

采用气相色谱-质谱联用仪分析

食品中邻苯二甲酸酯

吴嘉雪

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 本文使用禾信 GCMS 1000 按照 GB 5009.271-2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》对饮料样品进行加标回收实验。实验结果表明, 在 0.02mg/L-1.00mg/L 的浓度范围内, 目标物的标准曲线相关系数 R^2 均大于 0.9950, 精密度的 1.39%-19.77%, 饮料中目标物的加标回收率为 86.8%-122.2%, 定量限在 0.04mg/kg -0.40mg/kg 范围内, 均满足 GB 5009.271-2016 标准要求

关键词: 邻苯二甲酸酯; 气相色谱-质谱联用法

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 又称酞酸酯, 是邻苯二甲酸形成的酯的统称。当被用作塑料增塑剂时, 一般指的是邻苯二甲酸与 4~15 个碳的醇形成的酯。邻苯二甲酸酯品种较多 (约有 30 多种), 其中邻苯二甲酸二辛酯是最重要的品种。被认为是生活环境中普遍存在的一种环境激素。邻苯二甲酸酯类化合物是脂溶性化合物, 用塑料袋包装黄油、动物类脂肪食品, 尤其是热的, 会使人体的摄入量增加而不利于健康。

本文参考 GB 5009.271-2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》, 使用气相色谱-质谱联用仪检测饮料中的邻苯二甲酸酯, 通过检出限、精密度和准确度等指标评估仪器性能, 证明 GCMS 1000 满足食品中邻苯二甲酸酯检测的需要。

1 材料和方法

1.1. 仪器和设备

气相色谱质谱仪: 禾信 GCMS1000; 色谱柱: 填料为 5% 苯基-甲基聚硅氧烷, 柱长 30m 色谱柱内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m; 涡旋振荡器; 超声仪; 离心机。

1.2 材料和试剂

1.2.1 试剂

正己烷 (C_6H_{14}): 色谱级; 16 种邻苯二甲酸酯类标准品: 浓度为 1000 μ g/mL; 16 种氘代同位素的邻苯二甲酸酯内标: 浓度为 100 μ g/mL。

1.2.2 试剂配制

邻苯二甲酸酯类标准使用液：用正己烷将标准贮备液稀释成 2 mg/L；

氘代同位素的邻苯二甲酸酯内标使用液：用正己烷将内标储备液稀释成 20 mg/L。

1.3 样品前处理

准确称取饮料样品 1.0g(精确至 0.0001 g)于 25mL 具塞磨口离心管中，加入适量同位素内标使用液,加入 4mL 蒸馏水,涡旋混匀,再准确加入 10mL 正己烷,涡旋 1min,剧烈振摇 1min,超声提取 30min,1000 r/min 离心 5min,取上清液,供 GC-MS 分析。

1.4 仪器条件

表 1 仪器方法参数

模块	参数	值
色谱	进样口温度	260 °C
	进样方式	不分流
	色谱柱系统	DB-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
	升温程序	起始温度60°C, 保持1min, 以20°C/min升至220°C, 保持1min, 再以5°C/min升至250°C, 保持1min, 以20°C/min升至290°C, 保持5min。
	载气	氦气
	柱流量	1 mL/min 恒流模式
质谱	离子源	EI, 70eV
	离子源温度	250 °C
	接口温度	280 °C
	检测器电压	-900 V
	采集速率	1000 amu/s
	溶剂延迟	7 min
	采集模式	SIM

