

岛津应对邻苯二甲酸酯事件 整体解决方案

序 言

在台湾发生的“起云剂”事件，目前正在逐渐升温为国际食品安全事件。据媒体报道，有毒“起云剂”已经在台湾销售约 30 年，并售往菲律宾、越南、大陆等地。

塑化剂 DEHP 即邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯，为人工合成的化学物质，添加在塑胶中可增加弹性，广泛存在于农膜、塑料袋、玩具、橡胶管中，属环境激素，可致癌、致畸，并引起男性不育。而起云剂则是一种乳化剂，属于合法食品添加剂，常用于饮料、果冻，避免产品出现油水分层。起云剂常见原料是阿拉伯胶、乳化剂、棕榈油或葵花油，但台湾黑心公司制造起云剂时偷工减料，用塑化剂取代成本贵 5 倍的棕榈油，以图牟取暴利。

台湾毒饮料事件，可能仅是“塑化剂”食品安全问题的冰山一角，塑化剂多年来被广泛使用到食品、药品中，犹如“翻版三聚氰胺”。香港媒体报道称一项血液抽查发现，99%被抽查的血液样本中都含有“塑化剂”。

鉴于台湾塑化剂风波已经酿成重大食品安全危机。中国卫生部专门为此公布了第六批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，包括邻苯二甲酸酯类物质等共 17 种。公告指出，此类物质可能添加在乳化剂类食品添加剂、使用乳化剂的其他类食品添加剂或食品中，并列出了检测方法 GB/T 21911-2008 《食品中邻苯二甲酸酯的测定》。

岛津公司作为全球著名的分析仪器厂商，进入中国已经 30 多年，长期以来一致关注国内外食品安全，积极应对当今食品安全的新局面，及时提供全面的解决方案，致力于食品安全问题彻底解决。在卫生部公布第六批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后，岛津公司在第一时间开展相关实验并提供食品中邻苯二甲酸酯测定的解决方案。

本解决方案以 GB/T 21911-2008 《食品中邻苯二甲酸酯的测定》为主要参考依据，使用 GCMS 气相色谱质谱联用仪测定饮料类不含油脂食品中 17 种邻苯二甲酸酯含量，以岛津公司独有的在线 GPC-GCMS 测定方便面调味包等含油脂食品中邻苯二甲酸酯含量；使用 LCMS-IT-TOF 进行食品中邻苯二甲酸酯含量快速筛查，LCMS-8030 串联液质进行食品中相关组分检测等。此外，方案中还包含了使用 GCMS 测定玩具类塑料、化妆品和纺织品中 6 种邻苯二甲酸酯含量的解决方案。

岛津国际贸易（上海）有限公司

分析中心

2011 年 6 月

目 录

1 前言	4
2 相关法规及政策	4
3 理化性质	5
4 食品解决方案	
4.1 GCMS 测定饮料类食品中 17 种邻苯二甲酸酯含量	7
4.2 在线 GPC-GCMS 测定方便面调味包（含油脂）食品中 17 种邻苯二甲酸酯含量	13
4.3 LCMSMS 测定饮料中邻苯二甲酸酯含量	20
4.4 LCMS-IT-TOF 快速筛查饮料中邻苯二甲酸酯	32
4.5 LCMS 测定果冻中邻苯二甲酸酯含量	39
4.6 GCMS 测定生活饮用水、地表水中 DEHP 含量	44
5 玩具类塑料解决方案	
5.1 GCMS 测定玩具类塑料中邻苯二甲酸酯含量	46
6 化妆品解决方案	
6.1 GCMS 测定化妆品中邻苯二甲酸酯含量	49
7 纺织品解决方案	
7.1 GCMS 测定纺织品中邻苯二甲酸酯含量	53

食品中邻苯二甲酸酯含量测定整体解决方案

一、前言

邻苯二甲酸酯是一类能起到软化作用的化学品。它被普遍应用于玩具、食品包装、乙烯地板、壁纸、清洁剂、指甲油、喷雾剂、洗发水和沐浴液等数百种产品中。邻苯二甲酸酯与塑料的结合不是一种化学结合，而是物理结合，因此，随着时间推移，它可以从塑料制品中逸出。研究表明，塑料工业的发展和塑料制品的大量使用，使得邻苯二甲酸酯类物质已经普遍存在于大气、水体、土壤环境中，并进入人体和生物中。

邻苯二甲酸酯是一种具有类似雌激素作用的环境激素。研究表明，邻苯二甲酸酯会影响人体的内分泌系统，干扰人体正常的荷尔蒙分泌，对男性而言，长期接触可能导致精子减少、精子活力降低，从而导致不育；对女性而言则会干扰胎儿的内分泌，影响胎儿的性别。

二、相关法规及政策

1. 欧盟：欧盟率先于 2005 年 12 月 27 日发布 [2005/84/EC](#) 指令，限制在玩具及儿童护理产品中的塑胶材料中使用 6 种邻苯二甲酸酯，该指令于 2007 年 1 月 16 日正式生效，所有欧盟成员国应于 2007 年 7 月 16 日前将该指令转化为本国法例，并须确保由 2008 年 1 月 16 日开始实行各自的有关法例。。具体要求为：玩具及儿童护理品中 DEHP、BBP 和 DBP 含量不得超过 0.1%。对于可被儿童放入口中的玩具及儿童护理产品中 DINP、DIDP 和 DNOP 含量不得超过 0.1%。

2. 美国：[美国《消费品安全法》修正案\(众议院第 H.R.4040 法案\)](#)规定，所有玩具或儿童护理用品中，DEHP、DBP 或 BBP 含量应小于 0.1%。可放入口中的儿童玩具和儿童护理用品中 DINP、DIDP 或 DNOP 含量不得超过 0.1%。

3. 日本：日本[食品卫生法](#)和[玩具安全标准 ST2002](#)规定，6 岁以下儿童 PVC 树脂玩具中禁止使用 DEHP，6 岁或以下儿童的，于儿童嘴部直接接触的所有 PVC 玩具禁止使用 DEHP 和 DINP。

4. 丹麦：除了同上述欧盟所规定的六项含量要求外，针对小于三岁幼童所使用的玩具及育儿物品，其他任一项邻苯二甲酸酯类含量不得超过 0.05%。

5. 阿根廷：儿童玩具和儿童用品中 DEHP、BBP 和 DBP 含量不得超过 0.1%。可放入口中的儿童玩具、儿童用品中 DINP、DIDP 和 DNOP 含量不得超过 0.1%。

6. 巴西：所有乙烯基材料的儿童玩具中 DEHP、BBP 或 DBP 含量不得超过 0.1%，3 岁以下儿童的所
有乙烯基玩具中 6 项邻苯二甲酸酯含量不得超过 0.1%。

7. 中国台湾：台湾环保署，已将 DEHP、DBP、DMP 列管为第四类毒性化学物质管制。DnOP 则被

列管为第一类毒性化学物质，限制其使用用途。

8. 中国：中国卫生部 2011 年 6 月 1 日发布了[卫生部公告 2011 年第 16 号](#)，即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)，名单包括邻苯二甲酸酯类物质等共 17 种，可能添加的食品品种为乳化剂类食品添加剂、使用乳化剂的其他类食品添加剂或食品等，检测方法依据[GB/T 21911-2008](#)《食品中邻苯二甲酸酯的测定》。

9. 中国：GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》集中式生活饮用水地表水源地特定项目中有关邻苯二甲酸酯类物质有 DBP 和 DEHP，限量值分别为 0.003 mg/L 和 0.008 mg/L；GB 5749-2006 《生活饮用水卫生标准》生活饮用水水质非常规指标中 DEHP 限量值为 0.008 mg/L。

三、理化性质

1. 理化性质：

邻苯二甲酸酯，又称酞酸酯，缩写 PAE，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。其中邻苯二甲酸二辛酯是最重要的品种。

塑胶中常添加的邻苯二甲酸酯类有下列 16 种：己二酸二 (2-乙基己基) 酯(DEHA)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸甲苯基丁酯(BBP)、邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯(DEHP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)、邻苯二甲酸二乙酯(DIBP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二己酯(DHP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP) 和邻苯二甲酸二正壬酯(DNNP)。

2. 危害：

近年来，科学家怀疑被广泛用于产品增塑剂的邻苯二甲酸酯会干扰人类内分泌特别是生殖功能，过去几十年男性精子数量的减少可能与摄入这类人工合成化学品有关。但人体一般情况下会从环境中吸收多少邻苯二甲酸酯一直以来并不清楚。德国研究协会日前发布的新闻公报说，该协会资助德国厄兰格-纽伦堡大学进行的专项研究结果表明，人体对邻苯二甲酸酯的摄入量远比原先预测的多，儿童尤其如此。在某些情况下，测试结果显示，人体摄入剂量甚至超过了 TDI 值。TDI 是每天允许吸收的最大剂量，在此范围内，人体不会出现有害反应。

像邻苯二甲酸二乙酯这类的邻苯二甲酸酯作为增塑剂（软化剂）目前被广泛应用，全世界邻苯二甲酸二乙酯的年产量达 200 万吨，其中 90% 被用于 PVC 增塑剂。另外，许多化妆品和纺织品的生产也离不开邻苯二甲酸酯。专家认为，环境中残留、积累的邻苯二甲酸酯可以说普遍存在，人体主要通过食品和空气两个途径吸收它。

邻苯二甲酸酯在人体和动物体内发挥着类似雌性激素的作用，可干扰内分泌，使男子精液量和精子数量减少，精子运动能力低下，精子形态异常，严重的会导致睾丸癌，是造成男子生殖问题的“罪魁祸首”。

在化妆品中，指甲油的邻苯二甲酸酯含量最高，很多化妆品的芳香成分也含有该物质。化妆品中的这种物质会通过女性的呼吸系统和皮肤进入体内，如果过多使用，会增加女性患乳腺癌的几率，还会危害到她们未来生育的男婴的生殖系统。

而就目前的情况看，人们对儿童用品中的邻苯二甲酸酯最为重视。欧盟于 1999 年就正式作出决定，在欧盟成员国内，对 3 岁以下儿童使用的与口接触的玩具(如婴儿奶嘴)以及其他儿童用品中邻苯二甲酸酯的含量进行严格限制。专家发现，含有邻苯二甲酸酯的软塑料玩具及儿童用品有可能被小孩放进口中，如果放置的时间足够长，就会导致邻苯二甲酸酯的溶出量超过安全水平，会危害儿童的肝脏和肾脏，也可引起儿童性早熟危害。

四 食品解决方案

饮料类食品中邻苯二甲酸酯的含量的测定

1. 实验部分

1.1 适用范围

本方法适用于饮料类食品中邻苯二甲酸酯的含量测定。

1.2 方法原理

样品用适量的正己烷萃取，离心静置后取上层清液，用 GCMS 进行分析测定。

1.3 样品萃取

精确量取混合均匀的液体饮料样品 5ml 于离心试管中，用移液枪加入 2ml 正己烷，盖上盖子，涡旋混合器上震荡 2min，离心机离心分层。取上层清液于进样小瓶中，GCMS 分析。

1.4 仪器和设备

仪器：岛津 GCMS-QP2010 Ultra

设备：

涡旋混合器

离心机

旋转蒸发器

氮吹仪

1.5 分析条件

色谱柱：Rtx-5Sil MS，30m × 0.25mm × 0.25μm

进样方式：不分流进样

进样时间：1min

进样口温度：280℃

进样体积：1μL

载气：He

载气控制模式：恒定线速度模式

柱温程序：60℃(1min)_20℃/min_220℃(1min)_5℃/min_280℃(4min)

离子源温度：230℃

接口温度：280℃

采集方式：Scan

2. 结果与讨论

2.1 邻苯二甲酸酯标准品出峰谱图

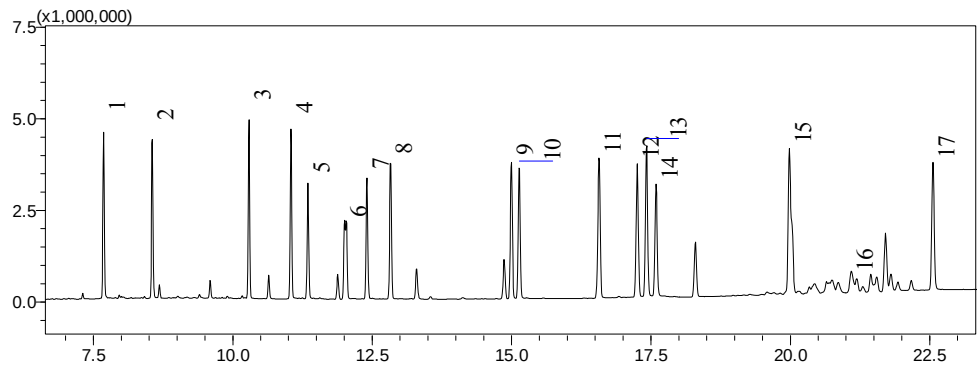


图 1：17 种邻苯二甲酸酯标准品溶液（2 mg/L）TIC 图

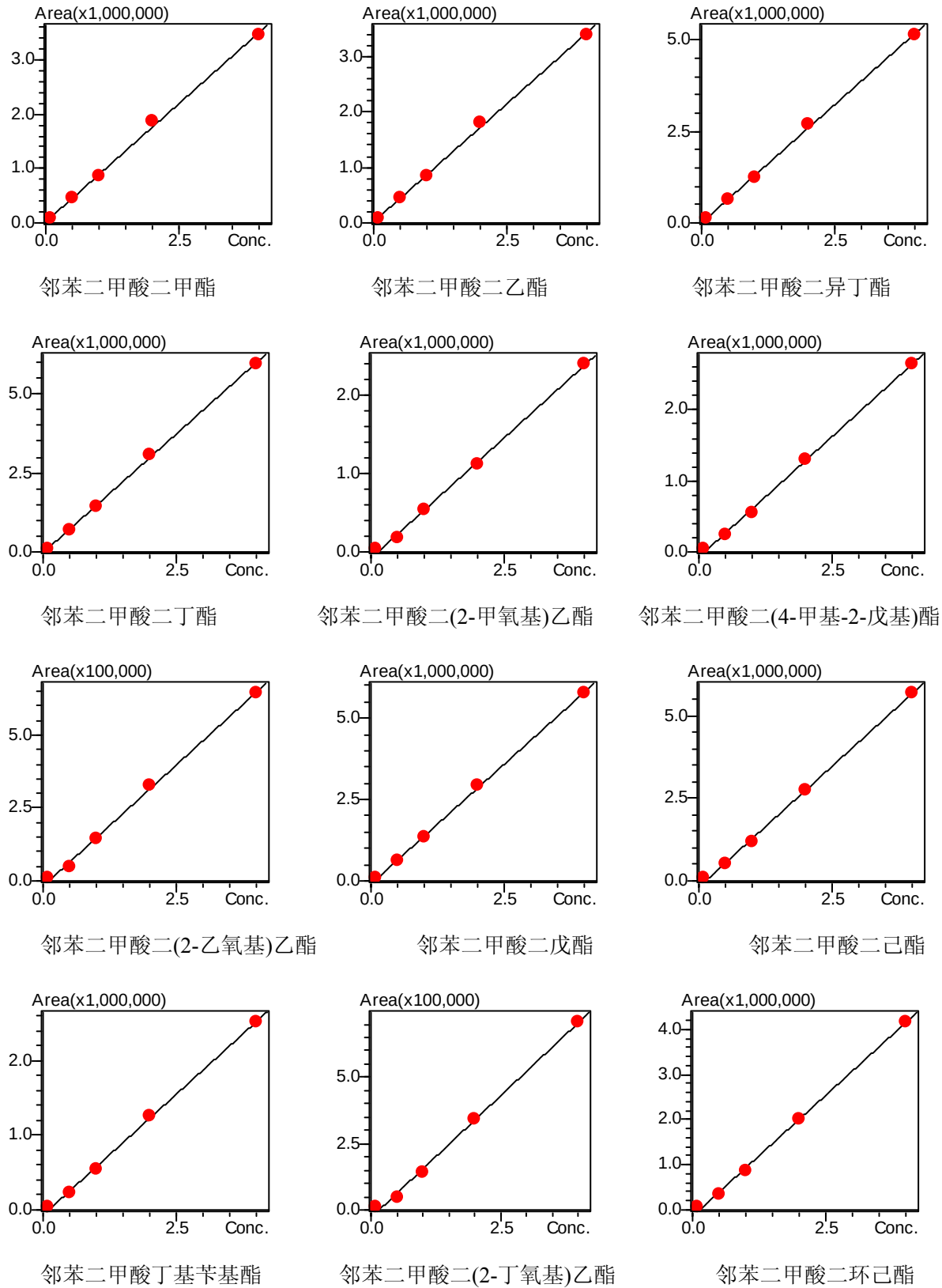
表 1：各组分名称、保留时间及特征离子

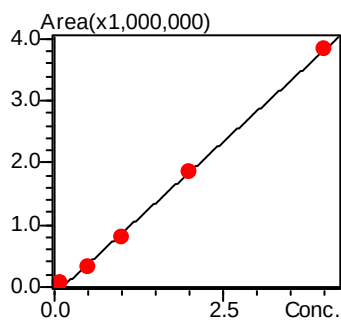
NO.	化合物名称	保留时间 (min)	目标离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯	7.676	163	77, 133
2	邻苯二甲酸二乙酯	8.548	149	177, 176
3	邻苯二甲酸二异丁酯	10.281	149	57, 150
4	邻苯二甲酸二丁酯	11.034	149	150, 205
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	11.338	59	149, 104
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	11.995	149	85, 167
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	12.392	149	73, 72
8	邻苯二甲酸二戊酯	12.815	149	150, 237
9	邻苯二甲酸二己酯	14.978	149	150, 251
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	15.116	149	91, 206
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	16.551	149	57, 193
12	邻苯二甲酸二环己酯	17.229	149	167, 249
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	17.398	149	167, 279
14	邻苯二甲酸二苯酯	17.561	225	77, 226
15	邻苯二甲酸二正辛酯	19.958	149	150, 279
16	邻苯二甲酸二异壬酯	21.075	293	149,127
17	邻苯二甲酸二壬酯	22.532	149	150, 293

