



检测邻苯二甲酸酯的整体
解决方案以及方法包介绍



赛默飞世尔科技

三重四极杆串接气质

Thermo
SCIENTIFIC

目录

一 . 方法包简介	4
-----------	---

二 . 仪器简介	5
----------	---

三 . 化合物简介	6
-----------	---

四 . 相关政策及法规	7
-------------	---

五 . 样品前处理方法	8
-------------	---

六 . 仪器和设备	8
-----------	---

七 . 方法包使用简介	9
-------------	---

八 . 应用文章	13
----------	----



一. 方法包简介

方法包是赛默飞世尔科技色谱质谱部应用部门针对客户需求提出的简易仪器使用流程，方法包内所涉及的化合物均为常见的能在 GC/MS 上检测的化合物，如农药残留，多环芳烃，多氯联苯，多溴联苯和多溴联苯醚，邻苯二甲酸酯等。方法包的作用就是能使客户更快更简便地使用仪器，尽快上手。

方法包包括进样方法，数据处理方法（Trace Finder 方法文件夹），相关应用文章，相关标准，色谱柱信息，前处理方法，数据文件等，客户可以直接调用进样方法和数据处理方法完成化合物的定性定量分析。

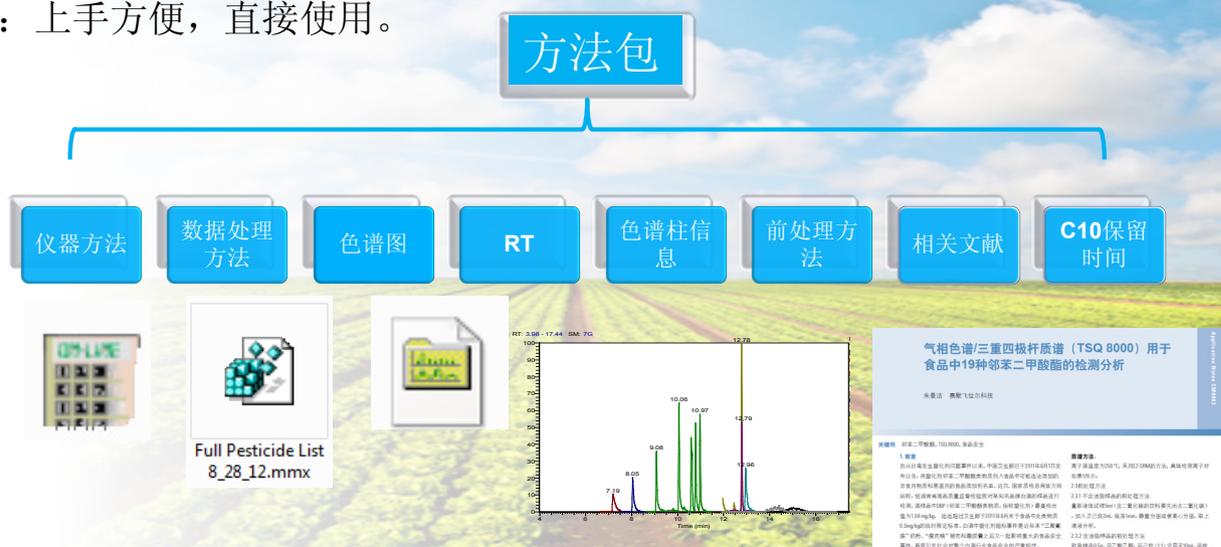
由于 TSQ 9000 采用 T-SRM 进样方法而不是分时间段的扫描方法，原来的进样的方法可以直接调用，即使保留时间会有微小的偏差，也不会影响最终的结果。另外，Trace Finder 软件自带的数据库可以直接编辑数据处理方法，数据库里包括化合物的名称，离子对，碰撞能量，定量离子，定性离子，CAS 号等信息。同时，TraceFinder 软件可以根据数据处理方法自动关联生成 TSQ 9000 的方法文件。这样应用 TraceFinder 就可以直接生成数据处理方法和部分进样方法。整个过程都是自动化的，几乎不需要操作者手动输入任何操作信息。

方法包 (Method Kit)

对于常用分析化合物，我们可以提供方法包。

包括：邻苯二甲酸酯、PCB、PAH、PBDE、农残筛查、GB2763、烟草中农残、PM2.5、香港规管方案、亚硝胺、二恶英等。

目的：上手方便，直接使用。



二. 仪器简介

TSQ 9000三重四极杆串接气质联用仪



秉承着菲尼根质谱技术的一贯领先优势，Thermo Fisher Scientific™ 在推出TSQ 9000之后再次创新，推出了更新的一款气相串接质谱仪TSQ 9000，该款高效的GC-MS/MS提供了永不停歇的生产率，其出色的灵敏度，超快的扫描速度，简便的MS/MS功能，满足最苛刻的定量定性分析要求，为食品安全、环境分析、法医和制药等行业提供应用解决方案。

TSQ 9000主要特点：

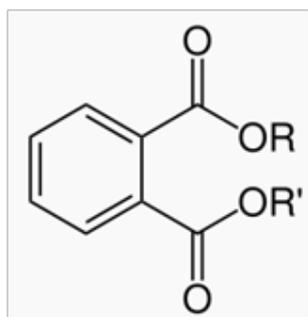
- AutoSRM 功能自动优化二级离子对信息；
- 定时保留时间 SRM 功能 (T-SRM) 和定时保留时间 SIM功能 (T-SIM) 使高通量检测成为可能，并且优化方法设置参数，无需分配时间段；
- TraceFinder™软件，提供数据采集、定性/定量数据处理、报告模板编辑和报告出具等全面功能；
- Evo-cell™技术，高达 800 MRM/s 的扫描速度，即使在极限高速扫描条件下仍不会过多损失灵敏度
- NeverVent™技术进一步创新，在VPI技术基础上，增加了V-Lock™配置，在质谱不泄真空的情况下，不但更换整个离子源，还可以更换色谱柱，进一步节省常规系统维护时间，提高效率；
- SmartTune™简化调谐流程，减少人际交互界面，仪器调谐更加智能；
- 离子源上具有双加热区，有效去除基质对离子源的污染，节省维护时间；
- 弯曲的预四极杆，有效去除中性噪音，减少背景并提高灵敏度。

三. 化合物简介

简介

邻苯二甲酸酯是一种常用的增塑剂，可增大产品的可塑性和柔韧性，广泛用于塑料产品，驱虫剂，农药载体，染料助剂，涂料及润滑油等工业产品中，本不应该出现在食品中。但是由于饮料或奶类制品中需要添加的起云剂（一种乳化稳定剂，合法的食品添加剂）的成本过高，致使不良制造商为降低成本加入塑化剂取代部分起云剂，从而使食品中含有塑化剂，对人体造成健康危害。

目标化合物介绍



邻苯二甲酸酯是邻苯二甲酸与 4 ~ 15 个碳的醇形成的酯。如：邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸甲基丁酯（BBP）、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）、邻苯二甲酸二环己酯（DCHP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）、邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）、邻苯二甲酸二异癸酯（DIDP）、邻苯二甲酸二壬酯（DNP）等。其中国标中规定的 16 种必检的邻苯二甲酸酯如下表所示：

No.	中文名	英文名	英文缩写	CAS 号	分子式
1	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄
2	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄
3	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
4	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
5	邻苯二甲酸二（2-甲氧基）乙酯	Bis(2-methoxyethyl) phthalate	DMEP	117-82-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₆
6	邻苯二甲酸二（4-甲基-2-戊基）酯	Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate	BMPP	146-50-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₄
7	邻苯二甲酸二（2-乙氧基）乙酯	Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	DEEP	605-54-9	C ₁₆ H ₂₂ O ₆
8	邻苯二甲酸二戊酯	Dipentyl phthalate	DPP	131-18-0	C ₁₈ H ₂₆ O ₄
9	邻苯二甲酸二己酯	Dihexyl phthalate	DHXP	84-75-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₄
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄
11	邻苯二甲酸二（2-丁氧基）己酯	Bis(2-n-butoxyethyl) phthalate	DBEP	117-83-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₆
12	邻苯二甲酸二环己酯	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₆ O ₄
13	邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
14	邻苯二甲酸二苯酯	Diphenyl phthalate	-	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄
15	邻苯二甲酸二正辛酯	di-no-octyl phthalate	DNOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
16	邻苯二甲酸二壬酯	Dinonyl phthalate	DNP	84-76-4	C ₂₆ H ₄₂ O ₄

标样购买：

Sigma-Aldrich 公司，百灵威，泉岛等均有标样提供

四. 相关法规及政策

各国邻苯二甲酸酯测试标准

标准号	标准名称及测定的邻苯二甲酸酯种类
EN 14372: 2004	<ul style="list-style-type: none">• 欧盟儿童餐具及喂养器具的安全要求及测试,• 6.3.2 测定 DEHP、DBP、BBP 等 6 种邻苯二甲酸酯
EN 15777	<ul style="list-style-type: none">• 纺织品邻苯二甲酸酯的测定方法• 测定 DEHP、DBP、BBP 等 6 种邻苯二甲酸酯
ASTM D 3421-75	<ul style="list-style-type: none">• 聚氯乙烯 (PVC) 中邻苯二甲酸酯的测定• 测定 DNOP
CPSC-CH-C 1001-09.2	<ul style="list-style-type: none">• 美国玩具或儿童护理用品中的邻苯二甲酸酯测定• 测定 DEHP、DBP、BBP 等 6 种邻苯二甲酸酯
ST 2002: 2009	<ul style="list-style-type: none">• 日本玩具标准• 测定 PVC 材质中的 DEHP 和 DINP
GB/T 22931-2008	<ul style="list-style-type: none">• 皮革和毛皮化学实验增塑剂的测定• 测定 DEHP、DBP、BBP 等 6 种邻苯二甲酸酯
GB/T 20388-2005	<ul style="list-style-type: none">• 纺织品中邻苯二甲酸酯的测定• 测定 DEHP、DBP、BBP 等 13 种邻苯二甲酸酯
GB/T 22048-2008	<ul style="list-style-type: none">• 玩具及儿童用品聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯的测定• 测定 DEHP、DBP、BBP 等 6 种邻苯二甲酸酯
GB 24613-2009 附录 C	<ul style="list-style-type: none">• 玩具用涂料中有害物质限量• 附录 C: 测定 DEHP、DBP、BBP 等 6 种邻苯二甲酸酯
GB/T 21911-2008	<ul style="list-style-type: none">• 食品中邻苯二甲酸酯的测定• 测定 DEHP、DBP、BBP 等 16 种邻苯二甲酸酯
GB/T 21928-2008	<ul style="list-style-type: none">• 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定• 测定 DEHP、DBP、BBP 等 16 种邻苯二甲酸酯
GB/T 3838-2002	<ul style="list-style-type: none">• 地表水环境质量标准• 测定 DBP 和 DEHP
GB/T 5749-2006	<ul style="list-style-type: none">• 生活饮用水卫生标准• 测定 DEHP

中国目前出品的关于邻苯二甲酸酯的检测采用的是 GC-MS 检测方法, 但是考虑到样品的复杂性以及干扰性, 越来越多的检测机构及企事业单位开始使用气相色谱三重四极杆质谱仪检测食品中的邻苯二甲酸酯, 以期得到更准确的结果。并且, 由于气相色谱三重四极杆质谱仪本身也具有一级功能, 所以也可以按照国标的要求进行各种基质中邻苯二甲酸酯的 GC-MS 检测。

五. 样品前处理

参照 GB/T 21911-2008 方法

- 不含油脂样品的前处理方法

量取液体试样 5 ml (含二氧化碳的饮料要先出去二氧化碳), 加入正己烷 2 ml, 振荡 1 min, 静置分层或者离心分层, 取上清液分析。

- 含油脂样品的前处理方法

称取样品 0.5 g, 用乙酸乙酯: 环己烷 (1:1) 定容至 10 ml, 涡旋混合 2 min, 0.45 μm 滤膜过滤, 滤液经凝胶渗透色谱装置净化, 收集流出液, 浓缩至 2 ml 后分析。

