

白酒中塑化剂的 GC-MS 分析

近日，媒体爆出白酒塑化剂超标事件，在国内又掀起了“塑化剂”热潮。

针对这一事件，东西分析仪器公司实验室迅速开发了白酒中塑化剂的检测方法。

1 实验部分

1.1 方法原理

样品在一定温度下氮吹除去乙醇等易挥发物质，然后用正己烷萃取，静置分层后取上清液进 GC-MS 分析。

1.2 仪器与试剂

气质联用仪 GC-MS3100（北京东西分析仪器有限公司产品）

涡旋振荡器，氮吹仪，分析天平（感量 0.0001g）。

邻苯二甲酸酯标准品

正己烷（色谱纯）

1.3 样品处理

量取 5mL 样品于 10mL 玻璃离心试管中，在 85℃ 下氮吹 20min（也可以采用水浴加热的方法），除去乙醇等易挥发物质，冷却至室温，加入 2mL 正己烷，加盖密封后在涡旋振荡器上振荡提取 1min，静置分层后取上层清液进 GC-MS 分析。

1.4 分析条件

色谱条件：Equity-5™（30m×0.25mm×0.25μm）石英毛细管柱，柱前压 100KPa，载气流速 1ml/min，吹扫流量：2ml/min，进样口 260℃，柱温：60℃ 保持 1min，以 20℃/min 升至 220℃，保持 1min；然后以 5℃/min 升至 300℃ 保持 5min。不分流进样，60S 后打开分流阀，分流比：50：1；进样量 1μL。

质谱条件：EI 源，电子能量 70eV，离子源 200℃，接口 280℃，溶剂延迟：6min。扫描方式：全扫描定性，扫描范围：44.5~450u，扫描周期：0.6s，倍增器高压：1200V；选择离子扫描定量，定量离子见表 1。

选择监测离子时间分段设置如下：

6.25 min~10min: 77,135,149,163,177,205,223

10min~14.2min: 45,59,72,85,104,149,205,223,251

14.2min~17.45min: 91,101,149,193,206,233,251

17.45min~30min: 77,149,167,225,249,279

表 1 邻苯二甲酸酯类化合物定量和定性选择离子表

序号	中文名称	保留时间	英文简称	定量离子	辅助定量离子	CAS 号
1	邻苯二甲酸二甲酯	7.93	DMP	163	77,135	131-11-3
2	邻苯二甲酸二乙酯	8.86	DEP	149	177	84-66-2
3	邻苯二甲酸二异丁酯	10.83	DIBP	149	223,205	84-69-5
4	邻苯二甲酸二丁酯	11.57	DBP	149	223,205	84-74-2
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	11.94	DMEP	59	149,104	117-82-8
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	12.67	BMPP	149	85,251	146-50-9
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	13.01	DEEP	45	72,149	605-54-9
8	邻苯二甲酸二己酯	15.40	DHXP	149	251,233	84-75-3
9	邻苯二甲酸丁基苄酯	15.59	BBP	149	91,206	85-68-7
10	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	16.97	DBEP	149	101,193	117-83-9
11	邻苯二甲酸二环己基酯	17.62	DCHP	149	167,249	84-61-7
12	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	17.78	DEHP	149	167,279	117-81-7
13	邻苯二甲酸二苯酯	18.01	—	225	77	84-62-8
14	邻苯二甲酸二正辛酯	20.10	DNOP	149	279	117-84-0

2 实验结果

2.1 标准样品谱图

14 种邻苯二甲酸酯出峰顺序依次为：邻苯二甲酸二甲酯（DMP），邻苯二甲酸二乙酯（DEP），邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP），邻苯二甲酸二丁酯（DBP），邻苯二甲酸二（2-甲氧基）乙酯（DMEP），邻苯二甲酸二（4-甲基-2-戊基）酯（BMPP），邻苯二甲酸二（2-乙氧基）乙酯（DEEP），邻苯二甲酸二己酯（DHXP），邻苯二甲酸丁基苄酯（BBP），邻苯二甲酸二（2-丁氧基）乙酯（DBEP），邻苯二甲酸二环己基酯（DCHP），邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯（DEHP），邻苯二甲酸二苯酯，邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）。

