

GCMS 法直接测定白酒中邻苯二甲酸酯类化合物含量

GCMS-187

摘要：本文建立了以 DEHP-d4 为内标，气相色谱质谱联用法直接测定白酒中邻苯二甲酸酯类化合物含量的方法。方法在 0.05~2 mg/L 范围内线性良好，回收率在 75.59~118.92% 之间，RSD% (n=5) 小于 10%。由于该方法几乎不需要前处理，能最大程度消除前处理过程中的交叉污染问题。

关键词：气相色谱质谱联用仪 白酒 邻苯二甲酸酯

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。

气相色谱质谱联用法为邻苯二甲酸酯类化合物最常用的分析方法。前处理一般采用正己烷将白酒中邻苯二

甲酸酯类化合物萃取出。但在前处理过程中，环境介质中无处不在的邻苯二甲酸酯类会干扰分析，影响定量结果准确性，并造成结果假阳性。

基于以上背景，本文以 DEHP-d4 为内标，白酒样品不经处理直接进样测定其中的邻苯二甲酸酯类化合物含量。采样内标法，一定程度校准了基质效应。另外，实验几乎不需要前处理，简化了工作流程，并最大减少了前处理过程中的交叉污染。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

GCMS 参数

色谱柱：Rtx-5Sil MS, 30m×0.25mm×0.25μm

柱温程序：60°C (1min) _20v/min_220°C (1min)
_10°C /min_300v (6min)

进样口温度：280°C

进样方式：不分流进样时间 (1min)

1.3 样品处理

取 1mL 白酒于进样小瓶中，加入一定量的 DEHP-d4 内标，直接上机分析。

进样量：0.5μL

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度

载气线速度：40 cm/sec

接口温度：280°C

离子源温度：200°C

离子化方式：EI

采集方式：选择离子扫描 SIM

■ 结果讨论

2.1 标准谱图

7 种邻苯二甲酸酯的混标溶液总离子流图如图 1 所示。

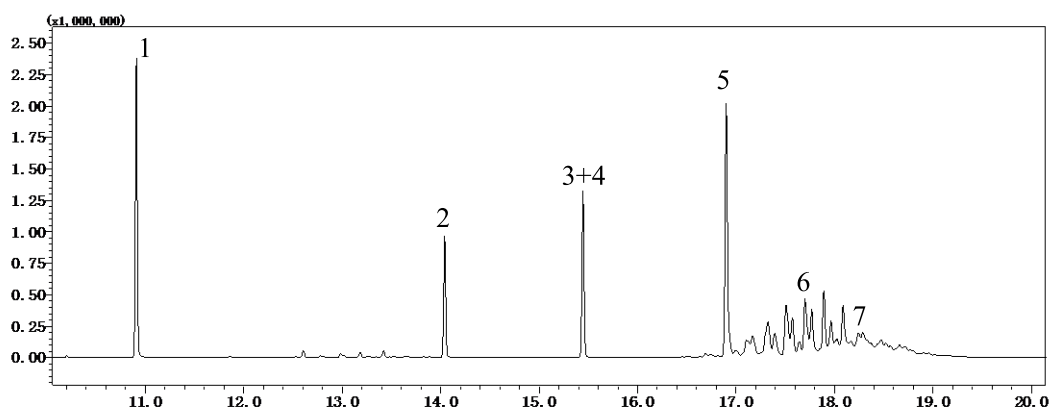


图1 邻苯二甲酸酯标准溶液的总离子流图 (1 µg/mL)

