

# 食品中邻苯二甲酸酯的 GC-MS 分析

王成娟

**摘要:** 参照 GB/T21911-2008 标准方法,建立了气相色谱-质谱法(GC-MS)测定饮料中四种邻苯二甲酸酯的分析方法。采用液液萃取法提取目标物,提取液直接上 GC-MS 分析测定,采用选择离子监测模式扫描,外标法定量。方法线性范围 0.4ug/ml ~ 11ug/ml,线性相关系数 0.999,检出限 0.05mg/kg,满足国标要求。

**关键词:** 气相色谱-质谱,邻苯二甲酸酯,液液萃取,外标法

近期,台湾发生的“食品中添加塑化剂”事件引起了人们的关注和重视。不法商家将其代替“起云剂”加入各种饮料中。塑化剂即邻苯二甲酸酯类化合物,又称酞酸酯,缩写 PAE,主要有邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯,邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸丁基苄酯,邻苯二甲酸二正辛酯等,由于其具有增加塑料的可塑性和软化性的功能,成为塑料工业中常用的增塑剂,广泛应用于食品塑料包装材料,医用血袋和胶管,塑料玩具等产品中。塑化剂属于环境激素,可致癌,致畸,并引起男性不育。由于邻苯二甲酸酯的广泛存在及对人体的危害,使得对 PAEs 的研究与监测受到普遍重视。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

气质联用仪 GC-MS3100 (北京东西分析仪器有限公司)。

涡旋振荡器,超声波仪,分析天平(感量 0.0001g)。

正己烷(色谱纯),邻苯二甲酸酯标准品:邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸丁基苄酯,邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯,邻苯二甲酸二正辛酯。

### 1.2 标准溶液配制

称取上述各种标准品(精确至 0.1mg)一定量,用正己烷配制成 2000mg/L 标准储备液,然后用正己烷稀释成 0.4, 1, 2, 4, 11mg/L 标准工作溶液。

### 1.3 样品处理

量取混合均匀饮料样品 5ml 置于具塞玻璃试管中,加入 2ml 正己烷,涡旋振荡 1min,然后超声波超声 5min,取上层清液于小样品瓶中,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,载气流量 1ml/min,进样口 260℃,柱温:100℃保持 1min,以 15℃/min 升至 290℃,保持 5min。进样量 1μL,不分流进样,60s 打开分流阀和吹扫阀,分流比 30: 1。

**质谱条件:** EI 源, 电子能量 70eV, 离子源 200℃, 接口 280℃, 溶剂延迟: 7min。扫描方式: 全扫描定性, 扫描范围: 44.5~400u, 扫描周期: 0.6s, 倍增器高压: 1000V  
选择离子扫描定量, 定量离子见表 1。

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	英文名称	定性离子	定量离子	CAS 号
1	邻苯二甲酸二丁酯	10.09	DBP	149,223,205,121	149	84-74-2
2	邻苯二甲酸丁基苄酯	12.68	BBP	149,91,206,238	149	85-68-7
3	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	13.77	DEHP	149,167,279,113	149	117-81-7
4	邻苯二甲酸二正辛酯	14.98	DNOP	149,279,167,261	149	117-84-0

2 实验结果

**2.1** 全扫描 TIC 谱图见图 1 和图 2。四种邻苯二甲酸酯混标出峰顺序为邻苯二甲酸二丁酯, 邻苯二甲酸丁基苄酯, 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯, 邻苯二甲酸二正辛酯。谱图检索结果见图 6 至图 9。

