

白酒中塑化剂的分析

李天昊

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江 温岭 317500)

摘要: 白酒提取、净化后采用气相色谱-质谱法测定。采用特征选择离子监测扫描模式(SIM), 以保留时间和定性离子碎片丰度比定性, 外标法定量。

关键词: 白酒;塑化剂

1 参考标准

《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》(GB5009.271-2016)

2 试剂和材料

2.1 试剂

2.1.1 正己烷: 色谱纯。

2.1.2 标准溶液: 17种邻苯二甲酸酯混标: 10 μ g/mL

2.2 仪器设备

2.2.1 浙江福立分析仪器股份有限公司 S900 GC-MSD

2.2.2 色谱柱: DB-5MS/30m*0.25mm*0.25 μ m

3 溶液配制

3.1 系列标准溶液的配制

分别取不同体积的标准溶液和替代物, 配置成浓度为 0.00、20.0、50.0、100、200、500、1000 μ g/L 的标准系列, 用正己烷稀释至 1ml, 密封, 摇匀。

3.2 样品配制

准确称取试样 1.0 g(精确至 0.000 1g)于 25 mL 具塞磨口离心管中, 加入 2mL~5 mL 蒸馏水, 涡旋混匀, 再准确加入 10 mL 正己烷, 涡旋 1 min, 剧烈振摇 1min, 超声提取 30 min, 1 000 r/min 离心 5 min, 取上清液, 供 GC-MS 分析。

4 测定

4.1 仪器条件

4.1.1 气相色谱条件

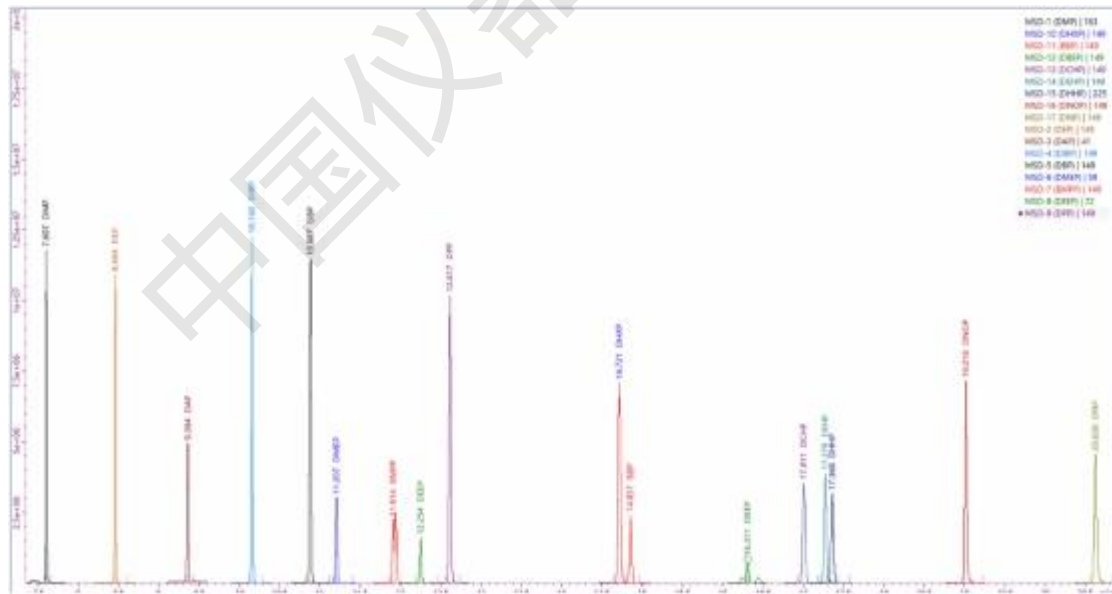
- (1) 进样口：320°C；
- (2) 柱温：初始 60°C，保持 1min，以 20°C/min 升到 220°C，保持 1min，以 5°C/min 升到 250°C，保持 1min，以 20°C/min 升到 290°C，保持 7.5min；
- (3) 流量： 1.0 mL/min；
- (4) 分流比： 5： 1；
- (5) 进样量： 1.0μL。

