

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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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°C 烘烤 2 h，冷却至室温备用。

1.2 标准溶液的配置

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，配制成浓度为 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准曲线浓度范围，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。

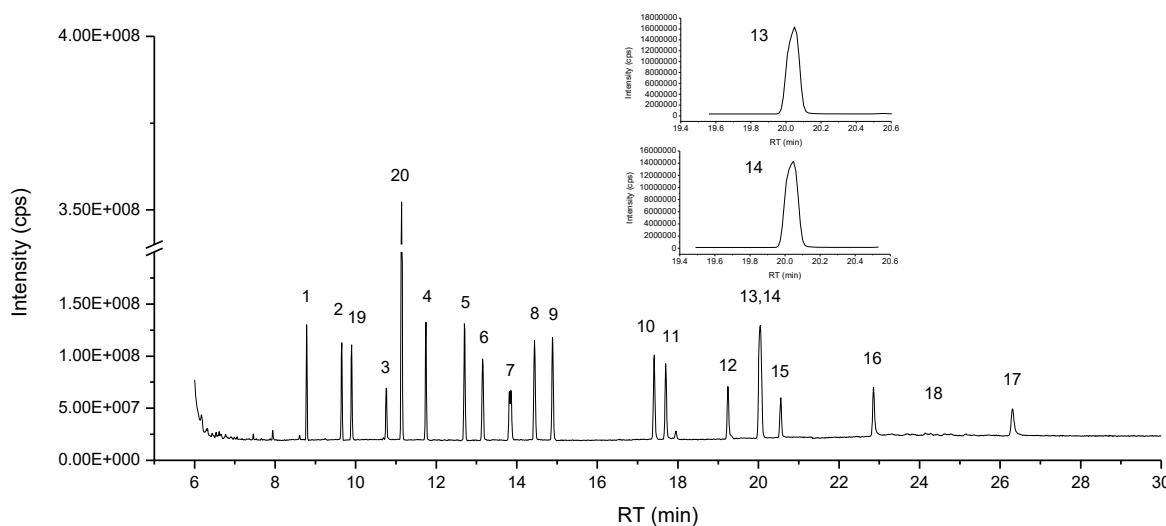


图 1 20 种目标物质的总离子流出图 (2 $\mu\text{g/mL}$)

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。