

GCMS 法测定白酒中 3 种邻苯二甲酸酯含量

GCMS-628

摘要： 本文利用岛津气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2050 建立了白酒中 3 种邻苯二甲酸酯含量的检测方法。邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二 (2- 乙基) 己酯 (DEHP) 在 0.01~0.5 mg/L 浓度范围内，线性相关系数均大于 0.999，邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP) 在 0.2~10 mg/L 浓度范围内，线性相关系数为 0.999，线性关系良好；取混合标准溶液连续进样 6 针，各化合物峰面积 RSD% 均不超过 1.86%，重复性良好；加标回收实验中，DBP、DEHP、DINP 加标浓度分别为 1 mg/kg、5 mg/kg、12 mg/kg，加标样品平行制备 3 份，3 种邻苯二甲酸酯加标回收率分布在 96.5%~105.5% 之间，对应 RSD% 不超过 2.03%。此方法前处理操作简单、灵敏度高、定量准确，可为白酒中 3 种邻苯二甲酸酯含量测定提供参考。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 白酒 邻苯二甲酸酯

技术特点：

- ❖ 建立了一种准确测定白酒中邻苯二甲酸酯含量的方法，样品前处理简单。
- ❖ 采用选择离子监测模式 (SIM) 采集，提高了方法抗干扰能力和灵敏度。

邻苯二甲酸酯 (Phthalic Acid Esters, 简称 PAEs)，又称酞酸酯，是一类由邻苯二甲酸与不同链长的脂肪醇通过酯化反应形成的酯类化合物的统称。PAEs 通常表现为挥发性较弱且具有较好的稳定性，不易发生水解或氧化反应，这些特性使其在工业领域应用广泛而导致其易在环境中累积。邻苯二甲酸酯对动物具有明确的内分泌干扰作用，会直接影响动物的生殖发育功能。

在白酒质量安全领域，塑化剂超标问题曾多次引发关注。几次事件涉及的塑化剂均为 DEHP 与 DBP。为防控食品安全风险，国家市场监督管理总局于 2019

年 11 月发布《市场监管总局关于食品中“塑化剂”污染风险防控的指导意见》，针对白酒及其他蒸馏酒设定了严格的塑化剂残留限值，具体为 DEHP 不高于 5 mg/kg、DBP 不高于 1 mg/kg、DINP 不高于 9.0 mg/kg。

目前，我国现行的食品邻苯二甲酸酯检测标准为《GB 5009.271-2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》，该标准针对食品基质的复杂性，推荐两种检测方法。本文参照 GB 5009.271-2016 第二法，使用气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2050，建立了白酒中 3 种邻苯二甲酸酯的定量方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2050 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

GCMS 条件

色 谱 柱：SH-I-5Sil MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱 温 程 序：60°C (1min)_20°C /min_220°C (1min)_5°C /min_250°C (1min)_20°C /min_290°C (7.5min)

载气控制方式：恒压力

电 离 方 式：EI

柱 流 量：1 mL/min

离 子 源 温 度：230°C

进 样 量：1 μL

接 口 温 度：280°C

进 样 方 式：不分流进样

采 集 模 式：SIM，特征离子信息见表 1

■ 样品前处理

准确称取 1.0 g 白酒试样于 25 mL 具塞磨口离心管中，加入 5 mL 超纯水，漩涡混匀，再精密加入 10 mL 正己烷，漩涡 1 min，剧烈振摇 1 min，超声提取 30 min，1000 r/min 离心 5 min，取上清液，待测。