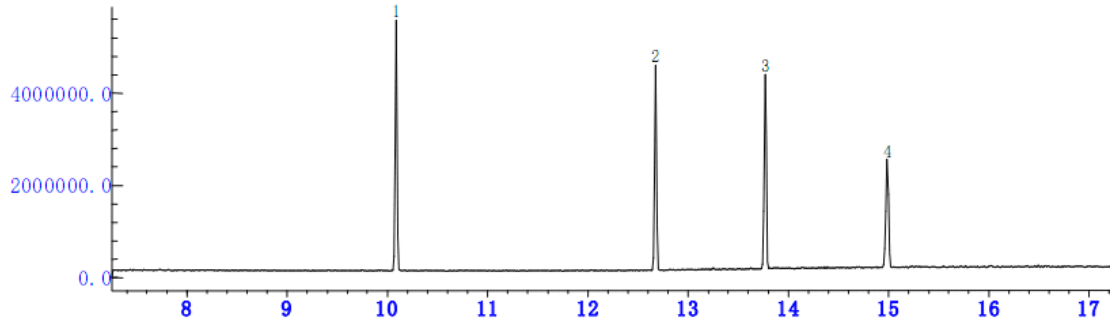


图 1 邻苯二甲酸酯混标的全扫描 TIC 图(11ug/ml)

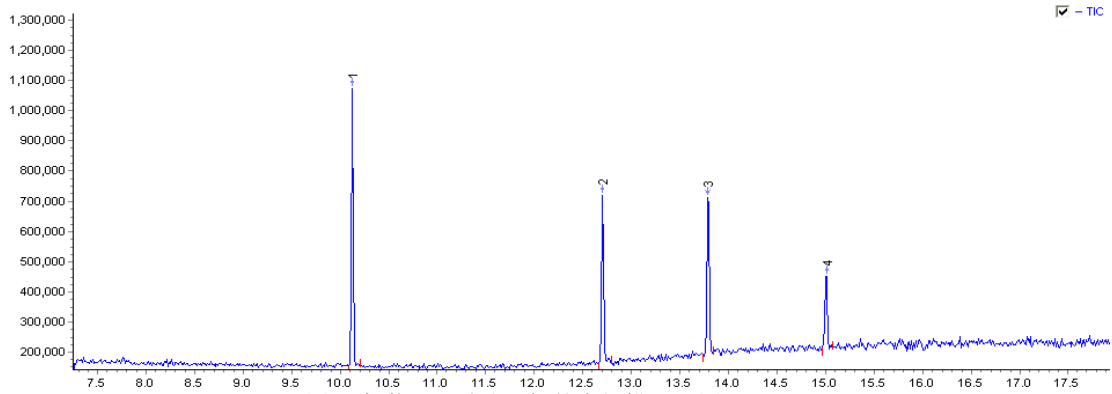


图 2 邻苯二甲酸酯混标的全扫描 TIC 图(2ug/ml)

不同浓度混标的选择离子扫描 TIC 谱图见图 3，图 4。

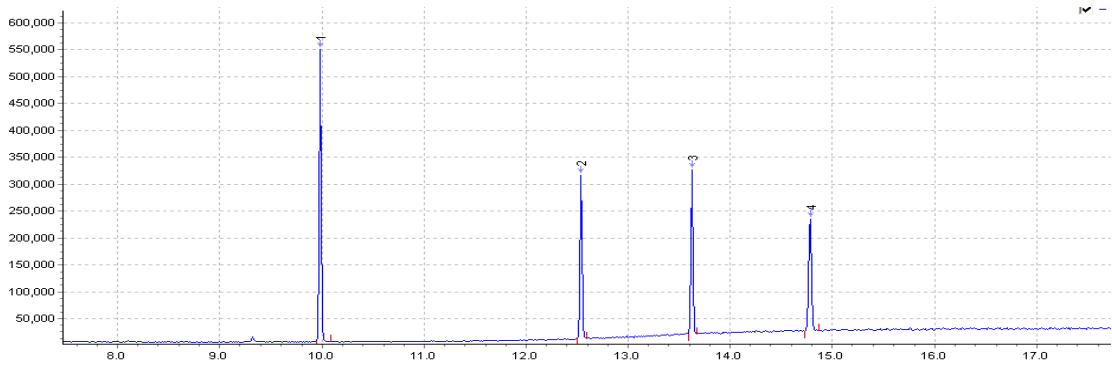


图 3 邻苯二甲酸酯混标选择离子扫描 TIC 图 (2ug/ml)

