

GC-MS 测定卷烟包材中 18 种邻苯二甲酸酯和磷酸三丁酯

作者：李丕

审核人：姜振喜

摘要：本文使用 SCION 456 GC-SQ，建立了一种同时测定卷烟包装材料中 18 种邻苯二甲酸酯和磷酸三丁酯的气质联用方法。19 种目标物质的在 0.2 ~10 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内，标准曲线线性良好，相关系数在 0.9612~0.9972。本方法前处理简单，工作站运算简便，适用于卷烟包装材料中邻苯二甲酸酯和磷酸三丁酯的日常检测。

关键词：邻苯二甲酸酯，磷酸三丁酯，卷烟包材，SCION 456 GC-SQ

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 是广泛使用的工业增塑剂，已由食品、饮料延伸到食品包装材料、印刷、油墨等诸多领域。该类物质是国际上重点监控的环境荷尔蒙，在体内会干扰人体内分泌系统，导致细胞突变、致癌和致畸。PAEs 与其载体的结合并不是化学结合，而是一种物理结合，因此含有 PAEs 的产品在使用过程中，其中的 PAEs 很可能会迁移到人体，产生危害。国内外法规均严格限制将 PAEs 用于与人体密切接触，特别是与口腔接触的用品。

卷烟包装材料生产过程中会大量使用油墨，复合印刷类包装纸加工时还会使用粘合胶，这些都会导致 PAEs 残留在卷烟包材中。油墨、粘合剂常使用磷酸三丁酯作为溶剂，在油墨生产、复合印刷过程，磷酸三丁酯可能残留在包装材料中。该物质对皮肤和呼吸道有强烈刺激，并有全身致毒危害。本文建立了一种同时测定卷烟包装材料中 18 种邻苯二甲酸酯和磷酸三丁酯的气质联用方法。该方法操作简单，定量准确，目标物质涵盖全面，适用于卷烟包装材料的日常检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SCION 456GC-SQ 气相色谱-单四极杆质谱仪 (部件号 SCIONSQSEL512)。

标准物质：18 种 PAEs、磷酸三丁酯和苯甲酸苄酯均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司，纯度不低于 99.0%。

正己烷、乙醇为色谱纯 (百灵威)，水为超纯水。

实验过程全部使用玻璃器皿，所用玻璃器皿洗净后，用超纯水淋洗三次，丙酮浸泡 1 h，室温挥发干后，于 200 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2 h，冷却至室温备用。

1.2 标准溶液的配制

混合标准溶液 I：准确称取 0.02 g (精确至 0.1 mg) 各种邻苯二甲酸酯标准品，置于同一 10 mL 棕色容量瓶，正己烷溶解并定容，配制成浓度为 2 mg/mL 的混合标准溶液 I。

天美(中国)科学仪器有限公司
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651
f 010-64060202
e techcomp@techcomp.cn
w www.techcomp.cn

混合标准溶液Ⅱ：准确移取 0.5 mL 混合标准溶液 I 于 10 mL 棕色容量瓶，正己烷定容，配制浓度为 0.1 mg/mL 的混合标准溶液Ⅱ。

内标溶液：准确称取 0.1 g（精确至 0.1 mg）苯甲酸苄酯于 10 mL 棕色容量瓶，乙醇溶解并定容，配置成 10 mg/mL 的内标溶液。

以上标准溶液均在 0 °C ~ 4 °C 避光保存，有效期 6 个月。

标准工作溶液：准确移取 0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL 的混合标准溶液Ⅱ，0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL 的混合标准溶液 I，分别置于 100 mL 棕色容量瓶，每个瓶中准确加入 50 µL 内标溶液，正己烷定容，得到 0.2 µg/mL、0.5 µg/mL、1 µg/mL、2 µg/mL、4 µg/mL、10 µg/mL 的系列标准工作溶液。

1.3 样品前处理

烟用接装纸、内衬纸和条盒纸分别按照 YC 171-2009、YC 264-2008 和 YC/T 207-2006 的规定进行抽样和裁剪。抽取以上裁剪好的样品约 5 g，将试样剪成约 0.5 cm × 0.5 cm 的碎片，混匀。

称取以上裁剪好的样品 1.0 g，精确至 0.1 mg，置于 50 mL 具塞三角瓶，准确加入 20 mL 水浸润 30 min，然后准确加入 20 mL 乙醇和 50 µL 内标溶液，超声提取 30 min，静置冷却至室温，移取 2 mL 上层清液于 25 mL 具塞三角瓶，加入 5 mL 正己烷，以 200 rpm 的转速振荡 10 min，静置，取上清液进行 GC-MS 分析。