注: 整个处理过程必须在玻璃容器中进行, 严禁使用塑料制品, 防止处理样品过程中混入非样品中的邻苯二甲酸酯。

六. 仪器和设备

仪器: Thermo Fisher Scientific 气相色谱三重四极杆串接质谱仪 TSQ 9000。

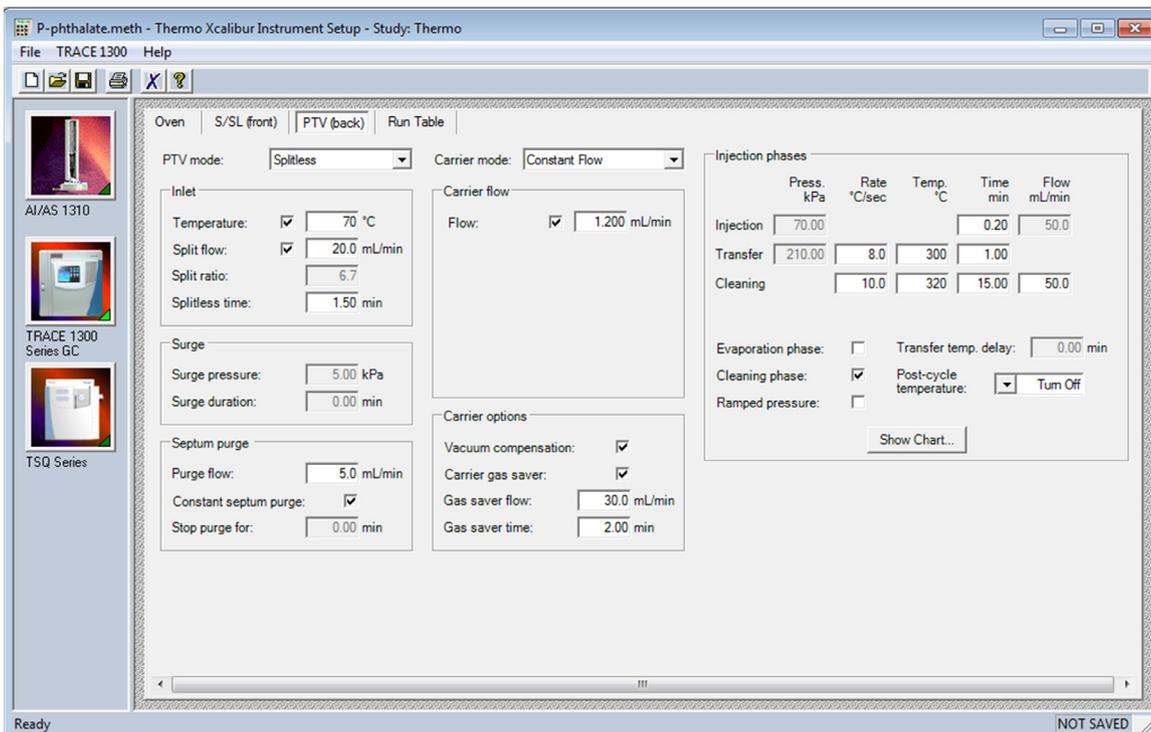
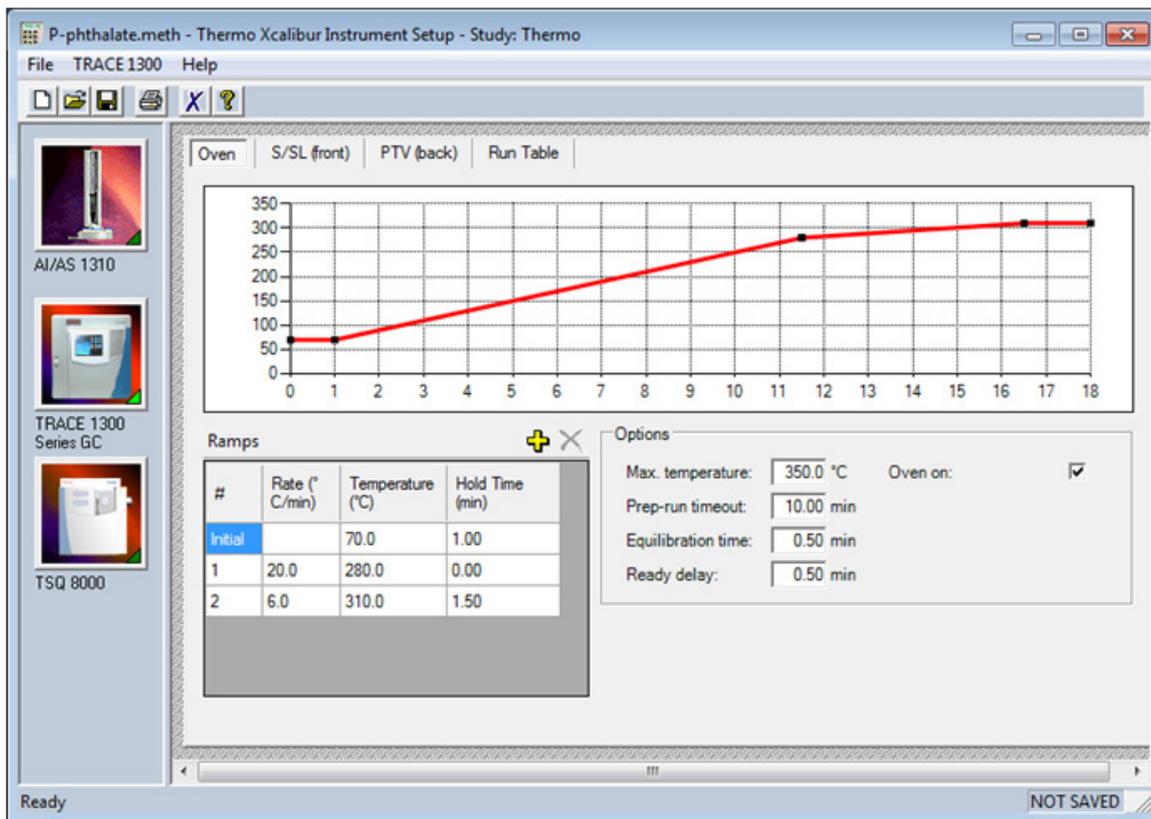
设备: 涡旋混合器, 离心机, 旋转蒸发仪, 氮吹仪等。

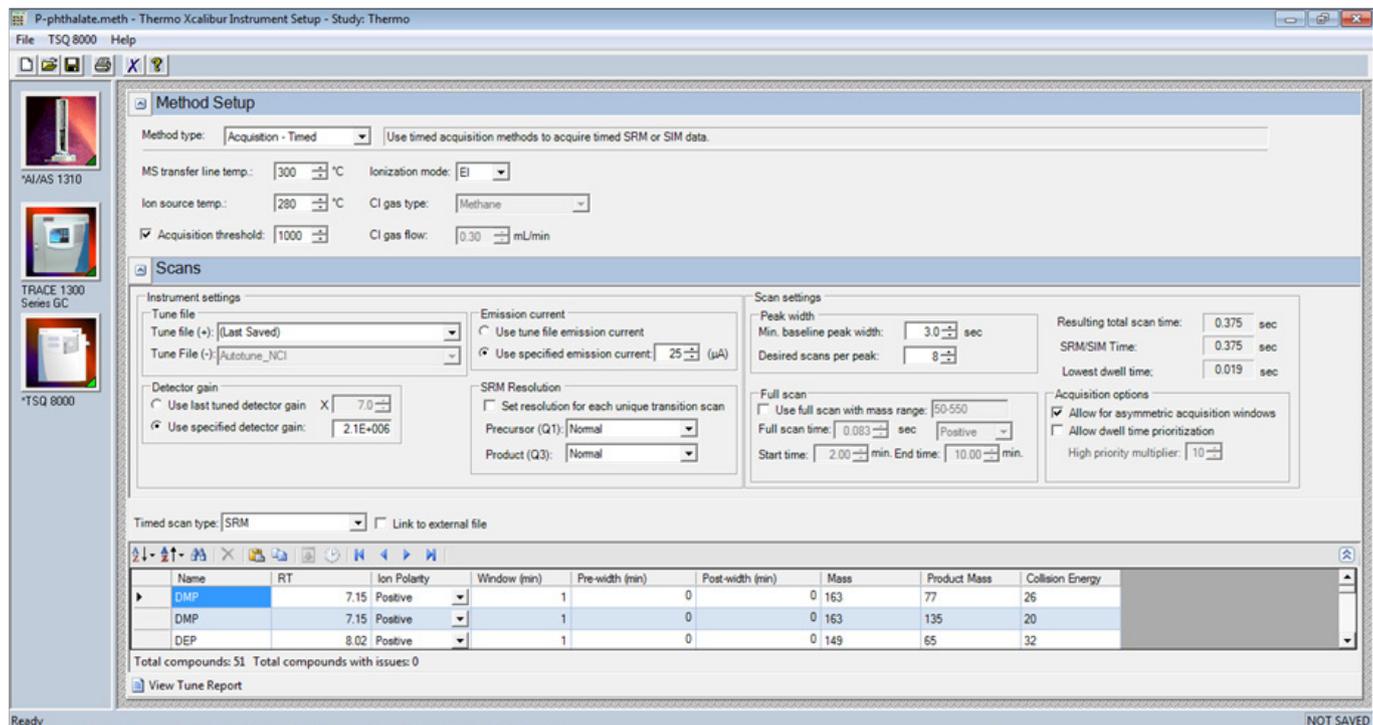
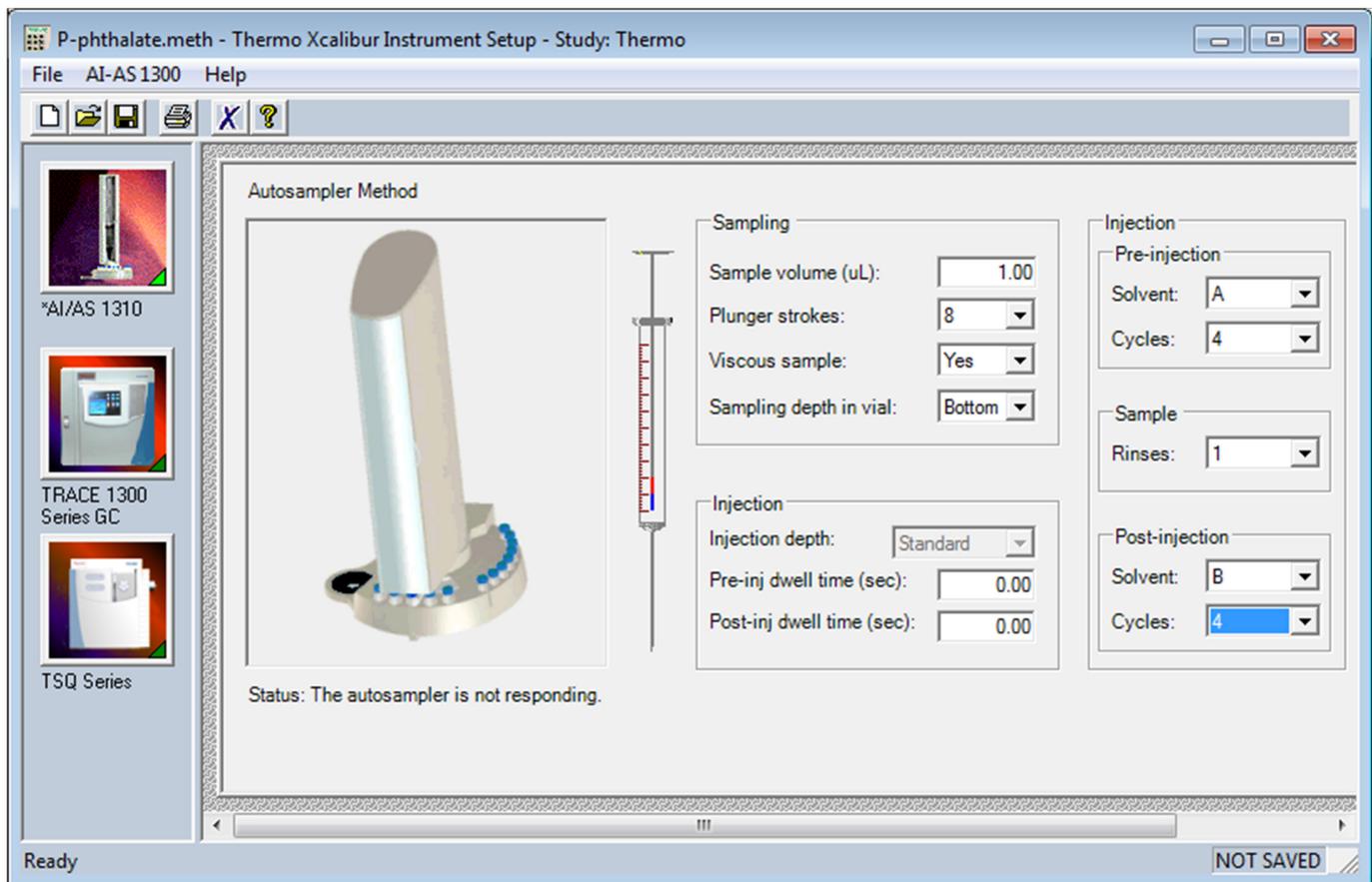
色谱柱: TG-5MS (30 m* 0.25 mm* 0.25 μm) 毛细管色谱柱 (Thermo Fisher Scientific)。C 10 保留时间为 17.26 min。