2.2 标准曲线及线性范围

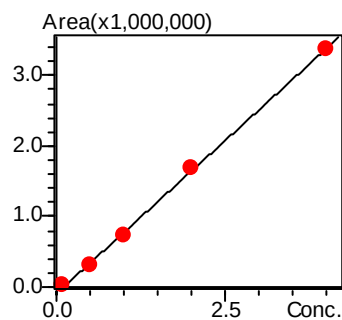
配制一系列浓度为 0.5、2、5、10、20mg/L 的邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，以浓度为横坐标，定量离子的峰面积为纵坐标，绘制校准曲线，标准曲线和线性相关系数如下所示。

以 0.01mg/L 标样数据为基础，3 倍信噪比计算各组分的最低检出限如下表所示。

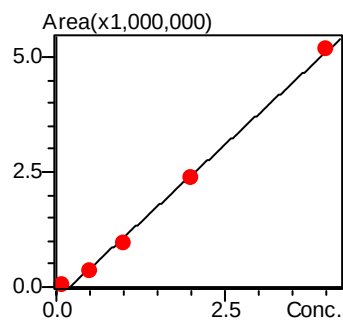




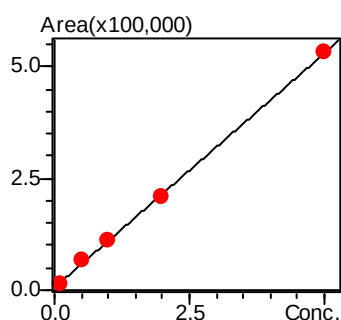
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯



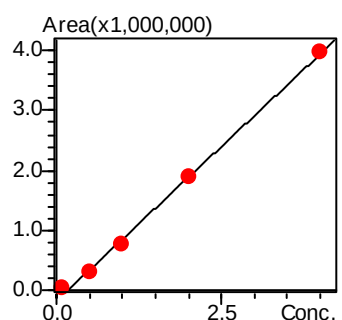
邻苯二甲酸二苯酯



邻苯二甲酸二正辛酯



邻苯二甲酸二异壬酯



邻苯二甲酸二壬酯

表 2 17 种邻苯二甲酸酯标准曲线相关系数及检出限

序号	化合物名称	相关系数	检出限 (μg/kg)
1	邻苯二甲酸二甲酯	0.9981	0.59
2	邻苯二甲酸二乙酯	0.9985	1.43
3	邻苯二甲酸二异丁酯	0.9987	0.33
4	邻苯二甲酸二丁酯	0.9990	0.12
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	0.9983	3.20
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	0.9986	1.00
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	0.9981	3.33
8	邻苯二甲酸二戊酯	0.9995	0.80
9	邻苯二甲酸二己酯	0.9988	0.58
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	0.9986	2.24
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	0.9981	5.63
12	邻苯二甲酸二环己酯	0.9986	1.14
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.9987	0.62
14	邻苯二甲酸二苯酯	0.9987	1.84
15	邻苯二甲酸二正辛酯	0.9976	1.16
16	邻苯二甲酸二异壬酯	0.9994	2.36

17	邻苯二甲酸二壬酯	0.9974	1.42
----	----------	--------	------

2.3 回收率和重现性测试

取 5ml 饮料样品，加入一定量邻苯二甲酸酯混标溶液，加标浓度 200 μ g/kg，按照上述方法进行前处理，测试回收率，结果如下表。

表 3 邻苯二甲酸酯的回收率及重现性结果

序号	化合物名称	回收率 (%)					平均值 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5		
1	邻苯二甲酸二甲酯	82.17	81.23	75.87	79.07	73.01	78.27	4.87
2	邻苯二甲酸二乙酯	68.39	67.50	64.69	64.56	61.07	65.24	4.41
3	邻苯二甲酸二异丁酯	77.09	79.53	77.90	80.18	81.02	79.14	2.05
4	邻苯二甲酸二丁酯	87.68	93.68	73.85	76.90	79.30	82.28	9.95
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	71.76	69.23	69.34	71.94	69.51	70.35	1.95
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	91.20	95.62	96.21	90.89	95.87	93.96	2.84
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	93.84	88.68	95.60	79.65	76.58	86.87	9.74
8	邻苯二甲酸二戊酯	92.41	95.43	94.61	88.98	91.10	92.50	2.83
9	邻苯二甲酸二己酯	109.46	116.28	112.56	108.15	111.20	111.53	2.82
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	107.67	108.33	108.49	106.28	107.08	107.57	0.85
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	89.35	96.99	103.83	96.25	88.60	95.00	6.58
12	邻苯二甲酸二环己酯	106.96	117.80	114.29	99.29	106.10	108.89	6.69
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	90.96	89.77	96.62	84.31	89.56	90.24	4.86
14	邻苯二甲酸二苯酯	98.09	99.96	99.52	95.72	97.12	98.08	1.77
15	邻苯二甲酸二正辛酯	114.70	106.55	100.75	108.80	100.75	106.31	5.53
16	邻苯二甲酸二异壬酯	110.78	107.27	110.93	97.65	105.45	106.42	5.10
17	邻苯二甲酸二壬酯	90.27	101.16	98.28	85.50	93.09	93.66	6.67

2.4 样品测试

按照 1.3 所述方法处理饮料样品，分析结果见表 4。

表 4 实际样品测定结果

序号	化合物名称	样品分析结果 (mg/kg)				
		芭乐汁	运动饮料	绿茶-1	绿茶-2	奶茶
1	邻苯二甲酸二甲酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2	邻苯二甲酸二乙酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
3	邻苯二甲酸二异丁酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
4	邻苯二甲酸二丁酯	0.086	N.D	N.D	N.D	N.D
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
8	邻苯二甲酸二戊酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

9	邻苯二甲酸二己酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
12	邻苯二甲酸二环己酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.059	2.70	N.D	N.D	0.097
14	邻苯二甲酸二苯酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
15	邻苯二甲酸二正辛酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
16	邻苯二甲酸二异壬酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
17	邻苯二甲酸二壬酯	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

3 结论

本文建立了饮料中 17 种邻苯二甲酸酯的分析方法，该方法在测定浓度范围内标准曲线线性关系好，回收率和重现性良好，能够准确地对饮料中的邻苯二甲酸酯的含量进行测定。

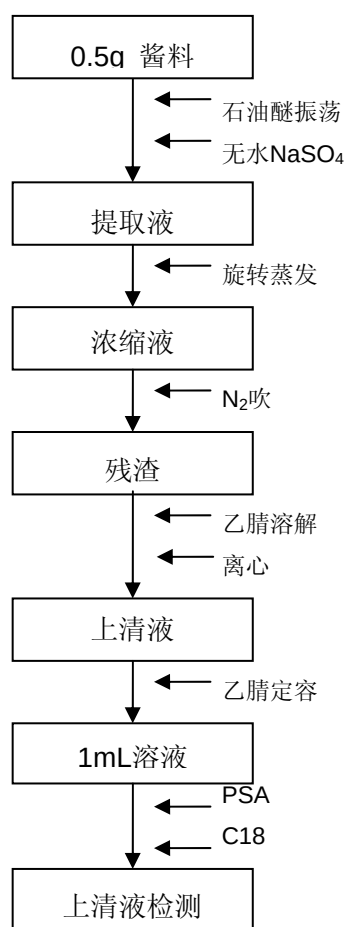
在线 GPC-GCMS 法测定含油脂食品中 17 种邻苯二甲酸酯

1 实验部分:

1.1 适用范围: 使用在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用法测定含油脂食品中 17 种邻苯二甲酸酯含量的分析方法。

1.2 方法原理: 利用石油醚振荡提取样品中邻苯二甲酸酯,经旋转蒸发及氮吹至干后,加入经正己烷饱和的乙腈提取,提取液加入 PSA 和 C18 净化,离心后取上清液由 GPC-GCMS 进行检测。

1.3 样品前处理:



1.4 分析条件:

仪器: 岛津 GPC-GCMS 在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用仪

GPC 条件:

色谱柱: Shodex CLNpak EV-200 (2.1mm×150mm)

流动相: 丙酮/环己烷 (3/7, V/V)

流速: 0.1mL/min

柱温: 40℃

进样量：10 μ L

GCMS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5m $\times$ 0.53mm

预柱：Rtx-5 MS，5m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m

分析柱：Rtx-5 MS，25m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m

PTV 进样模式

进样口温度程序：120 $^{\circ}$ C（5min）-100 $^{\circ}$ C/min-250 $^{\circ}$ C（30.6min）

柱温程序：82 $^{\circ}$ C(5min)-20 $^{\circ}$ C/min-220 $^{\circ}$ C(1min) -5 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C(8min)

载气：氦气

压力程序：120kPa（0min）-100kPa/min-180kPa（4.4min）-49.8 kPa/min-120kPa（30.7min）

不分流进样：7min；

接口温度：280 $^{\circ}$ C；离子源温度：230 $^{\circ}$ C

采集方式：SIM

定量方法：外标法

2 实验结果

2.1 标准谱图

邻苯二甲酸酯 17 种混合标准溶液扫描总离子流图如图 1 所示。

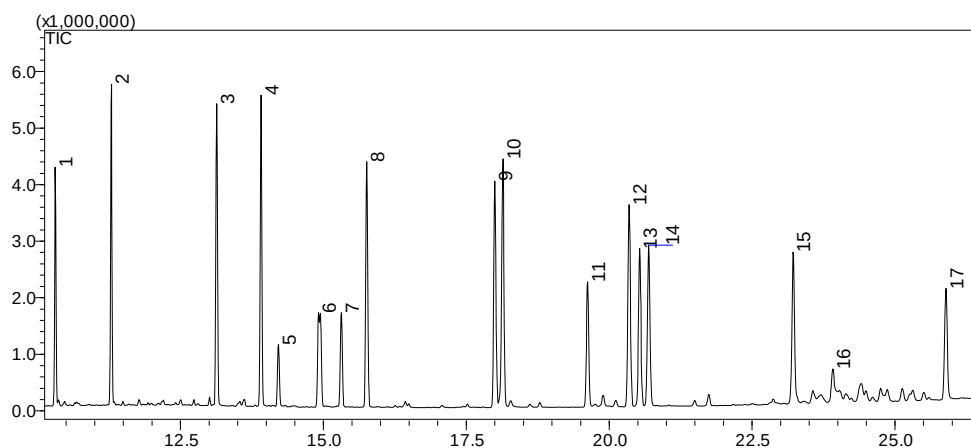
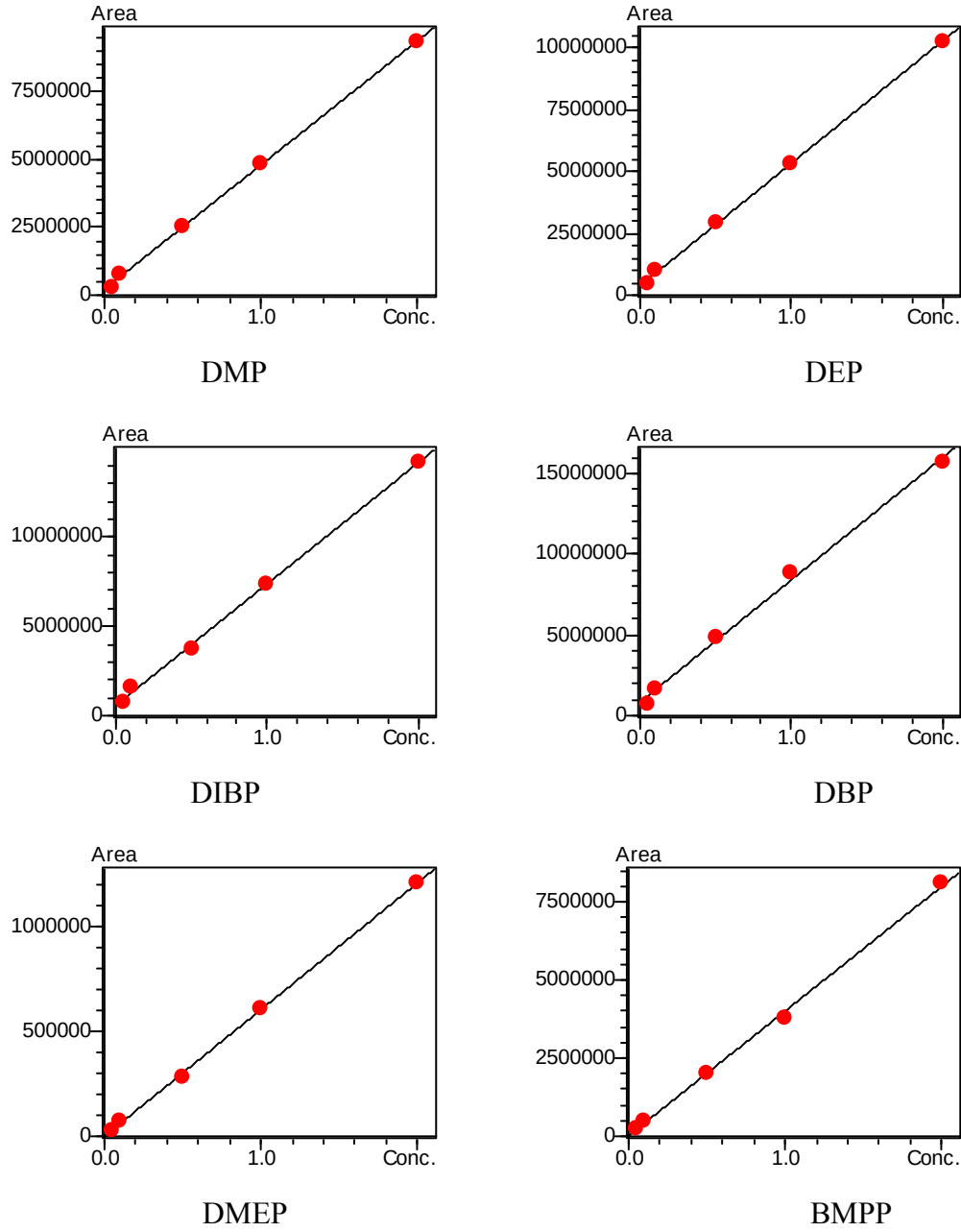


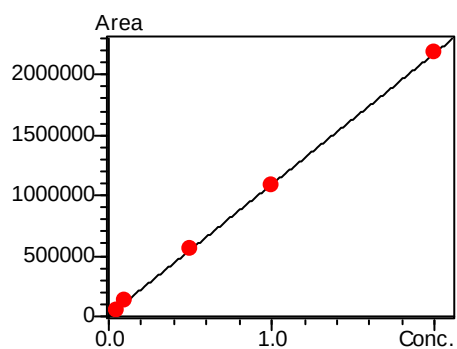
图 1、17 种邻苯二甲酸酯扫描总离子流图

- 1 邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)，2 邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)，3 邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)，4 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)，
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)，
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)，13 邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯 (DEHP)，
14 邻苯二甲酸二苯酯 (DPhP)，15 邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)，16 邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)，17 邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)

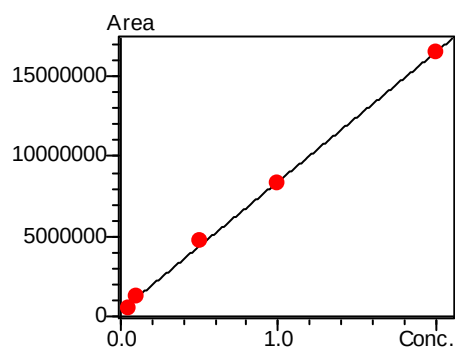
2.2 标准曲线

配制 5 个浓度点标准溶液，浓度分别为：0.05，0.1，0.5，1.0 和 2.0 $\mu\text{g/mL}$ （DINP 浓度分别为：0.1，0.5，1.0，2.0 和 5.0 $\mu\text{g/mL}$ ），得到标准曲线如图 2 所示，标准曲线方程、相关系数和特征离子如表 1 所示。

