	ND	105.7	8	DPP	2.10	89.1
9	DHXP	12.05	120.1	9	DHXP	ND	80.5
10	BBP	ND	108.9	10	BBP	2.25	88.0
11	DBEP	ND	108.3	11	DBEP	ND	90.4
12	DCHP	ND	112.4	12	DCHP	0.044	88.1
13	DEHP	1.45	109.7	13	DEHP	0.041	89.3
14	DPP	ND	108.0	14	DPP	ND	89.3
15	DNOP	3.00	120.3	15	DNOP	0.060	100.6
16	DNP			16	DNP	ND	75.8

■ 结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2010Ultra 分析饼干中 16 种邻苯二甲酸酯类增塑剂，方法操作简单，在 0.008~2.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内标准曲线线性良好，检出限为 0.244~8.560 $\mu\text{g}/\text{L}$ (3 倍信噪比)，加标回收率平均值为 74.0%~120.1%。本方法可用于饼干中 16 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测。