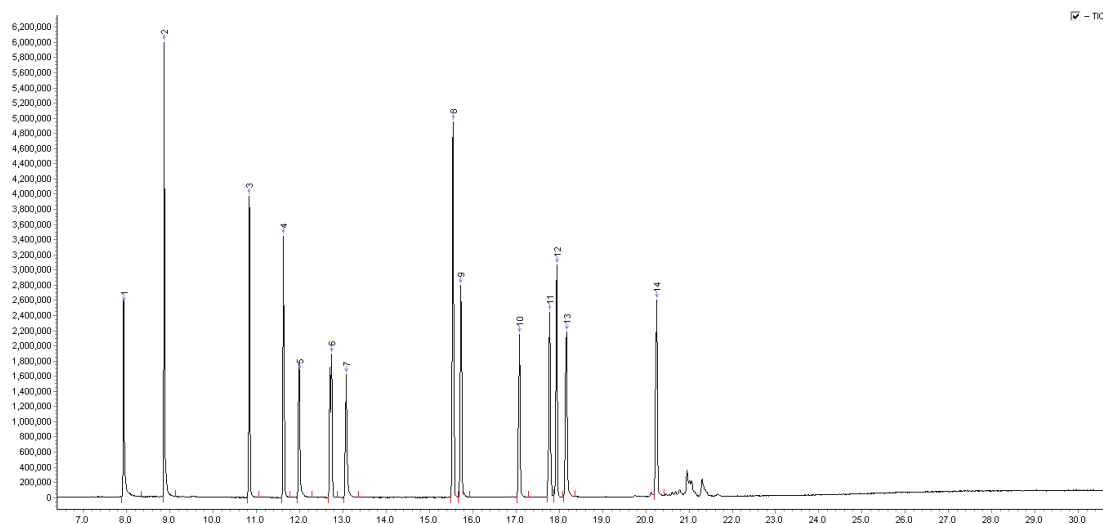


图 1 邻苯二甲酸酯混合标准溶液全扫描 TIC 图(4ug/ml)

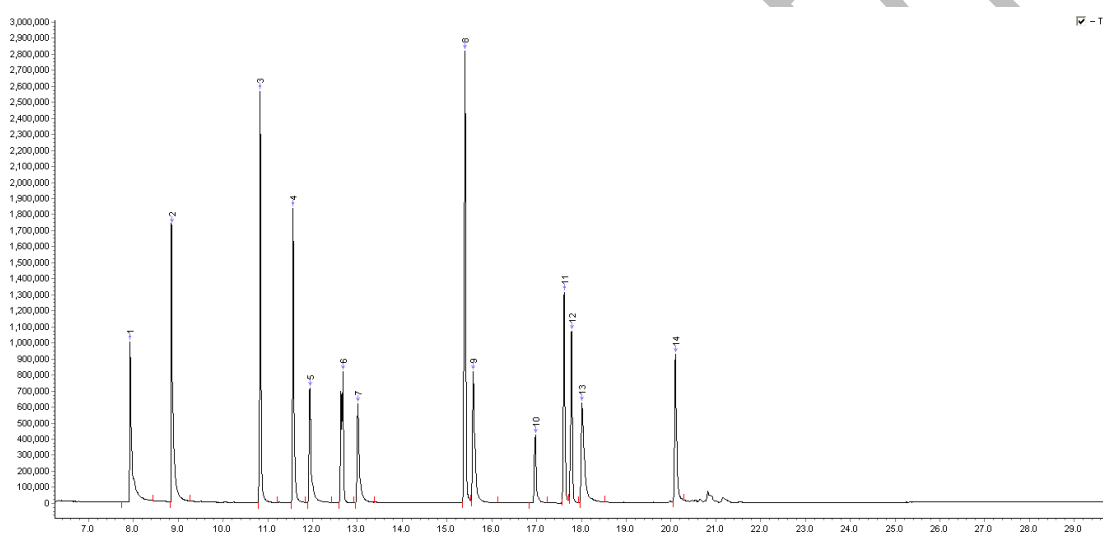


图 2 邻苯二甲酸酯混合标准溶液 SIM 扫描 TIC 图(2ug/ml)