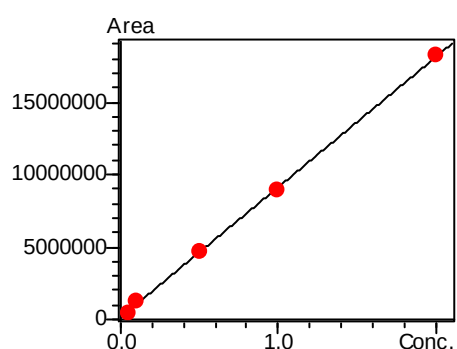




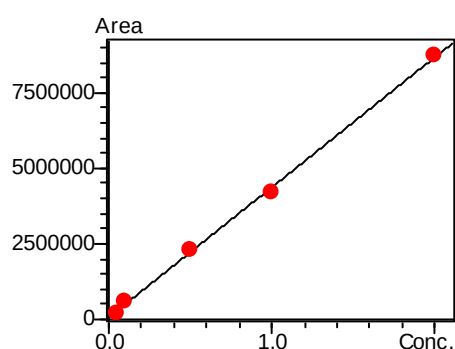
DEEP



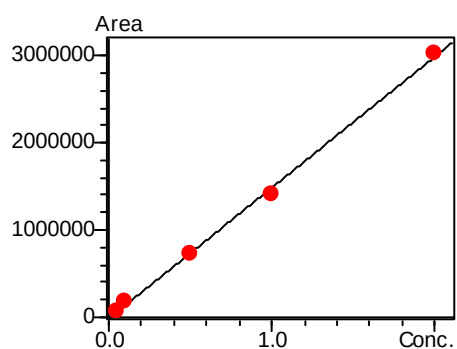
DPP



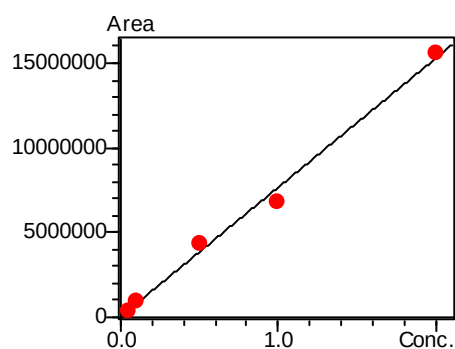
DHXP



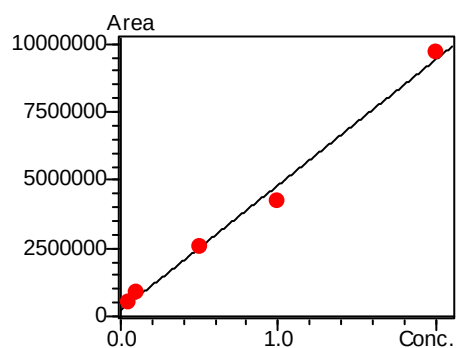
BBP



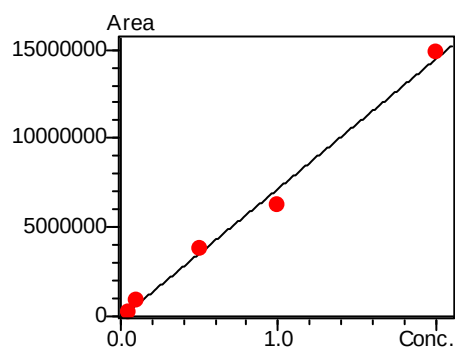
DBEP



DCHP



DEHP



DPhP

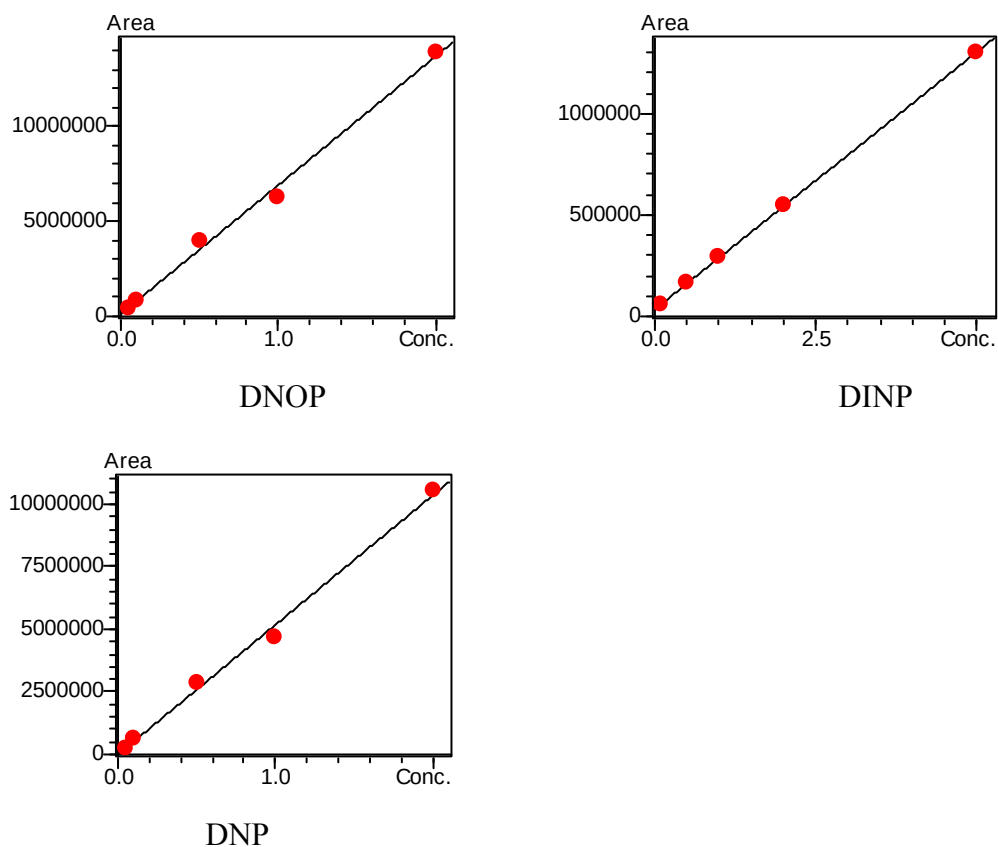


图 2、17 种邻苯二甲酸酯标准曲线

表 1、标准曲线相关系数和特征离子

序号	名称	相关系数	特征离子
1	DMP	0.9996	163、133、164
2	DEP	0.9995	149、177、176
3	DIBP	0.9993	149、150、223
4	DBP	0.9981	149、150、223
5	DMEP	0.9997	149、104、207
6	BMPP	0.9990	149、167、251
7	DEEP	0.9999	149、104、176
8	DPP	0.9995	149、150、237
9	DHXP	0.9996	149、150、251
10	BBP	0.9995	149、91、206
11	DBEP	0.9993	149、101、193
12	DCHP	0.9967	149、167、150
13	DEHP	0.9957	149、167、279
14	DPhP	0.9960	225、226、104
15	DNOP	0.9972	149、150、279
16	DINP	0.9999	293、127、149
17	DNP	0.9974	149、150、293

2.3 回收率和重现性

分别进行 0.1 和 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度水平的加标回收试验，每个浓度水平平行处理 6 份样品，考察峰面积重现性和回收率。数据如表 2 所示。

表 2 回收率和重现性

序号	名称	加标 0.1 $\mu\text{g/mL}$		加标 2.0 $\mu\text{g/mL}$	
		RSD% (n=6)	回收率%	RSD% (n=6)	回收率%
1	DMP	8.37	92.21	2.92	94.61
2	DEP	6.93	99.44	5.52	101.23
3	DIBP	6.89	76.73	6.58	79.89
4	DBP	8.12	82.43	4.83	85.67
5	DMEP	6.19	107.29	5.57	105.46
6	BMPP	7.31	78.51	4.31	83.99
7	DEEP	6.98	95.78	3.73	96.88
8	DPP	7.76	85.01	2.16	87.16
9	DHXP	6.51	77.28	4.29	80.41
10	BBP	6.11	83.76	2.71	88.57
11	DBEP	4.89	70.53	3.64	77.82
12	DCHP	7.52	64.31	2.32	67.90
13	DEHP	11.19	73.71	11.60	86.73
14	DPhP	5.98	75.64	2.31	80.71
15	DNOP	6.73	63.14	3.91	65.42
16	DINP	4.32	92.10	2.47	96.84
17	DNP	8.87	65.27	4.60	73.57

2.4 检测限

对 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液数据，通过 GCMSsolution 软件计算仪器检测限（3 倍噪声计算），按上述样品前处理过程计算出食品中邻苯二甲酸酯的检测限结果如表 3 所示。

表 3 方法的检测限

序号	名称	溶液检出浓度 ($\mu\text{g/L}$)	检测限 ($\mu\text{g/kg}$)
1	DMP	0.15	1.48
2	DEP	0.06	0.64
3	DIBP	0.02	0.23
4	DBP	3.72	37.21
5	DMEP	1.05	10.50
6	BMPP	1.43	14.28
7	DEEP	3.56	35.55
8	DPP	1.72	17.16

9	DHXP	0. 12	1. 18
10	BBP	0. 33	3. 30
11	DBEP	2. 99	29. 93
12	DCHP	0. 31	3. 10
13	DEHP	0. 07	0. 68
14	DPhP	0. 19	1. 85
15	DNOP	0. 13	1. 33
16	DINP	21. 6	216. 00
17	DNP	0. 15	1. 54

LC/MS/MS 法测定饮料中的 11 种邻苯二甲酸酯

1 实验部分

1.1. 适用范围

本方法适用于饮料中邻苯二甲酸酯的含量测定。

1.2. 方法原理

样品用适量正己烷震荡萃取，萃取液氮吹吹干后用流动相定容，采用 LC/MS/MS 进行分析测定。

1.3. 仪器和设备

1.3.1. 仪器：岛津 LCMS-8030 三重四级杆质谱仪

1.3.2 氮吹仪

1.3.3. 甲醇（HPLC 级）

1.3.4. 一级水（ISO3696）

1.3.5. 正己烷（农残级）

1.3.6. 标准物质：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）、邻苯二甲酸二（2-甲氧基）乙酯（DMEP）、邻苯二甲酸二戊酯（DPP）、邻苯二甲酸丁基苄基酯（BBP）、邻苯二甲酸二（2-丁氧基）乙酯（DBEP）、邻苯二甲酸二环己酯（DCHP）、邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯（DEHP）、邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP）、邻苯二甲酸二壬酯（DNP）。

1.4 样品制备

准确移取 5.0 mL 样品于 10 mL 螺旋管中，加入 2.0 mL 正己烷，盖上盖子，置于振荡器上震荡 2 min，静置，取上层清液 1 mL，40℃氮吹至干，50%甲醇水溶液定容至 1 mL，用 0.22 μm PTFE 滤膜过滤到样品瓶里，上 LC/MS/MS 分析。

1.5 分析条件

柱子	C18 Shim-pack XR-ODS III 75 mmL.×2.0 mmI.D., 1.6 μm
流动相	A-水; B-甲醇
程序	0 min (50%B), 3-6 min (70%B), 8-11 min (100%B), 11.1 min(50%B), 13 min Stop
流速	0.2 mL/min
进样量	5 μL
柱温	60℃
离子源	ESI
采集模式	正, MRM
DL 温度	250℃
Heat Block 温度	400℃
雾化器流速	3 L/min
干燥气流速	15 L/min

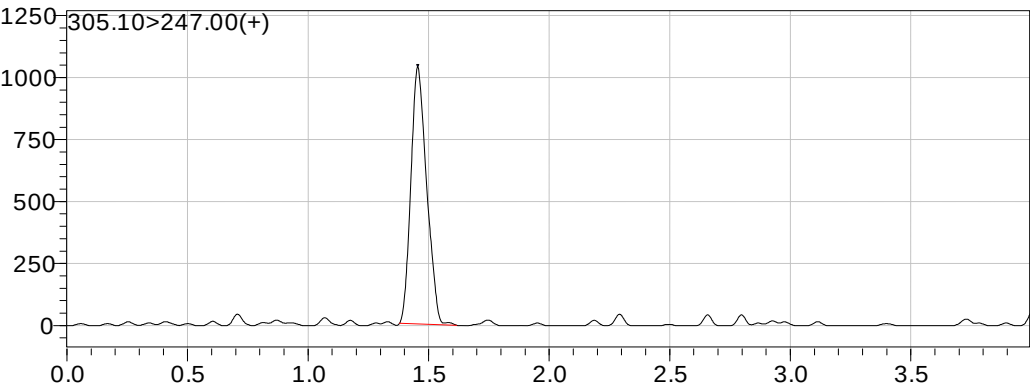
MRM 参数

名称	前驱离子	定量离子	定性离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
DMEP	305.10	259.40	247.00	-16.0	-30.0	-28.0
DMP	195.05	163.10	77.10	-10.0	-10.0	-19.0
DEP	223.10	149.05	177.10	-30.0	-20.0	-17.0
DBP	279.15	149.15	205.15	-30.0	-15.0	-17.0
DBEP	389.20	289.10	141.75	-21.0	-25.0	-23.0
BBP	313.15	91.15	149.05	-30.0	-20.0	-20.0
DCHP	331.20	149.05	167.10	-30.0	-25.0	-18.0
DPP	307.20	275.20	273.20	-16.0	-10.0	-21.0
DEHP	391.30	149.05	113.25	-30.0	-20.0	-18.0
DNOP	391.30	149.05	261.20	-30.0	-15.0	-18.0
DNP	441.30	441.30	-	-14.0	-35.0	-24.0

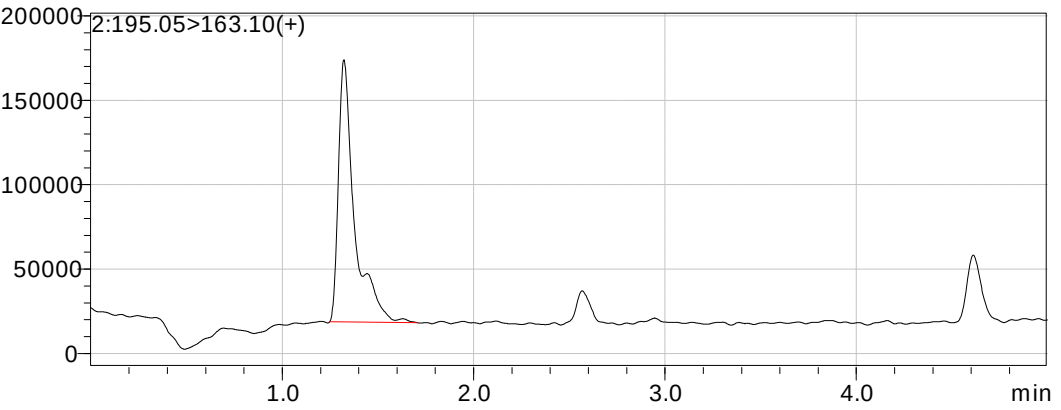
2 实验结果

2.1. 色谱图 (0.1 mg/L 标准品)

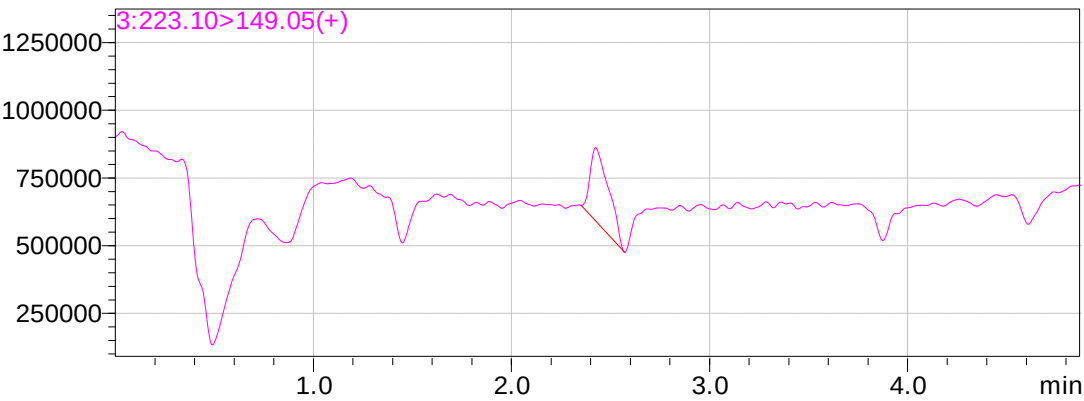
DMEP



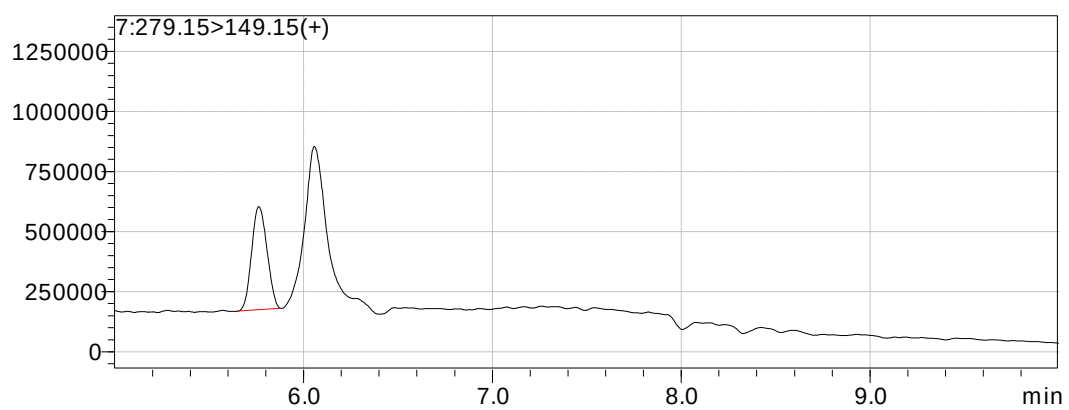
DMP



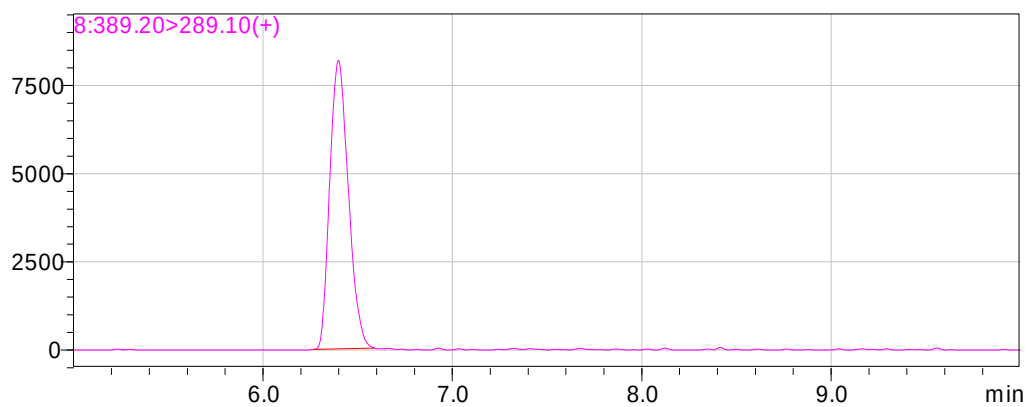
DEP (0.5 mg/L 标准品)