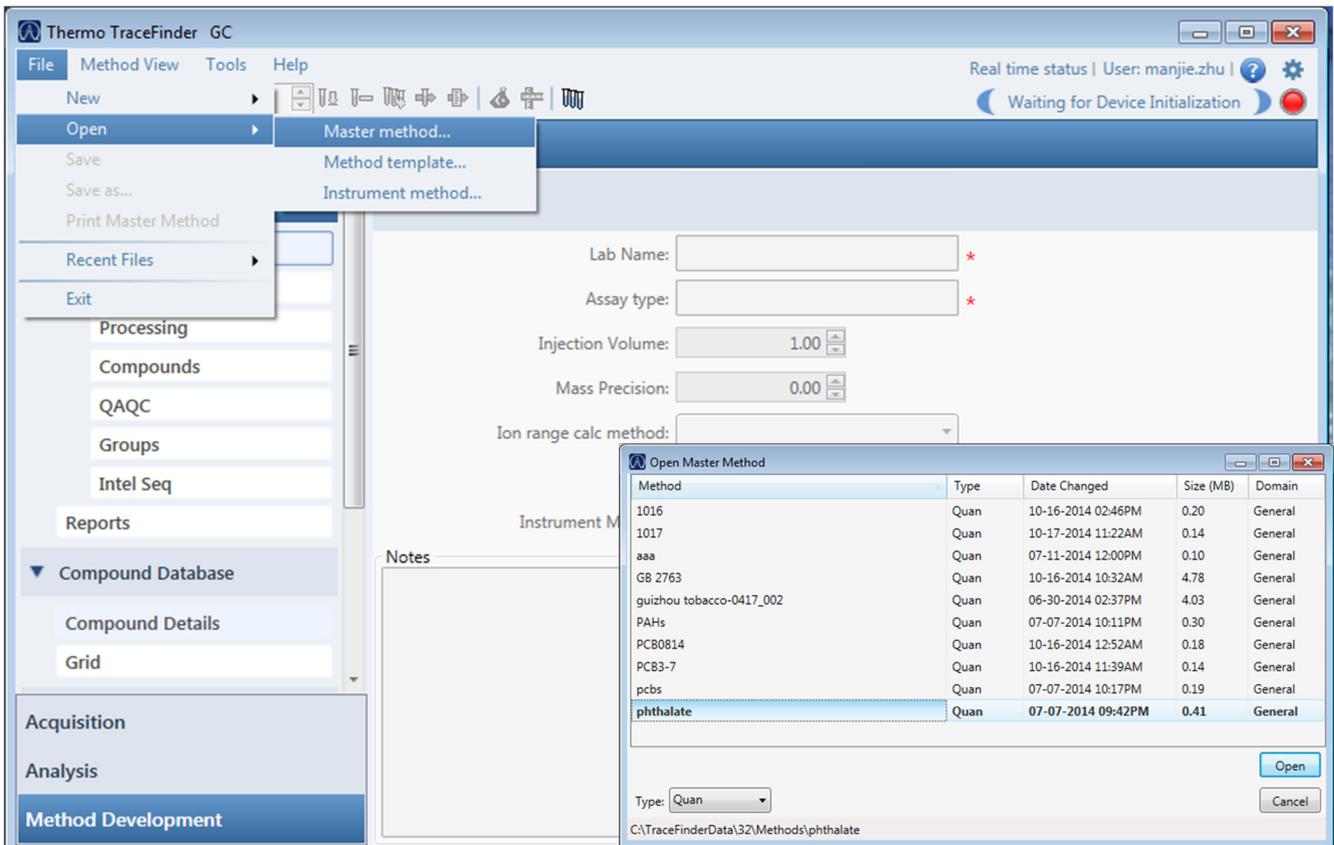
七. 方法包的使用

1. 进样方法使用：直接使用方法包中 meth 结尾的文件  P-phthalate Xcalibur Instrument Method ，进行进样分析。
不同仪器配置可能稍有不同，可以参考以下方法截图。

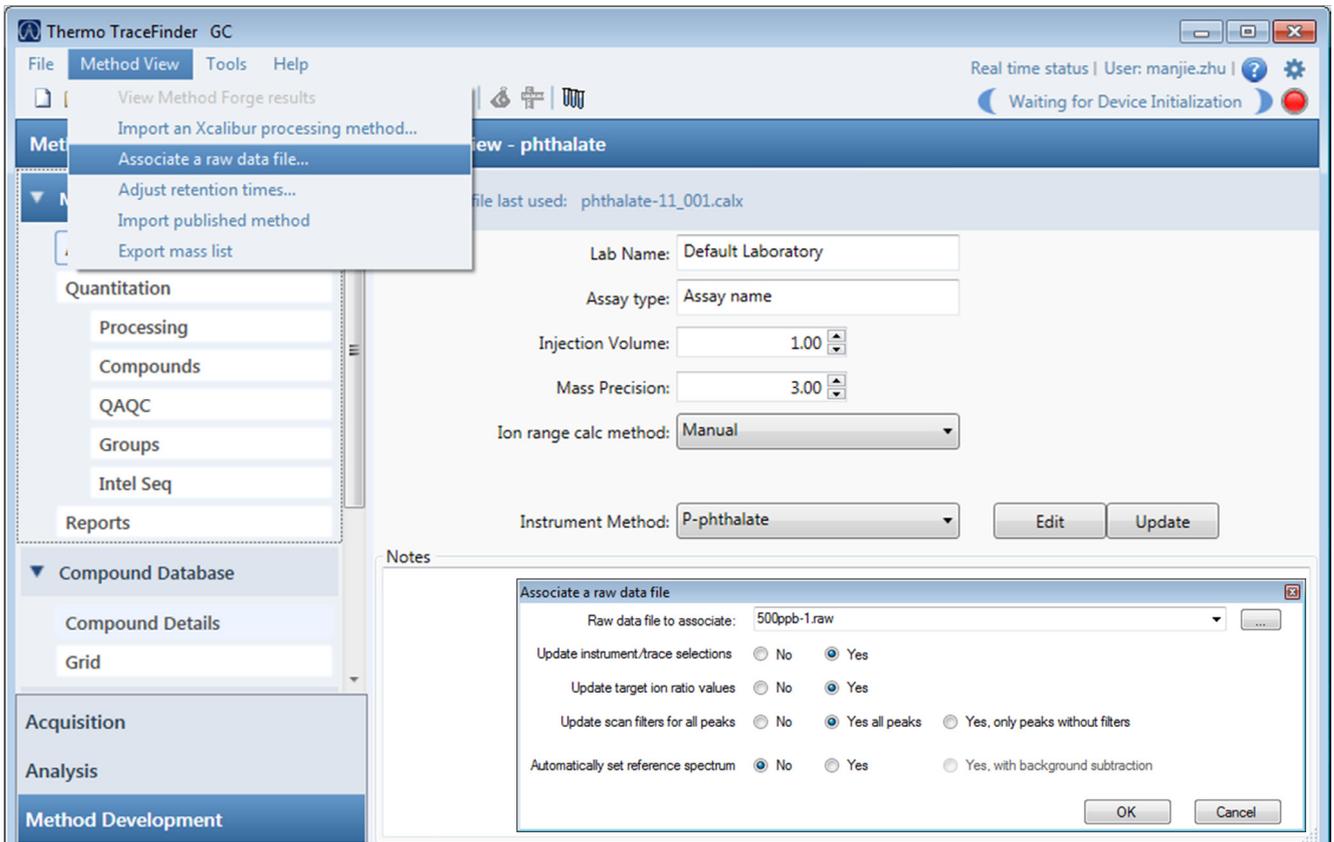


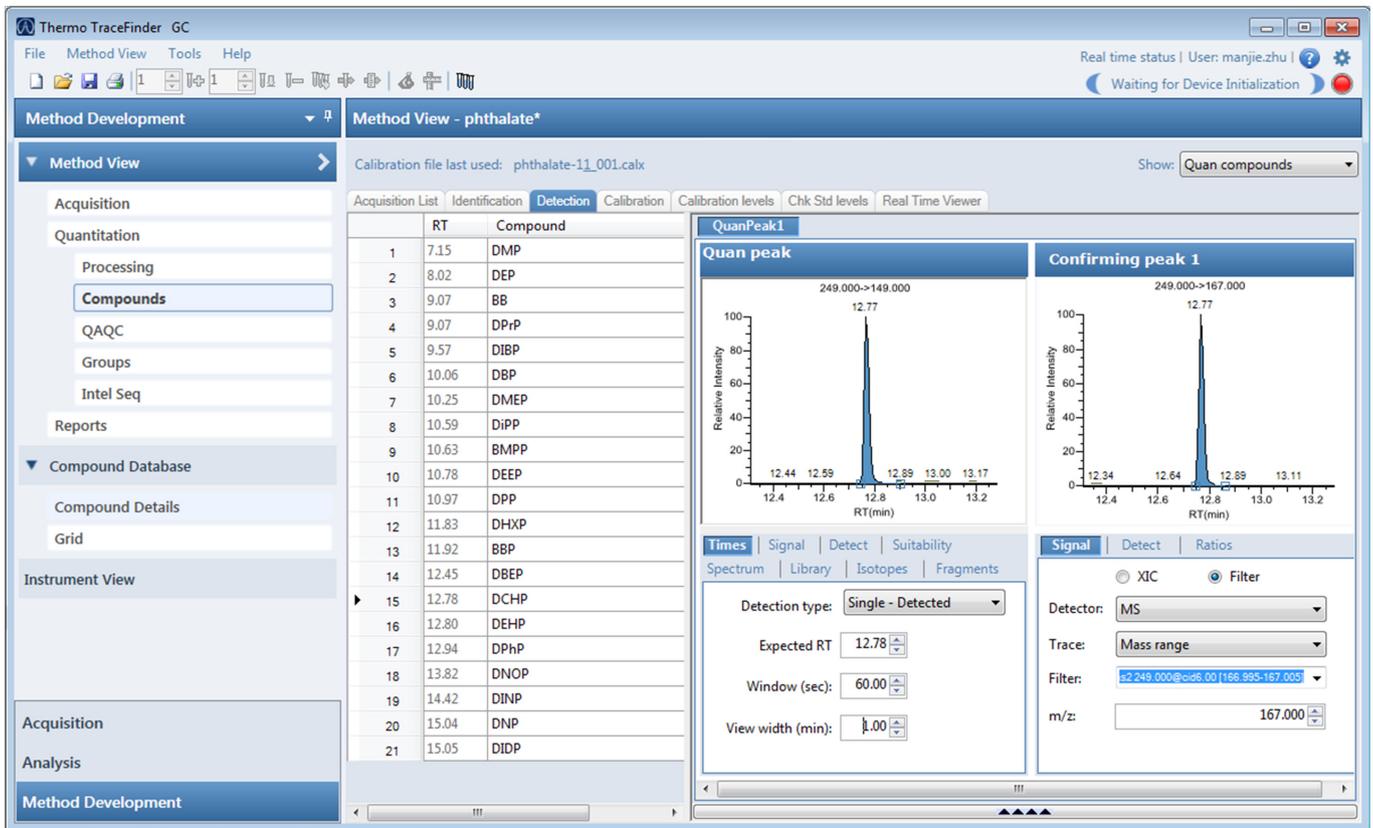


2. 数据处理方法建立：直接拷贝方法包中的文件夹  **phthalate** 到 C:\TraceFinderData\Methods 中，方法就可以直接在 TraceFinder 软件中打开，这个方法包括数据处理方法和进样方法。



将按照步骤 1 进样完成的数据文件与 TraceFinder 方法相关联，得到完整的数据处理方法。按需要更改保留时间等参数进一步对数据处理方法进行优化，得到准确的数据处理方法。整个过程无需输入化合物信息，离子对信息，挑选离子对信息找到化合物，所有的步骤均是自动完成，一点即可，极大得提高分析效率，简化方法流程。





八. 应用文章

GC-MS/MS 法测定食品中 19 种邻苯二甲酸酯含量

1. 前言

自从台湾发生塑化剂问题事件以来，中国卫生部已于 2011 年 6 月 1 日发布公告，将塑化剂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。近日，国家质检总局官方网站称，经湖南省商品质量监督检验院对某知名品牌白酒的样品进行检测，酒样品中 DBP（邻苯二甲酸酯类物质，俗称塑化剂）最高检出值为 1.04 mg/kg，远远超过卫生部于 2011 年 6 月关于食品中此类物质 0.3 mg/kg 的临时限定标准。白酒中塑化剂超标事件是近年来“三聚氰胺”奶粉、“瘦肉精”猪肉和毒胶囊之后又一起影响重大的食品安全事件，再度引发社会对整个白酒行业食品安全的严重担忧。

邻苯二甲酸酯是一种常用的增塑剂，可增大产品的可塑性和柔韧性，广泛用于塑料产品，驱虫剂，农药载体，染料助剂，涂料及润滑油等工业产品中，本不应该出现在食品中，但由于食品的包装材料或在其生产工艺中可接触到部分塑料产品，以致食品中含有塑化剂，对人体造成健康危害。

本文介绍了赛默飞世尔科技全新一代三重四极杆气相色谱质谱联用仪 TSQ 9000 分析检测食品中 19 种邻苯二甲酸酯的方法。通过二级质谱扫描充分减少了在复杂基质样品中的背景干扰影响，提高目标化合物的检测灵敏度，并且尽可能去除假阳性的干扰，使得检测结果更加准确可靠。

关键词：邻苯二甲酸酯，TSQ 9000 食品安全



2. 实验部分

2.1 仪器和试剂

TSQ 9000 气相色谱 - 三重四极杆质谱仪 (赛默飞世尔科技, 美国), TR-5 MS 30 m* 0.25 mm* 0.25 μ m 毛细管色谱柱。

2.2 仪器方法

气相方法:

柱温箱: 70°C 保持 1 min, 以 20°C/min 升至 280°C, 再以 6°C/min 的速率升至 310°C, 保持 1.5 min; 进样口: PTV 进样, 进样口初始温度为 70°C, 进样时间 0.2 min, 再以 8 °C/sec 的速率升至 300 °C, 保持 1 min, 清洁程序用 320 °C, 保持 15 min; 载气: 恒流, 1.2 ml/min; 传输线: 300°C

质谱方法:

离子源温度为 250 °C, 采用 T-SRM 的方法, 具体检测离子对如表 1 所示:

No.	Name	中文名	母离子	子离子(碰撞能量)	保留时间	时间窗口
1	DMP	邻苯二甲酸二甲酯	163	77(26), 135(20)	7.15	1
2	DEP	邻苯二甲酸二乙酯	149	65(32), 93(20)	8.02	1
3	DPrP	邻苯二甲酸二丙酯	149	65(34), 93(24)	9.07	1
4	DIBP	邻苯二甲酸二异丁酯	149	65(36), 93(26)	9.57	1
5	DBP	邻苯二甲酸二丁酯	149	65(38), 93(24)	10.06	1
6	DMEP	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	149	65(34), 93(22)	10.25	1
7	BMPP	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	167	121(20), 149(10)	10.63	1
8	DEEP	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	149	65(38), 93(26)	10.78	1
9	DPP	邻苯二甲酸二戊酯	149	65(34), 93(26)	10.97	1
10	DHXP	邻苯二甲酸二己酯	149	65(36), 93(24)	11.83	1
11	BBP	邻苯二甲酸丁基苄基酯	149	65(38), 93(24)	11.92	1
12	DBEP	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)己酯	149	65(30), 93(20)	12.45	1
13	DCHP	邻苯二甲酸二环己酯	249	149(24), 167(6)	12.78	1
14	DEHP	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	279	149(22), 167(6)	12.8	1
15	Diphenyl phthalate	邻苯二甲酸二苯酯	225	77(34), 141(28)	12.94	1
16	DNOP	邻苯二甲酸二正辛酯	149	65(38), 93(26)	13.82	1
17	DINP	邻苯二甲酸二异壬酯	293	127(8), 149(22)	14.42	5
18	DIDP	邻苯二甲酸二异癸酯	307	85(18), 141(6)	15.05	5
19	DNP	邻苯二甲酸二壬酯	149	65(38), 93(26)	15.05	1

表 1: 19 种邻苯二甲酸酯的 SRM 列表

2.3 前处理方法

2.3.1 不含油脂样品的前处理方法

量取液体试样 5 ml (含二氧化碳的饮料要先出去二氧化碳), 加入正己烷 2 ml, 振荡 1 min, 静置分层或者离心分层, 取上清液分析。

2.3.2 含油脂样品的前处理方法

称取样品 0.5 g, 用乙酸乙酯: 环己烷 (1:1) 定容至 10 ml, 涡旋混合 2 min, 0.45 μm 滤膜过滤, 滤液经凝胶渗透色谱装置净化, 收集流出液, 浓缩至 2 ml 后分析。

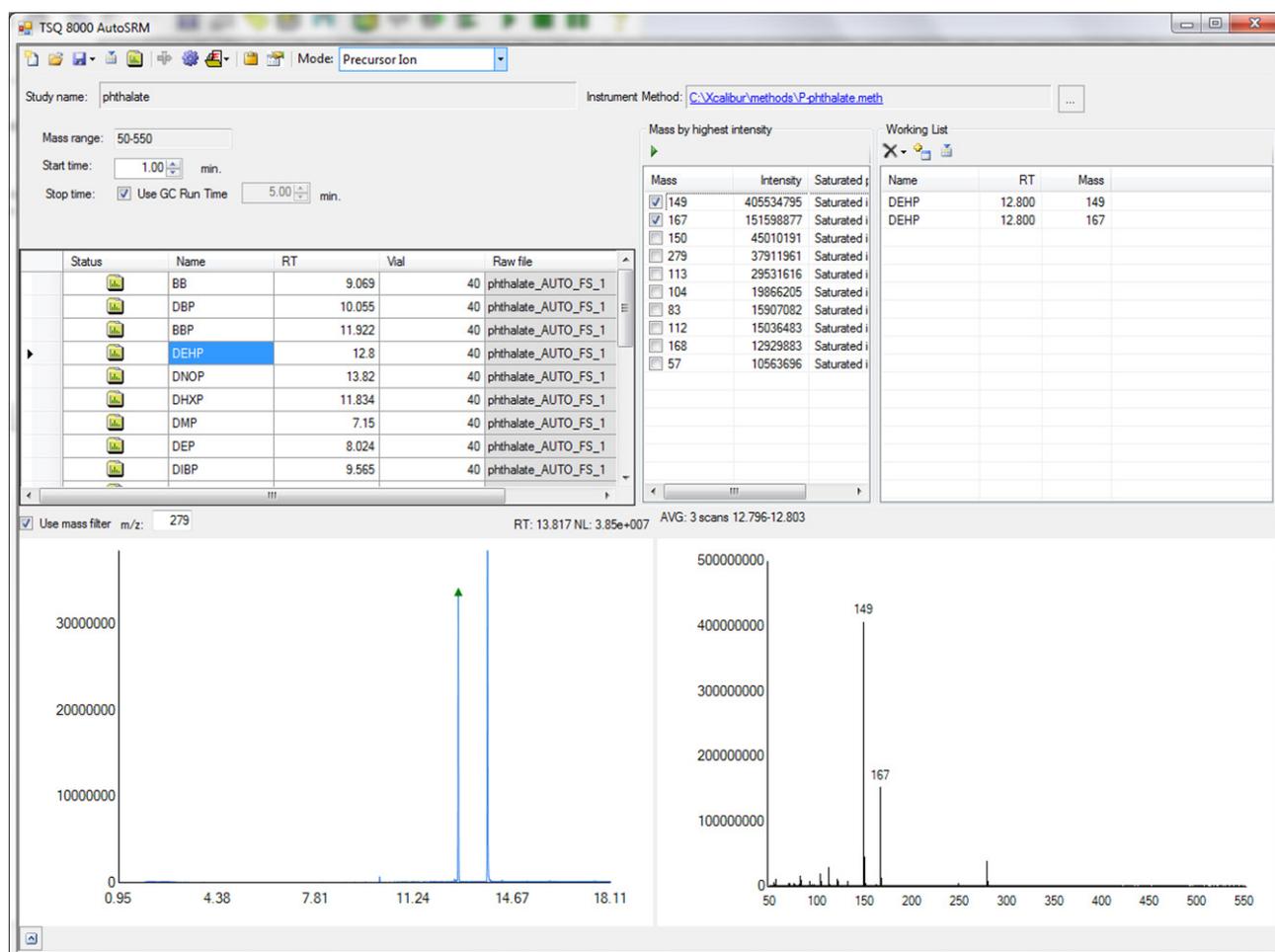
注: 整个处理过程必须在玻璃容器中进行, 严禁使用塑料制品, 防止处理样品过程中混入非样品中的邻苯二甲酸酯。

3. 结果

3.1 AutoSRM 自动优化 19 种邻苯二甲酸酯的离子对信息及碰撞能量

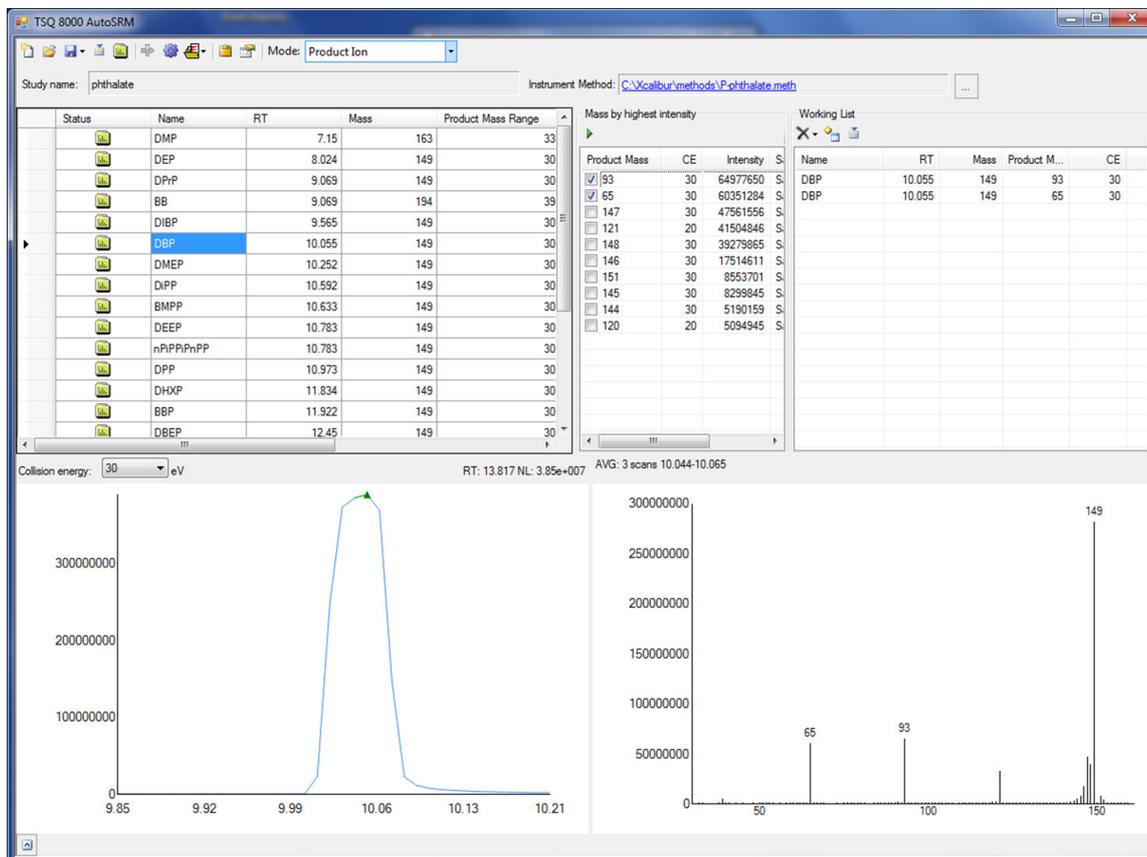
对于串接气质来说, 方法优化及建立是非常重要的部分。常规的方法开发需要对每个未知化合物挑选母离子, 子离子以及优化碰撞能量, 当未知化合物越多, 花费的时间也就越多。赛默飞世尔科技全新一代三重四极杆气相色谱质谱联用仪 TSQ 9000 独有的 AutoSRM 功能, 可以自动优化离子对信息及碰撞能量, 并且当一次优化的化合物数目较多时, 可以智能得调整进样的次数以期在最少的时间内得到最优化的方法, 使得整个方法建立部分更加简单方便。整个 AutoSRM 的步骤如图 1 所示:

第一步: 选择母离子

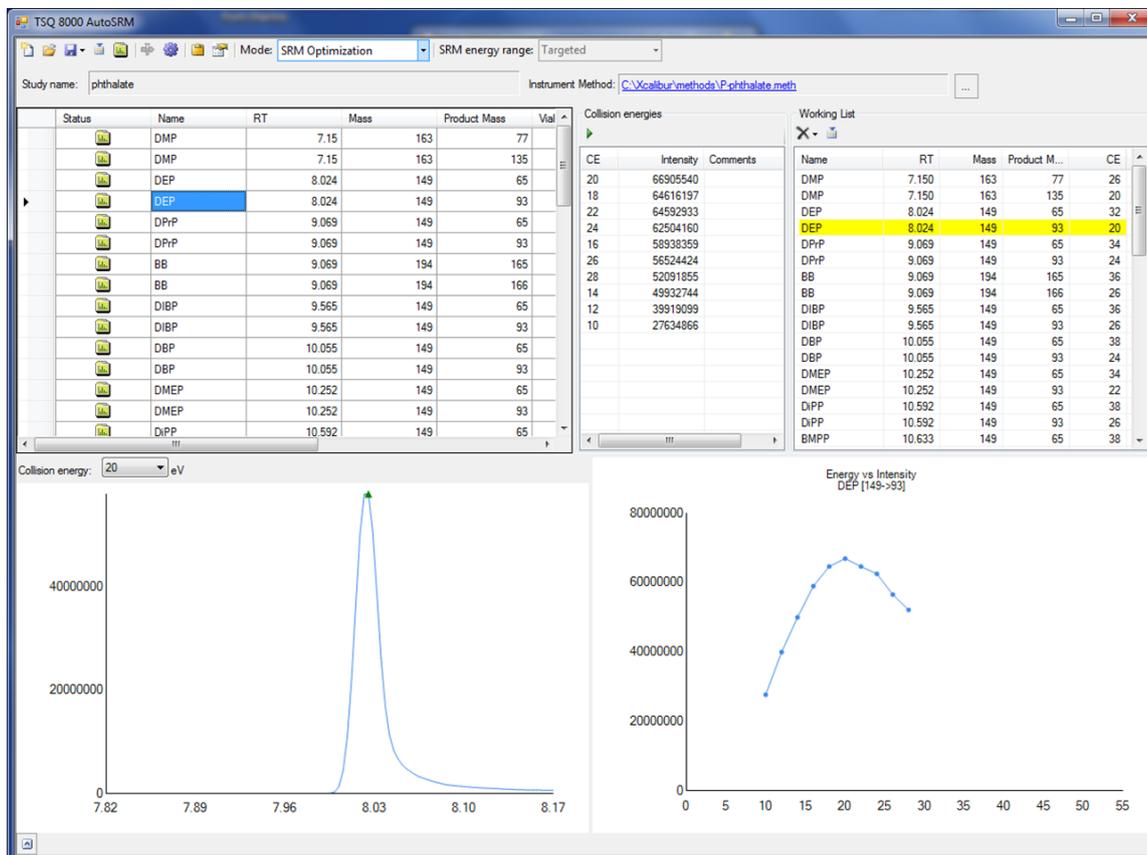




第二步：选择子离子



第三步：优化碰撞能量



最终优化的离子对结果可以导出成 excel 表格，直接导入到方法中，无需手动输入离子对编辑方法。

图 1: AutoSRM 步骤预览

3.2 色谱分离及最低检测限

由于溶剂中可能含有邻苯二甲酸酯，所以每次做样一定要做溶剂对照，以便排除溶剂中的干扰效应。并且，由于 19 种邻苯二甲酸酯的离子对信息有一些比较相似，所以尽可能选择分离度比较好的色谱柱让邻苯二甲酸酯在色谱上可以分开，从而使定性定量更加准确。本实验选择 TR-5MS 30 m* 0.25 mm* 0.25 μm 毛细管色谱柱，各化合物通过此种方法可以实现有效的分离。图 2 为 10 ppb 19 种邻苯二甲酸酯扣去溶剂背景的色谱图。

