

## 解决方案|顶空/气相色谱-质谱法测定食用油中邻苯二甲酸酯

随着人们对食品安全和健康的日益关注，食用油作为日常烹饪的必需品，其质量安全问题逐渐受到广大消费者的重视。在食用油的生产、储存和运输过程中，一些有害物质可能会渗入其中，其中邻苯二甲酸酯（PAEs）就是一种常见的污染物。因此，测定食用油中邻苯二甲酸酯的含量对于确保食用油的安全性和维护人们的健康具有重要意义。



顶空/气相色谱-质谱法（HS-GC-MS）作为一种高效、灵敏的分析方法，在测定食用油中邻苯二甲酸酯方面具有显著优势。该方法结合了气相色谱与质谱技术，能够实现对食用油中微量邻苯二甲酸酯的准确测定。本文依据国家标准 GB 5009.271-2016 中顶空/气相色谱-质谱法测定测定食用油中邻苯二甲酸酯的实验方法，，并经过检测条件的优化，建立了东西分析 GC-MS 3250 型气质联用仪测定的方法，可供相关人员参考。



GC-MS 3250 型气质联用仪

### 实验部分

#### 仪器设备与试剂

GC-MS 3250 型气质联用仪；

分析天平；

顶空进样器。

#### 仪器条件

### 气相色谱仪条件

色谱柱: Equity-5 (30m×0.25mm×0.25um) 石英毛细管柱;

恒流模式, 柱流量: 1mL/min, 不分流进样;

进样量: 2 μL;

进样口: 270℃;

柱箱: 60℃保持 1min, 以 20℃/min 速率升至 220℃保持 1min, 再以 5℃/min 升至 250℃保持 1min, 再以 20℃/min 升至 290℃保持 7min。

### 质谱仪条件

电子轰击源, 离子源温度: 230℃, 电子能量: 70eV, ; 接口温度: 280℃;

溶剂峰时间: 7min;

扫描方式: 选择离子扫描定量;

电子倍增器高压: 1050V。

选择离子扫描设置如下:

表 1 选择离子扫描分段设置

序号	时间段	监测离子	
1	7.0-10.3 min	77,105,133,149,163,177,194,222	①-②
2	10.3-12.4 min	41,104,132,149,167,189,223	③-④
3	12.4-13.8 min	59,104,149,176,205,223	⑤-⑥
4	13.8-16.4 min	72,85,104,149,167,193,219,237,251	⑦-⑨
5	16.4-18.4 min	91,104,149,206,233,251	⑩-⑪
6	18.4-20.6 min	77,85,101,104,113,149,153,167,176,193,225,249,279	⑫-⑬
7	20.6-26.0 min	104,149,167,261,275,279,293	⑭-⑰

表 2 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	英文简称	定性离子	定量离子	CAS 号
1	邻苯二甲酸二甲酯	8.86	DMP	163,77,194,133	163	131-11-3
2	邻苯二甲酸二乙酯	9.80	DEP	149,177,105,222	149	84-66-2
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	11.00	DAP	41,132,149,189	149	131-17-9
4	邻苯二甲酸二异丁酯	12.09	DIBP	149,223,104,167	149	84-69-5
5	邻苯二甲酸二正丁酯	13.05	DBP	149, 223,205,104	149	84-74-2
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	13.47	DMEP	59, 149,104,176	149	117-82-8
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	14.42	BMPP	149, 85,167,251	149	146-50-9
8	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	14.81	DEEP	45,72,149,104,19	72	605-54-9
9	邻苯二甲酸二戊酯	15.28	DPP	149, 237,219, 104	149	131-18-0
10	邻苯二甲酸二己酯	17.81	DHXP	149, 251, 233,104	149	84-75-3
11	邻苯二甲酸丁基苄酯	17.99	BBP	149, 91,206,104	149	85-68-7
12	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	19.11	DBEP	149,101,85,193	149	117-83-9
13	邻苯二甲酸二环己基酯	19.68	DCHP	149,167,249,104	149	84-61-7
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	19.77	DEHP	149,167,279,113	149	117-81-7
15	邻苯二甲酸二苯酯	19.96	DPhP	225,77,104,153	225	84-62-8
16	邻苯二甲酸二正辛酯	21.69	DNOP	149,279,104,261	149	117-84-0
17	邻苯二甲酸二壬酯	24.30	DNP	149,293,167,275	149	84-76-4