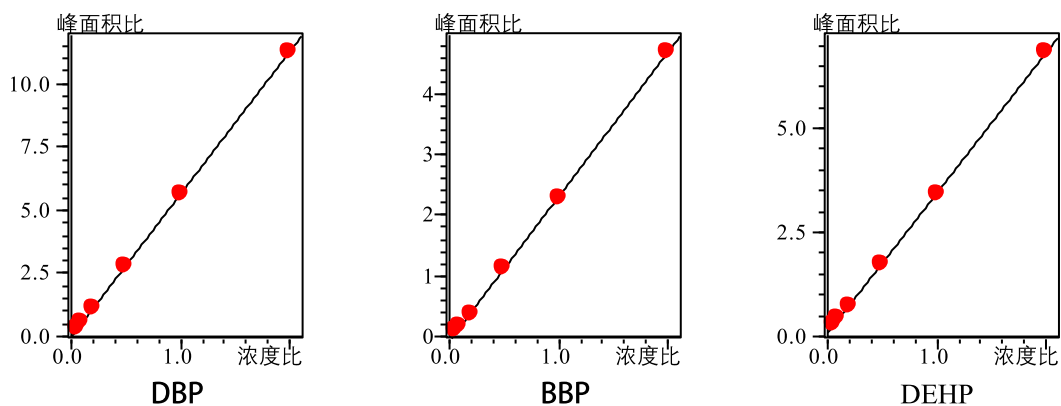
表1 标准溶液保留时间和特征离子

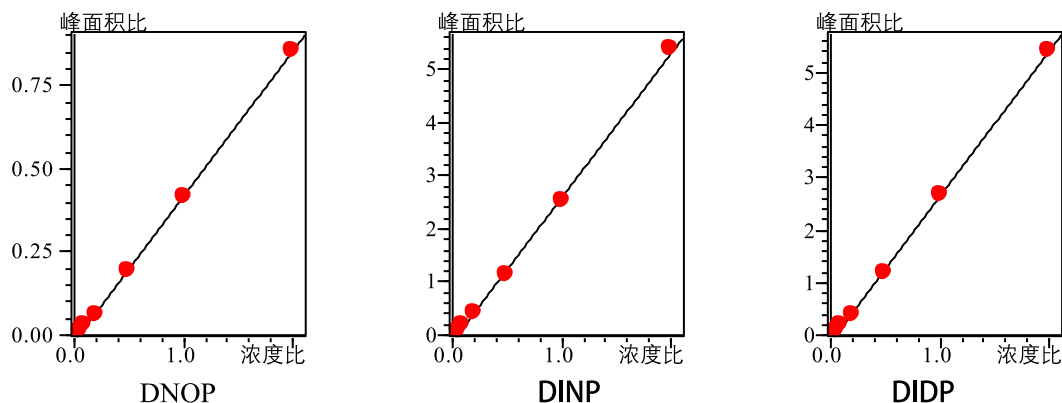
No.	保留时间 (min)	化合物名称	简写	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)	检出限 (µg/Kg)
1	10.912	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	149	150、223	0.59
2	14.043	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	149	91、206	2.31
3	15.449	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	149	167、279	0.75
4	15.435	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯-d4	DEHP-D4	153	171、283	-
5	16.904	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	149	150、279	1.98
6	17.513	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	293	149、167	6.91
7	18.247	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	307	149、167	15.32

2.2 标准曲线

使用乙醇配制邻苯二甲酸酯混合标准溶液,加入一定量的内标物 DEHP-d4,浓度分别为 0.05/0.2、0.1/0.4、0.2/0.8、0.5/2、1/4、2/8 µg/mL。其中, DINP 和 DIDP 为群峰,浓度为其他组分的 4 倍。各组标准曲线如下所示。

以 3 倍信噪比计算方法检出限,结果见表 1。





2.3 回收率及精密度

加入一定量的邻苯二甲酸酯混标溶液添加到空白酒样中，加标浓度为 0.05 mg/kg，共制备 5 份平行样。计算回收率和精密度，结果见表 2。

表2 样品加标回收率

No.	化合物名称	回收率%	RSD%(n=5)
1	DBP	94.02	9.41
2	BBP	118.92	3.65
3	DEHP	75.59	0.66
4	DNOP	113.80	5.13
5	DINP	116.31	5.78
6	DIDP	112.94	5.15

结论

本文采用气相色谱质谱联用法分析白酒中的邻苯二甲酸酯，方法操作简单，标准曲线在 0.05~2 μ g/mL 范围内线性良好。该方法采用直接进样法，简化了前处理流程，并最大程度地消除交叉污染，因此本方法可以用于白酒中邻苯二甲酸酯类化合物的检测。