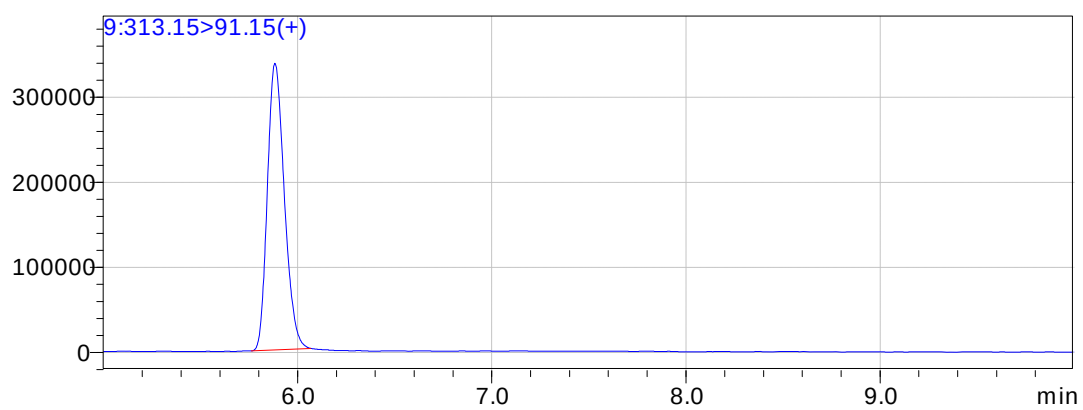
. DBP



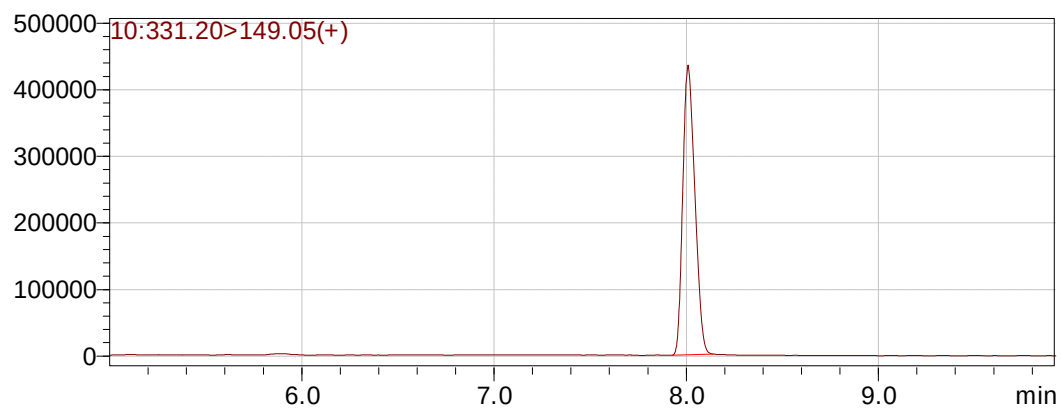
. DBEP



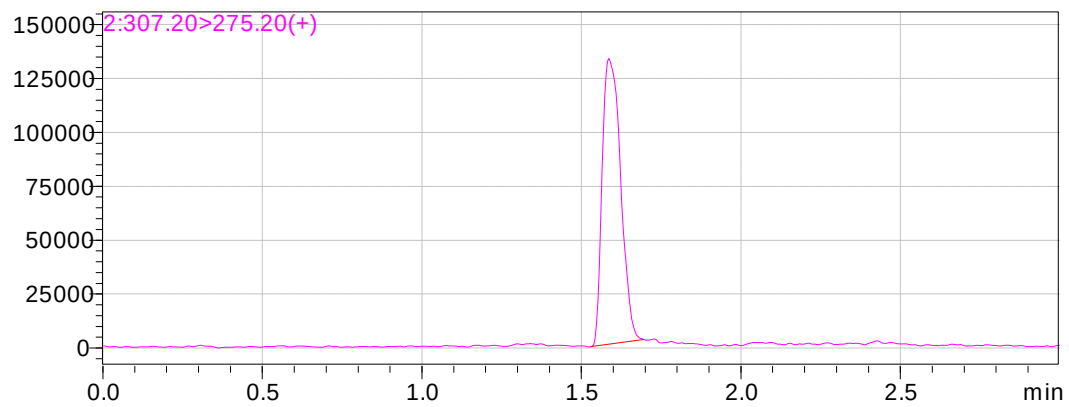
BBP



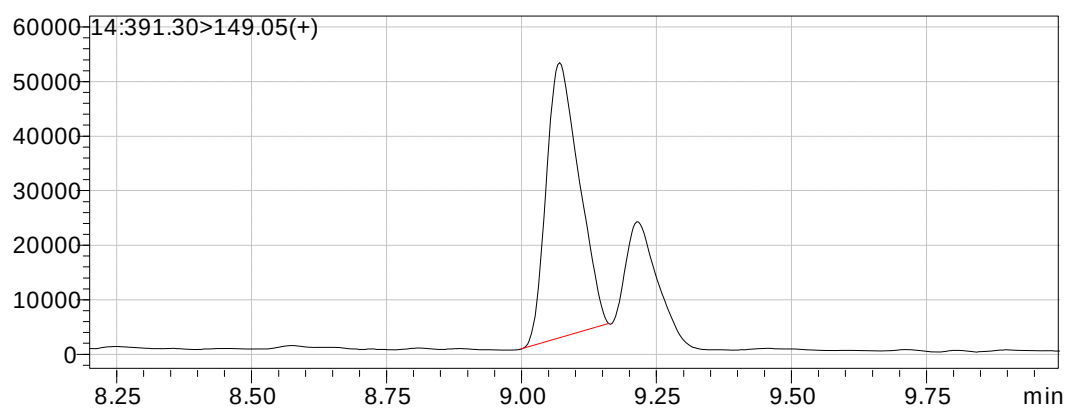
DCHP



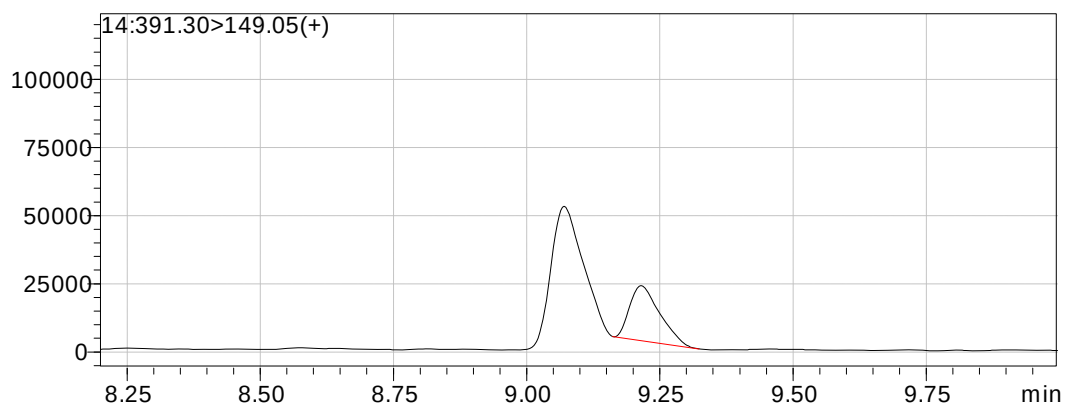
DPP



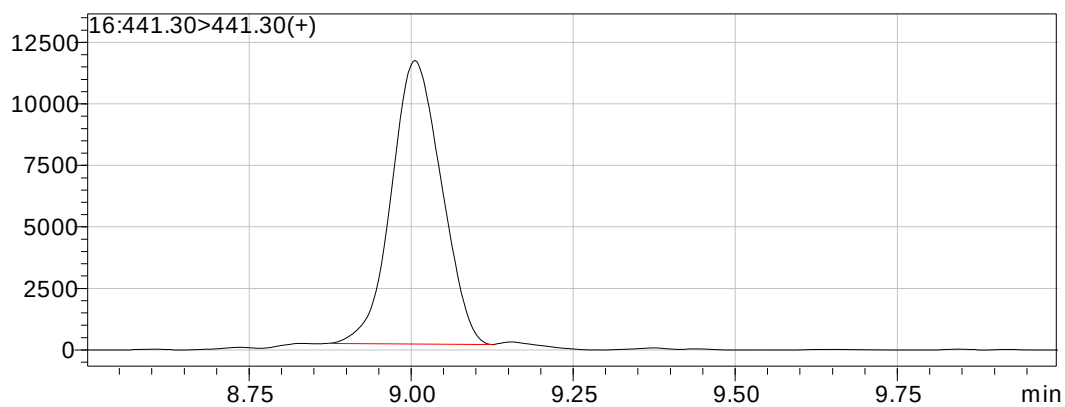
DEHP



DNOP



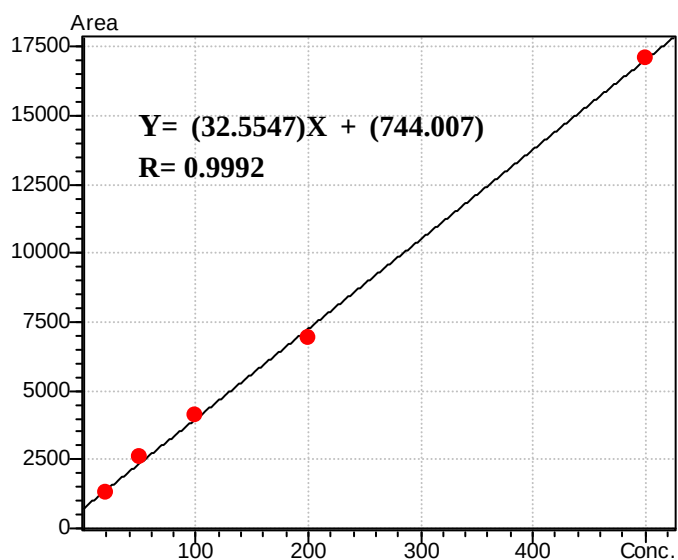
DNP



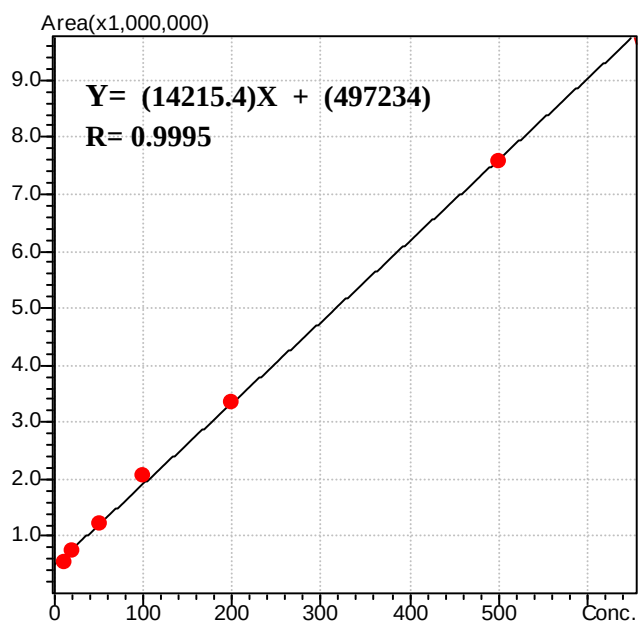
2.2 标准曲线

浓度范围: 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 mg/L。

. DMEP

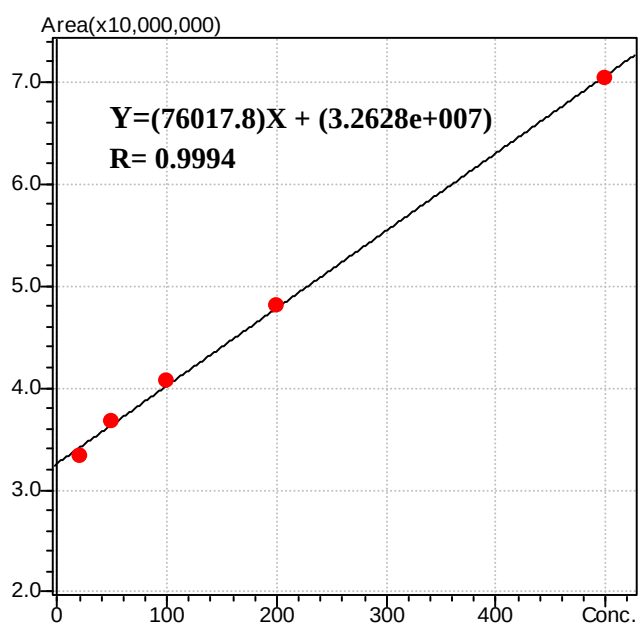


DMP

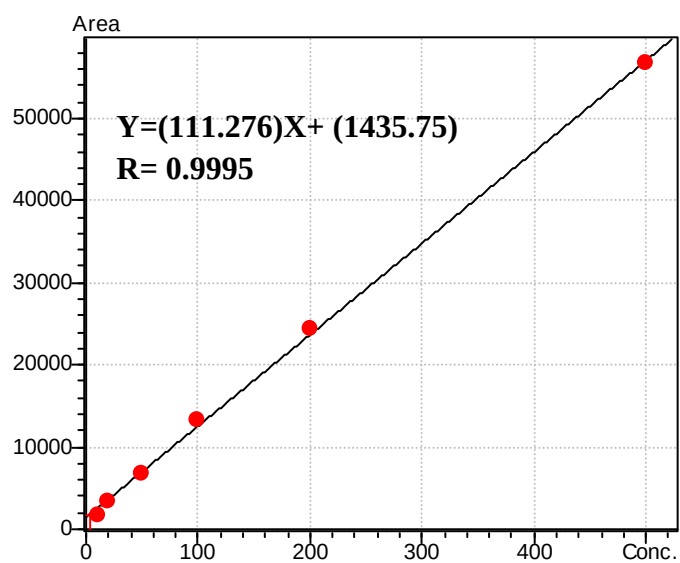


DEP（由于系统干扰过于严重，没能给出校准曲线）

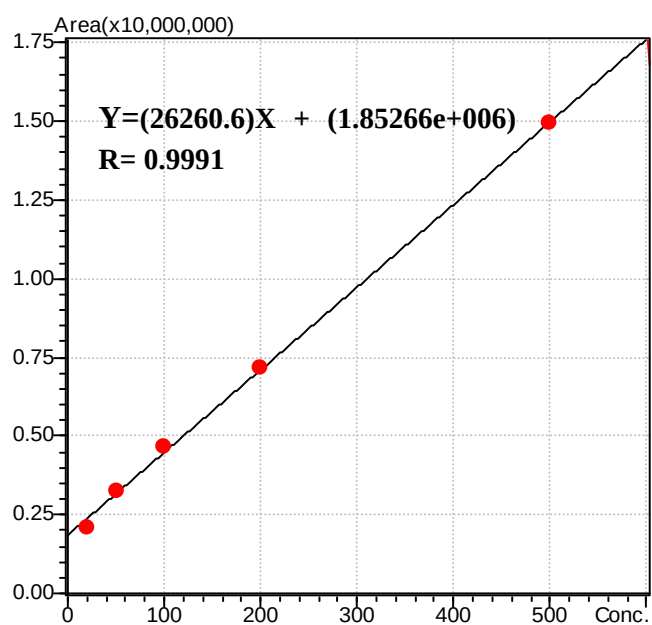
DBP



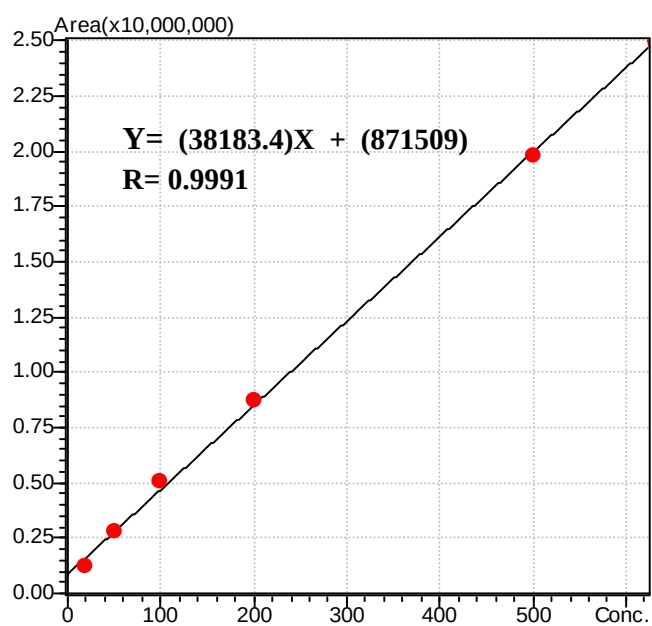
DBEP



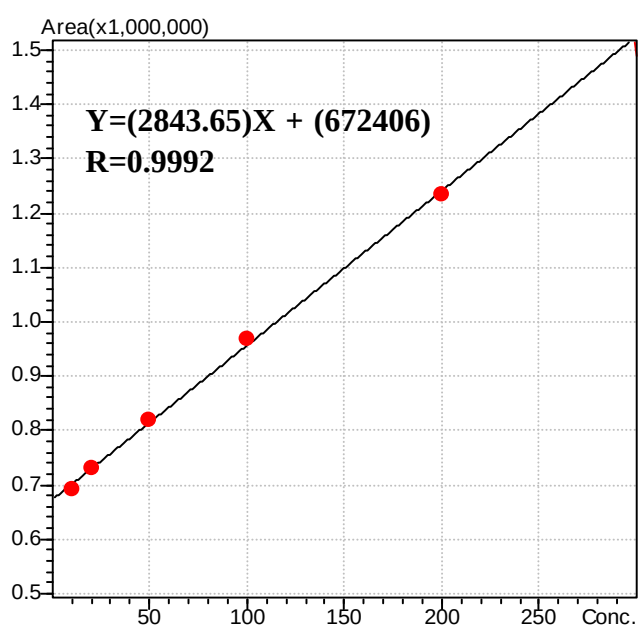
BBP



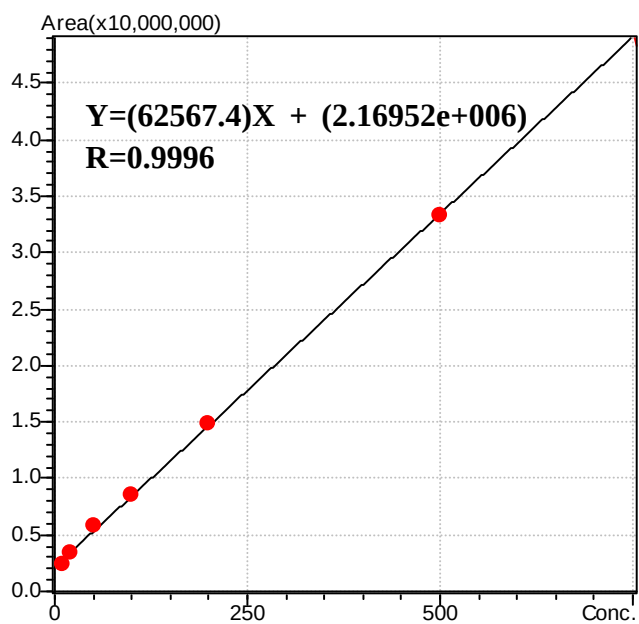
DCHP



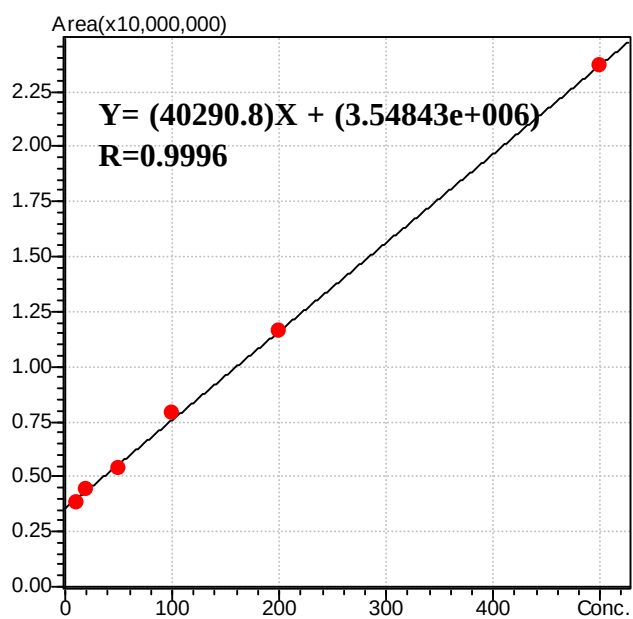
DPP



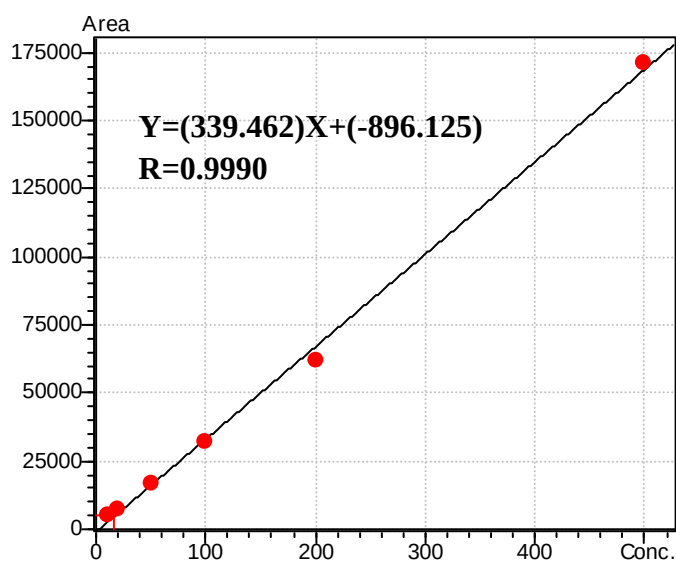
DEHP



DNOP



DNP



2.3 仪器精密度

为考察仪器的精密度，对高中低三个浓度样品，重复 6 次进样，测试峰面积和保留时间的重现性。结果见下表：

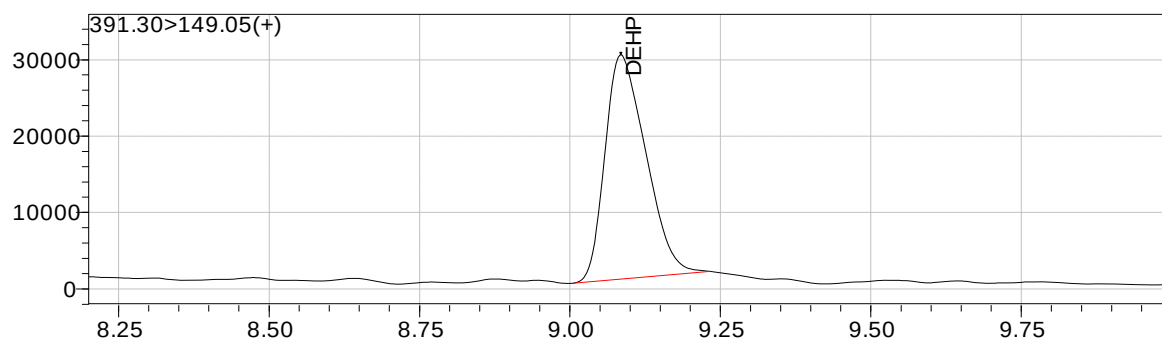
化合物	50 ppb (n=6)		100 ppb (n=6)		500 ppb (n=6)	
	Area(RSD%)	R.T(RSD%)	Area(RSD%)	R.T(RSD%)	Area(RSD%)	R.T (RSD%)
DEMP	4.50	0.21	3.39	0.16	2.90	0.19
DMP	1.63	0.15	1.14	0.19	1.68	0.36
DEP	-	-	-	-	-	-
DBP	0.73	0.05	1.35	0.07	1.77	0.04
DBEP	3.11	0.15	3.25	0.28	1.76	0.08
BBP	0.63	0.15	1.16	0.07	1.27	0.06
DCHP	0.56	0.05	1.30	0.09	2.00	0.10
DPP	1.05	0.06	1.62	0.14	1.96	0.15
DEHP	1.82	0.20	2.09	0.22	1.24	0.23
DNOP	1.93	0.19	3.81	0.09	1.17	0.31
DNP	2.70	0.04	3.54	0.05	1.82	0.03

2.4. 基质加标色谱图

样品基质加标流程：吸取 10 mg/L 的标准溶液 5 μ L 到样品中，震荡提取，按照检测细则进行操作。

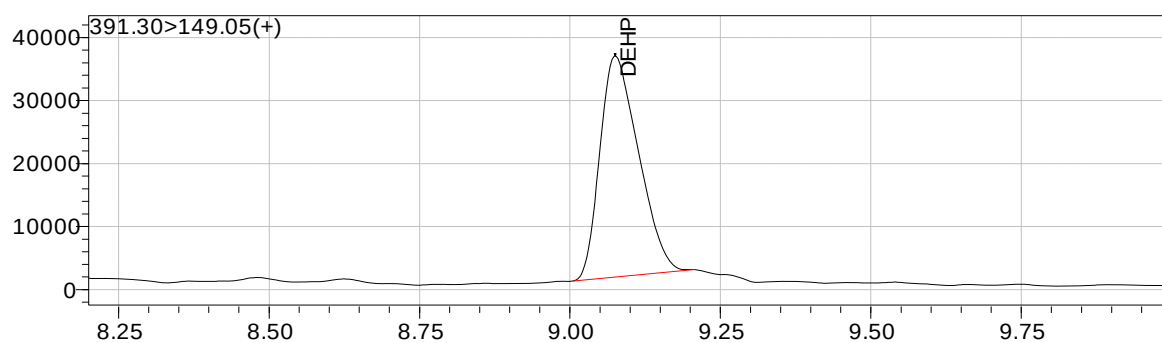
2.4.1. 冰红茶样品的色谱图

检出冰红茶中含有 DEHP 0.174 mg/L。



2.4.2 冰红茶加标 0.05 mg/L 样品的色谱图

检出加标中含有 DEHP 0.223 mg/L，扣除基质中的 0.174 mg/L，加标回收率为 98%。



2.5. 实际样品结果

检测样品的定量结果均为扣除溶剂空白后的结果，超出标曲范围的样品，稀释后进样。

样品	溶剂空白	饮料 1	饮料 2	饮料 3
DEHP (mg/L)	0.072	0.785	0.103	0.081

LCMS-IT-TOF 快速筛查饮料中邻苯二甲酸酯

1. 实验部分

1.1. 适用范围

本方法适用于饮料中 PAEs 的定性筛查分析。

1.2. 方法原理

样品用正己烷提取，取上清液吹干后，用甲醇复溶，采用 LCMS-IT-TOF 进行分析测定。

1.3. 仪器和设备

1.3.1 仪器：岛津 LCMS-IT-TOF 离子阱飞行时间串联质谱仪

1.3.2. 甲醇（HPLC 级）

1.3.3. 一级水（ISO3696）

1.3.4. 正己烷（农残级级）

1.4. 样品提取

准确移取试样 5.0 mL，加入正己烷 2.0 mL，振荡 5 min 后静置，或加入 0.5 g NaCl，5000 r/min 离心 3 min，取上层清液 1 mL，用氮气吹吹至尽干，用甲醇定容至 1 mL，上 LCMS-IT-TOF 分析。