■ 结果与讨论

3.1 混合标准溶液谱图

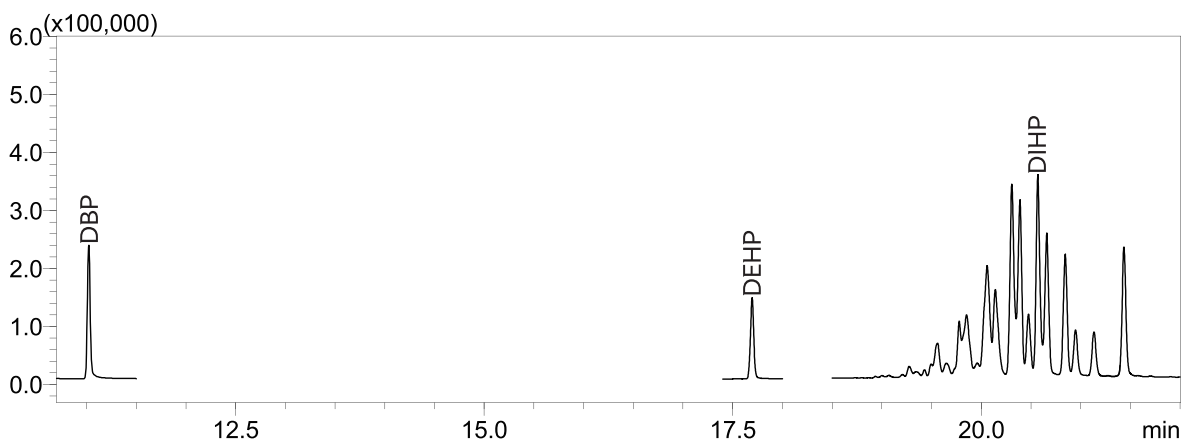


图 1 混合标准溶液谱图 (DBP、DEHP: 0.1 mg/L, DINP: 2 mg/L)

表 1 化合物信息表

| No. | 名称 | 英文名称 | CAS 号 | 保留时间 (min) | 定量离子 (m/z) | 定性离子 (m/z) |
|-----|----------------|-----------------------------|------------|---------------|------------|------------|
| 1 | 邻苯二甲酸二正丁酯 | Dibutyl phthalate | 84-74-2 | 10.438 | 149 | 205、223 |
| 2 | 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 | Bis(2-ethylhexyl) phthalate | 117-81-7 | 17.705 | 149 | 167、279 |
| 3 | 邻苯二甲酸二异壬酯 | Diisononyl ortho-phthalate | 28553-12-0 | 19.115~23.135 | 149 | 127、293 |

3.2 标准曲线和质量色谱图

准确移取 DBP、DEHP、DINP 储备液适量，用正己烷逐级稀释配制成 DBP、DEHP 质量浓度分别为 0.01、0.025、0.05、0.1、0.5 mg/L，DINP 质量浓度分别为 0.2、0.5、1、2、10 mg/L 的工作溶液上机分析。以各化合物浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标绘制标准曲线，邻苯二甲酸酯类化合物标准曲线见图 2，质量色谱图如图 3 所示。基于校准曲线最低浓度点（具体浓度参见表 2* 标记）计算目标物检出限（信噪比=3），仪器检出限、线性相关系数见表 2。