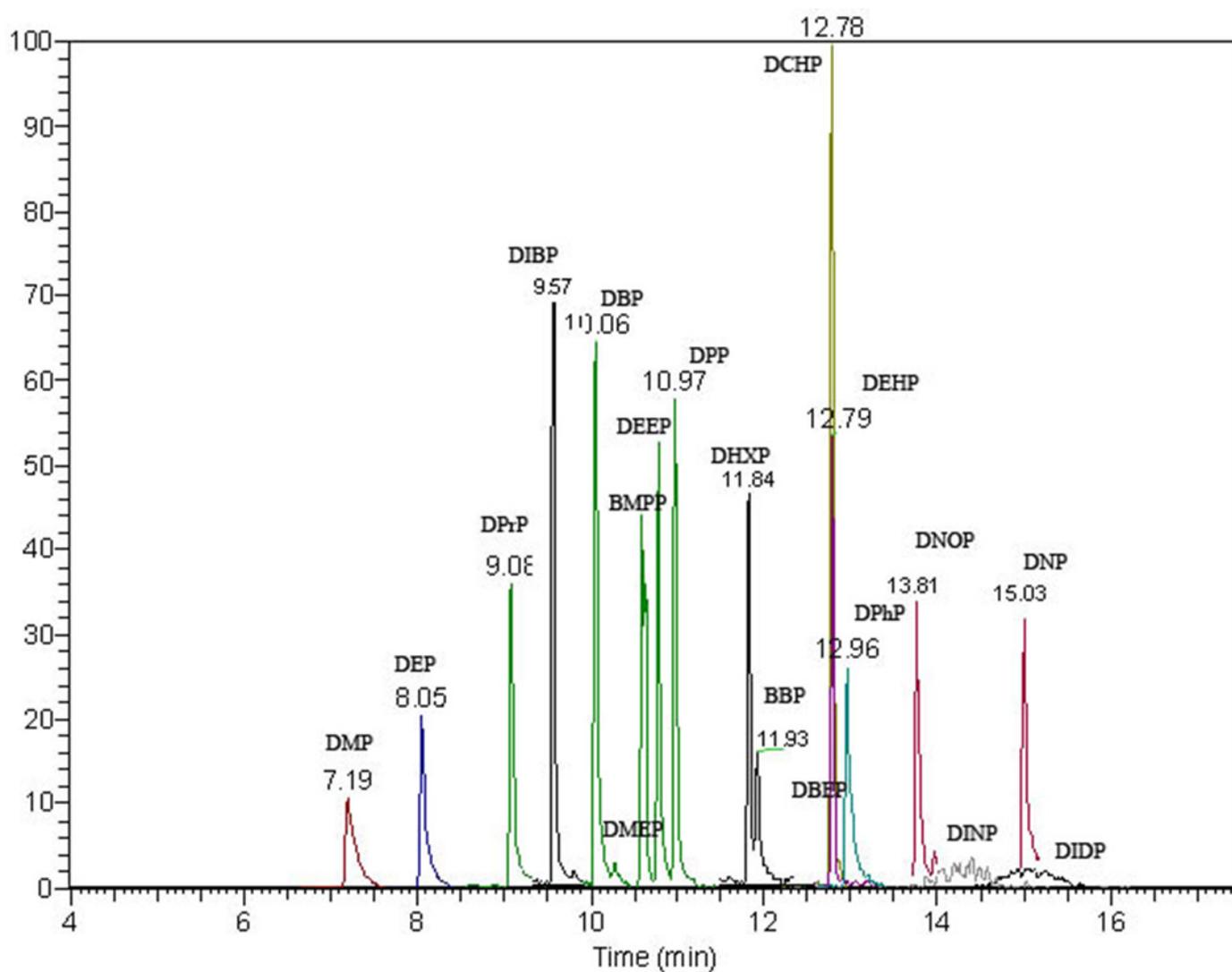


图 2: 10 ppb 19 种邻苯二甲酸酯扣去溶剂背景的色谱图

3.3 标准曲线及重现性

以正己烷为溶剂，分别配制 5 ppb、10 ppb、50 ppb、100 ppb、500 ppb、1000 ppb 的混标溶液，建立标准曲线，各化合物的标准曲线如表 2 所示，相关系数 R^2 均大于 0.99，表明这 19 种化合物的标准曲线线性良好。由于溶剂本底中各类邻苯二甲酸酯的含量是不同的，所以干扰程度也不同。对于溶剂中存在干扰的化合物，需要将本底减去再计算标准曲线，以使标准曲线更加准确。本次实验除了 DIBP、DBP、DMEP 和 DEHP 的线性范围最低做到 5 ppb，其余化合物的最低定量限都在 1 ppb 或者以下，其中溶剂中的 DIBP、DBP、DMEP 和 DEHP 含量估计是 5 ppb 标准品的 20-30%，所以可以将最低定量限做到 5 ppb，其余几种邻苯二甲酸酯在溶剂中未发现干扰。将 10 ppb 的样品重复进样 5 针，得到各化合物的重现性如表 2 所示：

No.	Name	中文名	线性方程	R^2	RSD%
1	DMP	邻苯二甲酸二甲酯	$Y=6.173e4x-6.162e5$	0.9940	2.93
2	DEP	邻苯二甲酸二乙酯	$Y=7.518e4x-8.338e5$	0.9953	2.52
3	DPrP	邻苯二甲酸二丙酯	$Y=1.033e5x-8.518e5$	0.9977	1.7
4	DIBP	邻苯二甲酸二异丁酯	$Y=1.28e5x-1.261e6$	0.9962	2.89
5	DBP	邻苯二甲酸二丁酯	$Y=1.354e5x-1.236e6$	0.9960	1.48
6	DMEP	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	$Y=1.092e4x-6.947e4$	0.9996	5.52
7	BMPP	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	$Y=5.517e3x-3.683e4$	0.9966	4.60
8	DEEP	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	$Y=1.322e5x-1.461e6$	0.9973	1.93
9	DPP	邻苯二甲酸二戊酯	$Y=1.4e5x-1.298e6$	0.9972	3.65
10	DHXP	邻苯二甲酸二己酯	$Y=1.374e5x-1.997e6$	0.9957	1.29
11	BBP	邻苯二甲酸丁基苄基酯	$Y=6.181e4x-4.289e4$	0.9988	3.38
12	DBEP	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)己酯	$Y=1.921e4x-2.676e5$	0.9947	3.04
13	DCHP	邻苯二甲酸二环己酯	$Y=3.433e4x-2.806e5$	0.9976	0.78
14	DEHP	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	$Y=6.365e4x-1.695e5$	0.9991	3.51
15	Diphenyl phthalate	邻苯二甲酸二苯酯	$Y=1.237e5x-1.89e6$	0.9958	2.3
16	DNOP	邻苯二甲酸二正辛酯	$Y=1.442e5x-1.933e6$	0.9976	1.37
17	DINP	邻苯二甲酸二异壬酯	$Y=6.618e4x-3.592e5$	0.9986	3.16
18	DIDP	邻苯二甲酸二异癸酯	$Y=5.627e4x-3.868e5$	0.9983	1.45
19	DNP	邻苯二甲酸二壬酯	$Y=1.513e5x-1.943e6$	0.9967	2.26

表 2：16 种邻苯二甲酸酯的线性方程及 RSD 值

3.4 实际样品检测

本次实验使用的是油脂类样品，按照 2.3.2 的处理方法，得到基质样品进行检测。同时，将溶剂正己烷也按照 2.3.2 的处理方法得到溶剂对照，以扣除溶剂中的邻苯二甲酸酯干扰。采用串接气质检测邻苯类物质，其去除基质干扰的能力比单四极杆更好，这样能尽可能得去除假阳性的干扰。图 3 为油脂类样品按照上述方法进样得到的串接气质色谱图以及采用单四极杆进样得到的色谱图，明显看出采用串接气质检测，基线更平稳，更能得到准确的结果。

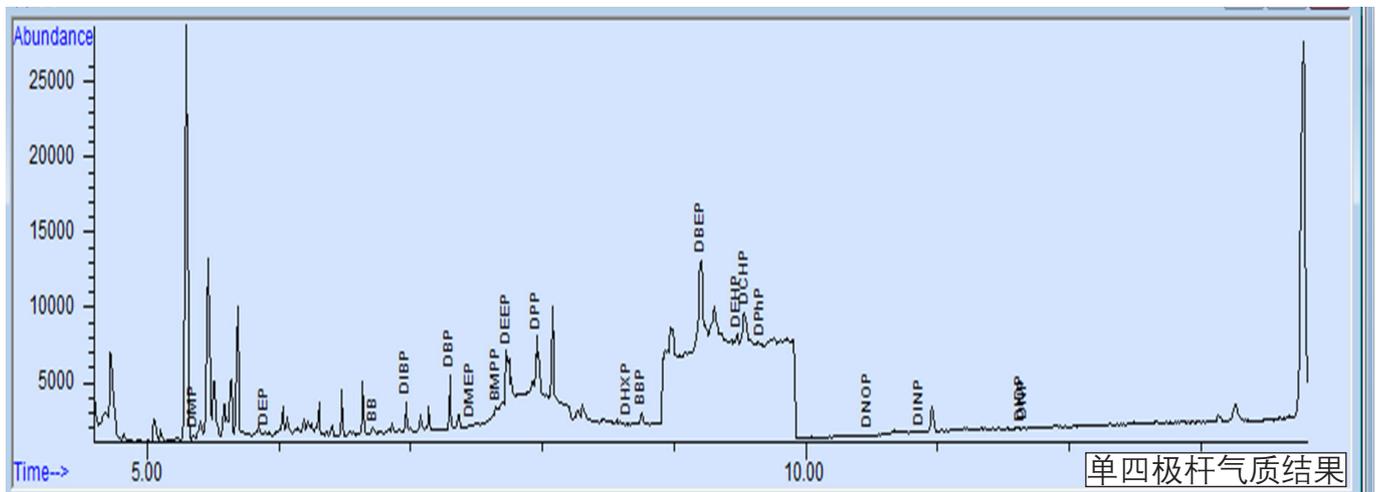
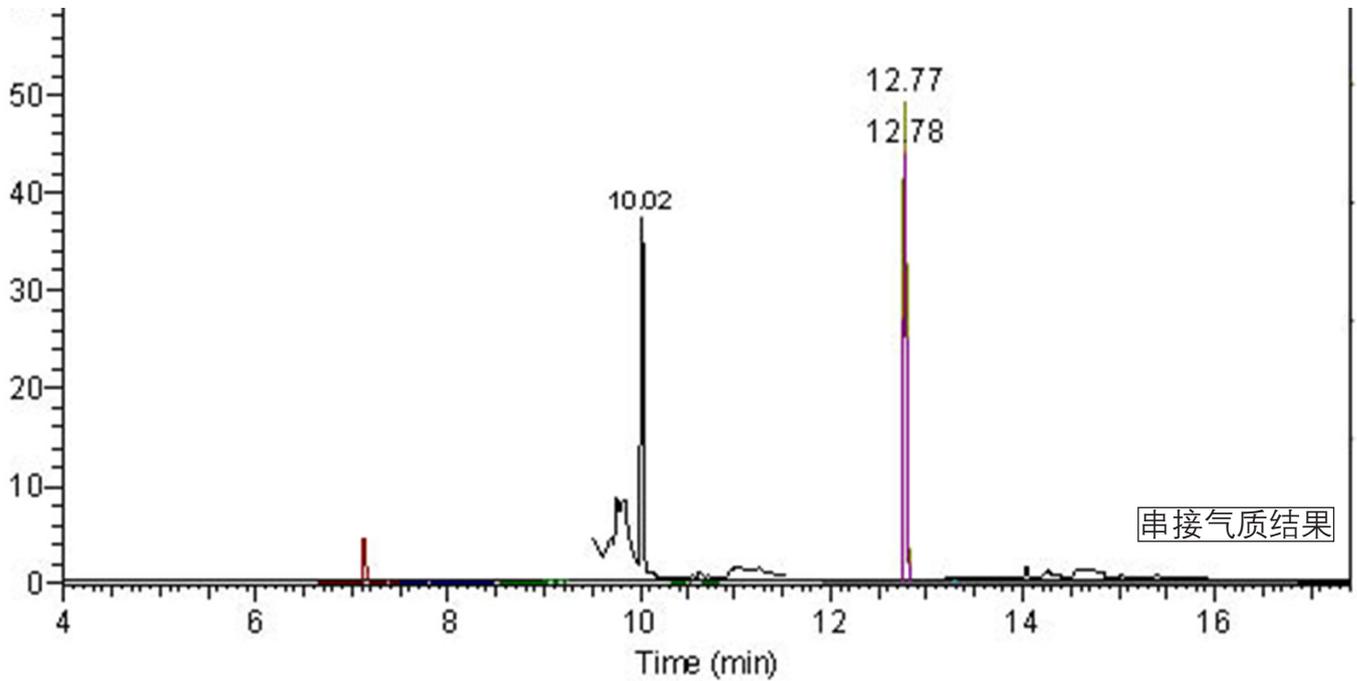