1.5 分析条件

色谱柱	Shim-pack XR-ODS II 2.0 mm I.D.× 75 mm L., 2.2 μm
流动相	A 相-水；B 相-乙腈
洗脱程序	梯度洗脱：0.0-4.0 min, 50-80% B；4.0-10.0 min, 80-90%B；10.0-17.0 min, 90%B；17.0-17.1 min, 90-50%B；20.0 min 停止
流速	0.4 mL/min
进样量	4 μL
柱温	40℃
离子源	ESI
采集模式	正离子
采集范围	MS ¹ , m/z 200-600; MS ⁿ , m/z 50-600;
离子喷雾电压	4.5 kV
加热模块温度	200℃
CDL 温度	200℃

雾化气	氮气 1.5 L/min
干燥气	氮气 10 L/min
检测器电压	1.70 kV
校准方法	自动调谐优化电压，外标法校准质量数

2 实验结果

2.1 PAEs 标样分析结果

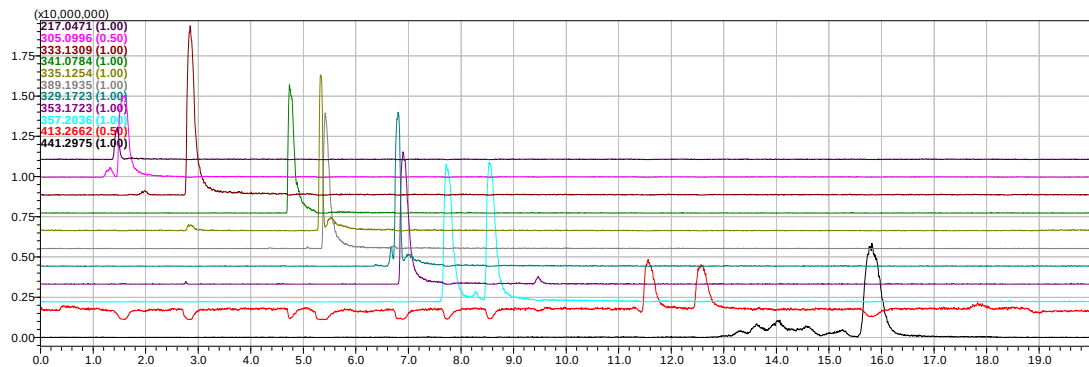


图 1. 13 种 PAEs 混标的提取离子流色谱图

以上 PAEs 的提取离子流色谱图（EIC）中为 11 种正离子。由于 m/z 357.2036 和 m/z 413.2662 均存在 2 种同分异构体，故实际含有 13 种 PAEs 的提取离子流信息。

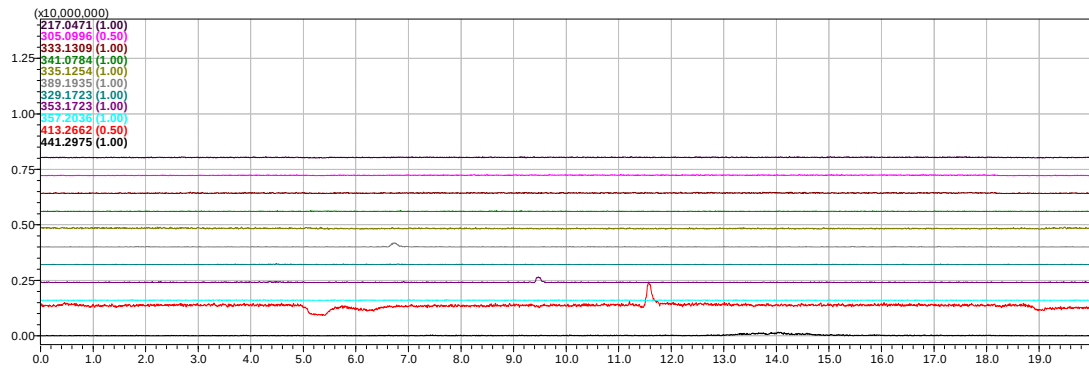


图 2. 溶剂空白的提取离子流色谱图

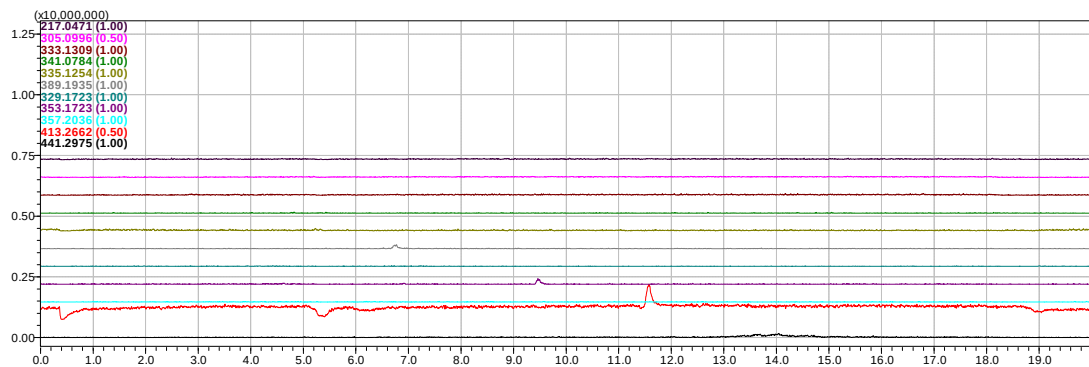


图 3. 饮料基质空白的提取离子流色谱图

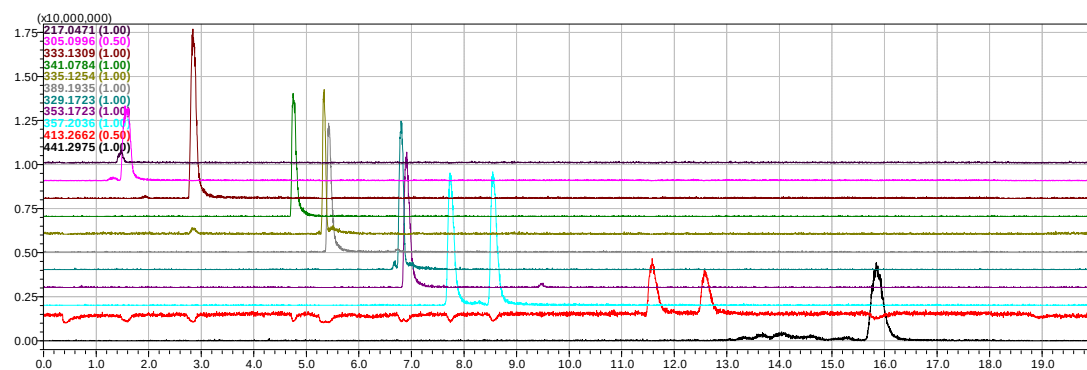


图 4. 饮料基质加 13 种 PAEs 混标的提取离子流色谱图

表 1. 13 种 PAEs 混标的分析结果详细信息

ID	名称	分子式	保留时间 (min)	离子种类	理论 m/z	实测 m/z	质量数偏差 (ppm)
1	DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	1.465	[M+Na] ⁺	217.0471	217.0417	0.00
2	DMEP	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	1.599	[M+Na] ⁺	305.0996	305.0984	-3.93
3	DEEP	C ₁₆ H ₂₂ O ₆	2.850	[M+Na] ⁺	333.1309	333.1302	-2.10
4	邻苯二甲酸二苯酯	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	4.753	[M+Na] ⁺	341.0784	341.0772	-3.52
5	BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	5.341	[M+Na] ⁺	335.1254	335.1243	-3.28
6	DBEP	C ₂₀ H ₃₀ O ₆	5.428	[M+Na] ⁺	389.1935	389.1936	0.26
7	DPP	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	6.812	[M+Na] ⁺	329.1723	329.1708	-4.56
8	DCHP	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	6.906	[M+Na] ⁺	353.1723	353.1727	1.13
9	BMPP	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	7.735	[M+Na] ⁺	357.2036	357.2021	-4.20
10	DHXP	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	8.553	[M+Na] ⁺	357.2036	357.2024	-3.36
11	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	11.567	[M+Na] ⁺	413.2662	413.2669	1.69
12	DNOP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	12.580	[M+Na] ⁺	413.2662	413.2654	-1.94
13	DNP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	15.830	[M+Na] ⁺	441.2975	441.2963	-2.72

