

ACQUITY UPLC I-Class/Xevo TQD with PFCs kit快速分析生姜和八角茴香油样品中17种邻苯二甲酸酯类化合物

耿霞
沃特世科技(上海)有限公司

应用优势

- 提供了一种生姜和八角茴香油样品中17种塑化剂的快速检测方法
- 解决了塑化剂常见系统本底干扰的问题, 实现准确定量

沃特世解决方案

PFCs kit
ACQUITY UPLC® BEH Phenyl 色谱柱
ACQUITY UPLC I-Class/Xevo® TQD系统

关键词

17种邻苯二甲酸酯类化合物
PFCs kit
生姜和八角茴香油

前言

塑化剂又称增塑剂, 在塑料加工中添加这种物质, 可以使其柔韧性增强容易加工, 可以合法地用于工业用途。邻苯二甲酸酯类塑化剂被归类为疑似环境荷尔蒙, 对人体有严重危害, 比三聚氰胺的毒性还强。但是, 近年来人们频频在各种食品中发现塑化剂。对于食品, 是禁止加入邻苯二甲酸酯类物质的。中国卫生部在2011年6月将17种邻苯二甲酸酯类物质列入《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第六批)》名单, 禁止添加到食品相关的产品中。

目前应用LC或者LC/MS检测塑化剂面临的最大难题和困扰是: 卫生部规定的17种非法添加塑化剂中有几种(如DBP, DIBP, DEHP, DNOP, DINP等)本底非常高。本文应用ACQUITY UPLC I-Class/Xevo TQD快速分析了生姜和八角茴香油样品中的17种塑化剂, 并且借助PFCs kit消除了本底干扰对定量的影响。

实验方法

样品制备

各称取生姜样品和八角茴香油样品1 g于50 mL容量瓶中, 加入45 mL甲醇, 超声振荡提取30 min后甲醇定容。静置后取1 mL溶液于离心管中, 10000 rpm离心5 min, 取上清液分析。

超高效液相色谱分离条件

色谱系统: ACQUITY UPLC I-Class
 色谱柱: BEH Phenyl, 1.7 μ m, 2.1 x 50 mm
 柱温: 45°C
 流速: 0.45 mL/min
 流动相A: 0.1%甲酸水溶液
 流动相B: 乙腈
 运行时间: 8 min
 进样量: 2 μ L
 梯度:

Initial	0.45	65	35	
0.50	0.45	65	35	6
1.00	0.45	50	50	6
2.00	0.45	47	53	6
5.00	0.45	38	62	6
5.10	0.45	20	80	6
5.40	0.45	10	90	6
6.00	0.45	0	100	6
7.00	0.45	0	100	6
8.50	0.45	65	35	1

质谱条件

质谱系统: Xevo TQD with PFCs kit
 电离模式: ESI+
 电喷雾电压: 3.2 kv
 脱溶剂气温度: 500 °C
 离子源温度: 150 °C
 脱溶剂气流速: 1000 L/hr
 采集模式: MRM

序号	中文名称	英文简称	母离子 m/z	子离子 m/z	锥孔电压 V	碰撞能量 V
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	195.0	77.1	15	28
				163.1	15	12
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	223.1	149.0	18	18
				177.1	18	8
3	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	279.2	57.1	18	15
				149.0	18	17
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	279.2	65.0	16	52
				149.0	16	20
				205.2	16	8
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	283.2	59.1	18	14
				207.1	18	8
6	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	307.2	149.0	20	14
				219.1	20	8
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	311.2	45.1	15	30
				73.1	15	14
8	邻苯二甲酸丁基卞基酯	BBP	313.2	91.1	16	22
				149.0	16	14
9	邻苯二甲酸二苯酯	DPHP	319.2	77.1	20	30
				225.1	20	12
10	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	331.2	149.0	22	24
				167.1	22	15
11	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	335.2	150.0	18	22
				167.1	18	12
12	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	335.3	149.0	26	18
				233.2	26	8
13	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	367.3	101.1	20	12
				249.1	20	8
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	391.4	71.1	22	18
				149.1	22	26
				167.1	22	14
15	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	391.4	149.0	24	14
				261.2	24	8
16	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	419.4	65.1	24	72
				149.1	24	14
				275.3	24	10
17	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	419.4	71.1	24	20
				85.1	24	18

结果与讨论

生姜和八角茴香油样品分析结果

序号	中文名称	英文简称	生姜中含量 (mg/kg)	八角茴香油中含量 (mg/kg)
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	0.915	2.03
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	0.155	0.385
3	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	0.77	3.58
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	2.10	5.79
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	-	-
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	-	-
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	-	-
8	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	-	-
9	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	-	-
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	-	0.005
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	-	-
12	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	0.025	-
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	0.30	1.70
14	邻苯二甲酸二苯酯	DPHP	0.03	-
15	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	0.085	0.335
16	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	0.005	0.35
17	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	-	-

样品中邻苯二甲酸酯类化合物的含量按以下公式计算:

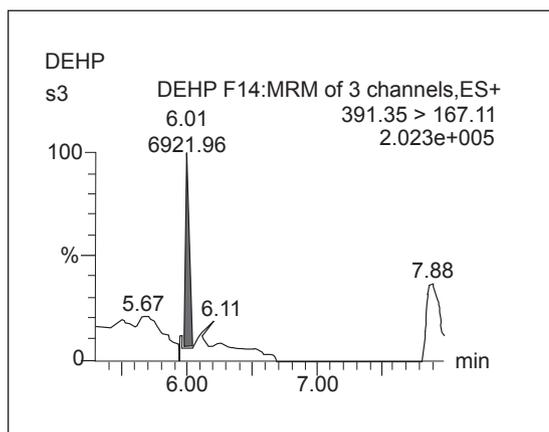
$$X = C \cdot V / m \cdot 1000$$

X - 样品中某种邻苯二甲酸酯含量, mg/kg

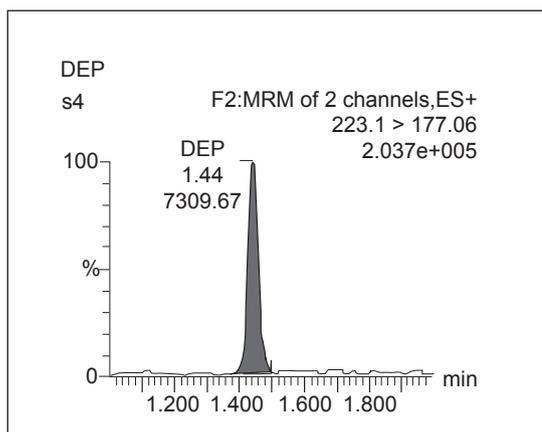
C - 样品中某种邻苯二甲酸酯峰面积对应的浓度, ng/mL

V - 定容体积, mL

m - 称样量, g



生姜样品中检出DEHP色谱图。

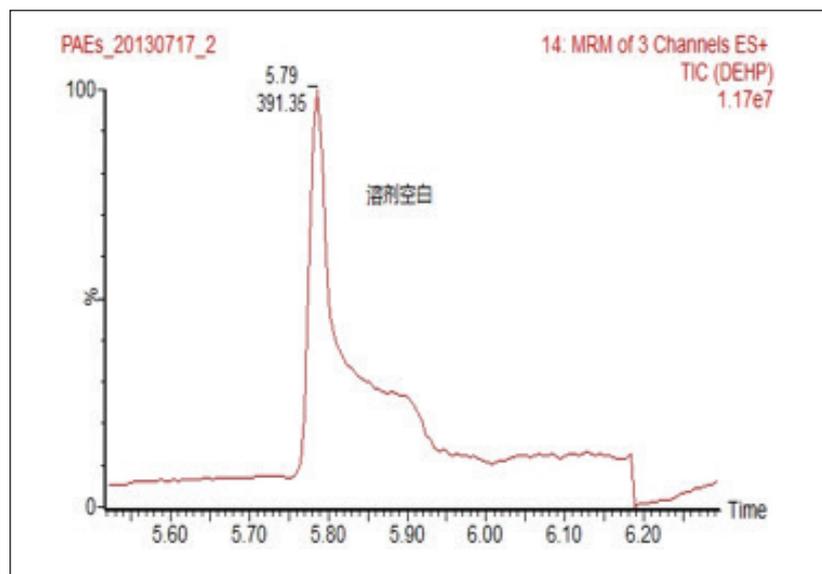


八角茴香油样品中检出DEP色谱图。

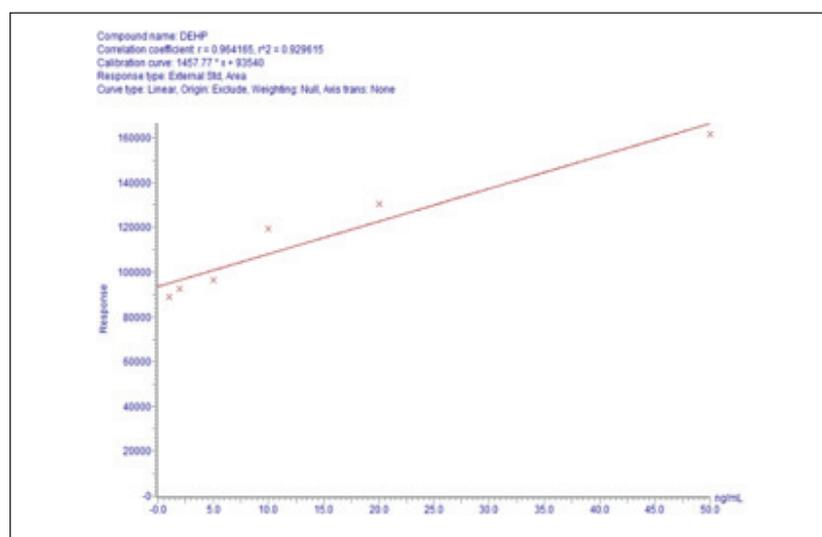
应用PFCs kit消除塑化剂背景本底干扰

在一般分析时我们发现，由于环境中无处不在的塑化剂和来自于分析系统、流动相本身的干扰，会导致塑化剂的空白背景比较高，无法进行准确的定性定量工作。这也是目前应用LC或者LC/MS检测塑化剂面临的最大困扰。配置了PFCs kit的UPLC系统，能很好的将系统背景中的干扰塑化剂与样品中的目标塑化剂组分完全色谱分离，实现定性和定量分析结果的准确性，从而解决了这一难题。