4.1.2 质谱条件

- (1) 电子轰击源： EI；
- (2) 扫描方式： 全扫描或选择离子扫描（SCAN/SIM）；
- (3) 扫描范围： 40~500amu；
- (4) 离子源温度： 320°C；
- (5) 传输线温度： 340°C；
- (6) 离子能量： 70eV；
- (7) 溶剂延迟： 7min。

4.2 典型谱图

4.2.1 17 种塑化剂 SIM 典型谱图



1.DMP 2.DEP 3.DAP 4.DIBP 5.DBP 6.DMEP 7.BMPP 8.DEHP 9.DPP 10.DHXP 11.BBP 12.DBEP 13.DCHP
14.DEHP 15.DHHP 16.DNOP 17.DNP

4.3 重复性实验

0.1mg/L17 种邻苯二甲酸酯混标七针重复性结果

序号	Component name	Detector	R. time %RSD	Area %RSD	Height %RSD
1	DMP	MSD-1 (DMP)	0.054	3.637	4.460
2	DEP	MSD-2 (DEP)	0.061	2.298	2.142
3	DAP	MSD-3 (DAP)	0.056	1.470	4.249
4	DIBP	MSD-4 (DIBP)	0.053	1.870	2.673
5	DBP	MSD-5 (DBP)	0.058	2.260	3.992
6	DMEP	MSD-6 (DMEP)	0.064	6.967	4.932
7	BMPP	MSD-7 (BMPP)	0.063	5.296	5.301
8	DEEP	MSD-8 (DEEP)	0.067	6.680	10.306
9	DPP	MSD-9 (DPP)	0.053	2.389	3.400
10	DHXP	MSD-10 (DHXP)	0.063	2.280	4.939
11	BBP	MSD-11 (BBP)	0.051	3.880	6.533
12	DBEP	MSD-12 (DBEP)	0.061	9.915	8.607
13	DCHP	MSD-13 (DCHP)	0.079	3.076	5.149
14	DEHP	MSD-14 (DEHP)	0.059	5.513	11.817
15	DPHP	MSD-15 (DPHP)	0.050	3.626	7.755
16	DNOP	MSD-16 (DNOP)	0.060	1.292	4.884
17	DNP	MSD-17 (DNP)	0.068	3.520	6.620