根据多级质谱图的精确质量数信息可以推导出化合物的裂解规律。DEHP 的 MS³ 质谱图(见图 5)、分子式预测结果(见图 6)和裂解规律(见图 7)如下:

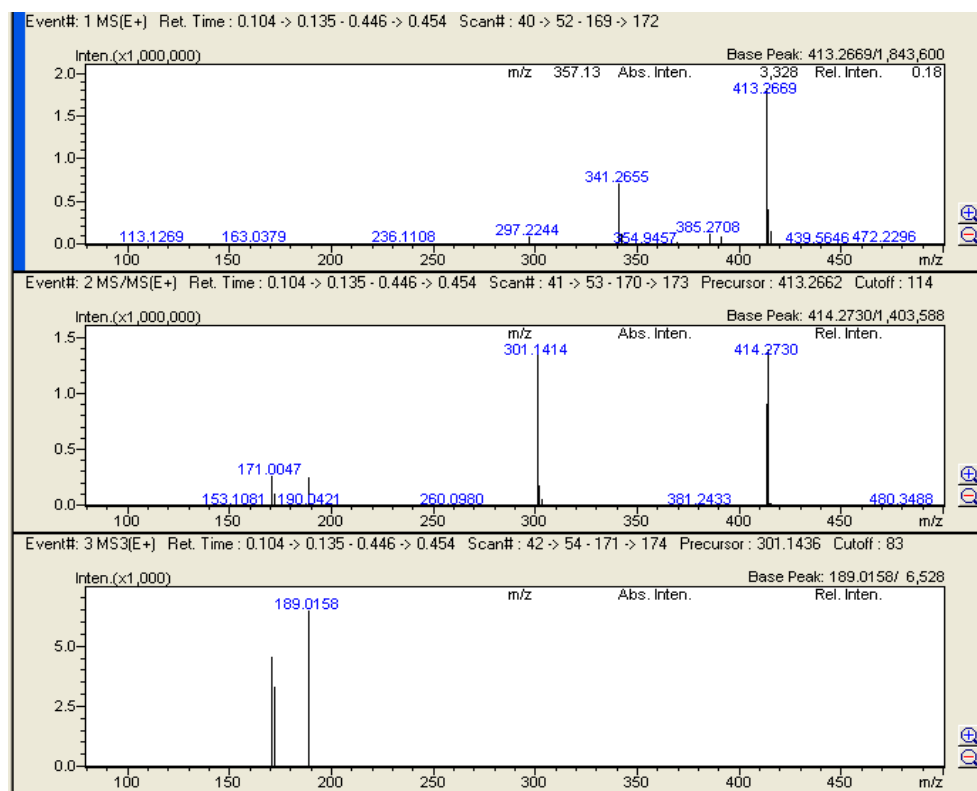


图 5. DEHP 的三级质谱图

使用 Formula Predictor 软件对 DEHP 结果进行预测，预测时使用碎片信息 (MS^n)，同位素规则，不饱和度及氮规则，同时预测设置元素为 C、H、O，误差范围为 5 ppm，得到预测结果为 $C_{24}H_{28}O_4$ ，目标离子的质量数偏差为 1.69 ppm。

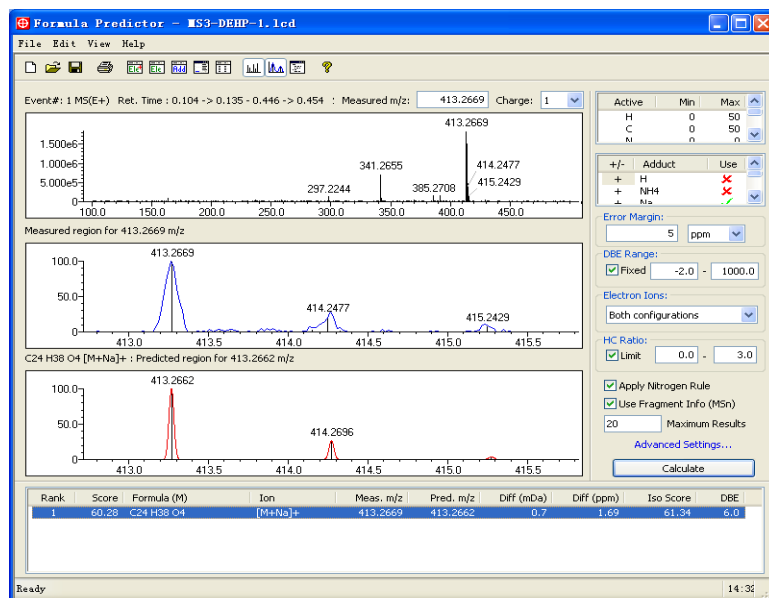


图 6. DEHP 的分子式预测结果

根据 DEHP 的多级质谱图，推测其可能的裂解规律如下：

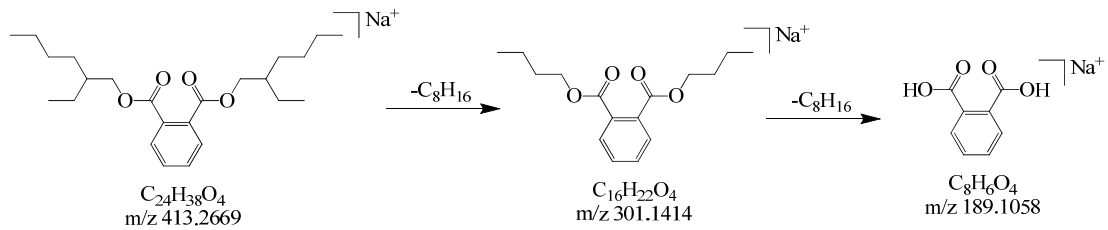


图 7. DEHP 可能得裂解规律

2.2 实际样品分析结果

对奶茶、运动饮料、芭乐汁、茉莉花茶 4 种市售饮料进行 PAEs 定性检测，按 1.3 中前处理方法提取饮料中 PAEs。各饮料中 PAEs 分析结果如下所示：

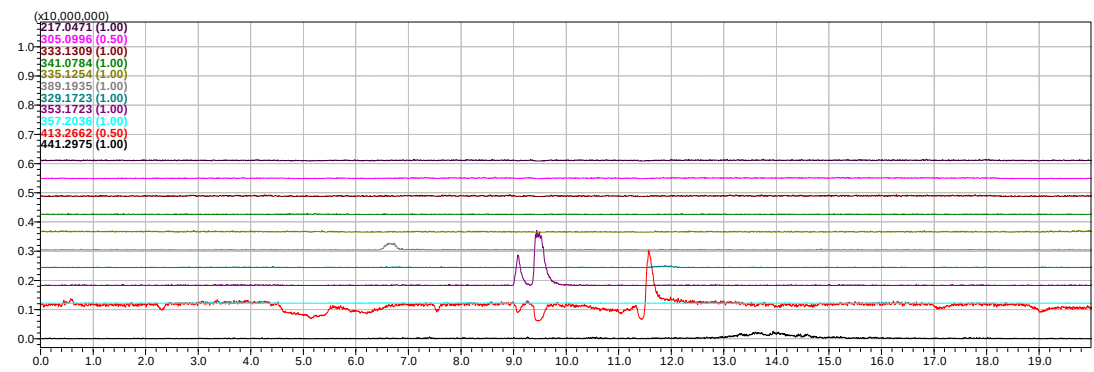


图 8. 某品牌奶茶的提取离子流色谱图

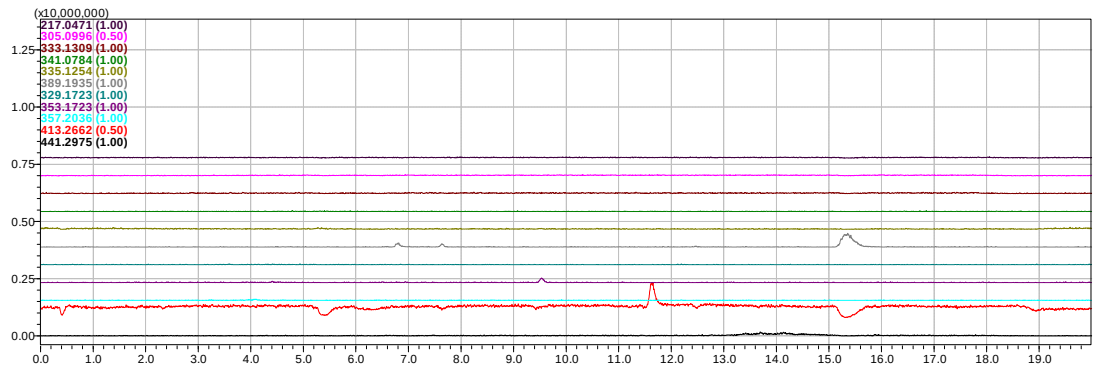


图 9. 某品牌运动饮料的提取离子流色谱图

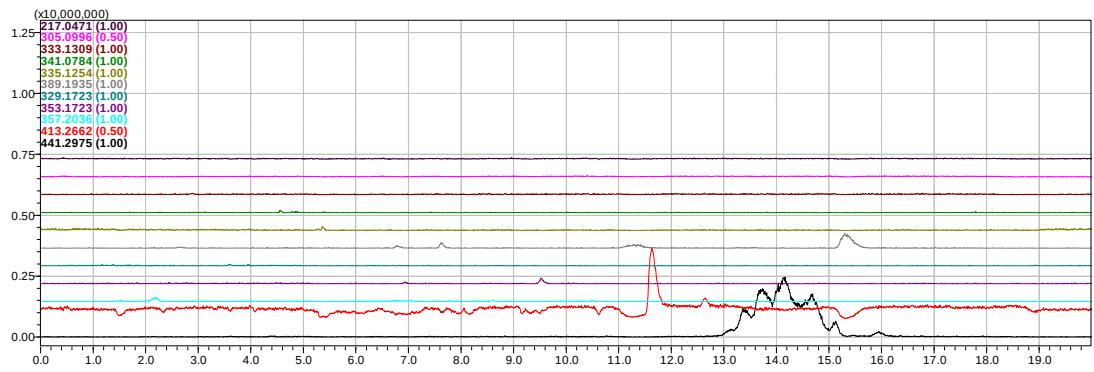


图 10. 某品牌芭乐汁的提取离子流色谱图

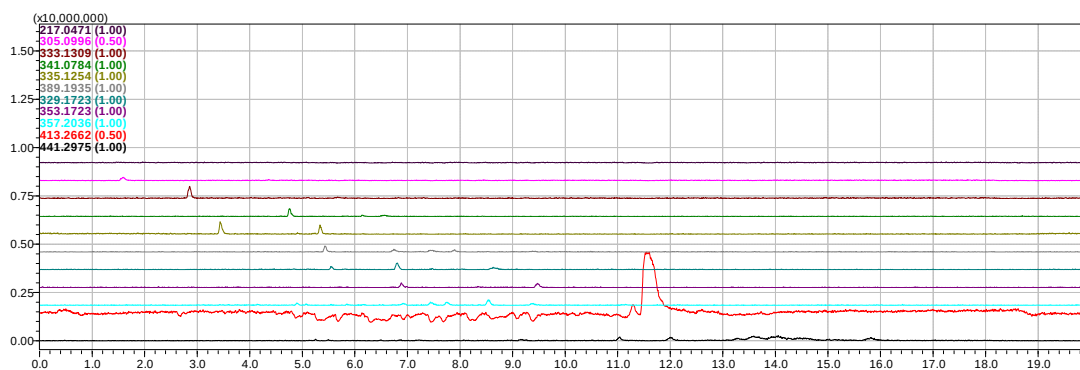


图 11. 某品牌茉莉花茶的提取离子流色谱图

通过 Met ID Solution 筛查软件的谱图对比功能，将溶剂空白数据作为对照组，各饮料数据作为样品组，进行筛查分析。从筛选数据库中快速检测得到 4 种市售饮料中含有 PAEs 的信息，列表如下：

表 2. 市售饮料中检测到的 PAEs 列表

ID	名称	某品牌奶茶	某品牌运动饮料	某品牌芭乐汁	某品牌茉莉花茶
1	DMP	N.D	N.D	N.D	N.D
2	DMEP	N.D	N.D	N.D	检出
3	DEEP	N.D	N.D	N.D	检出
4	邻苯二甲酸二苯酯	N.D	N.D	N.D	检出
5	BBP	N.D	N.D	N.D	检出
6	DBEP	N.D	N.D	N.D	检出
7	DPP	N.D	N.D	N.D	N.D
8	DCHP	N.D	N.D	N.D	检出
9	BMPP	N.D	N.D	N.D	N.D
10	DHXP	N.D	N.D	N.D	检出
11	DEHP	检出	N.D	检出	检出
12	DNOP	N.D	N.D	N.D	N.D
13	DNP	N.D	N.D	检出	检出

为增加筛查结果的可靠性，特别对于低含量有争议组分的检测，使用多级质谱图进行定性十分有必要。本文对某品牌茉莉花茶中 DEHP 做了二级质谱分析（见图 12），并用分子式预测软件做了分子式预测（见图 13），预测得目标离子的质量数偏差为 1.21 ppm。

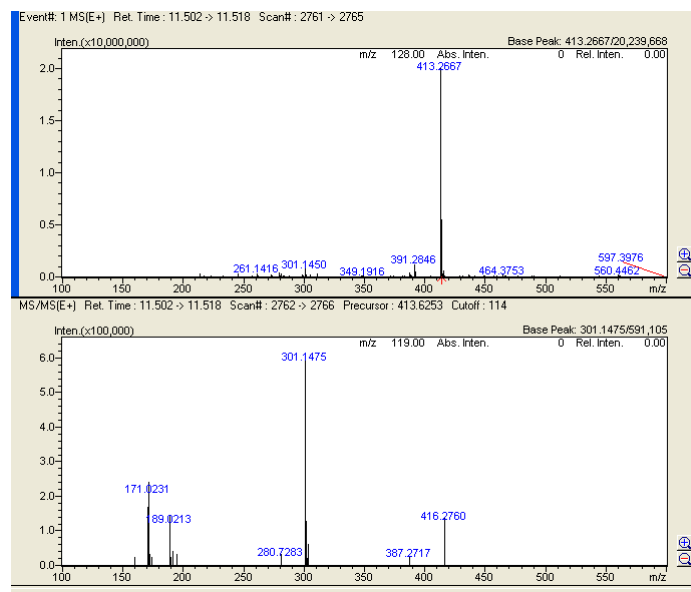


图 12. 某品牌茉莉花茶中 DEHP 的二级质谱图

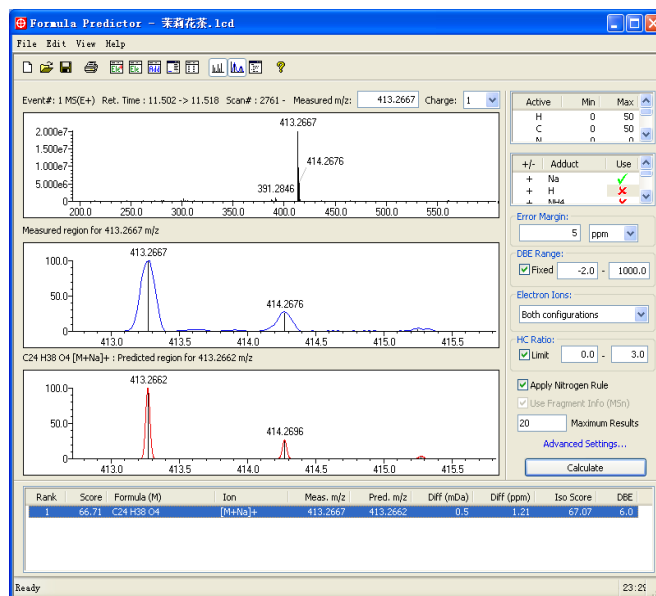


图 13. 某品牌茉莉花茶中 DEHP 的分子式预测结果

LCMS 测定果冻中邻苯二甲酸酯含量

1 实验部分

1.1.适用范围

本方法适用于果冻中的五种邻苯二甲酸酯类增塑剂含量测定。

1.2. 方法原理

样品用适量乙腈，NaCl 和 MgSO₄ 处理后离心取上清，再用 PSA 萃取后离心取上清，采用 LC-MS/MS 进行分析测定。

1.3 仪器和设备

1.3.1 仪器：岛津 LCMS-2020 液质联用仪

1.3.2 甲醇（HPLC 级）

1.3.3 乙腈（HPLC 级）

1.3.4 一级水（ISO3696）

1.3.5 氯化钠（分析纯）

1.3.6 硫酸镁（分析纯）

1.3.7. 标准物质：邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸二戊酯（DPP）、邻苯二甲酸丁基苄基酯（BBP）、邻苯二甲酸二环己酯（DCHP）。

1.4 样品制备

准确称取果冻 10g，加入 10mL 乙腈，涡旋 1min，再加入 NaCl 1g 和 MgSO₄ 4g，涡旋 1min，离心 5min，取 2mL 上清，加入 PAS 25mg 和 MgSO₄ 200mg，涡旋 1min，离心 5min，取上清进 LC-MS/MS 分析。