2 结果与讨论

2.1 标准谱图和物质信息

实验总离子流图见图1，目标化合物和内标（IS）的加标浓度分别为1.00μg/mL和0.125μg/mL。各目标物和内标出峰顺序、保留时间以及特征离子信息见表2。

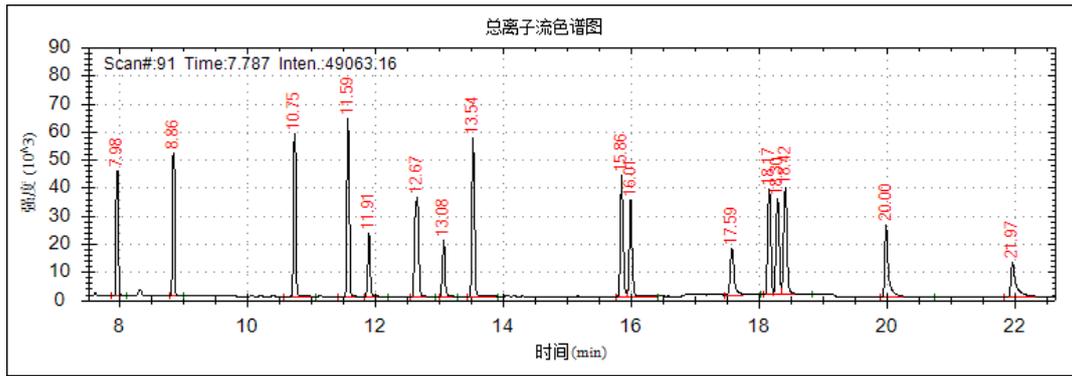


图 1 GB 5009.271-2016 饮料加标实验总离子流图

表 2 邻苯二甲酸酯目标物和内标 (IS) 的保留时间和特征离子信息表

序号	名称	缩写	CAS	RT, min	定量离子 m/z	定性离子m/z
1	D ₄ -邻苯二甲酸二甲酯 (IS)	D ₄ -DMP	93951-89-4	7.97	167.1	77.1, 198.2
2	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	7.98	163.1	77.1, 76.1
3	D ₄ -邻苯二甲酸二乙酯 (IS)	D ₄ -DEP	93952-12-6	8.85	153.1	181.2, 109.2
4	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	8.86	149.1	177.1, 176.1
5	D ₄ -邻苯二甲酸二异丁酯 (IS)	D ₄ -DIBP	358730-88-8	10.74	153.1	227.2, 108.1
6	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	10.76	149.1	223.2, 104.1
7	邻苯二甲酸二正丁酯	DBP	84-74-2	11.59	149.1	153.1, 150.1
8	D ₄ -邻苯二甲酸二正丁酯 (IS)	D ₄ -DBP	93952-11-5	11.57	153.1	227.3, 209.2
9	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-甲氧基) 乙酯 (IS)	D ₄ -DME P	1398065-54-7	11.90	153.1	59.1, 108.1
10	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙 酯	DMEP	117-82-8	11.92	149.1	59.1, 104.1
11	D ₄ -邻苯二甲酸二(4-甲基-2- 戊基)酯 (IS)	D ₄ -BMP P	1398066-13-1	12.65	153.1	85.1, 171.1
12	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊 基)酯	BMPP	146-50-9	12.67	149.1	85.1, 167.1
13	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-乙氧基)	D ₄ -DEEP	1398066-12-0	13.07	153.1	72.1, 108.1

乙酯 (IS)

14	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	605-54-9	13.09	149.1	72.1,104.1
15	D ₄ -邻苯二甲酸二戊酯 (IS)	D ₄ -DPP	358730-89-9	13.52	153.1	241.2,223.2
16	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	13.54	149.1	237.3,219.2
17	D ₄ -邻苯二甲酸二己酯 (IS)	D ₄ -DHX P	1015854-55-3	15.84	153.1	255.4,108.1
18	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	84-75-3	15.87	149.1	251.3,104.1
19	D ₄ -邻苯二甲酸丁基苜基酯 (IS)	D ₄ -BBP	93951-88-3	15.98	153.1	91.1,210.2
20	邻苯二甲酸丁基苜基酯	BBP	85-68-7	16.01	149.1	91.1,206.2
21	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 (IS)	D ₄ -DBE P	1398065-96-7	17.58	153.1	85.2,105.1
22	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	117-83-9	17.60	149.1	85.2,101.2
23	D ₄ -邻苯二甲酸二环己酯 (IS)	D ₄ -DCH P	358731-25-6	18.15	153.1	171.2,253.4
24	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	18.17	149.1	167.1,249.2
25	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (IS)	D ₄ -DEH P	93951-87-2	18.29	153.1	171.1,283.3
26	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	117-81-7	18.30	149.1	57.1,167.1
27	D ₄ -邻苯二甲酸二苯酯 (IS)	D ₄ -DPH P	1398065-61-6	18.41	229.2	77.1,108.1
28	邻苯二甲酸二苯酯	DPHP	84-62-8	18.43	225.1	77.1,104.1
29	D ₄ -邻苯二甲酸二正辛酯 (IS)	D ₄ -DNO P	93952-13-7	19.98	153.1	283.3,265.3
30	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	20.00	149.1	279. 3,10 4.0