图 3：油脂类样品扣去正己烷背景的邻苯二甲酸酯串联气质谱图及单四极杆色谱图

4. 讨论

采用 Thermo Fisher 公司全新一代三重四极杆质谱 TSQ 9000 同时配合 TR-5MS 色谱柱，使 19 种邻苯二甲酸酯在 16 min 内分析完毕，并且能得到很好的分离。并且 TSQ 9000 提供的离子对扫描可以极大得去除假阳性的干扰，从而使检测结果更加准确。

需要注意的是，由于邻苯二甲酸酯样品的特殊性，几乎存在于大部分的工业产品如塑料、染料助剂、涂料及润滑油中，所以在样品采集以及处理过程中要尽量避免塑料产品的干扰，配料和样品处理时都需要使用玻璃容器。并且，在使用溶剂方法，需要用到尽可能干扰较少的溶剂，从而使检测结果更加准确。

气相色谱 / 三重四极杆质谱 (TSQ 9000内标法用于酒类产品中 17 种邻苯二甲酸酯的检测分析

李春丽

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

1. 前言

近年来, 由于塑料制品在全球范围内的广泛使用, 邻苯二甲酸酯 (Phthalic Acid Esters, 简称 PAEs) 已成为全球最普遍的污染物之一。PAEs 不是食品添加剂, 严禁违法添加到食品中。卫生部在发布的 2011 年第 16 号公告中, 已将邻苯二甲酸酯类物质列入第六批“食品中可能违法添加的非食用物质”黑名单中。大量研究证实, PAEs 在人体内的残留将严重的影响到人类的生殖系统、免疫系统和神经系统, 使生物体内激素不能正常分泌, 导致细胞突变、致畸和致癌等危害。

本文采用赛默飞世尔科技全新一代三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (TSQ 9000内标法分析检测酒产品中 17 种邻苯二甲酸酯的方法。通过二级质谱扫描充分减少了在复杂基质样品中的背景干扰影响, 提高了目标化合物的检测灵敏度, 同位素内标方法会减少仪器稳定性的影响, 抵消提取过程的干扰影响, 该方法具有检测限低, 稳定性好, 线性范围广等优点。

2. 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器: TSQ 9000 气相色谱 - 三重四极杆质谱仪 (赛默飞世尔科技, 美国)

色谱柱: TR-5 MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 毛细管色谱柱

试剂: 正己烷, 农残级。



白酒: 自购于超市

2.2 仪器方法

气相方法:

柱温箱: 60°C 保持 1 min, 以 20°C/min 升至 220°C, 保持 1 min, 再以 5°C/min 的速率升至 290°C, 保持 3 min;

进样口: 不分流进样, 不分流时间 1 min, 进样口温度为 250°C; 载气: 恒流, 1 ml/min; 传输线: 280°C

质谱方法: 离子源温度为 280 °C, 采用 Acquisition-Timed 方法, SRM 扫描, 具体检测离子对如表 1 所示:

表 1.17 种邻苯二甲酸酯和 2 个内标物的质谱条件

Name	RT	Window	Mass	Product Mass	Collision Energy
DMP	8.31	0.6	163	77	20
DMP	8.31	0.6	163	133	10
DMP	8.31	0.6	163	135	10
DEP	9.18	0.6	149	65	20
DEP	9.18	0.6	149	93	15
DIBP	10.98	0.6	149	65	20
DIBP	10.98	0.6	149	93	15
DBP	11.71	0.6	149	65	20
DBP	11.71	0.6	149	93	15
DBP -D4	11.725	0.6	152.8	68.8	25
DBP -D4	11.725	0.6	154	69.4	25
DMEP	12.02	0.6	149	65	20
DMEP	12.02	0.6	149	93	15

BMPP	12.7	0.6	167	65	30
BMPP	12.7	0.6	167	121	20
BMPP	12.7	0.6	167	149	10
DEEP	13.04	0.6	149	65	20
DEEP	13.04	0.6	149	93	15
DEEP	13.04	0.6	149	121	10
DPP	13.45	0.6	149	65	20
DPP	13.45	0.6	149	93	15
DHXP	15.52	0.6	149	65	20
DHXP	15.52	0.6	149	93	15
BBP	15.67	0.6	149	65	20
BBP	15.67	0.6	149	93	15
DBEP	17.01	0.6	149	65	20
DBEP	17.01	0.6	149	93	15
DCHP	17.72	0.6	167	65	30
DCHP	17.72	0.6	167	121	20
DCHP	17.72	0.6	167	149	10
DEHP-D4	17.83	0.6	152.8	68.8	30
DEHP-D4	17.83	0.6	170.8	152.8	5
DEHP	17.84	0.6	167	65	30
DEHP	17.84	0.6	167	121	20
DEHP	17.84	0.6	167	149	10
DP	18.04	0.6	225	77	20
DP	18.04	0.6	225	115	30
DP	18.04	0.6	225	197	10
DINP	20.19	5	149	65	25
DINP	20.19	5	293.3	149	10
DNOP	20.3	0.6	149	65	20
DNOP	20.3	0.6	149	93	15
DIDP	22.71	5	149	65	30
DIDP	22.71	5	149	93	20
DIDP	22.71	5	307	149	5

其中 DINP 和 DIDP 为多峰

2.3 前处理方法

称取酒类样品 2 克，加入 1 ml 乙酸乙酯：乙醚=1：1 的溶液，摇匀。然后加入 4 毫升的水，震荡 3 分钟后，加入 3 克无水氯化钠混匀，置于 5000 r/min 的离心机离心分离 3 分钟，取上清液过无水硫酸钠干燥后，氮吹至干。然后加入 1 毫升正己烷复溶，过 0.22 μm 滤膜后，进 GCMSMS 分析。

注：整个处理过程必须在玻璃容器中进行，严禁使用塑料制品，

防止处理样品过程中混入非样品中的邻苯二甲酸酯类物质。

3. 实验结果分析

3.1 色谱分离结果

由于 17 种邻苯二甲酸酯的离子对信息有一些比较相似，所以我们选择了分离度比较好的弱极性色谱柱，从而保证了 17 种邻苯二甲酸酯在色谱上得以分离，为了使定性定量更加准确。

19 种邻苯二甲酸酯(含 2 种内标物)色谱分离情况如图 1 所示：

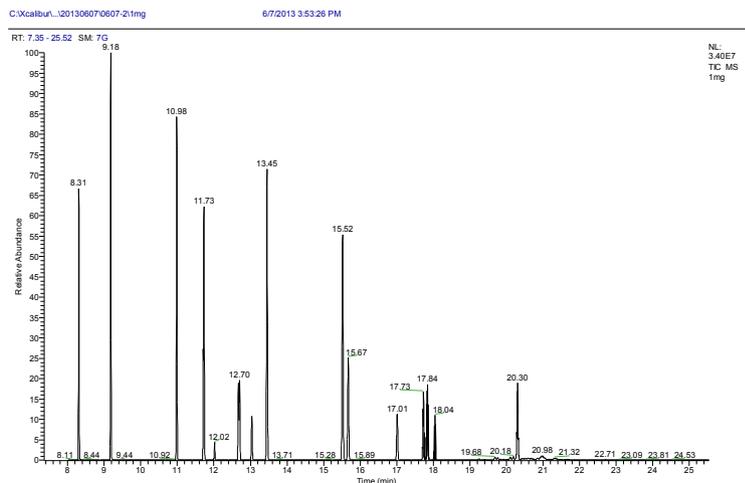


图 1.1 mg/L 19 种邻苯二甲酸酯的色谱图(含内标物)

3.2 标准曲线及最低定量限

以正己烷为溶剂，配置标准曲线，浓度范围在 0.1 mg~1 mg/L，

各化合物的标准曲线如图 2 所示，相关系数 R^2 均大于 0.99，表明这 17 种化合物的标准曲线线性良好。

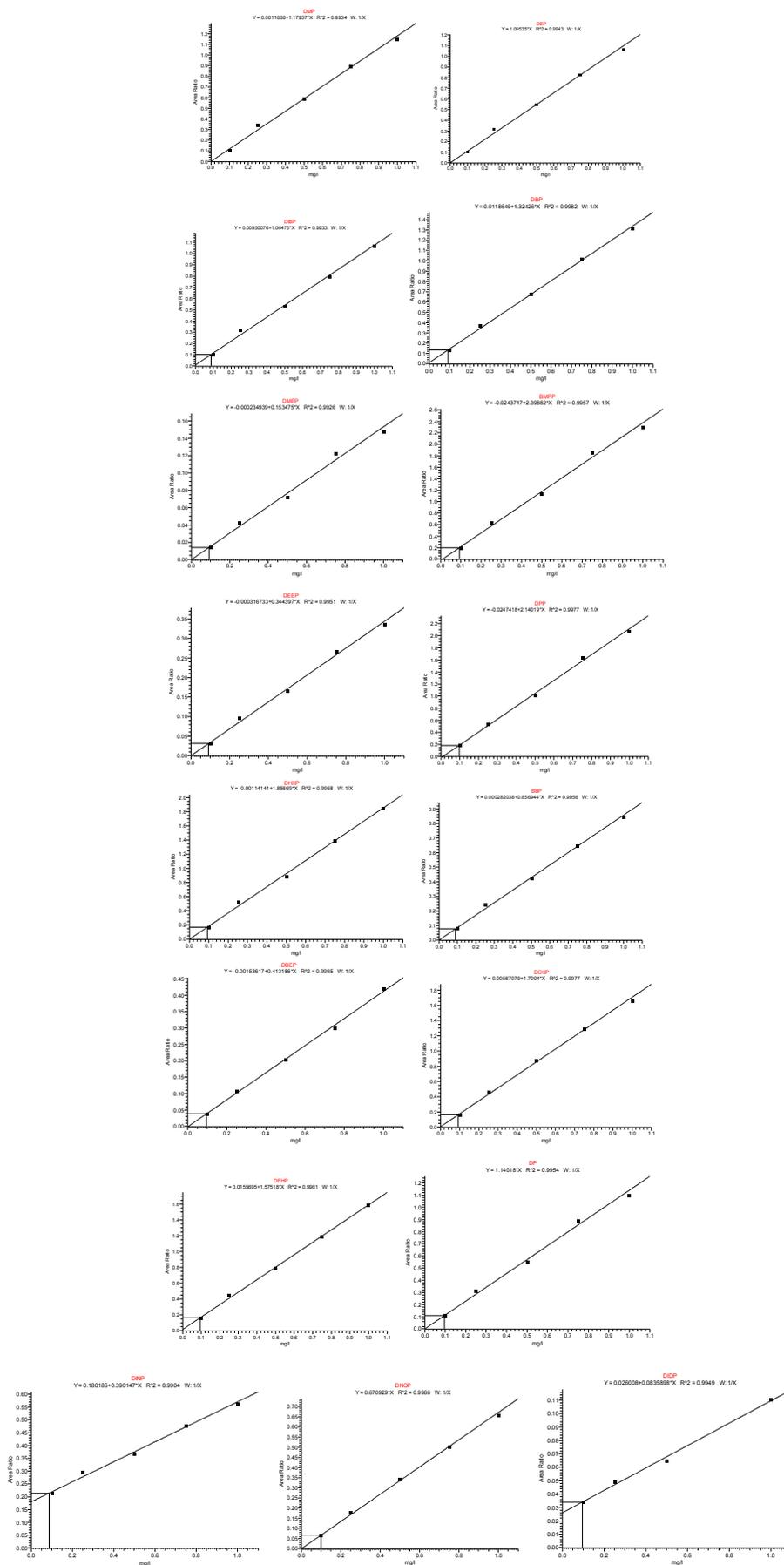


图 2.17 种邻苯二甲酸酯类的线性相关图

3.3 实际样品检测

按照上述前处理方法，对市售的 21 种酒产品进行邻苯二甲酸酯类残留分析检测。其中 DMP、DEP、DIBP、DBP、DMEP 和 DEHP 部分产品为阳性结果显示。由于目前酒产品中的塑化剂限量尚未有相应的国家标准，无法说明是否超标，在此不做过多介绍。

结论：

用三重四极杆质谱法来测定酒类产品中的邻苯二甲酸酯类物质残留，具有操作方便，选择性好，灵敏度高，线性范围宽

等优点，这在之前赛默飞世尔公司的应用文章里已经体现。本文采取的同位素内标法定量酒中的邻苯二甲酸酯，可以校正和消除操作条件对分析结果产生的影响，提高分析结果的准确度。在外标法定量塑化剂的过程中，由于塑化剂残留的影响，往往导致一些邻苯二甲酸酯类物质线性差，尤其是 DBP 和 DEHP，本文通过这两种物质的同位素内标校正，获得了 17 种邻苯二甲酸酯的良好线性系数，确保了准确的定量结果，大大解决了气相色谱串接质谱法用分析检测邻苯二甲酸酯存在的困难。

三重四极杆气质联用法 (TSQ 9000) 测定白酒中 16 种邻苯二甲酸酯类残留物

李春丽 李杰 明红 赛默飞世尔科技(中国)有限公司

1. 前言

邻苯二甲酸酯类增塑剂是一类增加聚合物树脂的可塑性、增强制品柔软性的助剂，也是迄今为止产量和消费量最大的助剂种类，其中邻苯二甲酸酯类的使用最为广泛。邻苯二甲酸盐由于未聚合到塑料基质中，随着使用时间的推移，可由塑料中转移到环境中，造成污染。也可通过呼吸、饮食和皮肤接触直接进入人体，导致肝肾功能下降，具有致突变性、致癌性。全球已有很多国家通过立法限制使用邻苯二甲酸酯类增塑剂，包括欧盟 REACH 法规和美国的《消费品安全改进法》等。