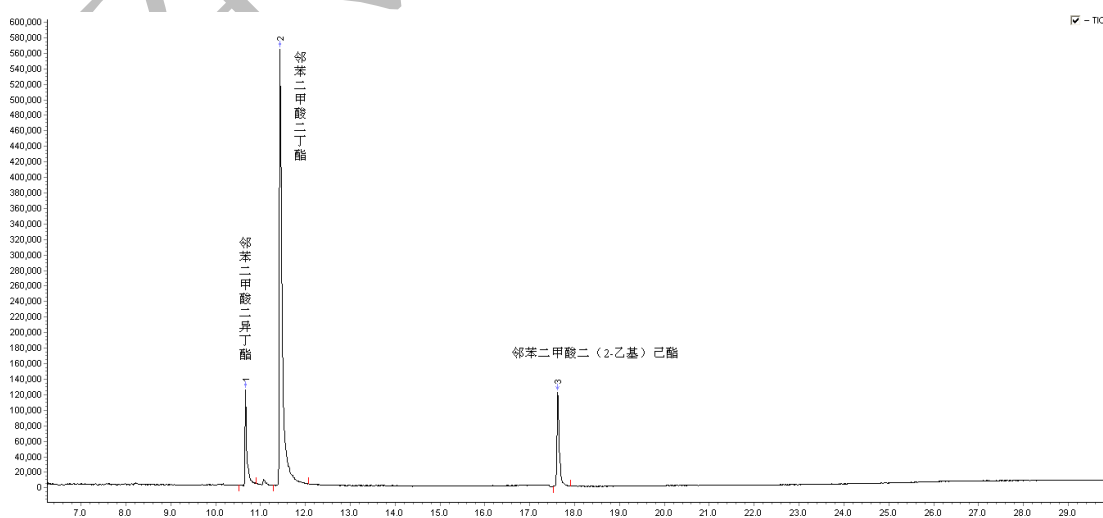


图 3 某品牌白酒样品 SIM 扫描 TIC 图

2.2 标准曲线

以正己烷为溶剂，配制 0.2、0.4、1、2、4 $\mu\text{g/mL}$ 系列混合标准溶液，按照上述方法进行 GC-MS 分析，以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标建立标准曲线，曲线方程、线性相关系数及相对标准偏差见表 2。

表 2 邻苯二甲酸酯类化合物标准曲线方程及相关参数

序号	中文名称	保留时间	线性相关系数	线性方程	RSD/%
1	邻苯二甲酸二甲酯	7.93	0.9991	$y = 2E+06x - 94104$	3.6
2	邻苯二甲酸二乙酯	8.86	0.9990	$y = 3E+06x + 16477$	4.5
3	邻苯二甲酸二异丁酯	10.83	0.9980	$y = 3E+06x + 187214$	3.8
4	邻苯二甲酸二丁酯	11.57	0.9986	$y = 2E+06x + 56025$	5.3
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	11.94	0.9990	$y = 2E+06x + 106025$	6.0
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	12.67	0.9985	$y = 2E+06x - 111007$	8.1
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	13.01	0.9991	$y = 2E+06x - 103508$	2.2
8	邻苯二甲酸二己酯	15.40	0.9987	$y = 4E+06x - 157116$	3.9
9	邻苯二甲酸丁基苄酯	15.59	0.9976	$y = 2E+06x - 110666$	4.8
10	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	16.97	0.9981	$y = 858722x - 144477$	5.9
11	邻苯二甲酸二环己基酯	17.62	0.9979	$y = 2E+06x + 53810$	6.8
12	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	17.78	0.9981	$y = 2E+06x + 62018$	6.1
13	邻苯二甲酸二苯酯	18.01	0.9989	$y = 1E+06x - 313909$	7.6
14	邻苯二甲酸二正辛酯	20.10	0.9996	$y = 2E+06x + 85830$	5.9

2.3 回收率实验

量取 5ml 白酒样品，加入一定量邻苯二甲酸酯混合标准溶液，每个浓度进行三个平行试验，按照上述方法进行前处理，测定回收率，结果如下表。

表3 样品加标回收率结果 (%)

序号	中文名称	保留时间	加标浓度 0.16mg/kg	加标浓度 0.4mg/kg
1	邻苯二甲酸二甲酯	7.93	98	102
2	邻苯二甲酸二乙酯	8.86	100	105
3	邻苯二甲酸二异丁酯	10.83	86	89
4	邻苯二甲酸二丁酯	11.57	89	85
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	11.94	73	78
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	12.67	83	81
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	13.01	82	86
8	邻苯二甲酸二己酯	15.40	93	97
9	邻苯二甲酸丁基苄酯	15.59	109	113
10	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	16.97	108	110
11	邻苯二甲酸二环己基酯	17.62	85	88
12	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	17.78	115	120
13	邻苯二甲酸二苯酯	18.01	112	119
14	邻苯二甲酸二正辛酯	20.10	91	99