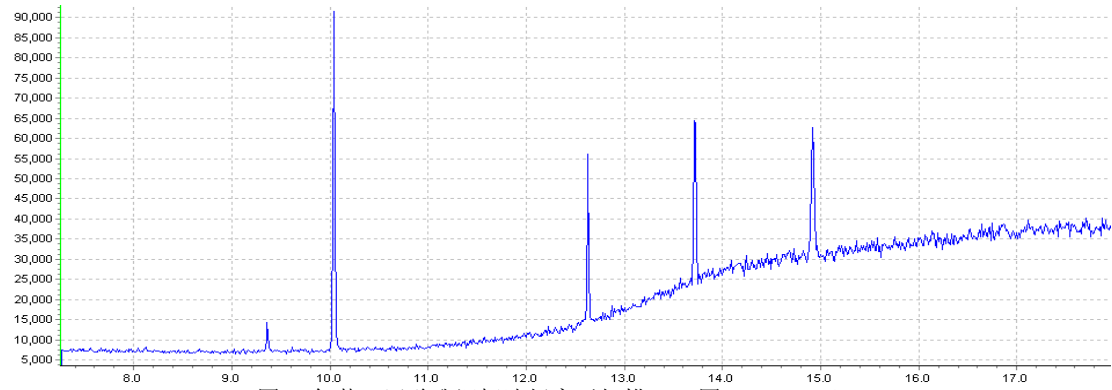


图 4 邻苯二甲酸酯混标选择离子扫描 TIC 图 (0.4ug/ml)

实际样品（某种饮料）选择离子扫描测定结果见图 5。

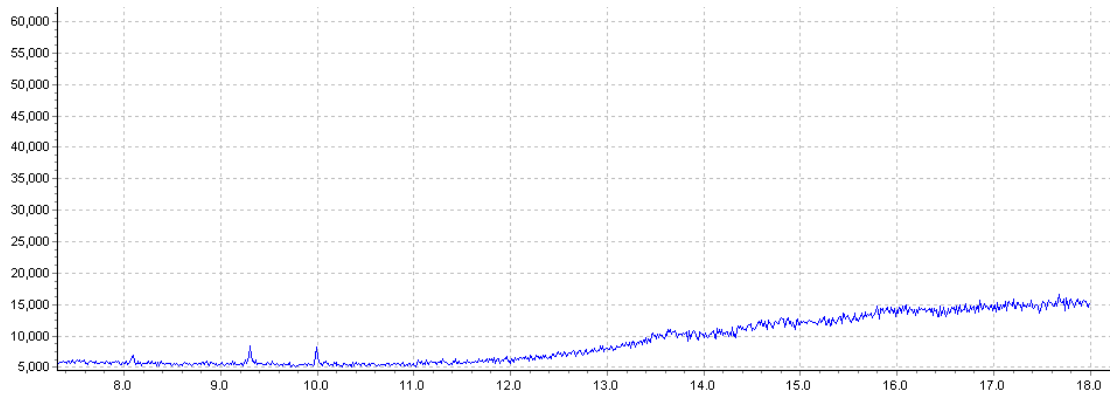
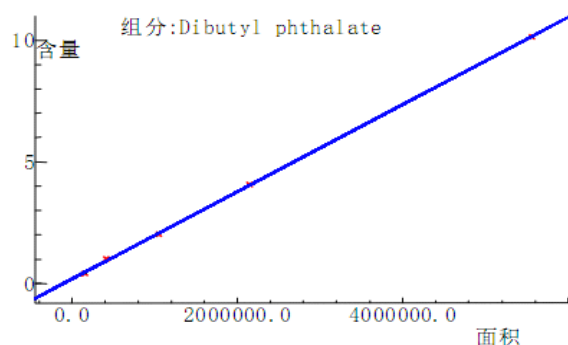