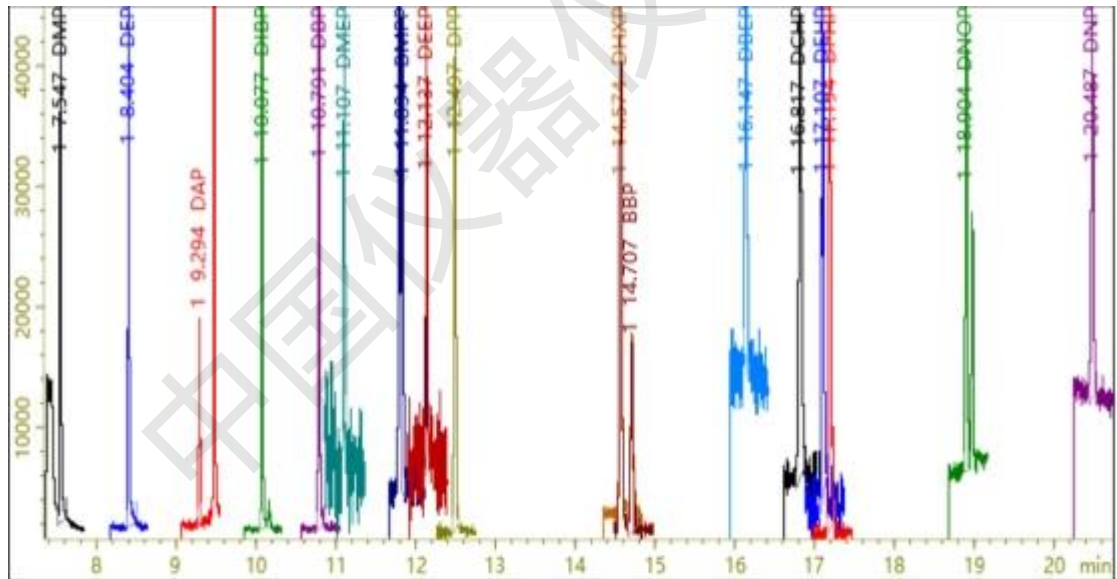
4.4 标准曲线方程及相关系数

序号	组分	标准曲线方程	相关系数
1	DMP	$Y = 1.249e+06 \cdot X - 5.357e+04$	$R^2 = 0.99930$
2	DEP	$Y = 8.386e+05 \cdot X - 2.076e+04$	$R^2 = 0.99982$
3	DAP	$Y = 1.561e+06 \cdot X - 3.219e+04$	$R^2 = 0.99954$
4	DIBP	$Y = 4.684e+05 \cdot X - 1.715e+04$	$R^2 = 0.99932$
5	DBP	$Y = 3.801e+06 \cdot X - 5.564e+04$	$R^2 = 0.99928$

6	DMEP	$Y = 2.046e+06 \cdot X - 7.943e+04$	$R^2 = 0.99990$
7	BMPP	$Y = 6.223e+05 \cdot X - 2.113e+04$	$R^2 = 0.99897$
8	DEEP	$Y = 2.094e+06 \cdot X - 3.854e+04$	$R^2 = 0.99945$
9	DPP	$Y = 2.485e+06 \cdot X - 3.454e+04$	$R^2 = 0.99944$
10	DHXP	$Y = 1.590e+06 \cdot X - 6.291e+04$	$R^2 = 0.99938$
11	BBP	$Y = 3.759e+06 \cdot X - 1.016e+05$	$R^2 = 0.99941$
12	DBEP	$Y = 3.472e+06 \cdot X - 5.369e+04$	$R^2 = 0.99803$
13	DCHP	$Y = 1.115e+06 \cdot X - 3.527e+04$	$R^2 = 0.99962$
14	DEHP	$Y = 2.671e+06 \cdot X - 4.990e+04$	$R^2 = 0.99955$
15	DPHP	$Y = 3.045e+06 \cdot X - 9.134e+04$	$R^2 = 0.99906$
16	DNOP	$Y = 2.606e+06 \cdot X - 9.823e+04$	$R^2 = 0.99802$
17	DNP	$Y = 4.059e+06 \cdot X - 1.201e+05$	$R^2 = 0.99909$

