

GCMS 法测定蜂蜜中 21 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量

GCMS-152

摘要：本文利用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 建立了一种快速测定蜂蜜中 21 种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量的方法。蜂蜜加水溶解，使用正己烷提取后进样分析。结果显示，方法在 0.01~1.00 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好，相关系数均大于 0.996，以 3 倍信噪比计算检出限为 1.0~10.0 $\mu\text{g/L}$ ，各组分峰面积 RSD<5% (n=3)，样品加标平均回收率为 70.8%~119.2%。该方法前处理简单、成本较低、分析速度快，适合蜂蜜中 21 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的实时监测。

关键词：气相色谱质谱联用仪 蜂蜜 邻苯二甲酸酯

邻苯二甲酸酯 (PAEs)，又称酞酸酯，是一类非常重要的增塑剂和软化剂，广泛用于食品包装材料中。邻苯二甲酸酯与高分子聚合物之间不是共价键化学结合，不与聚合物起化学反应，二是物理结合，因此随着时间的推移，这类物质会慢慢从材料中溢出。邻苯二甲酸酯在人体内蓄积，且不易排出，对哺乳动物生殖系统有致癌作用和抗雄性激素作用。

蜂蜜是一种营养价值很高的纯天然食品，具有补中、

润燥、止痛、解毒等作用，颇受消费者的喜爱。随着我国经济的发展，塑料瓶 / 桶装蜂蜜已广泛被人们使用，因此应该注重包装蜂蜜塑料中有害物质的迁移问题。

由于蜂蜜形状黏稠，成分复杂，故先用水将蜂蜜溶解之后，利用正己烷来提取后上机。本文利用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 仪器建立了一种蜂蜜中 21 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速检测的方法，该方法操作简单，灵敏度高。

实验部分

1.1 仪器

分析仪器：GCMS-QP2010 Ultra

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

1.2 分析条件

色谱柱：Intercap-5 MS/Sil, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序：90 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _210 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_

5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_

25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (4 min)

载气控制方式：恒线速度 (37.0 cm/sec)

进样方式：不分流

采集模式：SIM，特征离子见表 1。

1.3 样品前处理

取蜂蜜样品 5.0 g，加入纯水 10 mL，涡动 1 min 使其完全溶解，加入正己烷 10 mL 超声波提取 10 min，振荡提取 20 min，3000 rpm 离心 5 min，重复提取一次，合并上清液，旋转蒸发 (40 $^{\circ}\text{C}$) 至干。2.0 mL 正己烷复溶 (超声溶解残留物)，过 0.2 μm 滤膜待分析。