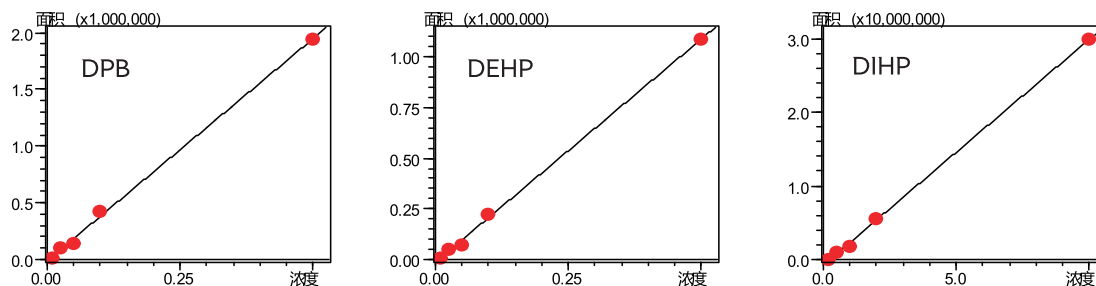


图 2 邻苯二甲酸酯类化合物标准曲线图

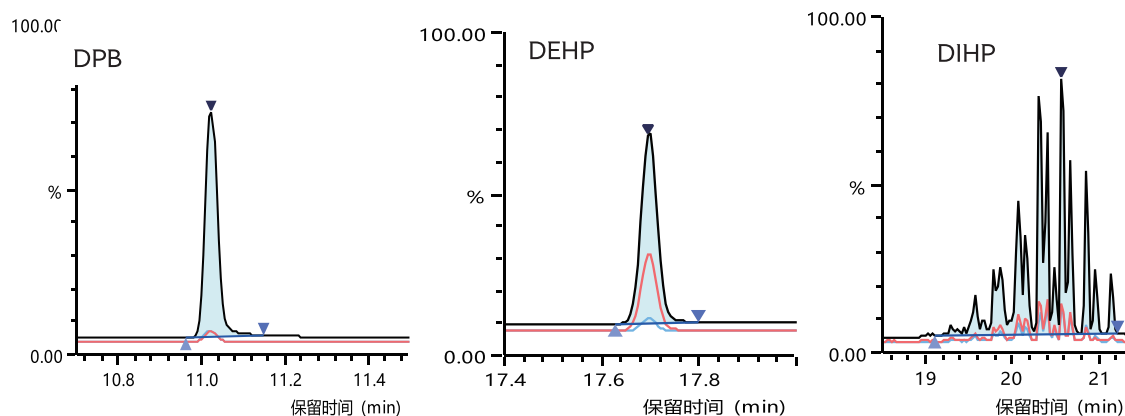


图 3 邻苯二甲酸酯类化合物质量色谱图 (DBP、DEHP: 0.1 mg/L, BINP: 2 mg/L)

表 2 邻苯二甲酸酯各标准品浓度、标准曲线线性相关系数及仪器检出限

| No. | 化合物名称 | 浓度范围 (mg/L) | 相关系数 | 检出限 (μg/L) |
|-----|-------|--------------------------|--------|------------|
| 1 | DBP | 0.01*、0.025、0.05、0.1、0.5 | 0.9992 | 0.07 |
| 2 | DEHP | 0.01*、0.025、0.05、0.1、0.5 | 0.9995 | 0.2 |
| 3 | DINP | 0.2*、0.5、1、2、10 | 0.9996 | 10 |

注：* 标记浓度为 3.3 重复性实验标液浓度。

3.3 重复性实验

取标准曲线最低浓度连续进样 6 次，考察目标物峰面积的重复性，DBP、DEHP 和 DINP 峰面积 RSD% (n=6) 均不超过 1.86%，重复性良好。详细结果见表 3。

表 3 邻苯二甲酸酯峰面积重复性结果

| No. | 化合物名称 | 峰面积 1 | 峰面积 2 | 峰面积 3 | 峰面积 4 | 峰面积 5 | 峰面积 6 | RSD(%) |
|-----|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| 1 | DBP | 15,637 | 15,721 | 15,485 | 15,356 | 15,385 | 15,287 | 1.10 |
| 2 | DEHP | 6,715 | 6,634 | 6,636 | 6,825 | 6,482 | 6,532 | 1.86 |
| 3 | DINP | 143,869 | 144,316 | 142,466 | 147,240 | 146,533 | 149,462 | 1.76 |

3.4 加标回收率

取白酒样品进行加标实验，按各化合物限量值折算加标，DBP、DEHP 和 DINP 加标浓度分别为 0.1、0.5、1.2 mg/L，平行制备 3 份加标样品，上机分析，考察回收率，各化合物加标回收率分别为 102.3%、105.5%、96.5%，详细结果见表 4。