4.5 质控样品谱图及结果

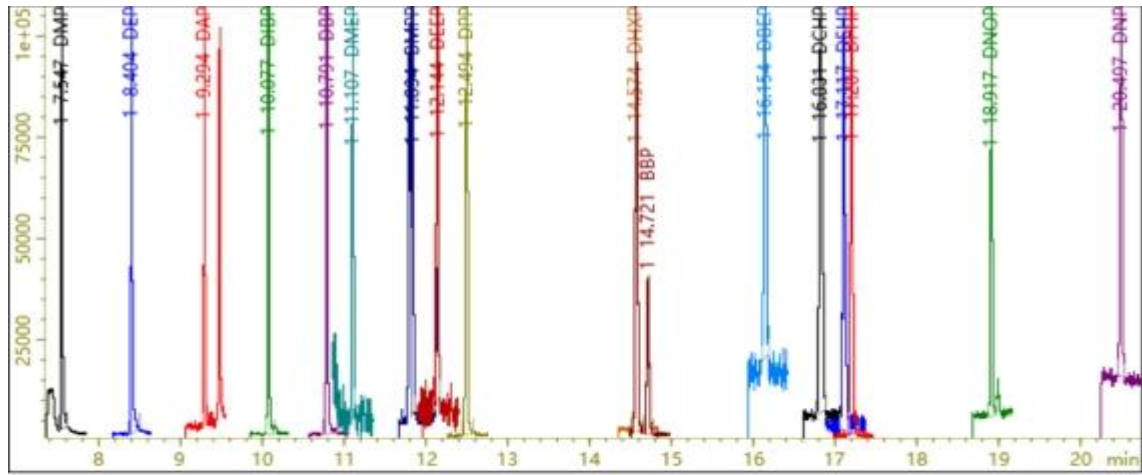
4.5.1 0.06 mg/L 质控样品谱图及结果



组分	保留时间	区域	高度	浓度
----	------	----	----	----

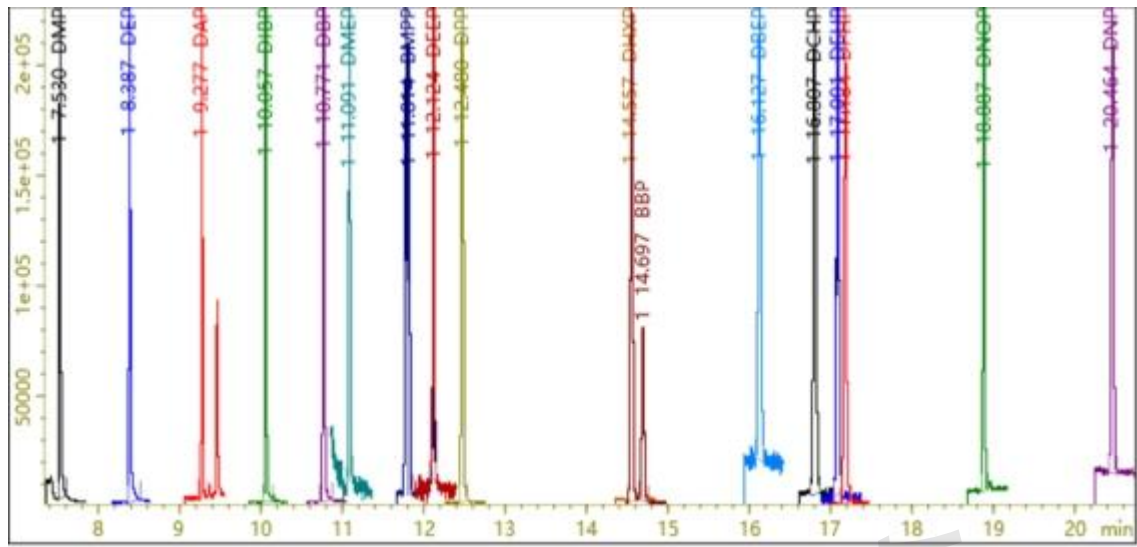
	(分钟)	(mV*s)	(mV)	mg/L
DMP	7.547	164564.528	135733.23	0.066863
DEP	8.404	98266.227	87029.623	0.068844
DAP	9.294	20805.124	18878.751	0.063624
DIBP	10.077	81778.538	65412.106	0.06735
DBP	10.791	89093.621	61058.329	0.066732
DMEP	11.107	3484.388	2924.955	0.056818
BMPP	11.834	20762.509	12379.169	0.061375
DEEP	12.137	7641.282	4978.042	0.065332
DPP	12.497	71039.28	43313.191	0.067469
DHXP	14.574	81584.317	37074.172	0.073211
BBP	14.707	30014.429	13310.666	0.070000
DBEP	16.147	11503.31	5200.084	0.066732
DCHP	16.817	49569.339	18446.185	0.064861
DEHP	17.107	38741.239	18663.057	0.063857
DPHP	17.194	38291.384	19470.268	0.069313
DNOP	18.904	62332.911	39882.348	0.066965
DNP	20.487	60091.869	33061.211	0.068518
总计		929564.3	616815.39	1.1279

4.5.2 0.15 mg/L 质控样品谱图及结果



组分	保留时间 (分钟)	区域 (mV*s)	高度 (mV)	浓度 mg/L
DMP	7.547	405595.809	347330.995	0.13967
DEP	8.404	248797.045	208683.951	0.13771
DAP	9.294	49086.497	47846.349	0.13474
DIBP	10.077	196502.428	151746.51	0.14029
DBP	10.791	222821.957	148223.475	0.1437
DMEP	11.107	11014.837	8406.703	0.14708
BMPP	11.834	49940.499	31339.803	0.14616
DEEP	12.144	20322.074	11435.047	0.14928
DPP	12.494	180580.254	105881.512	0.14244
DHXP	14.574	192115.054	94161.616	0.14725
BBP	14.721	73067.244	34229.47	0.15105
DBEP	16.154	27805.088	12835.899	0.13663
DCHP	16.831	124805.703	46232.283	0.1440
DEHP	17.117	105977.538	45943.594	0.15227
DPHP	17.207	100278.738	45123.572	0.14091
DNOP	18.917	161170.324	107905.165	0.14496
DNP	20.497	152617.995	76748.302	0.14286
总计		2322499.1	1524074.2	2.441

