

# GC-MS/MS 法测定饮料中 20 种邻苯二甲酸酯含量

GCMSMS-012

**摘要：** 本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8030 对饮料中 20 种邻苯二甲酸酯。样品用正己烷萃取后，进行 GC-MS/MS 分析。该方法简便快捷，定性定量准确，灵敏度高，检出限低，DINP 和 DIDP 的检出限分别为 10.0  $\mu\text{g/L}$ ，其余各组分的检出限均低于 1.0  $\mu\text{g/L}$ 。

**关键词：** GC/MS/MS 饮料类食品 邻苯二甲酸酯

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。

近几年，PAEs 的检测方法主要有高效液相色谱法、气相色谱 / 质谱法、高效液相色谱 / 质谱法等。但采用 GC-MS/MS 的方法鲜有报道，采用 GC-MS/MS 中

MRM (多反应监测) 方法可以有效排除基质干扰，提高仪器的选择性和灵敏度。

本文参考《食品中邻苯二甲酸酯的测定》方法，用适量的正己烷萃取，离心静置后取上层清液，用 GC-MS/MS 分析，实现对饮料中 20 种邻苯二甲酸酯类化合物进行了同时测定。

## 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8030

### 1.2 分析条件

色谱柱：InterCap5 MS/NP, 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$

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)

CID 气：氦气

进样口温度：250  $^{\circ}\text{C}$

进样量：1  $\mu\text{L}$

进样方式：不分流，1 min

控制方式：恒线速度方式

线速度：37 cm/sec

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

接口温度：280  $^{\circ}\text{C}$

离子源温度：230  $^{\circ}\text{C}$

采集方式：MRM

### 1.3 样品制备

精确量取混合均匀的液体饮料样品 5 mL 于离心试管中，用移液枪加 2 mL 正己烷，盖上盖子，涡旋混合器上震荡 2 min，离心机离心分层。取上层清液于进样小瓶中，GC-MS/MS 分析。