本实验中发现DEHP, DNOP, DNP等化合物有本底干扰。以DEHP为例，因为本底高导致线性太差无法定量。

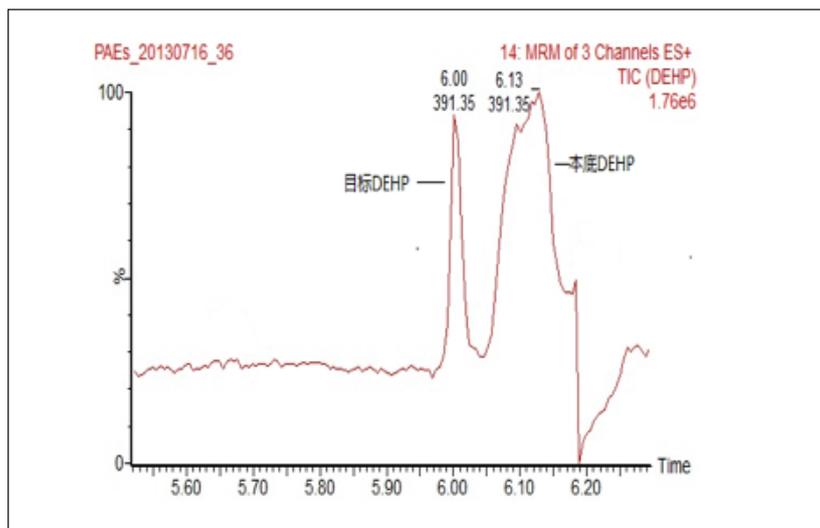


溶剂空白中DEHP色谱图。

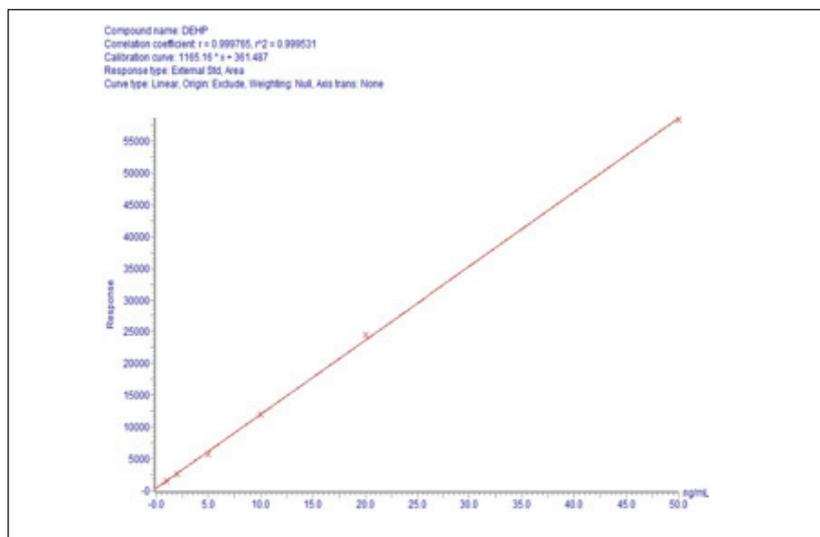


DEHP标准曲线线性相关系数<0.99。

应用kit之后, 本底中的DEHP与目标DEHP分离, 不再影响定量



本底中的DEHP与目标DEHP分离色谱图。



DEHP标准曲线线性相关系数>0.9995。

结论

应用ACQUITY UPLC I-Class /Xevo TQD 8分钟内完成生姜和八角茴香油样品中17种邻苯二甲酸酯类化合物的分析, 快速高效;

解决了塑化剂常见系统本底干扰的问题, 使得本底干扰与目标塑化剂组分色谱分离, 不再影响定量。

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

ACQUITY UPLC, Xevo, Waters, The Science of What's Possible是沃特世公司的注册商标。
其它所有商标均归各自的拥有者所有。

©2014年 沃特世公司
2014年7月 印制于中国

沃特斯中国有限公司
沃特世科技(上海)有限公司

北京: 010 - 5209 3866
上海: 021 - 6156 2666
广州: 020 - 2829 5999
成都: 028 - 6578 4990
香港: 852 - 2964 1800

免费售后服务热线: 800 (400) 820 2676
www.waters.com