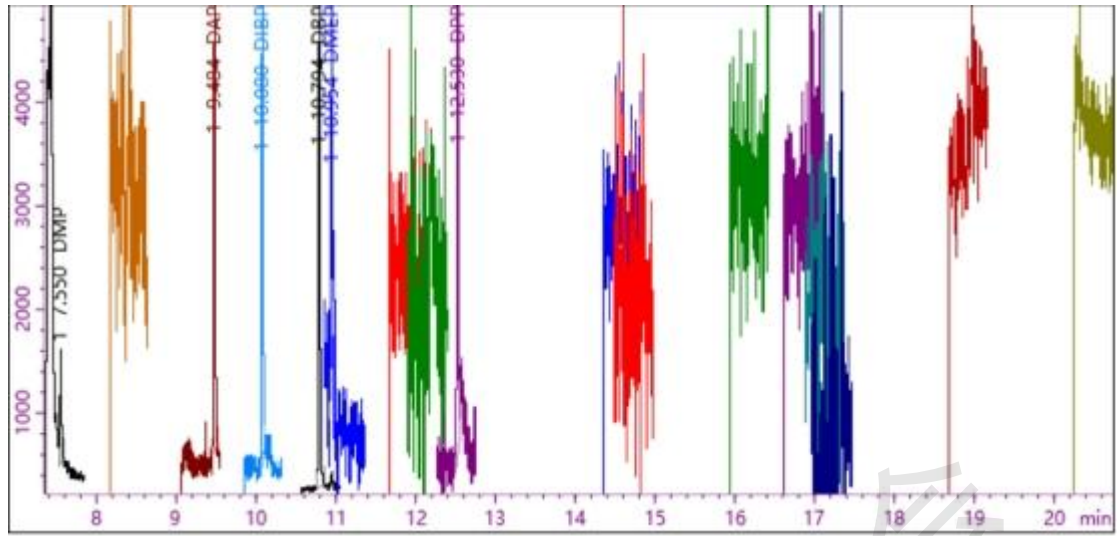
4.5.3 0.30 mg/L 质控样品谱图及结果



组份	保留时间 (分钟)	区域 (mV*s)	高度 (mV)	浓度 mg/L
DMP	7.53	916746.496	813754.768	0.29407
DEP	8.387	570125.423	508297.324	0.28471
DAP	9.277	114165.856	113067.051	0.29838
DIBP	10.057	430542.011	324732.271	0.28908
DBP	10.771	483819.591	340553.992	0.29391
DMEP	11.091	22516.991	16181.186	0.28496
BMPP	11.814	100867.607	59948.219	0.29415
DEEP	12.124	42001.792	27704.156	0.29279
DPP	12.48	395421.187	224033.287	0.28947
DHXP	14.557	420659.748	198731.918	0.30035
BBP	14.697	151630.784	68608.068	0.29895
DBEP	16.127	64691.768	26499.484	0.29478
DCHP	16.807	277381.287	112767.961	0.3045
DEHP	17.091	216881.786	92262.03	0.29811
DPHP	17.184	223472.631	94146.6	0.28321
DNOP	18.887	347666.492	220159.734	0.29212
DNP	20.464	347319.045	176488.123	0.29931
总计		5125910.5	3417936.2	4.9928