若待测试样溶液浓度超出标准工作曲线浓度范围，则对样品前处理适当调整重新测定。

1.4 分析条件

仪器条件如表 1 所示。目标物质及内标的化合物信息及特征离子如表 2 所示。

表 1 18 种邻苯二甲酸酯和磷酸三丁酯的仪器检测条件

气质联用仪	SCION 456GC-SQ 气相色谱-单四极杆质谱仪 (部件号 SCIONSQSEL512)
色谱柱	BR-5ms, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm (部件号 : BR86377)
进样口	分流不分流进样口，温度 320 °C
进样量	1 µL，不分流
载气	氦气，流速 1 mL/min
升温程序	初始温度 60°C，保持 1 min，以 20 °C/min 的速率至 220°C，保持 1 min，再以 5 °C/min 的速率至 280°C，保持 15 min
传输线	280 °C
离子源	EI 源，温度 200 °C
电离能量	70 eV
溶剂延迟	6 min
扫描方式	SCAN 定性（扫描范围 42-500 m/z），SIM 定量

表 2 目标物质化合物信息及特征离子

序号	名称	简称	CAS 号	分子式	分子量	RT/min	RT Window	特征离子
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.19	8.77	1	163、77、135、94
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.24	9.64	1	149、177、121、222
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	DAP	131-17-9	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	246.26	10.75	1	149、189、132、104
4	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	11.73	1	149、223、205、167
5	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.34	12.69	1	149、223、205、121
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	117-82-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	282.29	13.14	1	59、149、104、207
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	146-50-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45	13.805, 13.852 (肩峰)	1	149、251、167、121
8	邻苯二甲酸(2-乙氧基)乙酯	DEEP	605-54-9	C ₁₆ H ₂₂ O ₆	310.34	14.42	1	149、45、72、176
9	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	131-18-0	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	306.4	14.88	1	149、237、219、167
10	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	84-75-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.45	17.40	1	149、251、104、26
11	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.36	17.68	1	149、91、206、238
12	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	117-83-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₆	366.45	19.23	1	149、176、193、249
13	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	330.42	20.05	1	149、167、83、249
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	20.01	1	149、167、279、113
15	邻苯二甲酸二苯酯	DPHP	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318.32	20.53	1	225、77、153、104
16	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.56	22.86	1	149、279、167、261
17	邻苯二甲酸二壬酯	DNP	84-76-4	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.61	26.28	1	149、293、127、167
18	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	68515-48-0	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.61	23.10-25.90 (组峰)	5	149、293、127、167
19	磷酸三丁酯	TBP	126-73-8	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266.31	9.88	1	99、155、211
20	苯甲酸苄酯(内标)	BB	120-51-4	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212.24	11.13	1	105、91

2 实验结果

2.1 色谱条件的优化

本实验优化了升温程序，使目标物质都能达到基线分离。其中 DCHP 和 DEHP 在全扫描模式不能基线分离，但在 SIM 模式可通过不同的特征离子进行定性和定量。20 种目标物质全扫描的总离子流出图如图 1 所示。