### 样品前处理

参考 GB 5009.271-2016 进行样品处理: ①准确称取 0.5g 葵花籽油样于 10mL 具塞磨口离心试管中, 依次加入 100uL 正己烷和 2mL 乙腈, 涡旋 1min,

超声提取 20min, 4000r/min 离心 5min, 收集上清液; 残渣中加入 2mL 乙腈, 涡旋 1min, 4000r/min 离心 5min, 移取上清液; 再加入 2mL 乙腈重复提取 1 此, 合并 3 次上清液, 待过固相萃取柱净化。

② SPE 净化: 依次加入 5mL 二氯甲烷、5mL 乙腈活化, 弃去流出液; 将待净化液

加入 SPE 小柱, 收集流出液, 再加入 5mL 乙腈, 收集流出液, 合并两次收集的流出液,

加入 1mL 丙酮, 40°C 氮吹至近干, 准确加入 2mL 正己烷, 涡旋混匀, 供 GC-MS 分析。

注: 整个操作过程中, 应尽量避免接触塑料制品。

## 实验结果

### 样品谱图

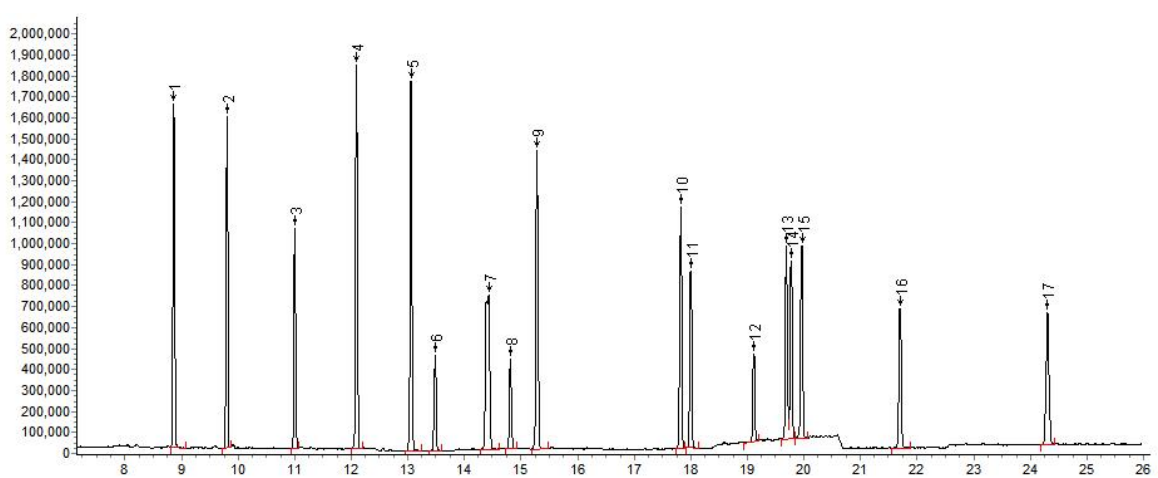


图 1 17 种邻苯二甲酸酯标样谱图 (0.2ug/mL)