增塑剂在食品安全引起关注，首先是 2011 年 5 月起台湾食品中先后检出 DEHP、DINP、DNOP、DBP、DMP、DEP 等 6 种邻苯二甲酸酯类塑化剂成分，药品中检出 DIDP。截至 6 月 8 日，台湾被检测出含塑化剂食品已达 961 项。6 月 1 日卫生部紧急发布公告，将邻苯二甲酸酯（也叫酞酸酯）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。

近段时间，白酒中检测出塑化剂的风波再次引起大家的关注，白酒添加塑化剂则有可能是为了让年份不够的酒液看起来好看，增加各种增粘剂可固化伪造粮食酒内的糖分，产生粘杯挂杯的效果。但同时也有可能是白酒产品中的塑化剂属于特定迁移，主要是生产或包装过程中与塑料制品接触，塑化剂被酒精溶出所造成的。

目前国内颁布了 GB/T 21911-2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》的检测方法。本实验在此标准基础上，进行优化，采用水浴加热去除乙醇后，正己烷提取，采用赛默飞世尔科技全新一代三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (TSQ 9000) 分析检测白酒中 16 种邻苯二甲酸酯的方法。通过二级质谱扫描充分减少了在复杂基质样品中的背景干扰影响，提高了目标化合物的检测灵敏度。

2. 实验部分

2.1 仪器和试剂

质谱仪：TSQ 9000 质谱仪 (赛默飞世尔科技，美国)；

气相色谱仪：Trace1310 GC 配 AI I310 自动进样器 (赛默飞世尔科技，美国)；

色谱柱：TR-Pesticide11 30 m* 0.25 mm* 0.25 μ m 毛细管色谱柱 (带 5 m 预柱)；

试剂：正己烷，农残级；

白酒：自购于超市。

2.2 仪器方法

气相方法：

柱温箱：60°C 保持 1 min，以 20°C/min 升至 220°C，保持 1 min，再以 5°C/min 的速率升至 280°C，保持 3 min；进样口：不分流进样，不分流时间：1 min，衬管：惰性不分流 (货号：453A1925)，进样口温度为 250°C；载气：恒流，1 ml/min；传输线：280°C

质谱方法：

离子源温度为 250 °C，采用 Acquisition-Timed 方法，SRM 扫描，具体检测离子对如表 1 所示：

表 1：16 种邻苯二甲酸酯的质谱条件

No.	Name	中文名称	Parent	Product(CE)	RT Time	Window
1	DMP	邻苯二甲酸二甲酯	163	77(20), 135(10)	8.29	0.6
2	DEP	邻苯二甲酸二乙酯	149	65(20), 93(15)	9.17	0.6
3	DIBP	邻苯二甲酸二异丁酯	149	65(20), 93(15)	11.08	0.6
4	DBP	邻苯二甲酸二丁酯	149	65(20), 93(15)	11.90	0.6
5	DMEP	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	149	65(20), 93(15)	12.22	0.6
6	BMPP	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	167	121(20), 149(10)	12.95	0.6
7	DEEP	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	149	65(20), 93(15)	13.36	0.6
8	DPP	邻苯二甲酸二戊酯	149	65(20), 93(15)	13.81	0.6
9	DHXP	邻苯二甲酸二己酯	149	65(20), 93(15)	16.07	0.6
10	BBP	邻苯二甲酸丁基苄基酯	149	65(20), 93(15)	16.21	0.6
11	DBEP	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)己酯	149	65(20), 93(15)	17.68	0.6
12	DCHP	邻苯二甲酸二环己酯	167	121(20), 149(10)	18.40	0.6
13	DEHP	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	167	121(20), 149(10)	18.56	0.6
14	DP	邻苯二甲酸二苯酯	225	77(20), 197(10)	18.72	0.6
15	DNOP	邻苯二甲酸二正辛酯	149	65(20), 93(15)	21.13	0.6
16	DNP	邻苯二甲酸二壬酯	149	65(20), 93(15)	23.85	0.6

白酒样品前处理方法：

用玻璃移液管准确移取 5.0 mL 白酒样品于 10 mL 具塞玻璃离心管中，在沸水浴中加热除去样品中的乙醇，冷却至室温后加入 2.0 mL 正己烷，振荡提取 5 min，3000 转 /min 离心 3 min 后，取上清液上机分析。

注：整个处理过程必须在玻璃容器中进行，严禁使用塑料制品，防止处理样品过程中混入非样品中的邻苯二甲酸酯类物质。

3. 实验结果分析

3.1 全自动二级质谱条件的优化 (Auto-SRM)

在气相色谱 - 三重串联四极杆质谱联用检测过程中，为了保证定性和定量的准确，必须对待测物的离子对（母离子和子离子）、碰撞能量、扫描时间、驻留时间及监测反应离子的数目等一系列质谱参数进行优化，以期达到最佳的灵敏度。使用 TSQ 9000 气质联用仪，可采用特有的 Auto-SRM 模式，可全自动完成所有化合物的二级质谱参数优化，并自动给出碰撞能量优化结果，简单直观，如图 1 所示，大大节省了分析时间。

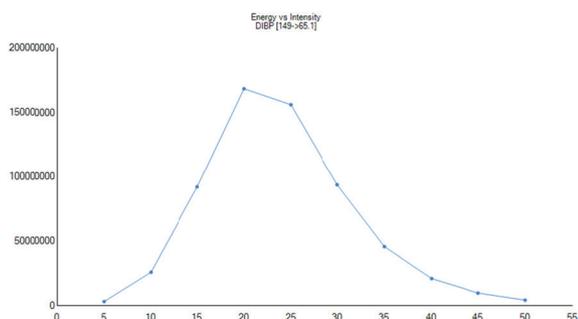
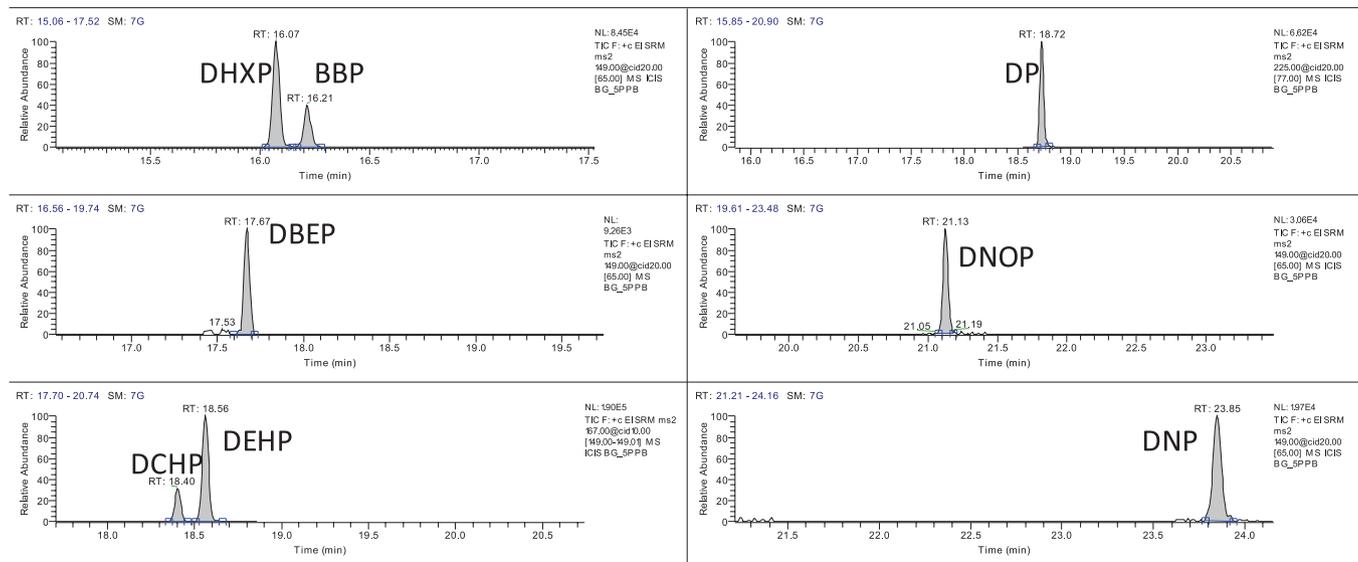
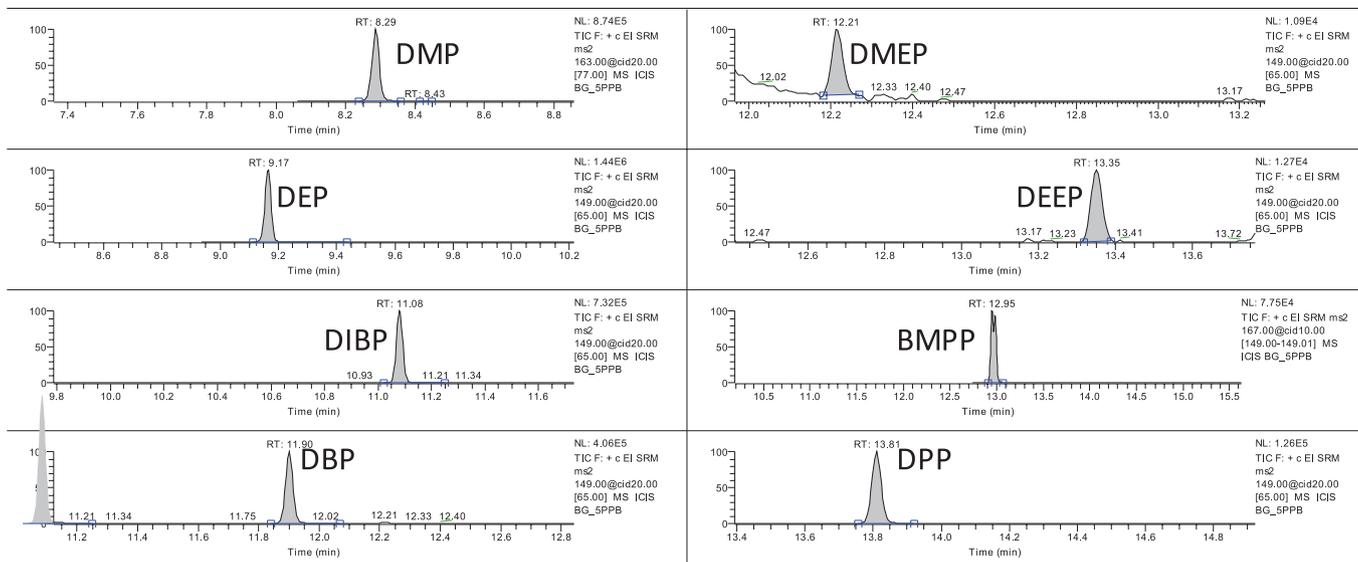


图 1：DIBP 全自动碰撞能量优化曲线图

本实验在固定色谱条件下，通过优化后的仪器参数，样品色谱图与标准物质质谱图比较，保留时间相对偏差不超过标准物质 $\pm 2.5\%$ ；采用多离子对定性，相对离子丰度最大允许偏差不超过 $\pm 20\%$ ，确保了定性的准确度。

3.2 色谱分离结果

由于溶剂中可能含有邻苯二甲酸酯类物质，所以每次做样前我们都做了溶剂对照，以便排除溶剂中的干扰效应，摒除假阳性结果。由于 16 种邻苯二甲酸酯的离子对信息有一些比较相似，所以我们选择了分离度比较好的弱极性色谱柱，从而保证了 16 种邻苯二甲酸酯在色谱上得以分离，使定性定量更加准确。16 种邻苯二甲酸酯色谱分离情况如图 2 所示：

图 2: 5 μ g/L 16 种邻苯二甲酸酯扣去溶剂背景的色谱图

3.3 标准曲线及最低定量限

以正己烷为溶剂，分别配制 1 μ g/L, 5 μ g/L, 10 μ g/L, 50 μ g/L, 100 μ g/L, 500 μ g/L 的混标溶液，建立标准曲线，各化合物的标准曲线如表 2 所示，相关系数 R^2 均大于 0.991，表明这 16 种化合物的标准曲线线性良好。由于溶剂本底中部分邻苯二甲酸酯是存在干扰的。所以需要将标准溶液扣除本底后再计算

标准曲线，以使标准曲线更加准确。本次实验中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物的最低定量限均为 1 μ g/L，见图 3。其中溶剂中的 DEP、DIBP、DBP 和 DEHP 含量估计是 1 μ g/L 标准品的 20-30%，所以最低定量限设定为 1 μ g/L。