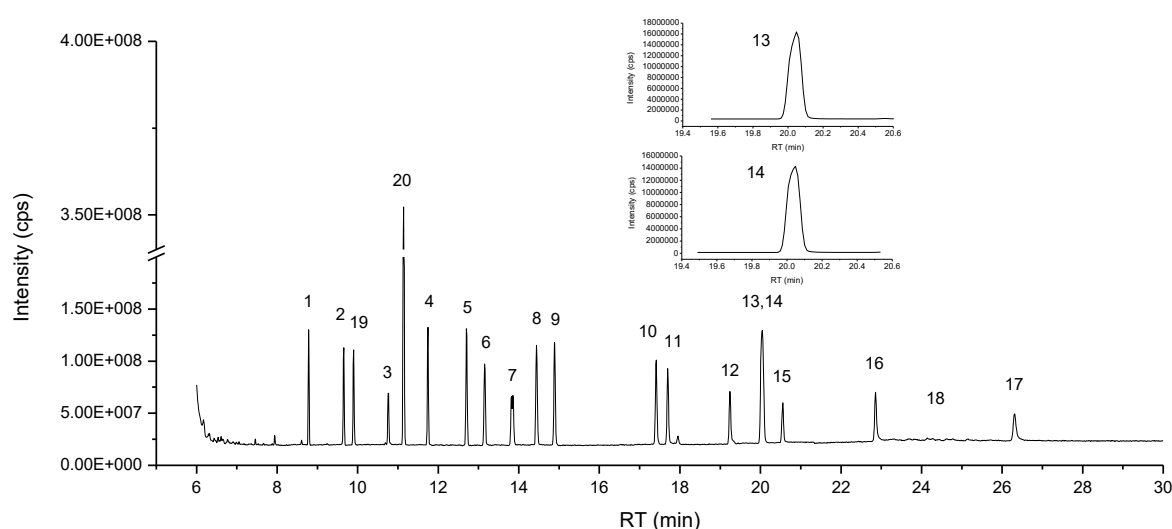


图 1 20 种目标物质的总离子流出图 (2 $\mu\text{g/mL}$)

Peaks: 1. DMP, 2. DEP, 3. DAP, 4. DIBP, 5. DBP, 6. DMEP, 7. BMPP, 8. DEEP, 9. DPP, 10. DHXP, 11. BBP, 12. DBEP, 13. DCHP, 14. DEHP, 15. DPHP, 16. DNOP, 17. DNP, 18. DINP, 19. TBP, 20. BB

2.2 工作曲线

使用 1.2 条配置的工作曲线溶液，按照 1.4 条分析，得到 18 种邻苯二甲酸酯和磷酸三丁酯的工作曲线，如表 3 所示。

表 3 18 种邻苯二甲酸酯和磷酸三丁酯的工作曲线 (0.2~10 $\mu\text{g/mL}$)

序号	RT/min	简称	标准曲线	相关系数
1	8.77	DMP	$Y=0.7093X+0.0107$	0.9871
2	9.64	DEP	$Y=0.5779X+0.0106$	0.9612
3	10.75	DAP	$Y=0.3890X-0.0036$	0.9942
4	11.73	DIBP	$Y=0.7999X+0.0078$	0.9972

5	12.69	DBP	$Y=0.9668X+0.0051$	0.9734
6	13.14	DMEP	$Y=0.7568X-0.0005$	0.9926
7	13.805, 13.852 (肩峰)	BMPP	$Y=0.6544X-0.0218$	0.9970
8	14.42	DEEP	$Y=0.9836X-0.0072$	0.9905
9	14.88	DPP	$Y=0.9595X-0.0049$	0.9954
10	17.40	DHXP	$Y=0.9136X-0.0086$	0.9943
11	17.68	BBP	$Y=0.8400X-0.0089$	0.9937
12	19.23	DBEP	$Y=0.1940X-0.0035$	0.9885
13	20.05	DCHP	$Y=1.6080X-0.0139$	0.9936
14	20.01	DEHP	$Y=1.4747X-0.0133$	0.9937
15	20.53	DPHP	$Y=0.5916X-0.0039$	0.9848
16	22.86	DNOP	$Y=1.4189X-0.0125$	0.9939
17	26.28	DNP	$Y=0.5311X-0.0130$	0.9734
18	23.10-25.90 (组峰)	DINP	$Y=0.5122X-0.0023$	0.9836
19	9.88	TBP	$Y=0.8646X+0.0063$	0.9786

2.3 实际样品检出结果

本实验测定了 6 个实际样品，结果如表 4 所示。

表 4 实际样品检测结果

序号	简称	样品中待测物含量 (mg/kg)					
		接装纸-1	接装纸-2	软包纸-1	软包纸-2	条盒纸-1	条盒纸-2
1	DMP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	DEP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	DAP	ND	ND	ND	ND	5.021	4.861
4	DIBP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	DBP	ND	ND	ND	ND	ND	ND

6	DMEP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	BMPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	DEEP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	DPP	ND	ND	2.617	3.817	4.756	5.533
10	DHXP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
11	BBP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	DBEP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13	DCHP	4.232	4.690	4.553	4.653	4.896	4.876
14	DEHP	3.726	4.929	4.761	4.917	5.084	4.972
15	DPHP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
16	DNOP	4.822	4.785	4.656	4.787	4.931	4.909
17	DNP	11.71	13.23	12.97	13.06	12.95	12.90
18	DINP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
19	TBP	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注：“ND” means Not detected.

3 结论

本实验采用 SCAN 定性，SIM 定量，建立了同时测定 18 种邻苯二甲酸酯和磷酸三丁酯的 GC-MS 方法。并对若干实际样品进行测试，效果较好。本方法操作简便，适用于检测 PAEs 类物质。