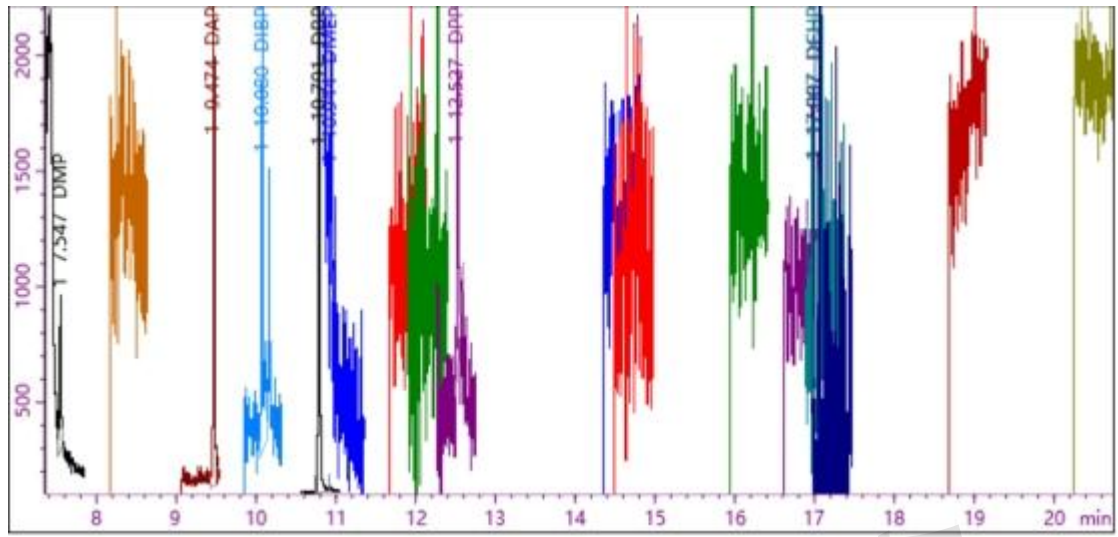
4.6 白酒样品谱图及结果

4.6.1 白酒样品 1 谱图及结果



组分	保留时间 (分钟)	区域 (mV*s)	高度 (mV)	浓度 mg/kg
DMP	7.55	9453.875	7597.19	0.012705
DEP	0	0	0	0
DAP	9.484	9131.418	7286.676	0.045876
DIBP	10.08	10335.966	8108.167	0.017128
DBP	10.794	78779.283	53399.973	0.090989
DMEP	10.954	1859.873	1557.653	0.050834
BMPP	0	0	0	0
DEEP	0	0	0	0
DPP	12.53	6414.298	4310.878	0.016215
DHXP	0	0	0	0
BBP	0	0	0	0
DBEP	0	0	0	0
DCHP	0	0	0	0
DEHP	0	0	0	0
DPHP	0	0	0	0
DNOP	0	0	0	0
DNP	0	0	0	0
总计		115974.71	82260.537	0.23375

4.6.2 白酒样品 2 谱图及结果



组分	保留时间 (分钟)	区域 (mV*s)	高度 (mV)	浓度 mg/kg
DMP	7.547	9924.984	7893.745	0.013008
DEP	0	0	0	0
DAP	9.474	18287.711	14308.025	0.089557
DIBP	10.08	4143.024	2860.058	0.010056
DBP	10.791	162644.378	104726.627	0.18021
DMEP	10.944	597.853	595.035	0.021294
BMPP	0	0	0	0
DEEP	0	0	0	0
DPP	12.527	2083.398	1532.185	0.010652
DHXP	0	0	0	0
BBP	0	0	0	0
DBEP	0	0	0	0
DCHP	17.007	756.217	1255.653	0.0071843
DEHP	17.007	350.859	1090.434	0.007083
DPHP	0	0	0	0
DNOP	0	0	0	0
DNP	0	0	0	0
总计		198788.43	134261.76	0.33904

5 结果与讨论

白酒酿造过程会接触到一些含有塑化剂的塑料、橡胶材料制成的管件设备或管道、高分子材料的容器，塑化剂易迁移和溶解于白酒中，对白酒的质量安全造成严重威胁。进而威胁饮用者的身体健康，所以白酒塑化剂是国家食品安全中强制性的检测项目，我们参照国家标准 GB 5009.271-2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》第二法气相色谱-质谱法 外标法进行白酒中塑化剂的检测。在分析过程中，我们发现白酒中塑化剂含量检测存在许多难点。首先，白酒中的塑化剂有一半以上的组分沸点大于 300°C，如果采用标准中的 260°C 的进样口温度，很容易造成高分点组分气化缓慢、谱图拖尾。其次，气相色谱仪的衬管会影响标准曲线的线性，导致线性不能达到定量分析的要求。再次，实验室内的乳胶橡胶制品均带有大量塑化剂，极易产生交叉污染。最后，客户对于白酒中塑化剂的检测精度和稳定性要求非常高，往往要求限量浓度附近的重复性测试要达到要求。我们针对分析过程中存在的上述难点进行了研究，优化出一套方便、快捷、准确的检测方案。实验结果表明使用福立 S900 GC-MSD 测定白酒中 DMP、DEP、DAP、DIBP、DBP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DEHP、DPHP、DNOP、DNP 塑化剂有机物很容易实现 GB 5009.271-2016 方法所设定的性能标准。