图 5 某饮料样品 SIM 扫描 TIC 图

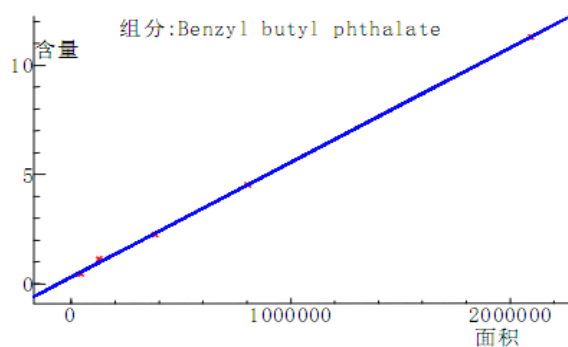
2.2 标准曲线

外标法定量，以化合物定量离子的峰面积为纵坐标，浓度为横坐标绘制标准工作曲线，四种邻苯二甲酸酯的标准曲线如下图。



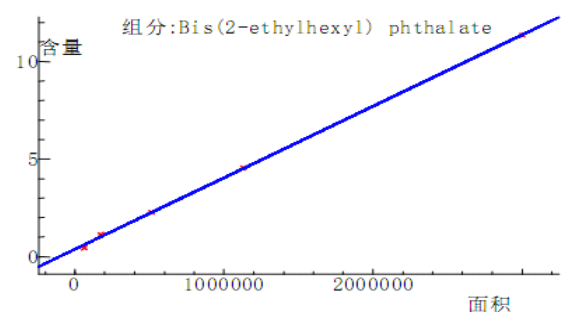
曲线点	含量	面积
1	0.4060	153946
2	1.0150	411233
3	2.0300	1047582
4	4.0600	2146038
5	10.1500	5561221

曲线方程: $y=0.000002*x+0.192805$   
线性相关系数:0.999893



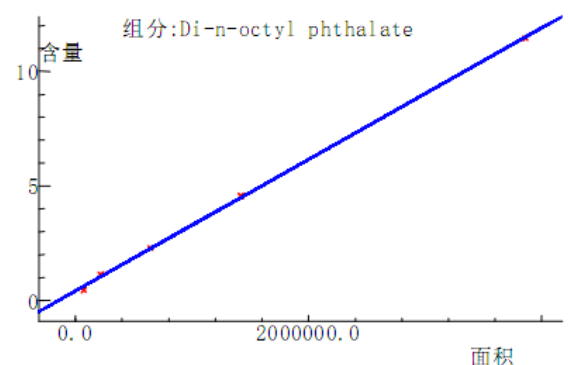
曲线点	含量	面积
1	0.4520	45627
2	1.1300	127807
3	2.2600	380921
4	4.5200	804201
5	11.3000	2092783

曲线方程: $y=0.000005*x+0.3091$   
线性相关系数:0.9997



曲线点	含量	面积
1	0.4540	62343
2	1.1350	173741
3	2.2700	512473
4	4.5400	1128264
5	11.3500	2999952

曲线方程: $y=0.000004*x+0.376071$   
线性相关系数:0.99975



曲线点	含量	面积
1	0.4580	71690
2	1.1450	218330
3	2.2900	640738
4	4.5800	1419426
5	11.4500	3856941

曲线方程: $y=0.000003*x+0.423108$   
线性相关系数:0.999699

## 2.3 回收率和精密度

量取 5ml 饮料样品，加入一定量邻苯二甲酸酯混标溶液，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 2 回收率和精密度分析结果

化合物名称	添加浓度 (mg/kg)	回收率 (%)			平均值	RSD(%)
邻苯二甲酸二丁酯	0.40	77	85	79	80	3.6
	0.80	82	89	86	86	2.9
邻苯二甲酸丁基苄酯	0.45	90	85	89	88	8.6
	0.90	88	92	90	90	9.8
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.45	87	91	92	90	8.2
	0.90	89	93	91	91	7.4
邻苯二甲酸二正辛酯	0.45	79	85	84	83	9.9
	0.90	83	88	90	87	8.9

## 2.4 样品测试

按照 1.3 所述方法对样品进行前处理，分析结果见表 3。

表 3 实际样品测定结果

序号	化合物名称	样品分析结果 (mg/kg)		
		葡萄汁	运动饮料	茶饮料
1	邻苯二甲酸二丁酯	N.D	N.D	0.06
2	邻苯二甲酸丁基苄酯	N.D	N.D	N.D
3	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	N.D	N.D	N.D
4	邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	N.D	N.D