结果与讨论

2.1 标准谱图

21 种 PAEs 混标溶液 TIC 图如图 1 所示，其特征碎片离子见表 1。

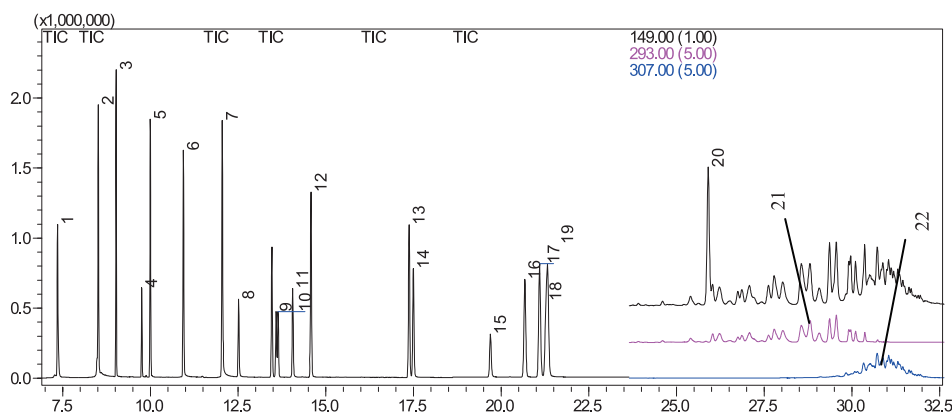


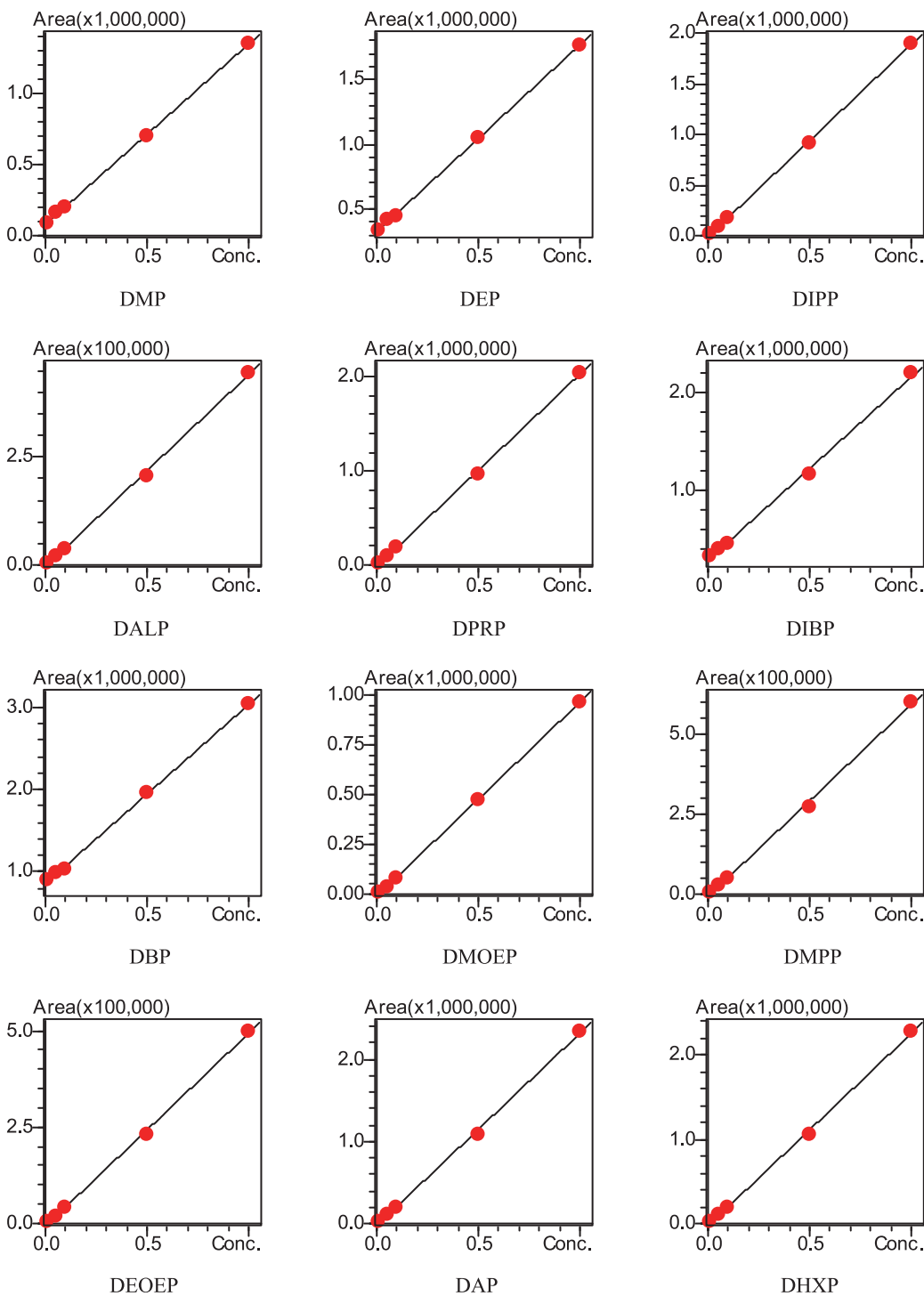
图 1 21 种邻苯二甲酸酯类混合标准溶液 TIC 图 (1.0 µg/mL)

表 1 21 种邻苯二甲酸酯类化合物特征碎片离子 (m/z)