表 4 白酒中 3 种邻苯二甲酸酯加标回收率结果

| No. | 化合物名称 | 样品浓度 (mg/L) | 加标浓度 (mg/L) | 实测浓度 (mg/L) | 回收率 (%) | 平均回收率 (%) | RSD% (n=3) |
|-----|-------|----------------|----------------|----------------|------------|--------------|---------------|
| 1 | DBP | 0.035 | 0.1 | 0.135 | 100.0 | 102.3 | 2.03 |
| | | | | 0.139 | 104.0 | | |
| | | | | 0.138 | 103.0 | | |
| 2 | DEHP | 0.053 | 0.5 | 0.574 | 104.2 | 105.5 | 1.06 |
| | | | | 0.585 | 106.3 | | |
| | | | | 0.582 | 105.9 | | |
| 3 | DINP | N.D. | 1.2 | 1.153 | 96.1 | 96.5 | 1.45 |
| | | | | 1.177 | 98.1 | | |
| | | | | 1.145 | 95.4 | | |

注：N.D. 表示未检出。

3.5 实际样品分析结果

取市售白酒样品，按前述样品处理流程制备并上机测定，白酒样品谱图见图 4，白酒中 DBP、DEHP 和 DINP 定量结果见表 5。

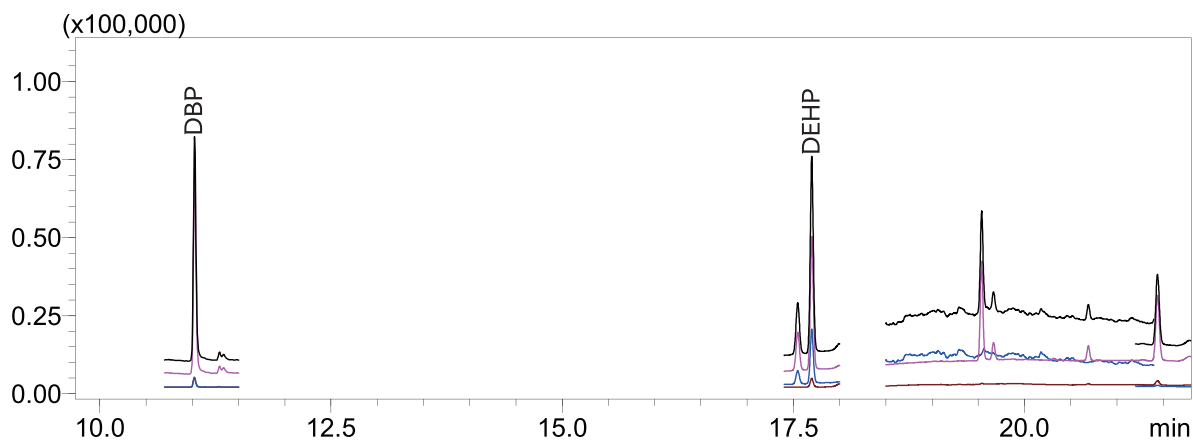


图 4 白酒样品谱图

表 5 白酒中邻苯二甲酸酯类化合物检测结果

| No. | 化合物名称 | 样品 1 浓度 (mg/L) | 样品 2 浓度 (mg/L) |
|-----|-------|-------------------|-------------------|
| 1 | DBP | 0.036 | 0.033 |
| 2 | DEHP | 0.051 | 0.054 |
| 3 | DINP | N.D. | N.D. |

注：N.D. 表示未检出。

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2050 建立了白酒中 3 种邻苯二甲酸酯的定量方法。DBP、DEHP 在 0.01~0.5 mg/L 浓度范围内，DINP 在 0.2~10 mg/L 浓度范围内，线性相关系数均大于 0.999，线性关系良好；取适当浓度的混合标准溶液连续进样 6 次，各目标物峰面积 RSD% 均不超过 1.86%，重复性良好；加标回收实验中，按各化合物限量值折算加标，平行制备 3 份加标样品，加标回收率分布在 96.5%~105.5% 之间。采用 SIM 模式采集，有效解决了白酒中常规监测的 DBP、DEHP、DINP 等 3 种邻苯二甲酸酯灵敏度不足且易受基质化学干扰的问题，保证了方法的可靠性。本方法具有抗干扰能力强、灵敏度高、重复性好等优势，可为白酒生产企业质量控制、监管部门安全检测提供技术参考。

岛津应用云

