

GCMS 法测定牛奶中邻苯二甲酸酯类含量

GCMS-155

摘要：本文利用正己烷超声提取牛奶，结合岛津 GCMS-QP2010 Ultra 仪器，建立了牛奶中 16 种邻苯二甲酸酯测定的气相色谱质谱联用方法。在 0.025~1 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内建立标准曲线，线性关系良好，相关系数 r 为 0.9993~0.9999，且面积重现性良好，RSD 小于 3%。该方法操作简单，检出限为 0.005 $\mu\text{g/mL}$ ，样品加标回收率为 71.0~94.0%。该方法可用于牛奶中邻苯二甲酸酯的快速测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 牛奶 增塑剂 邻苯二甲酸酯

近期因为白酒中“增塑剂”事件，PAEs 再一次引起人们普遍关注。

邻苯二甲酸酯类化合物 (PAEs) 作为一种塑料改良剂，广泛应用于塑料、农药、涂料、化妆品、食品包装物等产品中，PAEs 已经成为环境中的主要污染物之一。邻苯二甲酸酯 (PAEs) 是一种类似雌激素的环境激素，研究表明，其会影响人体的内分泌系统，干扰正常的荷尔蒙分泌，其损害严重时可导致细胞突变，最终致畸或致癌。

牛奶是一种营养价值很高的食品，除膳食纤维外，

牛乳含有人体所需要的全部营养物质，是惟一的全营养食物，其营养价值之高，是其他食物无法比拟的，是人们生活中比不可少的饮品。因此牛奶中的塑化剂的迁移问题更需要受到关注。

本文用正己烷萃取牛奶中的邻苯二甲酸酯类化合物，采用 N-丙基乙二胺固相分散净化，离心后取上清液进行 GC/MS 测定，建立了一种牛奶中邻苯二甲酸酯类的检测方法，该方法操作简单，灵敏度高，检出限低，且适用性强。

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：DB-5 MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：60 $^{\circ}\text{C}$ _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 220 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) _

5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _ 280 $^{\circ}\text{C}$ (4 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流 (1 min)

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度

载气线速度：36.5 cm/sec

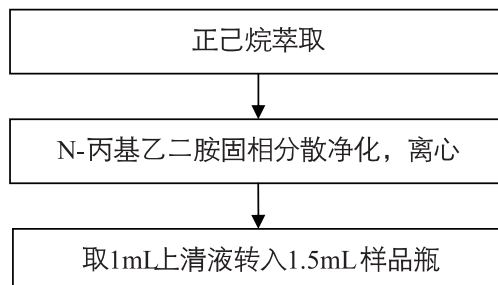
接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