NO.	中文名称	CAS	保留时间	定量离子	定性离子	定性离子
1	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	131-11-3	7.358	163	77	133
2	邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	84-66-2	8.534	149	177	176
3	邻苯二甲酸二异丙酯 (DIPP)	605-50-5	9.043	149	105	150
4	邻苯二甲酸二烯丙酯 (DALP)	131-17-9	9.773	149	104	189
5	邻苯二甲酸二丙酯 (DPRP)	131-16-8	10.019	149	150	191
6	邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	84-69-5	10.966	149	167	206
7	邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)	84-74-2	12.077	149	205	150
8	邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯 (DMOEP)	117-82-8	12.547	59	193	149
9	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 (BMPP1)	146-50-9	13.619	149	121	251
10	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 (BMPP2)	146-50-9	13.683	149	121	251
11	邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯 (DEOEP)	605-54-9	14.089	73	72	221
12	邻苯二甲酸二戊酯 (DAP)	131-18-0	14.609	149	219	150
13	邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)	84-75-3	17.412	149	233	150
14	邻苯二甲酸二丁苄酯 (BBP)	85-68-7	17.534	149	91	206
15	邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯 (DBOEP)	117-83-9	19.74	193	176	149
16	邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	84-61-7	20.725	149	167	249
17	邻苯二甲酸二庚酯 (DHP)	3648-21-3	21.147	149	57	265
18	邻苯二甲酸二苯酯 (DPP)	84-62-8	21.321	225	77	226
19	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP)	117-81-7	21.377	149	279	167
20	邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	117-84-0	25.925	149	150	279
21	邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	68515-48-0	29.605	293	149	127
22	邻苯二甲酸二异酯 (DIDP)	26761-40-0	30.749	307	446	321

2.2 标准曲线及相关系数

以正己烷为溶剂，配制 21 种邻苯二甲酸酯类混合标准溶液，浓度分别为 0.01、0.05、0.10、0.50、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (DINP、DIDP 浓度分别为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。标准曲线如下图所示。