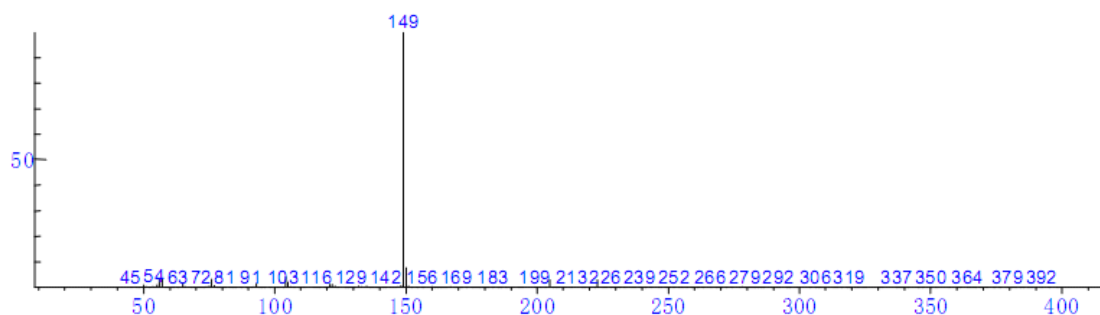
## 2.5 结论

试验结果表明待测试样品的选择离子 TIC 峰的保留时间以及质谱碎片离子的质荷比和相对丰度与标准品一致,方法的检测限和精密度达到 GB/T21911-2008 标准方法的要求.实验结果表明,GC-MS3100 可满足食品中邻苯二甲酸酯分析工作。

本方法只配制了四个化合物的混标,但涵盖了 GB/T21911-2008 标准方法中列出十六种化合物的碳数范围,因此对表中的化合物,只要制备相应的标准溶液,都可以采用本方法测定。

## 附：邻苯二甲酸酯质谱图检索结果

未知物1: 时间(分):10.08->10.10-10.03->10.06 基峰:m/z 149.1(2012259) Peak:1 扫描点:244->246-240->242



Dibutyl phthalate  
LibID:-1 分子式:C16H22O4 分子量:278 离子数量:66  
SI%:90 CAS#:84742 NIST#:114974

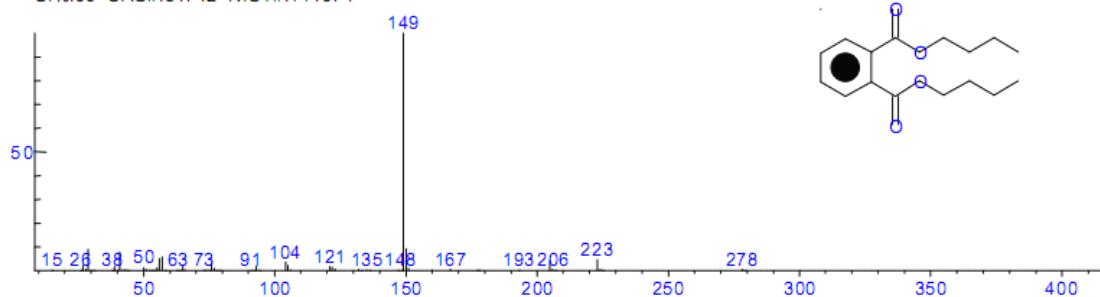
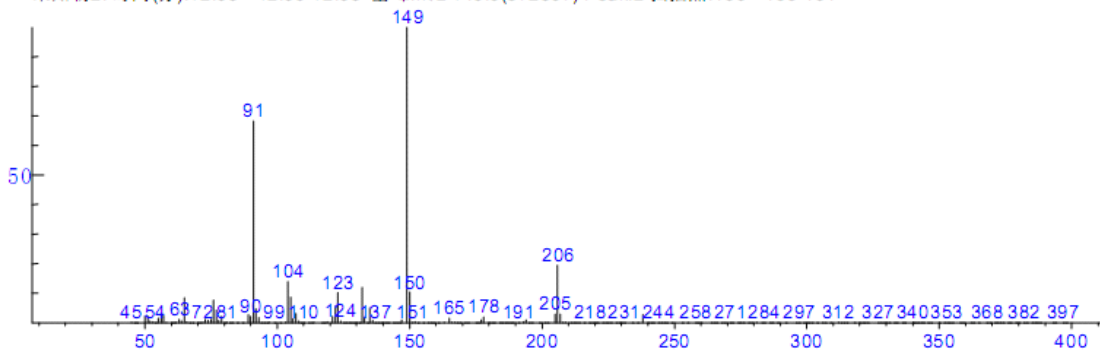