31	D ₄ -邻苯二甲酸二壬酯 (IS)	D ₄ -DNP	1202865-43-7	21.95	153.1	297.4,170.9
32	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	84-76-4	21.97	149.1	293.3,167.2

2.2 标准曲线

使用正己烷分别配制目标物浓度为 0.02mg/L、0.05mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50mg/L 和 1.00mg/L，内标浓度为 0.125mg/L 的混合标准曲线溶液进行分析。16 种目标物的线性相关系数 R^2 均大于 0.9950，详见表 3。

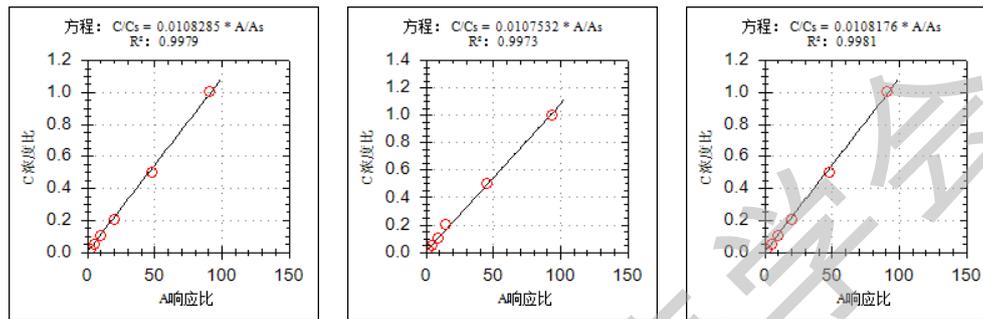


图 2 三种代表性物质标准曲线图：(a) DMP；(b) DMEP；(c) DEHP

表 3 邻苯二甲酸酯目标物的标准曲线线性相关系数

序号	化合物	线性相关系数 R^2	序号	化合物	线性相关系数 R^2
1	DMP	0.9979	9	DHXP	0.9998
2	DEP	0.9992	10	BBP	0.9952
3	DIBP	0.9976	11	DBEP	0.9966
4	DBP	0.9962	12	DCHP	0.9984
5	DMEP	0.9973	13	DEHP	0.9981
6	BMPP	0.9984	14	DPHP	0.9969
7	DEEP	0.9992	15	DNOP	0.9963
8	DPP	0.9991	16	DNP	0.9965

2.3 食品加标回收实验

2.3.1 精密度

分别对饮料进行目标物加标浓度为 0.05mg/L、0.20mg/L、1.00mg/L，内标浓度为 0.125mg/L，各六次平行实验，对精密度进行评估，具体信息详见下表 4。目标物浓度为 0.05mg/L 的目标物的相对标准偏差(RSD)在 8.03%-19.77%范围内，目标物浓度为 0.20mg/L 和 1.00mg/L 时，RSD 分别在 1.89%-15.73%和 1.39%-12.75%范围内。