1.5 分析条件

柱子	Shim-pack XR-ODS II 75 mmL.*2.0 mmI.D., 2.2 μm
流动相	甲醇/水
程序	0-4 min (50%-80% B), 4.01-10 min (80%-90% B), 10.01min(50%B), 15 min Stop
流速	0.4 mL/min
进样量	4 μL
柱温	40℃
离子源	ESI
采集模式	正离子模式
CDL 温度	250℃

Heat Block 温度	400°C
雾化器流速	1.5 L/min
干燥气流速	10 L/min
离子源电压	+4.5 kV
检测器电压	1.2kV

2 实验结果

2.1 标准溶液色谱图

100 ng/mL 混标进样后图谱，如图 1 所示。

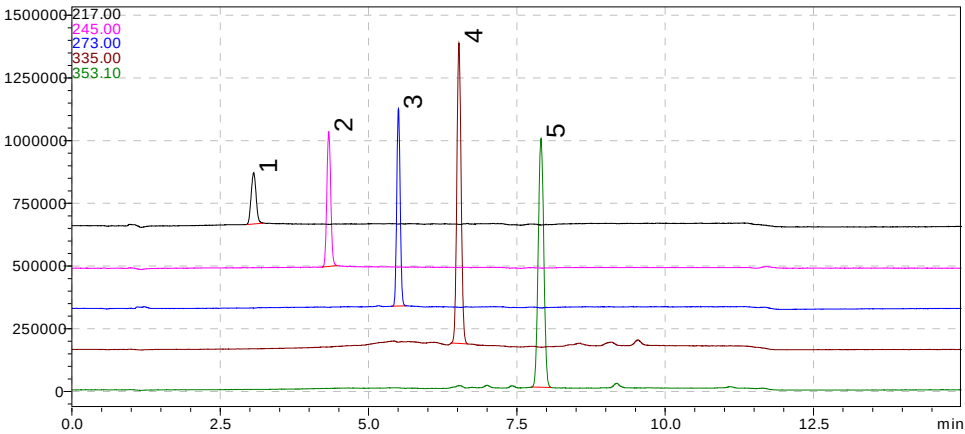


图 1 混标溶液色谱图（100 ng/mL 混标）1: DMP; 2: DEP; 3: DPP; 4: BBP; 5: DCHP

2.2 标准曲线

以 10、50、100、150、200 和 250 ng/mL 混标制作校准曲线，五种目标组分的标准曲线信息见表 1，相关系数达 0.9976 以上。

表 1. 五种 PAEs 的线性方程

组分	方程	R
DMP	$Y=10598X-17248$	0.9991
DEP	$Y=19821X+60632$	0.9991
DPP	$Y=25501X+154519$	0.9989
BBP	$Y=45199X+573212$	0.9989
DcHP	$Y=43526X+467085$	0.9976

以 DMP 为例，其工作曲线见图 2。

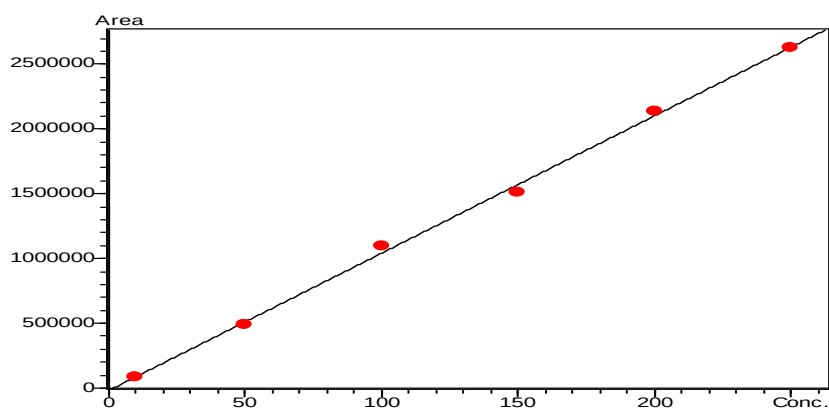


图 2 DMP 的校准曲线

2.3 检出限

五种 PAEs 的 LOD 和 LOQ 范围分别在 0.09-3.68 ng/mL 和 0.28-11.25 ng/mL，见表 2。

表 2. 五种 PAEs 的检出限

组分	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
DMP	3.68	11.15
DEP	0.43	1.30
DPP	0.39	1.17
BBP	0.24	0.72
DcHP	0.09	0.28

2.4 精密度试验

取实际样品，以 0.05 mg/kg 加标浓度连续测定 5 次，以 DMP 为例考察方法的精密度。其保留时间和峰面积重现性见表 3。保留时间重现性为 0.1%，峰面积重现性小于 1%。

表 3. DMP 的重现性数据 (n=5)

No.	RT (min)	Area
1	3.086	82743
2	3.084	83447
3	3.090	82879
4	3.081	82148
5	3.081	82148
Average	3.085	82673
RSD%	0.10	0.66

2.5 回收率实验

按照上述方法处理市售的某品牌的果冻，空白及加标色谱图见图 4。

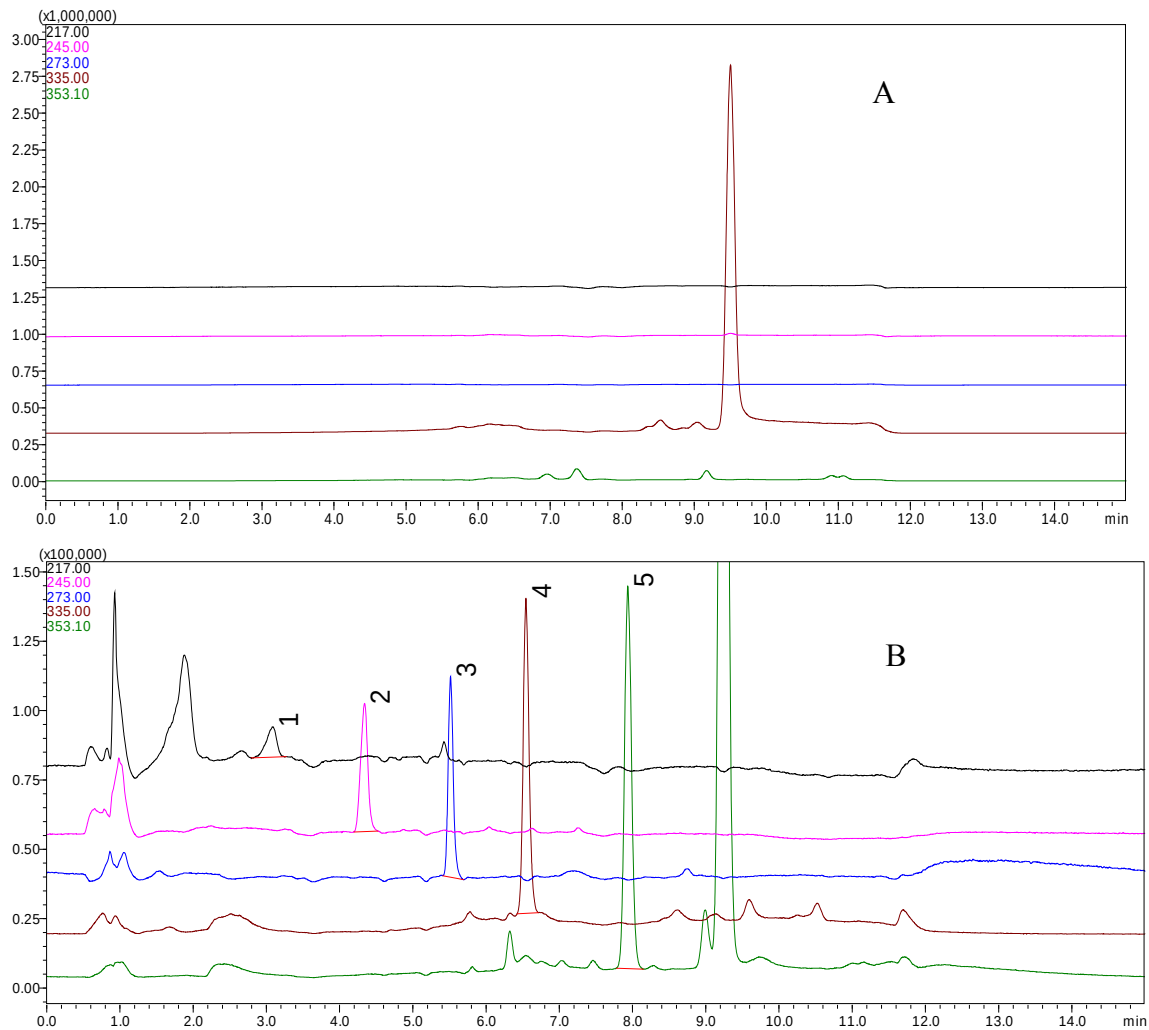


图 4. 市售某果冻的空白 (A) 及 0.05 mg/kg 加标色谱图 (B)

选取 0.01, 0.03 和 0.05 mg/kg 三个加标浓度考察实际样品回收率, 见表 4。回收率在 83.5%-95.8% 之间, 相对标准偏差在 1.2%-7.6%之间。

表 4. 五种 PAEs 的加标回收率及精密度

分析物	0.01mg/kg		0.03 mg/kg		0.05 mg/kg	
	回收率(%)	RSDs(%)	回收率(%)	RSDs(%)	回收率(%)	RSDs(%)
DMP	83.5	2.0	86.7	1.4	87.1	1.2
DEP	87.8	5.0	91.0	3.0	94.6	2.6
DPP	86.1	5.9	91.6	5.2	95.0	3.8
BBP	96.8	7.6	84.3	6.4	91.7	2.9
DCHP	103.9	3.2	95.8	3.4	95.2	1.5

2.6 实际样品分析

超市随机购买五份果冻样品，五份样品均检出 BBP，三份检出 DEP，检测结果见表 5。欧盟指令 2007/19/EC 中规定牛奶中 BBP 最大残留限量值(MRL)为 30 mg/kg，对 DEP 没有规定。果冻样品中测出的 DEP 和 BBP 没有超过欧盟限量。

表 5.五份市售果冻的检测结果 (mg/kg)

No.	DMP	DEP	DPP	BBP	DCHP
1	-	1.2	-	14.2	-
2	-	-	-	11.5	-
3	-	0.58	-	14.7	-
4	-	-	-	2.9	-
5	-	0.49	-	10.9	-

3 结论

1. 本文建立了分散固相萃取液相色谱质谱(LC-MS/MS) 联用测定果冻中五种邻苯二甲酸酯类增塑剂的方法。
2. 五种目标组分线性范围 10-250 ng/mL，线性相关系数达 0.9976 以上，LOD 和 LOQ 范围分别在 0.09-3.68 ng/mL 和 0.28-11.25 ng/mL。选取 0.01，0.03 和 0.05 mg/kg 三个浓度考察实际样品回收率，回收率在 83.5%-95.8%之间，相对标准偏差在 1.2%-7.6%之间。

GCMS 测定生活饮用水、地表水中 DEHP 含量

1 实验部分

1.1.适用范围

本方法适用于水样中 DEHP 含量的测定。

1.2 方法原理

样品分别在碱性、中性和酸性条件下用二氯甲烷萃取，萃取液经无水硫酸钠脱水后浓缩，用 GCMS 检测。

1.3 仪器和设备

1.3.1. 仪器：岛津 GCMS-QP2010 Ultra

1.3.2. 旋转蒸发仪

1.3.3. 氮吹仪

1.3.4. 分液漏斗：2L，聚四氟乙烯旋塞

1.3.5. 二氯甲烷：农残级

1.3.6. 内标：多环芳烃同位素内标，屈-D12，1000 µg/mL

1.3.7. 浓硫酸

1.3.8. 氢氧化钠

1.3.9. 无水硫酸钠，在 400℃下烘烤 4h，冷却后备用。

1.4. 实验条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS 30m*0.25mm*0.25µm

柱温程序：45 °C (1 min) →(45 °C/min) → 130 °C → (12°C/min) →180 °C
→ (7°C/min) →240 °C → (12°C/min) →320 °C (4 min)

进样口温度：250 °C

进样模式：不分流

载气控制方式：恒线速度 33.0cm/sec)

离子源温度：200 °C

接口温度：250 °C

采集模式：FASST (Scan/SIM)

检测器电压：调谐电压+0.1 kV

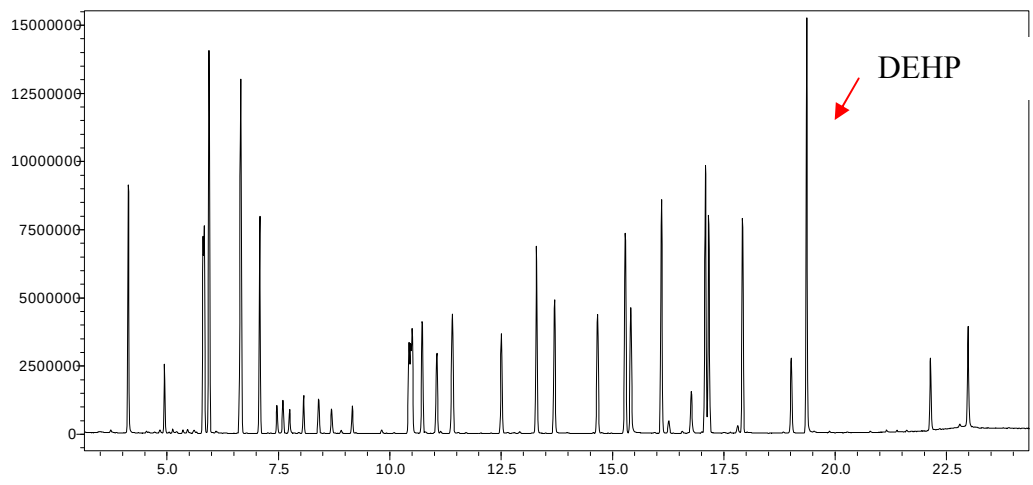
扫描范围：m/z 45 ~450

1.5. 样品前处理

取 1L 水样于 2L 容量瓶中，用氢氧化钠调节 pH 值到 9~10。加入 30mL 二氯甲烷，振摇 10min 后静置分层。取出有机层，重复萃取 2 次，合并有机层。用浓硫酸调节水样 pH 值小于 2，再用各 30mL 二氯甲烷萃取 3 次，合并有机层，无水硫酸钠脱水后先旋蒸浓缩，后氮吹浓缩至 1mL 左右，加入内标后用二氯甲烷定容至 1mL，待测。

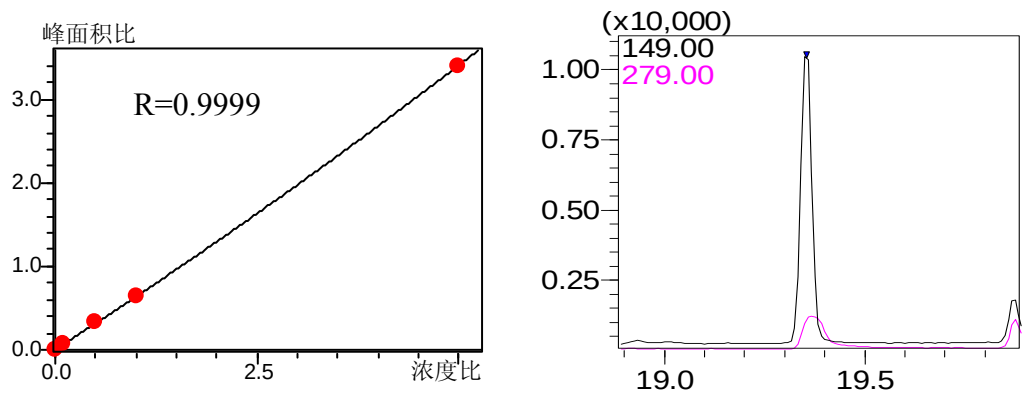
2. 实验结果

2.1 标准溶液总离子流图



2.2 DEHP 标准曲线

DEHP 浓度范围：0.01~5 $\mu\text{g/mL}$ ，0.01 $\mu\text{g/mL}$ 浓度定量离子谱图如下图所示。



2.3 重现性

取 0.01mg/L 浓度标准溶液，连续进样 5 次，DEHP 峰面积和内部峰面积比值 RSD 为 3.17%。

组分	1	2	3	4	5	RSD%
DEHP	0.00909	0.00894	0.00862	0.00862	0.00840	3.17

五 玩具类塑料解决方案

GCMS 测定玩具类塑料中六种邻苯二甲酸酯含量

1 实验部分

1.1 适用范围

本方法适用于塑料中邻苯二甲酸酯含量的测定。

1.2 方法原理

塑料样品经粉碎后，用二氯甲烷溶剂索氏提取，再经硅胶柱净化后上机检测。

1.3 仪器及设备

1.3.1 仪器：岛津 GCMS-QP2010 Ultra

1.3.2 索氏抽提仪

1.3.3 二氯甲烷

1.3.4 正己烷

1.4 分析条件

色谱柱： Rtx-5MS 石英毛细管柱，30m×0.25mm×0.25μm

色谱柱温度：150℃(3min)_25℃/min_250℃_25℃/min_290℃(10min)

进样口温度：290℃

色谱-质谱接口温度：290℃

离子源温度：250℃

载气：氦气

流速：1.2mL/min

进样方式：不分流进样

离子化方式：EI

进样量：1μL

1.5 样品前处理

玩具类样品粉碎成约 1mm 颗粒甚至更小的颗粒。

称取上述 0.5g 样品, 精确到 0.0001g, 放入纤维素套管中, 然后将其放至安装好的索氏提取装置中, 加入 1.5 倍虹吸管体积的二氯甲烷到接受瓶, 每秒流速 1-2 滴, 提取 6-12h。将提取液浓缩, 过硅胶柱或 SPE 萃取小柱净化, 收集淋洗液, 旋转蒸发浓缩或氮气吹扫浓缩, 用正己烷定容至 25mL。取 1μL 进行 GCMS 测定。