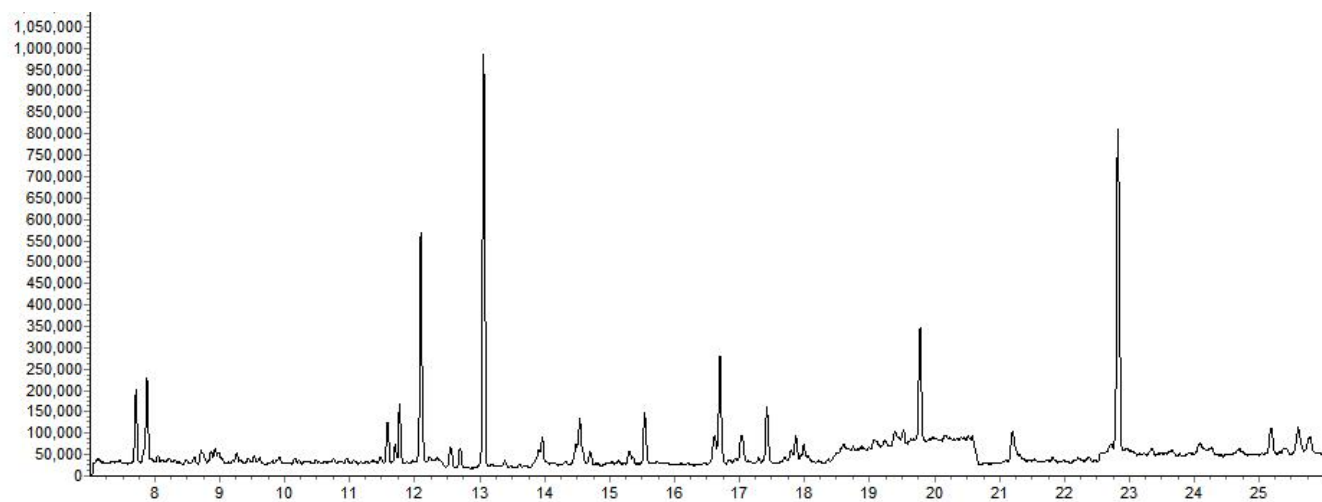


图 2 葵花籽油样品选择离子扫描谱图

表 3 17 种邻苯二甲酸酯类化合物标准曲线和线性相关系数

序号	组分名称	保留时间	曲线方程	相关系数
1	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	8.86	$Y = 3.010978e+007 X - 291904.506864$	0.999527
2	邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	9.81	$Y = 2.631633e+007 X - 197473.468783$	0.999600
3	邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP)	11.00	$Y = 1.071206e+007 X - 107227.362691$	0.999048
4	邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	12.09	$Y = 3.949796e+007 X - 230532.661959$	0.999245
5	邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP)	13.06	$Y = 4.415282e+007 X - 327374.484820$	0.998674
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	13.48	$Y = 2.273003e+006 X - 16850.899584$	0.999184
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 (BMPP)	14.43	$Y = 2.070125e+007 X - 163004.895129$	0.998967
8	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)	14.81	$Y = 6.320518e+006 X - 88995.771779$	0.998717
9	邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)	15.28	$Y = 3.836551e+007 X - 262652.617311$	0.998552
10	邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)	17.82	$Y = 2.964381e+007 X - 203437.255940$	0.999014
11	邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)	18.00	$Y = 1.220988e+007 X - 50077.037454$	0.998355
12	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)	19.11	$Y = 3.608697e+006 X - 14475.011946$	0.999261
13	邻苯二甲酸二环己基酯 (DCHP)	19.69	$Y = 1.812810e+007 X - 58749.872845$	0.998956
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	19.77	$Y = 1.471615e+007 X - 83346.054398$	0.999147
15	邻苯二甲酸二苯酯 (DPhP)	19.96	$Y = 1.949113e+007 X - 83159.302633$	0.998706
16	邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	21.70	$Y = 1.908611e+007 X - 94037.671924$	0.998481
17	邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)	24.30	$Y = 1.685676e+006 X - 20894.078570$	0.998129

## 分析结果

表 4 样品测试结果

单位: mg/kg

序号	组分名称	保留时间	定量离子	葵花籽油含量
1	邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	8.86	163	N.D
2	邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	9.80	149	0.031
3	邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP)	11.00	149	N.D
4	邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)	12.09	149	0.116
5	邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP)	13.05	149	0.091
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 (DMEP)	13.47	149	N.D
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 (BMPP)	14.42	149	N.D
8	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 (DEEP)	14.81	72	N.D
9	邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)	15.28	149	0.039
10	邻苯二甲酸二己酯 (DHXP)	17.81	149	N.D
11	邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)	17.99	149	N.D
12	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 (DBEP)	19.11	149	N.D
13	邻苯二甲酸二环己基酯 (DCHP)	19.68	149	N.D
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)	19.77	149	0.234
15	邻苯二甲酸二苯酯 (DPhP)	19.96	225	N.D
16	邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	21.69	149	N.D
17	邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)	24.30	149	N.D

备注: 参考 GB5009.271-2016 第二法外标法进行检测, ND 表示未检出。

## 实验总结

顶空/气相色谱-质谱法 (HS/GC-MS) 作为一种分析技术, 定食用油中邻苯二甲酸酯的测定领域得到了广泛的应用。经过系统的研究与实践验证, 该方法已展现出高效、准确的测定效果, 被证实为一种可靠的测定手段。借助 GC-MS 3250 型气质联用仪, 我们能够实现对测定食用油中邻苯二甲酸酯的快速、精确测定, 从而为科学研究和实际应用提供了坚实的支持。