2.4 样品测试

选取市售的两种白酒，按照 1.3 方法对样品进行处理后进样分析，结果见表 4。

表4 白酒样品测试结果

单位: mg/kg

序号	化合物名称	样品 A	样品 B
1	邻苯二甲酸二甲酯	N.D	N.D
2	邻苯二甲酸二乙酯	N.D	N.D
3	邻苯二甲酸二异丁酯	0.044	0.056
4	邻苯二甲酸二丁酯	0.08	0.48
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	N.D	N.D
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	N.D
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	N.D	N.D
8	邻苯二甲酸二己酯	N.D	0.09
9	邻苯二甲酸丁基苄酯	N.D	N.D
10	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	N.D	N.D
11	邻苯二甲酸二环己基酯	N.D	N.D
12	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.02	0.12
13	邻苯二甲酸二苯酯	N.D	N.D
14	邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	N.D

2.5 结论

采用国产仪器 GC-MS3100 检测白酒中的塑化剂；方法简便、快速，可同时检测 14 种邻苯二甲酸酯类化合物，在 0.2~4 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内线性关系良好，加标回收率在 73%~120% 之间，精密度良好，检出限完全满足食品中塑化剂检测要求。

附：部分邻苯二甲酸酯化合物的质谱图及检索结果

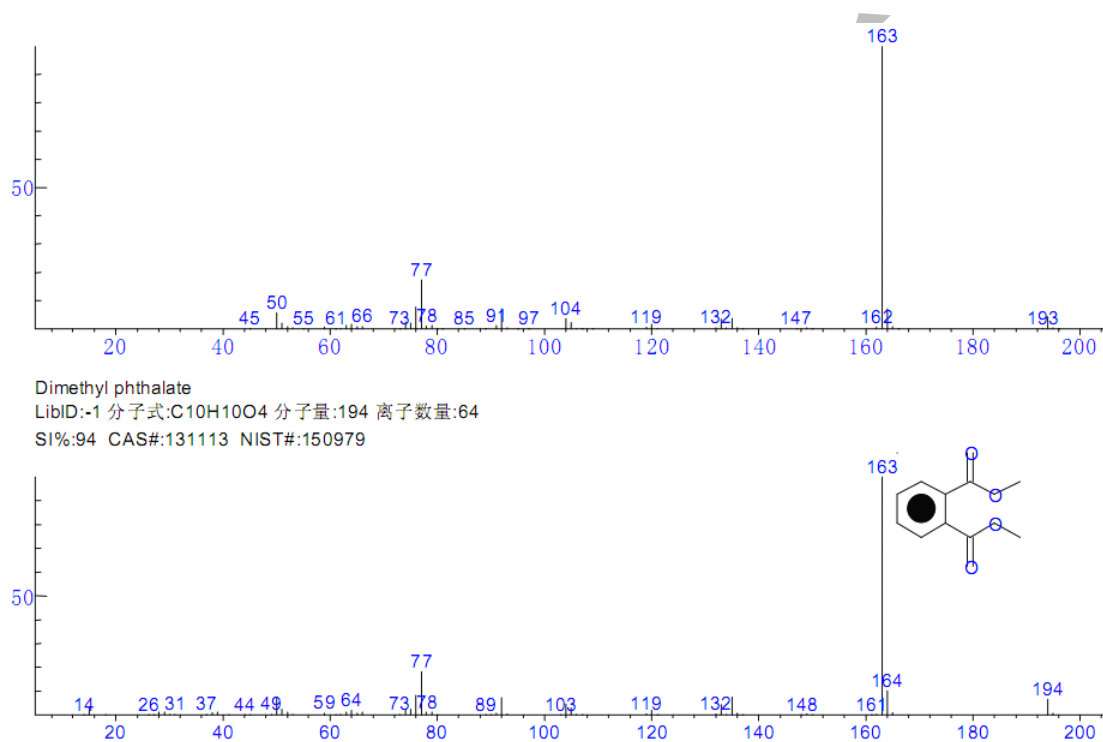


图4 邻苯二甲酸二甲酯质谱图及谱库检索结果(1号峰)



Diethyl Phthalate
 LibID:-1 分子式:C₁₂H₁₄O₄ 分子量:222 离子数量:75
 SI%:92 CAS#:84662 NIST#:114975

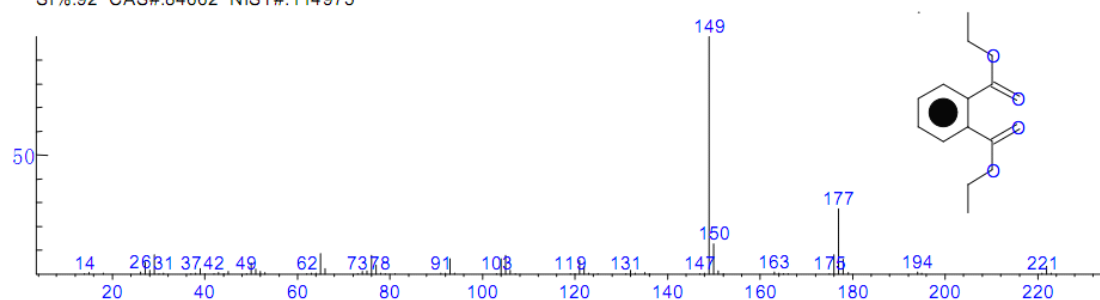


图5 邻苯二甲酸二乙酯质谱图及谱库检索结果(2号峰)