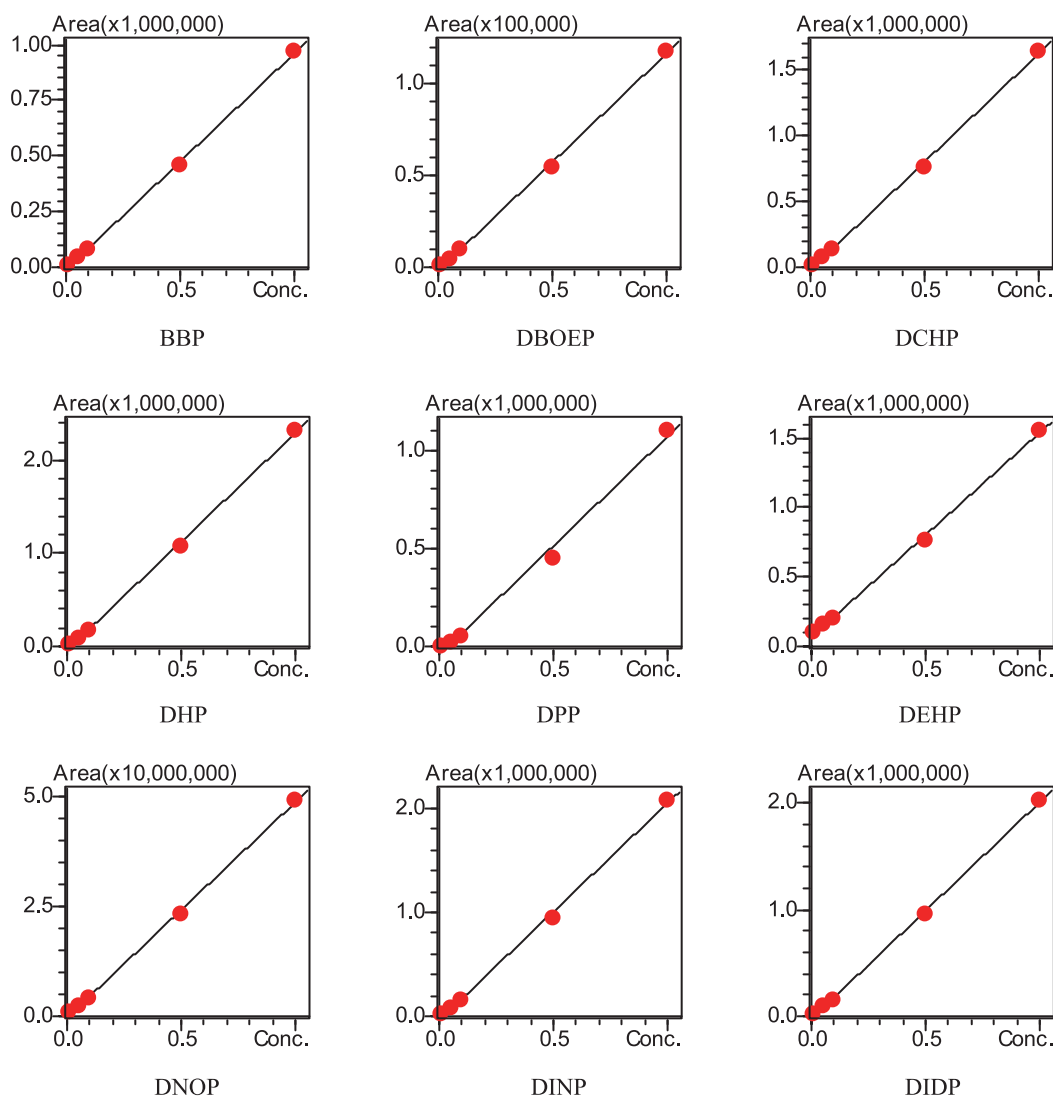


表 2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	No.	组分名称	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	DMP	0.999	1.0	12	DHXP	0.999	1.0
2	DEP	0.999	1.0	13	BBP	0.999	1.0
3	DIPP	0.999	1.0	14	DBOEP	0.999	1.0
4	DALP	0.999	1.0	15	DCHP	0.999	1.0
5	DPRP	0.999	1.0	16	DHP	0.999	1.0
6	DIBP	0.999	1.0	17	DPP	0.996	1.0
7	DBP	0.999	1.0	18	DEHP	0.999	1.0
8	DMOEP	0.999	1.0	19	DNOP	0.999	1.0
9	BMPP	0.999	1.0	20	DINP	0.999	10
10	DEOEP	0.999	1.0	21	DIDP	0.999	10
11	DAP	0.999	1.0				

表 3 样品加标回收率结果(%)

No.	组分名称	100 µg/kg		No.	组分名称	100 µg/kg	
		平均回收率	RSD%			平均回收率	RSD%
1	DMP	75.2	2.1	12	DHXP	96.8	2.4
2	DEP	70.8	1.0	13	BBP	101.6	2.5
3	DIPP	78.4	1.7	14	DBOEP	111.6	2.8
4	DALP	75.2	1.9	15	DCHP	113.6	2.8
5	DPRP	79.6	2.0	16	DHP	104	2.6
6	DIBP	119.2	3.0	17	DPP	98.8	2.5
7	DBP	114.4	3.4	18	DEHP	109.6	3.2
8	DMOEP	74.4	1.9	19	DNOP	114.8	4.9
9	BMPP	85.6	2.1	20	DINP	104.4	2.6
10	DEOEP	91.2	2.3	21	DIDP	93.6	2.3
11	DAP	94.8	2.4				

2.4 样品测定结果

选取市售某种蜂蜜，依照前处理方法处理后进样分析，定量结果如下表 4 所示。

表 4 蜂蜜样品定量结果

No.	组分名称	定量结果 µg/kg	No.	组分名称	定量结果 µg/kg
1	DMP	N.D	12	DHXP	N.D
2	DEP	21.9	13	BBP	N.D
3	DIPP	N.D	14	DBOEP	N.D
4	DALP	N.D	15	DCHP	N.D
5	DPRP	N.D	16	DHP	N.D
6	DIBP	N.D	17	DPP	N.D
7	DBP	55.7	18	DEHP	N.D
8	DMOEP	N.D	19	DNOP	N.D
9	BMPP	N.D	20	DINP	N.D
10	DEOEP	N.D	21	DIDP	N.D
11	DAP	N.D			

注：N.D 表示未检出

结论

采用岛津公司气相色谱质谱联用仪 (GCMS-QP2010 Ultra) 分析蜂蜜中 21 种邻苯二甲酸酯类增塑剂，方法操作简单，在 0.01~1.00 µg/mL 标准曲线范围内线性良好，仪器检出限为 1.0~10.0 µg/L(3 倍信噪比计算)，加标回收率平均值为 70.8%~119.2%。本方法可用于蜂蜜中 21 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的快速检测。