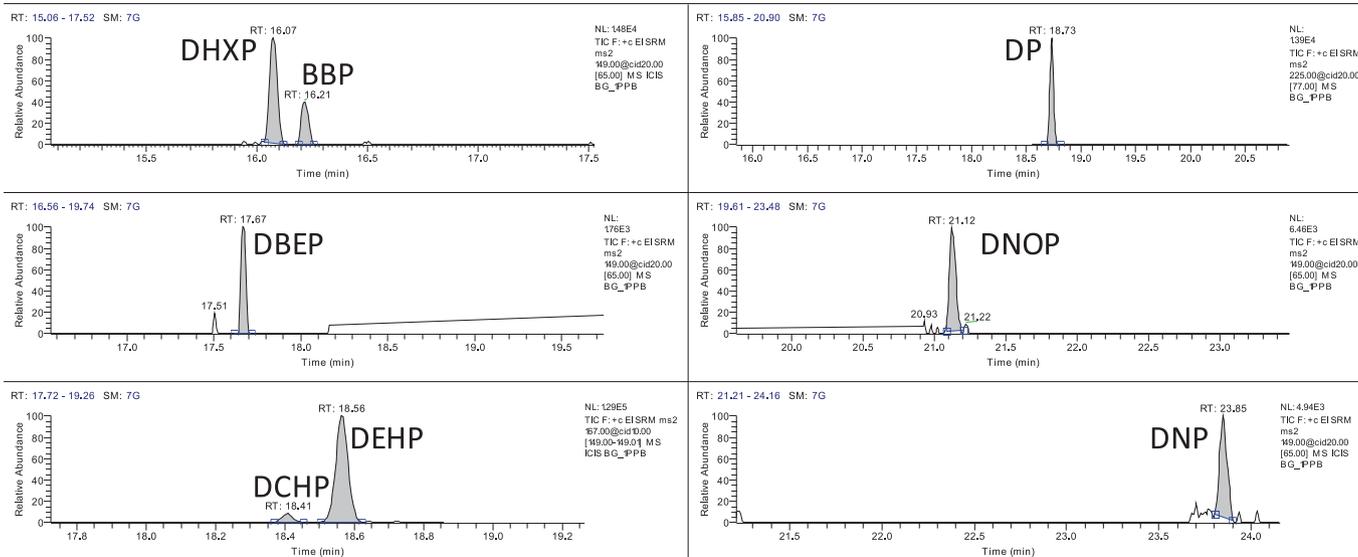
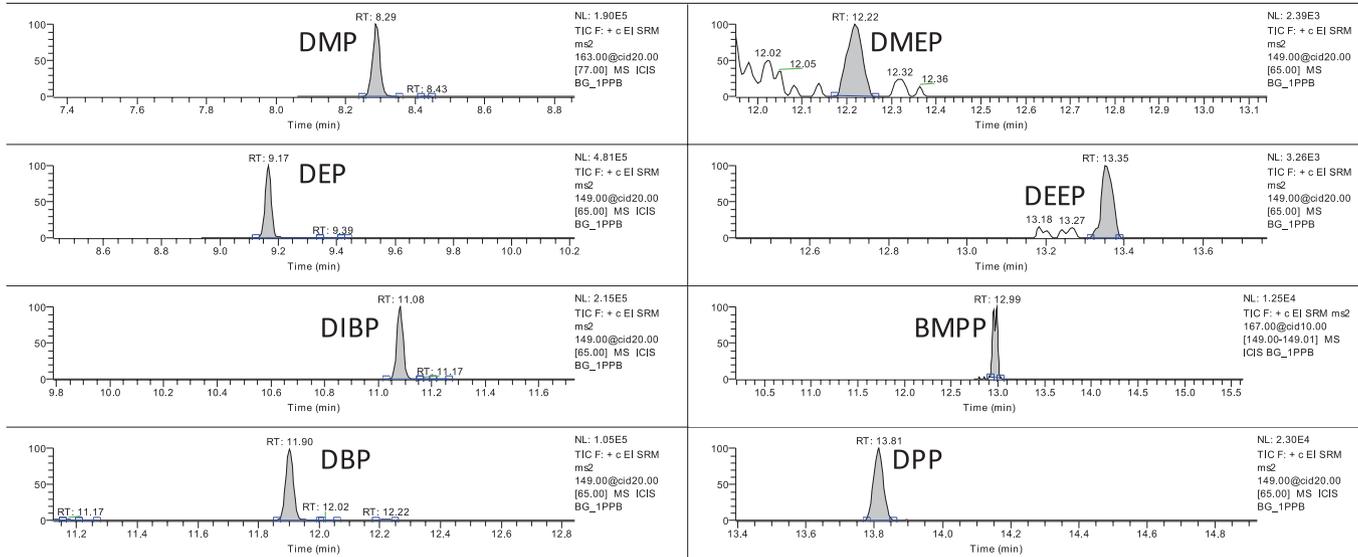
图 3:1 $\mu\text{g/L}$ 16 种邻苯二甲酸酯扣去溶剂背景的色谱图

表 2：16 种邻苯二甲酸酯的方法线性关系

No.	Name	中文名称	线性方程	R ²
1	DMP	邻苯二甲酸二甲酯	Y=3.81132e+006+219317*X	0.995
2	DEP	邻苯二甲酸二乙酯	Y=610642+142510*X	0.994
3	DIBP	邻苯二甲酸二异丁酯	Y=1.52614e+007+172550*X	0.993
4	DBP	邻苯二甲酸二丁酯	Y=8.37475e+006+167031*X	0.994
5	DMEP	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	Y=-9744.8+8860.63*X	0.993
6	BMPP	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	Y=-85098.8+22225.9*X	0.994
7	DEEP	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	Y=-43092+9841.64*X	0.995
8	DPP	邻苯二甲酸二戊酯	Y=-465261+111714*X	0.993
9	DHXP	邻苯二甲酸二己酯	Y=-458572+100739*X	0.995
10	BBP	邻苯二甲酸丁基苄基酯	Y=-160028+36761.8*X	0.993
11	DBEP	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)己酯	Y=-36482.9+8128.98*X	0.992
12	DCHP	邻苯二甲酸二环己酯	Y=-269331+66049.9*X	0.993
13	DEHP	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Y=184509+59288*X	0.994
14	DP	邻苯二甲酸二苯酯	Y=-624753+138550*X	0.993
15	DNOP	邻苯二甲酸二正辛酯	Y=-189360+41914.7*X	0.994
16	DNP	邻苯二甲酸二壬酯	Y=-136875+29423*X	0.993

3.4 方法精密度和回收率的测定

称取白酒样品，分别添加 2 个水平浓度的标准品，选取其中低浓度水平平行测定 6 次。结果表明，平均回收率为 81.5-115%，相对标准偏差 (RSD, n=6) 为 1.74-4.95%。回收率和精密度数据结果见表 3。

表 3: 方法的精密度和回收率

No.	Name	中文名称	添加水平 (100 µg/L)	添加水平 (20 µg/L)	RSD%
			回收率 (%)	回收率 (%)	
1	DMP	邻苯二甲酸二甲酯	92.7	115	1.74
2	DEP	邻苯二甲酸二乙酯	81.5	112.5	4.07
3	DIBP	邻苯二甲酸二异丁酯	107	103	4.51
4	DBP	邻苯二甲酸二丁酯	114	118	4.45
5	DMEP	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	92.3	87.5	4.14
6	BMPP	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	87.7	101.5	4.95
7	DEEP	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	81.5	103.5	4.47
8	DPP	邻苯二甲酸二戊酯	84.3	100.3	4.56
9	DHXP	邻苯二甲酸二己酯	95.8	84	3.69
10	BBP	邻苯二甲酸丁基苄基酯	106.5	101.3	1.92
11	DBEP	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)己酯	84.5	100.2	3.68
12	DCHP	邻苯二甲酸二环己酯	84.5	107	3.19
13	DEHP	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	92	98.9	3.57
14	DP	邻苯二甲酸二苯酯	81.7	102.5	3.55
15	DNOP	邻苯二甲酸二正辛酯	84.1	97.5	4.50
16	DNP	邻苯二甲酸二壬酯	85.4	107.5	3.68

3.5 实际样品检测

按照上述前处理方法，对市售的 4 种不同的白酒进行邻苯二甲酸酯类残留分析检测。测试结果统计见表 4。其中超过线性范围的采用二次稀释后定量。

表 4: 实际样品检测结果统计

No.	Name	中文名称	样品 1(μg/L)	样品 2(μg/L)	样品 3(μg/L)	样品 4(μg/L)
1	DMP	邻苯二甲酸二甲酯	10.2	NF	35.6	NF
2	DEP	邻苯二甲酸二乙酯	NF	NF	12.2	NF
3	DIBP	邻苯二甲酸二异丁酯	185.6	41.8	153.2	3361.6
4	DBP	邻苯二甲酸二丁酯	154.6	129.1	114.1	2885.6
5	DMEP	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	2.10	20.1	NF	53.44
6	BMPP	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	NF	NF	NF	NF
7	DEEP	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	NF	NF	NF	NF
8	DPP	邻苯二甲酸二戊酯	NF	NF	NF	NF
9	DHXP	邻苯二甲酸二己酯	NF	NF	NF	NF
10	BBP	邻苯二甲酸丁基苯基酯	NF	NF	NF	NF
11	DBEP	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)己酯	NF	NF	NF	NF
12	DCHP	邻苯二甲酸二环己酯	NF	NF	NF	NF
13	DEHP	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	23.5	0.82	86.2	11606
14	DP	邻苯二甲酸二苯酯	NF	NF	NF	NF
15	DNOP	邻苯二甲酸二正辛酯	NF	NF	NF	NF
16	DNP	邻苯二甲酸二壬酯	NF	NF	NF	NF

对检出的化合物可以通过二级质谱定性离子与定量离子的离子比例进一步确证化合物，下图显示了样品 1 中检出的 DIBP 的离子比例符合标准值，因此可以确证样品 1 中确实检出的是 DIBP。

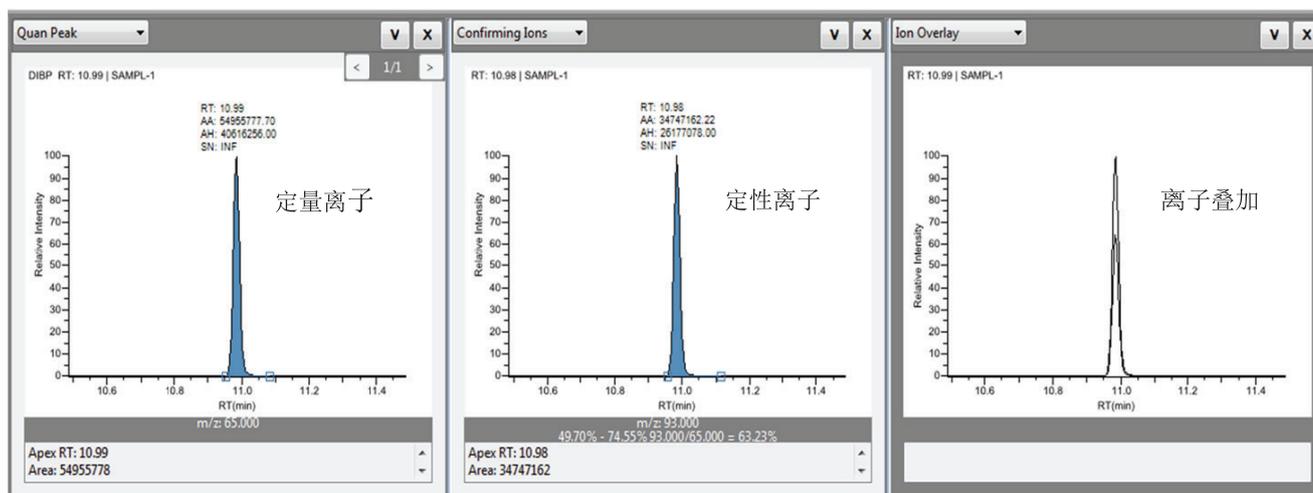


图 4: 样品 1 中检出的 DIBP 的二级质谱离子比例确证

根据 GB9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》的规定，邻苯二甲酸酯类物质是可用于食品包装材料的增塑剂，不是食品原料，也不是食品添加剂，严禁在食品、食品添加剂中人为添加。食品、食品添加剂中的邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)最大残留量分别为 1.5 mg/kg 和 0.3 mg/kg。我们的样品测定结果表明，DIBP、DBP、DEHP 在白酒中普遍存在，其中 1 个样品中 DBP、DEHP 的含量超过规定，样品 4 中 DBP 含量达 2.885mg/L 即样品含量为 1.154 mg/kg，超标 285%；DEHP 的含量高达 11.606 mg/L 即样品含量为 4.64 mg/kg，超标 209%。

4. 结论

本方法采用 ThermoFisher 公司全新一代三重四极杆质谱 TSQ 8000 测定白酒中 16 种邻苯二甲酸酯类物质残留，此方法具有操作方便，选择性好，线性范围宽，高灵敏度等特点，高灵敏度能够减少取样量，极大降低样品对质谱仪器的污染，节约了分析和维护成本。同时 TSQ 8000 提供的离子对扫描可以有效排除假阳性的干扰，使检测结果更加准确。在 100、20 μg/L 两个添加水平下，回收率为 81.5-115%，20 μg/L 浓度水平下相对标准偏差(RSD, n=6)为 1.74-4.95%。该方法最低定量限为 1 μg/L，完全可以满足白酒中邻苯二甲酸酯类物质的检测需要。



赛默飞官方微信



赛默飞官方网站

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

上海（中国总部）
上海浦东新金桥路27号7号楼

广州
广州东风中路410-412号
时代地产中心2405-2406, 3001-3004

沈阳
沈阳市沈河区惠工街10号
卓越大厦3109室

武汉
武汉东湖高新技术开发区
高新大道858号A7楼

北京
北京市安定门东大街28号
雍和大厦西楼7层

成都
成都市武侯区临江西路1号
锦江国际大厦1406

香港
香港新界沙田，沙田乡事会路138号
新城市中央广场第一座九楼911-915室

全国服务热线：800 810 5118 400 650 5118（支持手机用户）

BR31024CN1407YX_TCPrecisio

Thermo
SCIENTIFIC

A Thermo Fisher Scientific Brand