## 结果与讨论

### 2.1 色谱图

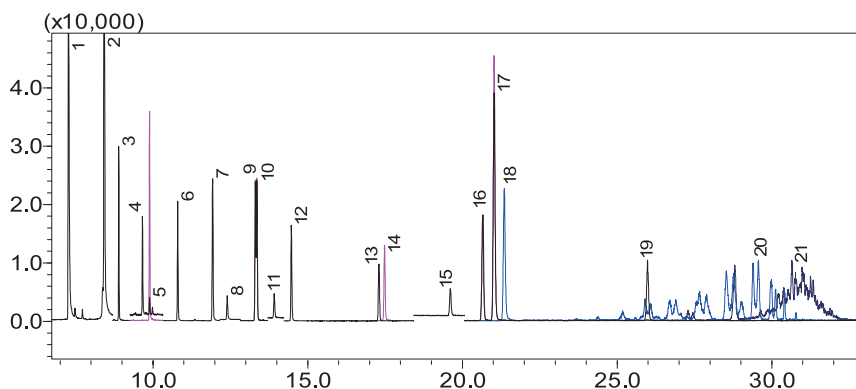


图 2 邻苯二甲酸酯混合标准溶液 (10  $\mu\text{g/L}$ ) MRM 图

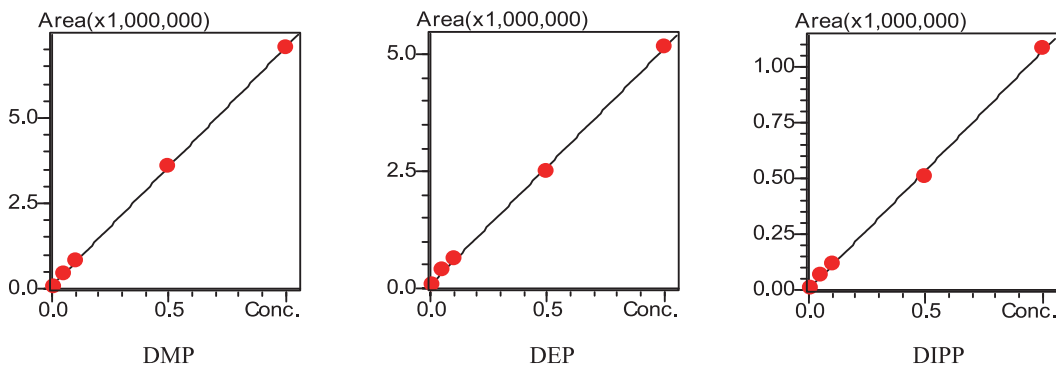
表 1 邻苯二甲酸酯的保留时间及 MRM 参数

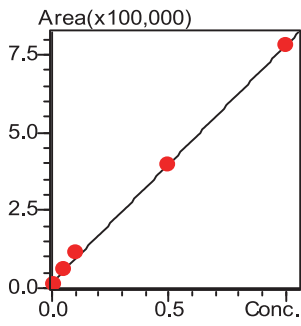
ID	中文名称	保留时间	定量离子	CE	定性离子	CE
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	7.266	163>77	23	194>163	7
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	8.412	177>149	10	222>149	15
3	邻苯二甲酸二异丙酯(DIPP)	8.9	209>149	10	167>149	10
4	邻苯二甲酸二烯丙酯(DALP)	9.648	132>104	7	189>105	17
5	邻苯二甲酸二丙酯(DPRP)	9.891	209>149	8	191>149	5
6	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	10.802	223>149	10	205>149	5
7	邻苯二甲酸二丁酯(DBP)	11.924	223>149	10	205>149	5
8	邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯(DMOEP)	12.388	207>59	5	176>149	10
9	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(DMPP1)	13.332	167>149	10	251>149	20
10	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(DMPP2)	13.338	167>149	10	251>149	20
11	邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯(DEOEP)	13.92	176>149	10	176>104	25
12	邻苯二甲酸二戊酯(DAP)	14.47	237>149	10	219>149	5
13	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	17.29	251>149	15	233>149	5
14	邻苯二甲酸二丁苄酯(BBP)	17.476	206>149	10	238>104	20
15	邻苯二甲酸二(2-丁氧基乙基)酯(DBOEP)	19.613	193>149	15	176>149	10
16	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	20.652	167>149	10	249>149	15
17	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)	21.003	167>149	10	279>149	15
18	邻苯二甲酸二苯酯(DPP)	21.336	225>77	25	225>141	20
19	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	25.985	279>149	12	279>71	17
20	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	29.413	293>149	10	293>167	5
					293>71	10
21	邻苯二甲酸二异酯(DIDP)	31.371	307>149	20	307>167	5
					307>71	20

## 2.2 标准曲线及检出限

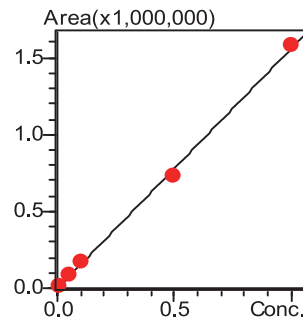
配制 5 个浓度点邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，浓度分别为：0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mg/L (DINP、DIDP 浓度分别为：0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 mg/L)，以浓度为横坐标，定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，标准曲线见图 3。