表 4 目标物的饮料加标精密度

序号	化合物	目标物加标浓度 (mg/L)			序号	化合物	目标物加标浓度 (mg/L)		
		0.05	0.20	1.00			0.05	0.20	1.00
1	DMP	8.36%	2.34%	2.26%	9	DHXP	9.66%	2.46%	2.24%
2	DEP	9.31%	2.40%	2.33%	10	BBP	12.08%	4.19%	1.54%
3	DIBP	8.48%	5.51%	1.50%	11	DBEP	19.77%	13.54%	5.11%
4	DBP	8.03%	2.72%	2.73%	12	DCHP	11.81%	1.89%	1.75%
5	DMEP	16.67%	15.73%	12.75%	13	DEHP	10.99%	2.01%	1.50%
6	BMPP	11.05%	2.08%	1.39%	14	DPHP	9.30%	3.18%	2.19%
7	DEEP	10.25%	7.86%	4.50%	15	DNOP	9.27%	7.06%	3.84%
8	DPP	10.71%	2.63%	2.13%	16	DNP	12.00%	10.26%	7.27%

2.3.2 准确度

分析 1g 饮料加标 (目标物浓度分别为 0.05mg/L、0.20mg/L、1.00mg/L), 对方法回收率进行评估, 具体信息详见下表 5。邻苯二甲酸酯加标浓度为 0.05mg/L、0.20mg/L 和 1.00mg/L 饮料基质的回收率分别为 86.8%-122.2%、96.0%-118.5%、87.4%-111.0%。

表 5 回收率表

序号	化合物	目标物加标浓度 (mg/L)			序号	化合物	目标物加标浓度 (mg/L)		
		0.05	0.20	1.00			0.05	0.20	1.00
1	DMP	115.2%	110.5%	102.0%	9	DHXP	92.2%	104.0%	104.0%
2	DEP	103.4%	109.5%	104.0%	10	BBP	109.8%	118.5%	104.0%
3	DIBP	122.2%	114.5%	108.0%	11	DBEP	99.8%	117.0%	111.0%
4	DBP	117.6%	110.5%	105.0%	12	DCHP	96.0%	106.5%	103.0%
5	DMEP	86.8%	96.0%	87.4%	13	DEHP	111.2%	113.5%	104.0%
6	BMPP	98.4%	108.0%	104.0%	14	DPHP	105.2%	109.0%	104.0%
7	DEEP	91.4%	99.0%	96.1%	15	DNOP	102.6%	116.5%	109.0%
8	DPP	96.2%	106.5%	104.0%	16	DNP	101.2%	115.5%	106.0%

2.3.3 定量限

标准 GB 5009.271-2016 建议对 1 g 饮料 (目标物加标浓度为 0.02 mg/L) 进行提取, 并对萃取上清液进行检测。结果如下表 6 所示, 计算可知, 16 种目标物定量限范围 0.04 mg/kg

-0.40 mg/kg, 均符合 GB 5009.271-2016 标准要求。

表 6 16 种目标物的定量限与标准要求定量限

序号	化合物	定量限 (mg/kg)	标准要求定量限 (mg/kg)	序号	化合物	定量限 (mg/kg)	标准要求定量限 (mg/kg)
1	DMP	0.06	0.50	9	DHXP	0.05	0.50
2	DEP	0.04	0.50	10	BBP	0.09	0.50
3	DIBP	0.40	0.50	11	DBEP	0.31	0.50
4	DBP	0.25	0.30	12	DCHP	0.05	0.50
5	DMEP	0.39	0.50	13	DEHP	0.09	0.50
6	BMPP	0.06	0.50	14	DPHP	0.07	0.50
7	DEEP	0.20	0.50	15	DNOP	0.21	0.50
8	DPP	0.06	0.50	16	DNP	0.11	0.50

2.4 结论

本文依据标准 GB 5009.271-2016 《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》，采用禾信 GCMS1000 分析了食品中邻苯二甲酸酯。结果显示：16 种邻苯二甲酸酯的线性相关系数 R^2 均大于 0.9950；目标物的加标精密度 RSD 在 1.39%-19.77% 范围；饮料中目标物的加标回收率在 86.8%-122.2% 范围；目标物定量限在 0.04mg/kg -0.40mg/kg 范围内，均符合 GB 5009.271-2016 标准要求。上述结果表明禾信 GC-MS 1000 具有优异的重现性和检测灵敏度，完全满足 GB 5009.271-2016 标准要求。

参考文献

[1] GB 5009.271-2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定