2 实验结果

2.1. 标准溶液 TIC 图

六种邻苯二甲酸酯 5ppm 标准品的 TIC 谱图如下图 1 所示。

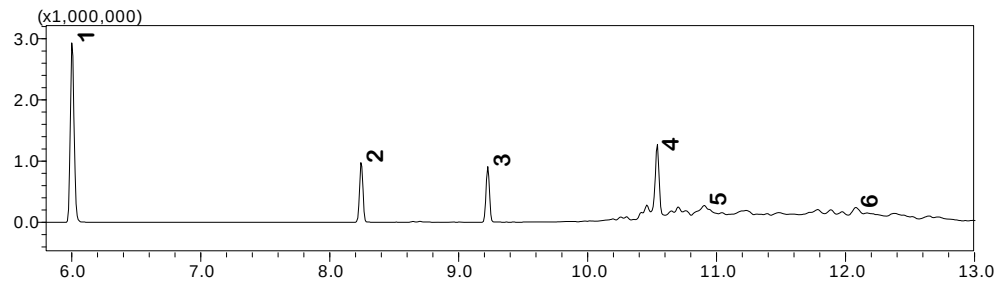


图 1 六种邻苯二甲酸酯的 TIC 图

1. DBP 2. BBP 3. DEHP 4. DNOP 5. DINP 6. DIDP

2.2 重复性

以 5ppm 的标准溶液连续进样 6 次，进行重复性实验，保留时间和峰面积重现好。结果见表 1、表 2。

表 1 保留时间重现性(n=6)

	DBP	BBP	DEHP	DINP	DNOP	DIDP
1	7.356	9.636	10.971	12.646	12.740	14.647
2	7.356	9.637	10.973	12.649	12.743	14.649
3	7.355	9.636	10.972	12.648	12.741	14.650
4	7.356	9.638	10.975	12.653	12.745	14.653
5	7.356	9.638	10.974	12.651	12.743	14.647
6	7.357	9.638	10.973	12.648	12.743	14.644
平均值	7.356	9.637	10.973	12.649	12.742	14.648
RSD %	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02

表 2 峰面积重现性(n=6)

	DBP	BBP	DEHP	DINP	DNOP	DIDP
1	5183856	2265766	3384228	140250	2851272	191491
2	5285792	2292011	3391899	146051	2826075	193532
3	5329952	2318033	3424096	149533	2980735	189975
4	5290221	2327071	3442292	147518	2820881	188103
5	5282080	2315109	3429967	145620	2798669	189007
6	5310960	2337509	3433081	147235	2863402	184890
平均值	5280477	2309250	3417594	146034	2856839	189500
RSD %	0.96%	1.13%	0.70%	2.15%	2.27%	1.56%

2.3 标准曲线

以 2.5ppm，5ppm，30ppm 标准系列建立的线性回归方程见表 3，线性关系良好。

表 3 标准曲线方程及相关系数

化合物	线性方程	相关系数
DBP	$Y=453308.5X+1279536$	0.9991
BBP	$Y=241283.0X+370222.5$	0.9997
DEHP	$Y=327538.4X+580936.2$	0.9996
DINP	$Y=28696.28X-5101.847$	0.9999
DNOP	$Y=456369.5X+135184.9$	0.9999
DIDP	$Y=43479.22X-42632.94$	0.9996

3 结论

采用岛津公司生产的最新的 GCMS-QP2010 Plus 气相质谱联用仪，对欧盟规定的六种邻苯二甲酸酯进行了分析，结果选择性，重现性且线性关系好，定量准确，完全能满足企业及检测机构所要求的精确定性定量分析的要求。

六 化妆品解决方案

GCMS 测定化妆品中的邻苯二甲酸酯

1. 实验部分

1.1. 适用范围

本方法适用于化妆品中邻苯二甲酸酯的含量测定。

1.2. 方法原理

样品用适量甲醇超声萃取，离心后的上清液，采用 GCMS 进行分析测定。

1.3 仪器和设备

1.3.1 岛津 GCMS-QP2010 Ultra

1.3.2 甲醇（HPLC 级）

1.3.3 标准物质：邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二甲氧基乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)

1.4 样品制备

对于香水、花露水等液体样品，称取 0.5 g 于 25 mL 容量瓶中，甲醇定容至刻度，转移至进样小瓶上机分析。对于面霜、洁面乳等膏状样品，称取 0.5 g 于离心管中，加入 25 ml 甲醇。超声提取 30 分钟，5000 rpm/min 离心 5 分钟，取上清液过膜后转移至进样小瓶中上机分析。

1.5 分析条件

色谱柱：Rxi-5MS 30mL. × 0.25mmI.D., 0.25μm

进样方式：不分流进样，1min

进样口温度：280℃

进样体积：1 μL

载气：He 线速度恒定

柱温程序：60℃（1min）_20℃/min_220℃（1min）_5℃/min_280℃（4min）

离子源温度：230℃

接口温度：280℃

采集方式：Scan

2 实验结果

2.1 邻苯二甲酸酯标准品 TIC 图

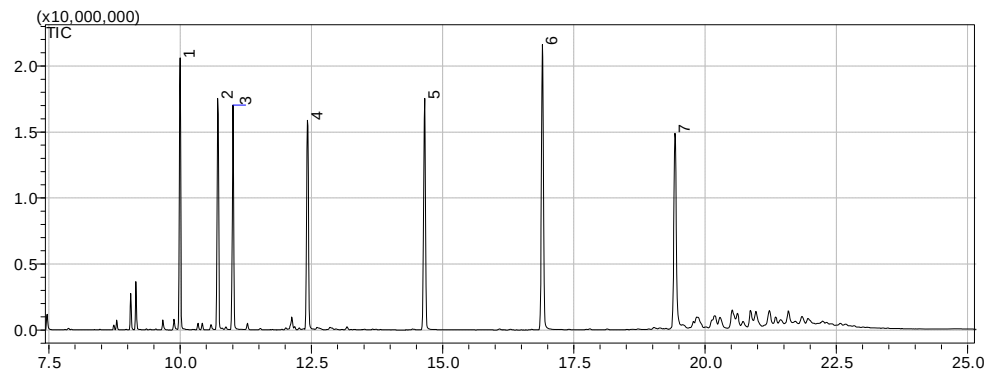


图 1. 7 种邻苯二甲酸酯 TIC 图

1. DIBP 2. DBP 3. DMEP 4. DPP 5. BBP 6. DEHP 7. DNOP

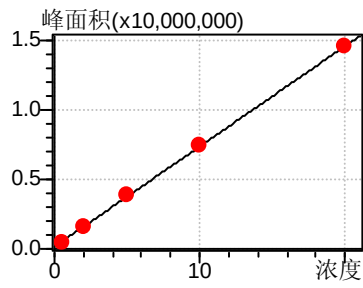
2.2 标准曲线及线性范围

配制一系列浓度为 0.5、2、5、 10、20 mg/L 的邻苯二甲酸酯的混合标准溶液，得到各组分工作曲线。以 3 倍信噪比计算检出限，具体结果见表 1。

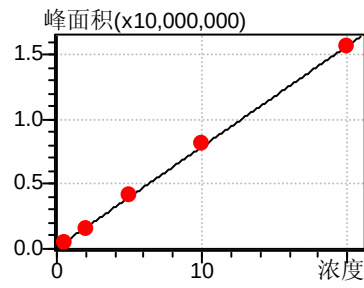
表 1. 7 种邻苯二甲酸酯的工作曲线及检出限

序号	化合物名称	回归方程	相关系数	检出限 (µg/kg)
1	DIBP	$Y = 721901.0X + 149526.8$	0.9998	17.01
2	DBP	$Y = 780131.9X + 101301.9$	0.9997	12.80
3	DMEP	$Y = 198255.7X - 118079.6$	0.9994	5.9
4	DPP	$Y = 910751.9X - 263027.9$	0.9995	6.9
5	BBP	$Y = 297919.7X - 208876.1$	0.9991	11.4
6	DEHP	$Y = 532146.7X - 257743.8$	0.9993	1.57
7	DNOP	$Y = 761274.2X - 655693.7$	0.9986	4.71

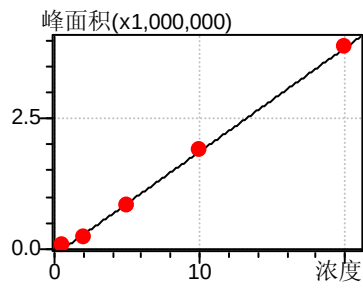
各组分的标准曲线如下：



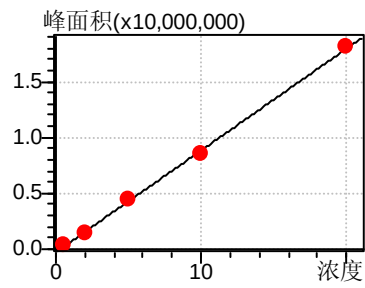
DIBP



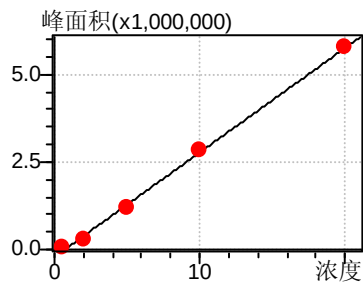
DBP



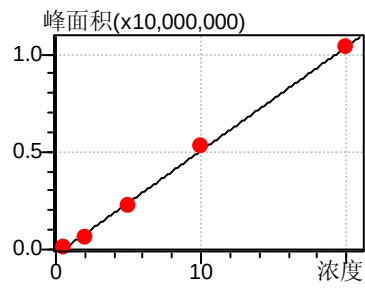
DMEP



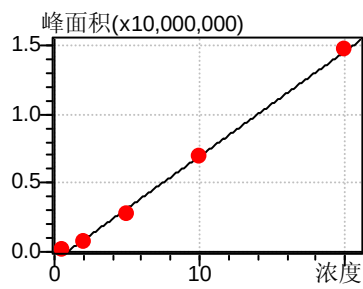
DPP



BBP



DMEP



DNOP

2.3 回收率和重现性

取 0.5 g 化妆品样品，加入一定量邻苯二甲酸酯混标溶液，加标浓度 25 mg/kg，按照上述方法进行前处理，测试回收率，结果如下表。

表 2. 邻苯二甲酸酯的回收率及重现性结果

序号	化合物名称	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
		1	2	3		
1	DIBP	85.6	89.4	83.1	86.0	3.69
2	DBP	86.7	88.1	95.6	90.1	5.31
3	DMEP	103.2	110.7	105.3	106.4	3.64
4	DPP	100.9	99.8	93.1	97.9	4.31
5	BBP	93.2	88.6	99.5	93.8	5.84
6	DEHP	103.5	111.8	107	107.4	3.88
7	DNOP	110.9	102.6	109.5	107.7	4.13

2.4 样品测试

按照上述方法处理花露水和面霜样品，分析结果见表 3。

表 3. 实际样品测定结果

序号	化合物名称	保留时间 (min)	分析结果 (mg/kg)	
			花露水	面霜
1	DIBP	10.325	N.D	N.D
2	DBP	11.075	N.D	N.D
3	DMEP	11.400	N.D	N.D
4	DPP	12.850	N.D	N.D
5	BBP	15.150	N.D	N.D
6	DEHP	17.508	33.455	N.D
7	DNOP	19.900	N.D	N.D

七 纺织品解决方案

GCMS 测定纺织品中邻苯二甲酸酯含量

1 实验部分

1.1.适用范围

本方法适用于纺织品中邻苯二甲酸酯含量测定。

1.2. 方法原理

将样品剪碎至 5mm×5mm 以下，称取上述 1.0g 样品，放入 100 mL 具塞三角锥瓶中，加入 40 mL 的三氯甲烷，超声波提取 30min。将提取液过滤于 250mL 浓缩瓶，滤液浓缩至 5mL，将浓缩液过硅胶柱净化，用 130 mL 正己烷淋洗，收集淋洗液，旋转蒸发浓缩，正己烷定容至 10 mL，取 1μL 进 GC-MS 分析。

1.3 仪器和设备

1.3.1 仪器：岛津 GCMS-QP2010 Ultra

1.3.2 旋转蒸发仪

1.3.3 超声仪

1.3.4 三氯甲烷（农残级）

1.3.5 正己烷（农残级）

1.3.6 标准物质：邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯（BBP）、邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯（DEHP）、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）。

1.4 样品处理

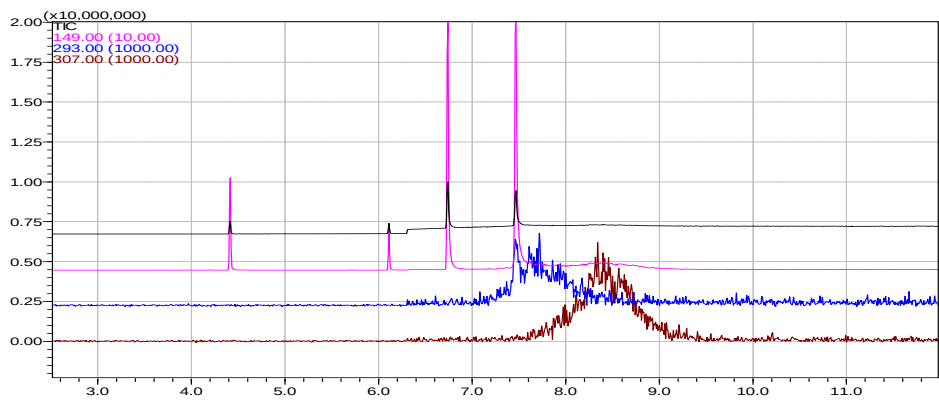
取代表性样品，将其剪碎至 5mm×5mm 以下，称取上述 1.0g 样品,精确到 0.0001g, 放入 100 mL 具塞三角锥瓶中,加入 40 mL 的三氯甲烷,超声波提取 30min。将提取液过滤于 250mL 浓缩瓶，残渣再用 30mL 的三氯甲烷,超声波提取 20min。合并滤液，将滤液浓缩至 5mL 左右，将浓缩液过硅胶柱净化，用 130 mL 正己烷淋洗，收集淋洗液，旋转蒸发浓缩，正己烷定容至 10 mL，取 1μL 进样。

1.5 分析条件

色谱柱	Rtx-5ms 30m x 0.25mm x 0.25μm
色谱柱温度	180℃(1min) - 20℃/min - 250℃ - 25℃/min - 300℃(6min)
进样口温度	290℃
接口温度	290℃
离子源温度	250℃
载气	氦气
流速	1.2mL/min
进样方式	不分流进样
进样量	1μL
分流比	30:1

2 实验结果

2.1 标准品色谱图



2.2.标准曲线

以 5ppm, 10ppm, 30ppm 标准系列建立的线性回归方程见表 2，线性关系良好。

表 2 线性方程和相关系数

名称	保留时间	线性方程	相关系数
DBP	4.417min	$Y = 21199.03X - 9204.875$	0.9999186
BBP	6.108min	$Y = 7456.333X - 12589.0$	0.9995385
DEHP	6.742min	$Y = 68651.83X - 97447.25$	0.9995959
DNOP	7.467min	$Y = 4506.044X - 9588.95$	0.9993543

DINP	7.725min	$Y = 2468.558X - 5688.558$	0.9995285
DIDP	8.400min	$Y = 6943.271X - 10380.4$	0.9999776

2.3 .实际样品分析结果

按本方法测定样品，得到的图谱及测定结果分别参见图 1 和表 3。

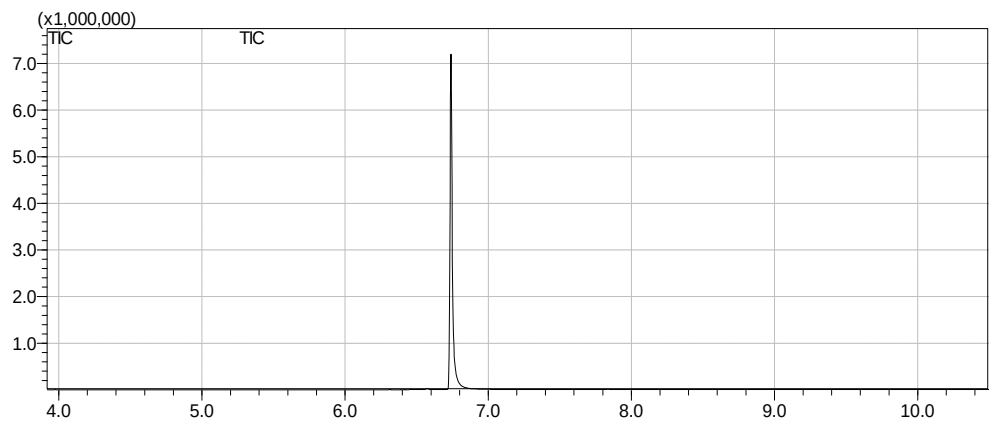


图 1 样品 TIC 图

表 3 测定结果

名称	保留时间	检测结果（mg/Kg）
DBP	4.417min	N.D
BBP	6.108min	N.D
DEHP	6.740min	1808.15
DNOP	7.467min	N.D
DINP	7.725min	N.D
DIDP	8.400min	N.D

3 结论

国标 GB/T 20388-2006 方法使用三氯甲烷提取 PVC 材质的纺织品中的增塑剂后不经净化就直接用 GCMS 检测，由于大多数 PVC 材质的纺织品均已染色，这可能会导致提取液中含杂质较多，如不净化，难以得到澄清的提取液而影响之后的仪器检测。因此本文采用硅胶层析柱净化提取液，即减少了对仪器的污染，又满足仪器检测的要求，提高了分析的准确度。