以 0.01 mg/L 标样数据为基础，3 倍信噪比计算各组分的最低检出限如下表所示。

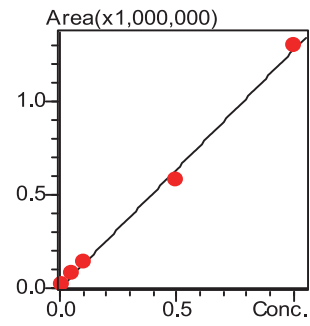




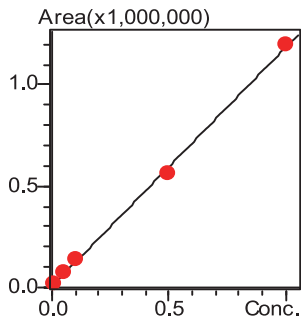
DALP



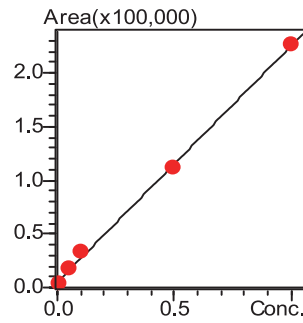
DPRP



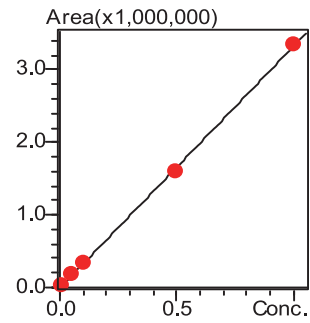
DIBP



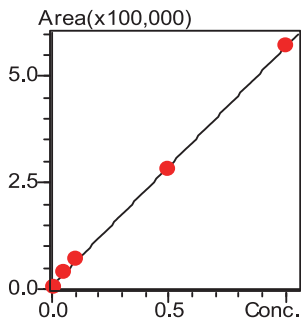
DBP



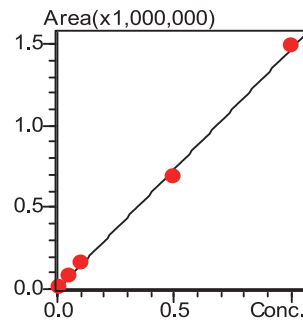
DMOEP



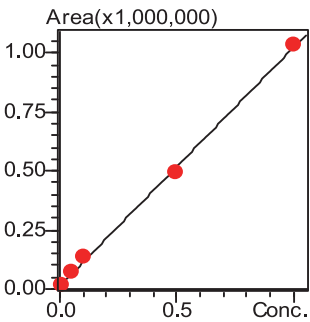
DMPP



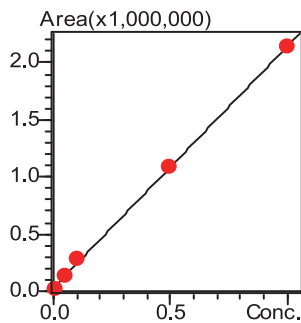
DEOEP



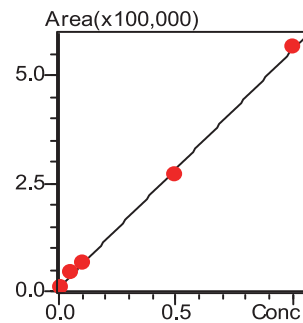
DAP



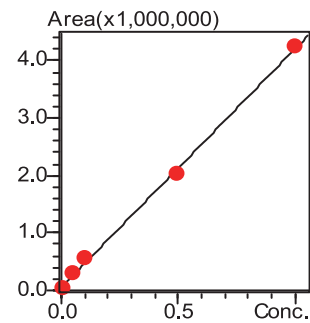
DHXP



BBP



DBOEP



DCHP

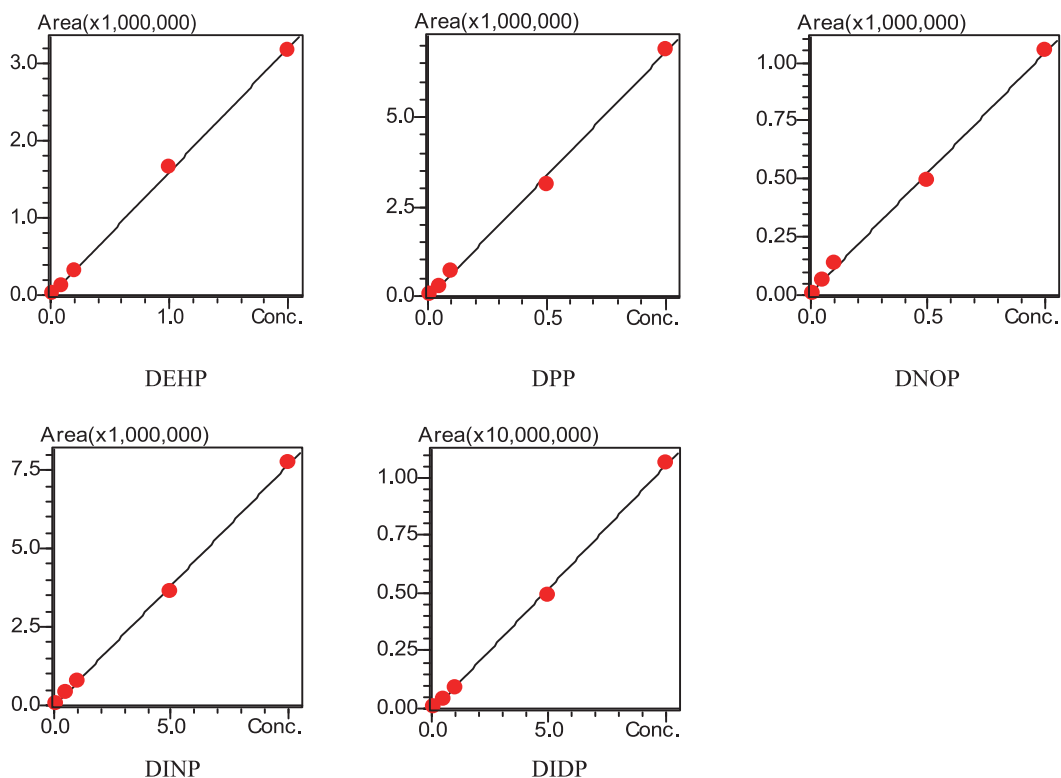


图 3 20 种邻苯二甲酸酯各组分的标准曲线

表 2 20 种邻苯二甲酸酯标准曲线相关系数及检出限

序号	化合物名称	R <sup>2</sup>	检出限 (μg/L)	序号	化合物名称	R <sup>2</sup>	检出限 (μg/L)
1	DMP	0.999	1.0	11	DAP	0.997	1.0
2	DEP	0.996	1.0	12	DHXP	0.999	1.0
3	DIPP	0.998	1.0	13	BBP	0.999	1.0
4	DALP	0.998	1.0	14	DBOEP	0.999	1.0
5	DPRP	0.999	1.0	15	DCHP	0.997	1.0
6	DIBP	0.999	1.0	16	DEHP	0.999	1.0
7	DBP	0.999	1.0	17	DPP	0.999	1.0
8	DMOEP	0.999	1.0	18	DNOP	0.996	1.0
9	DMPP	0.998	1.0	19	DINP	0.998	10.0
10	DEOEP	0.998	1.0	20	DIDP	0.998	10.0