离子化方式：EI

采集方式：SIM

1.3 样品前处理



结果讨论

2.1 标准谱图

PAEs 混标溶液总离子流图如图 1 所示。

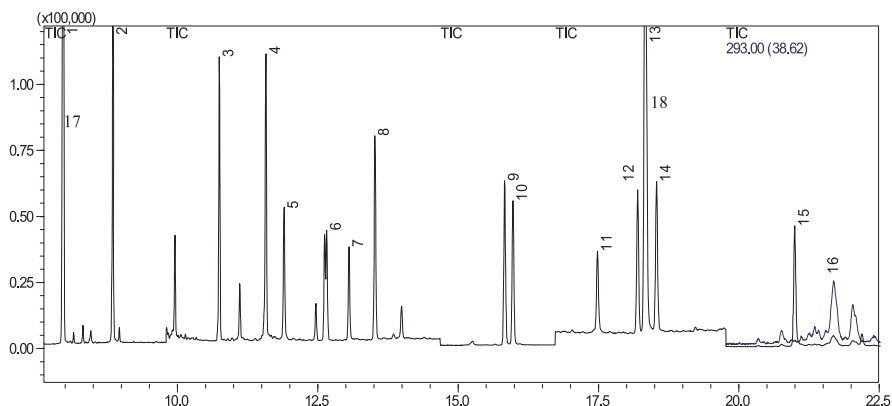


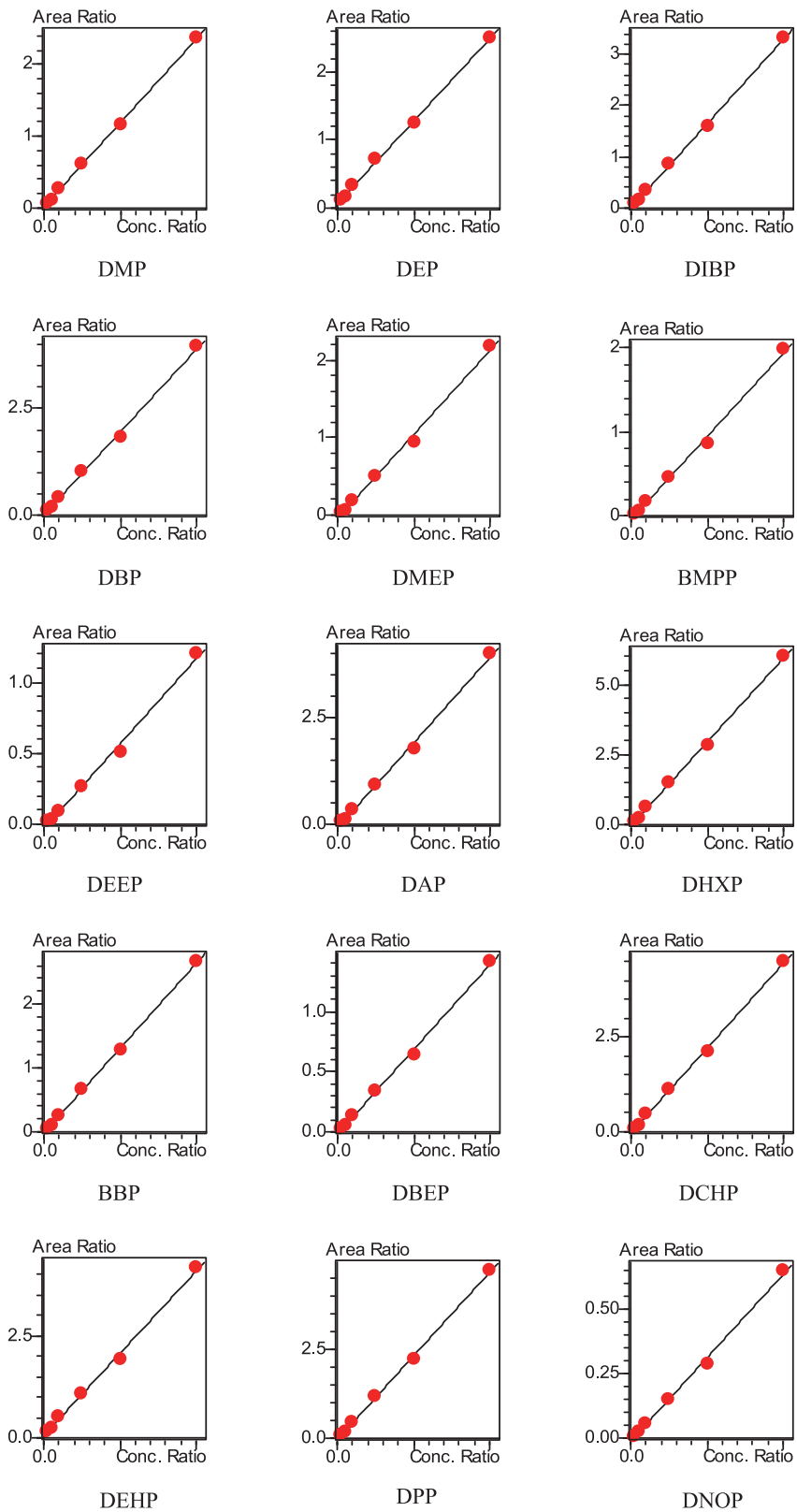
图 1.PAEs 混标总离子流图(0.1 μ g/mL)

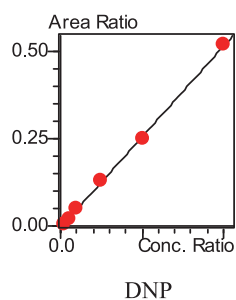
表 1 标准溶液保留时间和特征离子

No.	化合物名称	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	7.967	163	77	133
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	84-66-2	8.850	149	177	176
3	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	84-69-5	10.750	149	167	206
4	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	84-74-2	11.575	149	205	150
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯(DMOEP)	117-82-8	11.900	59	193	149
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP1)	146-50-9	12.625	149	121	251
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯(DEOEP)	605-54-9	13.058	73	72	221
8	邻苯二甲酸二戊酯(DAP)	131-18-0	13.517	149	219	150
9	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	84-75-3	15.833	149	233	150
10	邻苯二甲酸二丁苄酯(BBP)	85-68-7	15.983	149	91	206
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯(DBOEP)	117-83-9	17.483	193	176	149
12	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	84-61-7	18.200	149	167	249
13	邻苯二甲酸二苯酯(DPP)	84-62-8	18.358	225	77	226
14	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)	117-81-7	18.542	149	279	167
15	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	117-84-0	21.000	149	150	279
16	邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	84-76-4	21.700	149	127	293
17	邻苯二甲酸二甲酯-D4(DMP-D4)	93951-89-4	7.959	167	81	198
18	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯-D4 (DEHP-D4)	93951-87-2	18.323	153	108	171