图6 邻苯二甲酸二丁酯质谱图及检索结果

未知物2: 时间(分):12.65->12.69-12.63 基峰:m/z 149.0(572307) Peak:2 扫描点:466->469-464



Benzyl butyl phthalate  
LibID:-1 分子式:C19H20O4 分子量:312 离子数量:74  
SI%:91 CAS#:85687 NIST#:114947

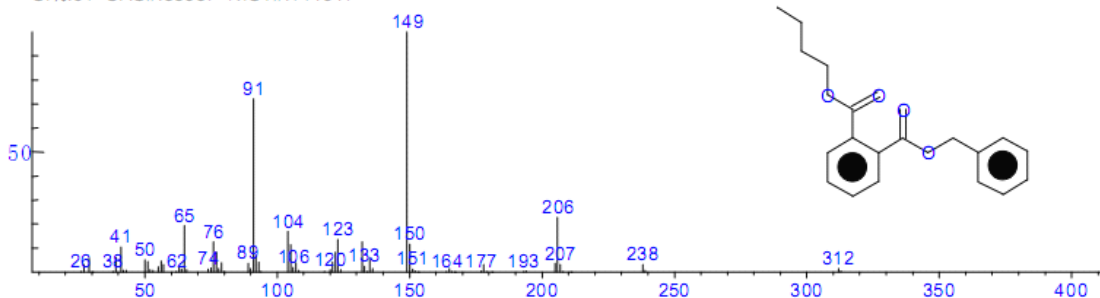


图7 邻苯二甲酸丁基苯酯质谱图及检索结果

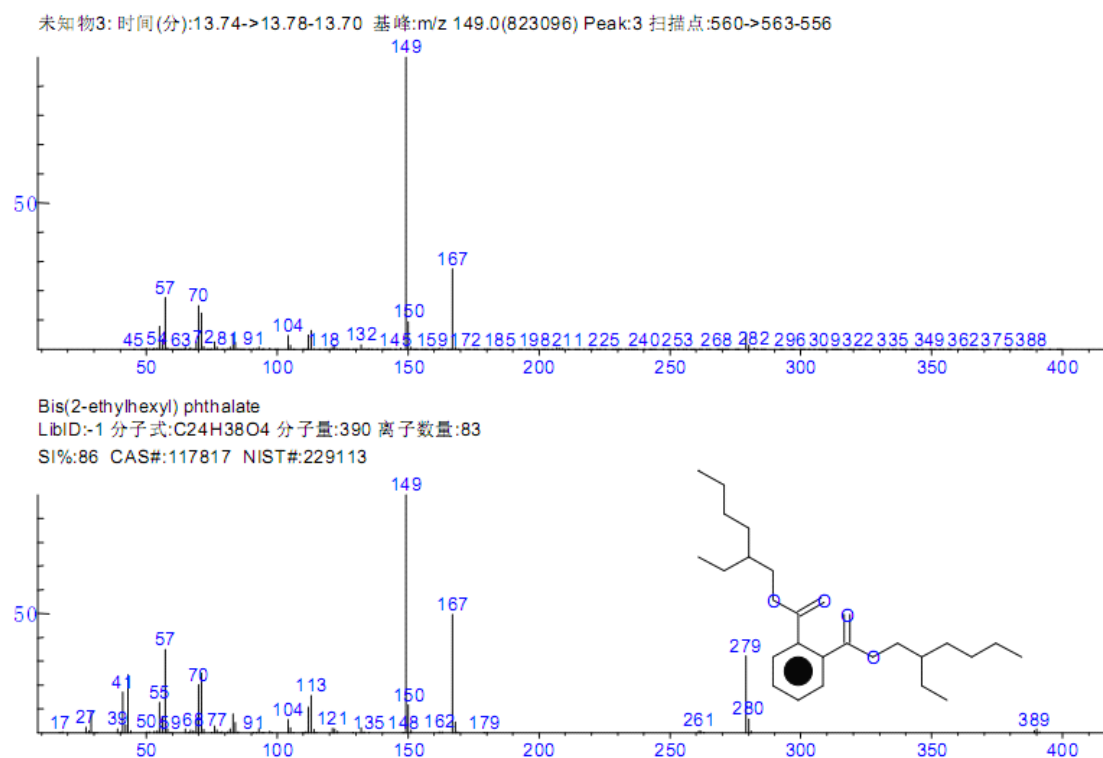


图8 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯质谱图及检索结果

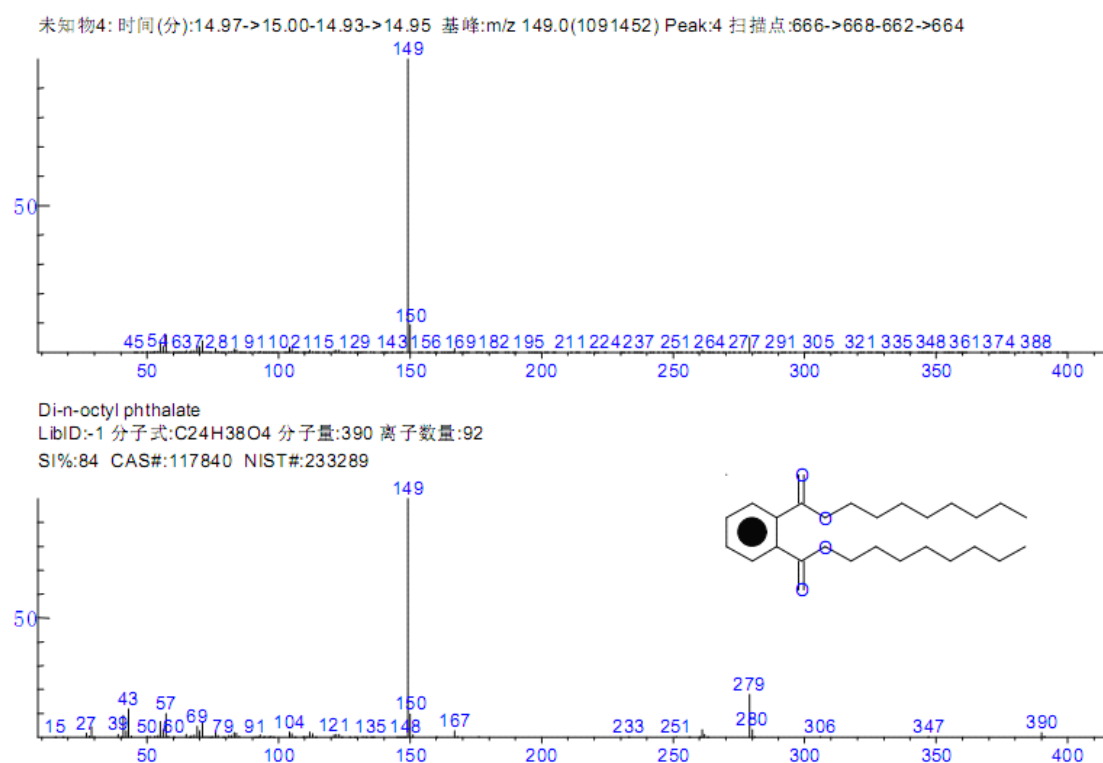


图9 邻苯二甲酸二正辛酯质谱图及检索结果