Bis(2-methoxyethyl) phthalate
 LibID:-1 分子式:C₁₄H₁₈O₆ 分子量:282 离子数量:98
 SI%:93 CAS#:117828 NIST#:291795

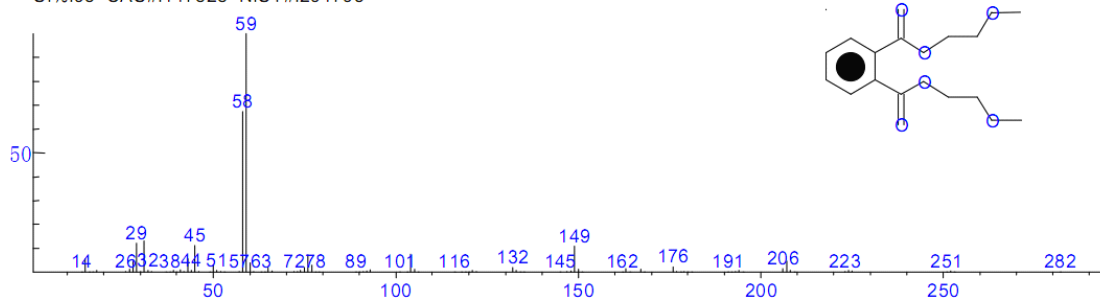
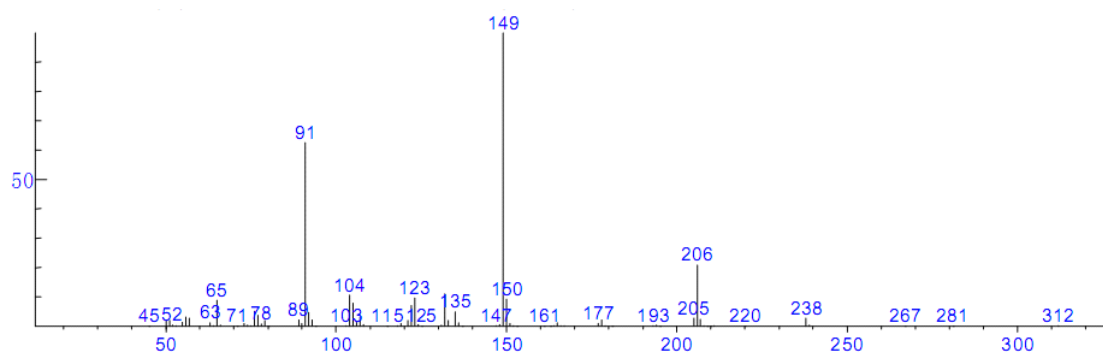


图6 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯质谱图及谱库检索结果(5号峰)



Benzyl butyl phthalate

LibID:-1 分子式:C₁₉H₂₀O₄ 分子量:312 离子数量:74

SI%:92 CAS#:85687 NIST#:114947

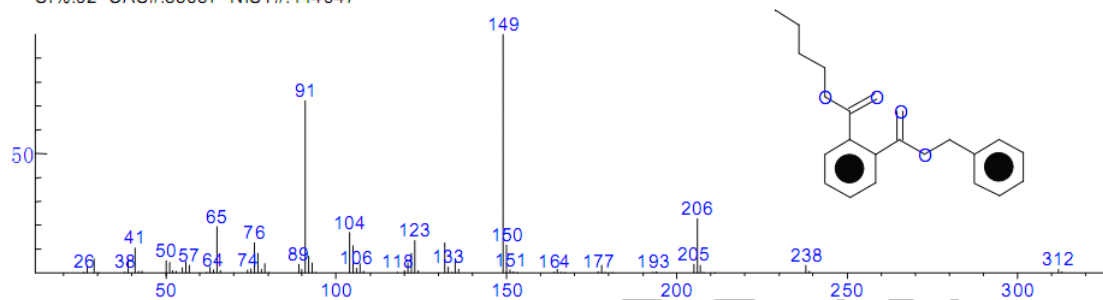


图7 邻苯二甲酸丁基苄酯质谱图及谱库检索结果（9号峰）