### 2.3 回收率

取 5mL 饮料样品，加入一定量邻苯二甲酸酯混标溶液，加标浓度 0.1 mg/kg (DINP、DIDP 浓度分别为：1 mg/kg)，按照上述方法进行前处理，平行 3 次，回收率结果和 3 次平行处理样品的重现性结果如下表 3 所示。

表3 回收率和重现性结果

No.	化合物名称	回收率				
		1	2	3	平均值	RSD%
1	DMP	77.43	84.48	83.31	81.74	4.62
2	DEP	69.07	78.46	70.37	72.63	7.00
3	DIPP	88.07	92.49	88.75	89.77	2.65
4	DALP	84.83	89.78	84.93	86.51	3.27
5	DPRP	92.84	89.40	87.52	89.92	3.00
6	DIBP	93.29	89.60	86.82	89.90	3.61
7	DBP	89.06	90.17	86.16	88.46	2.34
8	DMOEP	88.92	85.24	84.12	86.09	2.92
9	DMPP	85.35	83.61	82.99	83.98	1.46
10	DEOEP	86.62	83.60	85.17	85.13	1.77
11	DAP	77.31	87.60	80.39	81.77	6.46
12	DHXP	86.56	85.20	82.67	84.81	2.33
13	BBP	79.97	84.43	81.09	81.83	2.84
14	DBOEP	82.22	84.10	72.13	79.48	8.10
15	DCHP	82.04	84.69	78.33	81.69	3.91
16	DEHP	81.40	84.37	79.01	81.59	3.29
17	DPP	77.04	84.14	70.65	77.28	8.73
18	DNOP	94.48	84.77	96.77	92.01	6.92
19	DINP	80.95	81.92	78.08	80.32	2.49
20	DIDP	110.48	105.22	117.89	111.20	5.72

## 结论

采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对饮料类食品中的邻苯二甲酸酯进行分析, 该方法操作简单, 在测定浓度范围内标准曲线线性关系好, 回收率良好, 能够准确地对饮料中的邻苯二甲酸酯的含量进行测定。