2.2 标准曲线

使用正己烷配制邻苯二甲酸酯混合标准系列，分别以 DMP-D4、DEHP-D4 为内标，浓度分别为 0.025、0.05、0.1、0.5、1 $\mu\text{g/mL}$ 。各组分标准曲线如下所示。





2.3 检出限及重复性

根据 0.025 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液数据, 计算方法检出限 (3 倍噪声计算)。各组分检出限见表 2, 连续 5 针进样测定, 峰面积 RSD 小于 2%, 重复性良好。

表2. 各组分标准曲线相关系数、检出限及面积重现性(n=5)

No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)	%RSD	No.	化合物	相关系数	检出限 ($\mu\text{g/mL}$)	%RSD
1	DMP	0.9998	0.005	1.26	9	DHXP	0.9993	0.005	0.54
2	DEP	0.9996	0.005	1.57	10	BBP	0.9996	0.005	0.93
3	DIBP	0.9996	0.005	0.95	11	DBEP	0.9997	0.005	1.76
4	DBP	0.9995	0.005	1.02	12	DCHP	0.9993	0.005	0.72
5	DMEP	0.9991	0.005	0.56	13	DEHP	0.9997	0.005	0.34
6	BMPP	0.9994	0.005	0.45	14	DPP	0.9996	0.005	0.70
7	DEEP	0.9990	0.005	1.34	15	DNOP	0.9996	0.005	0.87
8	DPP	0.9998	0.005	1.26	16	DNP	0.9996	0.005	1.44

2.4 回收率

将 PAEs 混标溶液添加到牛奶, 按照样品前处理方法制备, 样品中加标浓度分别为 0.1 mg/kg、0.5 mg/kg。每浓度加标样品分别平行制样 3 次。回收率及 3 次平行样品 RSD% 结果见表 3。

表3. 样品加标回收率

No.	化合物名称	0.1mg/kg		0.5mg/kg	
		回收率%	RSD%	回收率 %	RSD%
1	DMP	94.0	3.30	88.2	1.63
2	DEP	73.1	4.31	79.3	3.03
3	DIBP	75.3	4.14	83.2	2.46
4	DBP	93.2	2.56	92.1	1.36
5	DMEP	71.0	3.48	85.5	4.06
6	BMPP	75.8	4.47	82.3	3.22
7	DEEP	75.5	5.15	81.6	2.64
8	DPP	76.4	5.04	79.7	1.93
9	DHXP	80.3	5.26	82.7	4.04
10	BBP	72.5	3.90	74.4	2.05
11	DBEP	79.3	5.08	79.5	3.58
12	DCHP	85.6	5.26	84.8	0.97

13	DEHP	91.8	5.26	85.4	1.73
14	DPP	72.3	4.55	76.0	4.17
15	DNOP	74.3	3.35	80.6	4.96
16	DNP	71.9	4.15	75.4	3.05

2.4 样品测定结果

选取市售某种牛奶，依照前处理方法处理后进样分析，谱图如图 2 所示，定量结果如下表 4 所示。

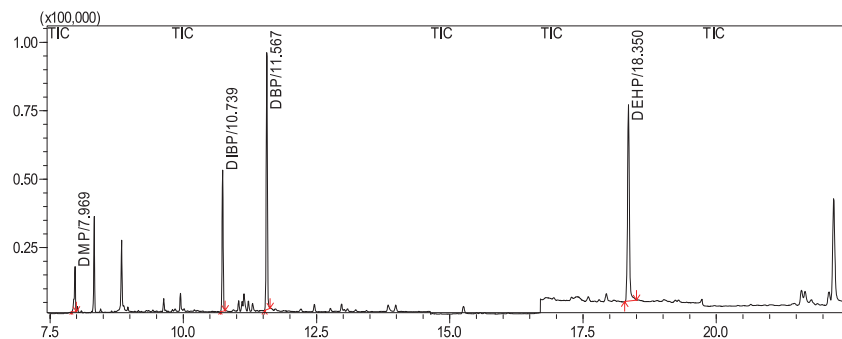


图2.牛奶样品色谱图

表4.牛奶样品定量结果

No.	组分名称	定量结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	No.	组分名称	定量结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1	DMP	13.6	9	DHXP	N.D
2	DEP	N.D	10	BBP	N.D
3	DIBP	44.6	11	DBEP	N.D
4	DBP	50.0	12	DCHP	N.D
5	DMEP	N.D	13	DEHP	65.0
6	BMPP	N.D	14	DPP	N.D
7	DEEP	N.D	15	DNOP	N.D
8	DPP	N.D	16	DNP	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)分析牛奶中的邻苯二甲酸酯,方法操作简单,在 0.025~1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准曲线范围内线性良好,且检出限为 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$,样品加标回收率为 71.0~94.0%。本方法可以用于牛奶中的邻苯二甲酸酯的检测。