



葵花籽油中 16 种邻苯二甲酸酯的分析方法

AF10153

应用及技术服务部

摘要：本实验重现了 GB5009.271-2016 食品中邻苯二甲酸酯的国家标准，采用 Cleanert PSA/Silica 固相萃取柱结合气相色谱串联质谱的方法(GC/MS)对葵花籽油中 16 种邻苯二甲酸酯进行了测定。样品经乙腈提取，Cleanert PSA/Silica 小柱净化，GC/MS 进行检测，外标法定量。结果表明，当加标量为 0.8 mg/kg 时，回收率在 70%~115%之间，能够满足检测要求。

关键词：邻苯二甲酸酯；Cleanert PSA/Silica；GC/MS

前言

邻苯二甲酸酯，又称酞酸酯，缩写 PAEs，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。邻苯二甲酸酯主要用于聚氯乙烯材料，令聚氯乙烯由硬塑胶变为有弹性的塑胶，起到增塑剂的作用。它被普遍应用于玩具、食品包装材料、医用血袋和胶管、乙烯地板和壁纸、清洁剂、润滑油、个人护理用品（如指甲油、头发喷雾剂、香皂和洗发液）等数百种产品中，但对人体的健康有严重的危害。一般人容易会在塑胶制品包装中接触到邻苯二甲酸酯类，在生活中有很多食物在加工、加热、包装、盛装的过程里可能会造成邻苯二甲酸酯的溶出且渗入食物中。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。

本文通过重现国标，建立了 Cleanert PSA/Silica 固相萃取柱净化葵花籽油中邻苯二甲酸酯的前处理方法。

实验部分

仪器、试剂与材料

主要仪器设备

Agilent 7890-5975C 气相色谱串联质谱仪

地址：天津经济开发区西区南大街 179 号 邮编：300462

电话：022-25321032 传真：022-25321033

Email: service@agela.com.cn 网址: www.agela.com.cn 客服：400-606-8099



试剂材料

乙腈、丙酮为色谱纯；正己烷、二氯甲烷均为农残级；

16 种邻苯二甲酸酯混合标准品（纯度 99%）：正己烷溶解；

Cleanert PSA/Silica: 1 g/6 mL。

样品制备

样品提取

称取均匀的葵花籽油样品 0.5 g，加入 100 μ L 正己烷，2 mL 乙腈，涡旋 1 min，超声提取 20 min，4000 r/min 离心 5 min，转移上清液于另一干净玻璃瓶中，残渣加入 2 mL 乙腈，涡旋 1 min，4000 r/min 离心 5 min，转移上清液，残渣再加入 2 mL 乙腈提取一次。合并 3 次上清液，作为待净化液。

样品净化

将 Cleanert PSA/Silica 小柱依次用 5 mL 二氯甲烷，5 mL 乙腈活化，弃去流出液。将上述待净化液上样于 Cleanert PSA/Silica 小柱上，收集流出液，再用 5 mL 乙腈洗脱小柱，收集流出液。合并两次流出液，加入 1 mL 丙酮，于 40℃ 氮吹至近干，用正己烷定容至 2 mL，涡旋混匀，供气质检测。

基质混合标准工作溶液

取高浓度 16 种邻苯二甲酸酯混合标准溶液，用空白样品基质溶液稀释成 0.2 μ g/mL 的基质混合标准工作溶液。

注：实验中应避免使用塑料制品。

实验条件

色谱柱：DA-5MS 色谱柱，30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m；

进样口温度：260℃；柱温：初始温度 60℃，保持 1 min，以 20℃/min 升至 220℃，保持 1 min，再以 5℃/min 升至 250℃ 保持 1 min；再以 20℃/min 升温至 290℃，保持 7.5 min。

载气：氦气，纯度 $\geq$ 99.999%

流速：1 mL/min；

电离方式：EI 源。

离子源温度：230℃；

溶剂延迟：7 min；

地址：天津经济开发区西区南大街 179 号 邮编：300462

电话：022-25321032 传真：022-25321033

Email: service@agela.com.cn 网址: www.agela.com.cn 客服: 400-606-8099



进样方式：不分流进样；

样量：1 μL ；

监测方式：选择离子扫描（SIM）。

表1. 16种邻苯二甲酸酯监测离子参数

物质名称	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
邻苯二甲酸二甲酯 DMP	163, 77, 194, 133	163
邻苯二甲酸二乙酯 DEP	149, 177, 105, 222	149
邻苯二甲酸二异丁酯 DIBP	149, 223, 104, 167	149
邻苯二甲酸二正丁酯 DBP	149, 223, 205, 104	149
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 DMEP	59, 149, 104, 176	149
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 BMPP	149, 167, 85, 251	149
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 DEEP	72, 149, 104, 193	149
邻苯二甲酸二戊酯 DPP	149, 237, 219, 104	149
邻苯二甲酸二己酯 DHXP	149, 251, 104, 233	149
邻苯二甲酸丁基苄基酯 BBP	149, 91, 206, 104	149
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 DBEP	149, 101, 85, 193	149
邻苯二甲酸二环己酯	149, 167, 249, 104	149



DCHP		
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	149, 167, 279, 113	149
DEHP		
邻苯二甲酸二苯酯	225, 77, 104, 153	225
DPhP		
邻苯二甲酸二正辛酯	149, 279, 104, 261	149
DNOP		
邻苯二甲酸二壬酯	149, 293, 167, 275	149
DNP		

结果与讨论

实验结果

由表 2 可知, 采用固相萃取结合 GC/MS 的方法检测葵花籽油中的 16 种邻苯二甲酸酯, 加标回收率在 70%~115%之间, 能够满足标准要求。由图 1、图 2、图 3 可知, 用 DA-5MS 色谱柱检测 16 种邻苯二甲酸酯, 峰形良好且保留时间稳定。

表 2. 葵花籽油中 16 种邻苯二甲酸酯加标回收实验结果(添加水平 0.8 mg/kg)

物质名称	保留时间/min	平均回收率/%	变异系数/%
邻苯二甲酸二甲酯	7.898	80.2	0.5
DMP			
邻苯二甲酸二乙酯	8.765	87.5	1.2
DEP			
邻苯二甲酸二异丁酯	10.596	77.4	4.7
DIBP			
邻苯二甲酸二正丁酯	11.401	78.6	4.3
DBP			
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	11.717	81.6	9.0
DMEP			
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	12.452	88.0	4.0
BMPP			



邻苯二甲酸二（2-乙氧基）乙酯	12.850	86.0	3.4
DEEP			
邻苯二甲酸二戊酯	13.298	92.5	3.2
DPP			
邻苯二甲酸二己酯	15.564	110.7	3.8
DHXP			
邻苯二甲酸丁基苄基酯	15.706	85.7	2.4
BBP			
邻苯二甲酸二（2-丁氧基）乙酯	17.267	90.9	2.6
DBEP			
邻苯二甲酸二环己酯	17.889	97.0	1.2
DCHP			
邻苯二甲酸二（2-乙基）己酯	18.019	85.5	7.0
DEHP			
邻苯二甲酸二苯酯	18.152	101.8	1.4
DPhP			
邻苯二甲酸二正辛酯	19.711	83.4	1.9
DNOP			
邻苯二甲酸二壬酯	20.171	84.5	3.3
DNP			

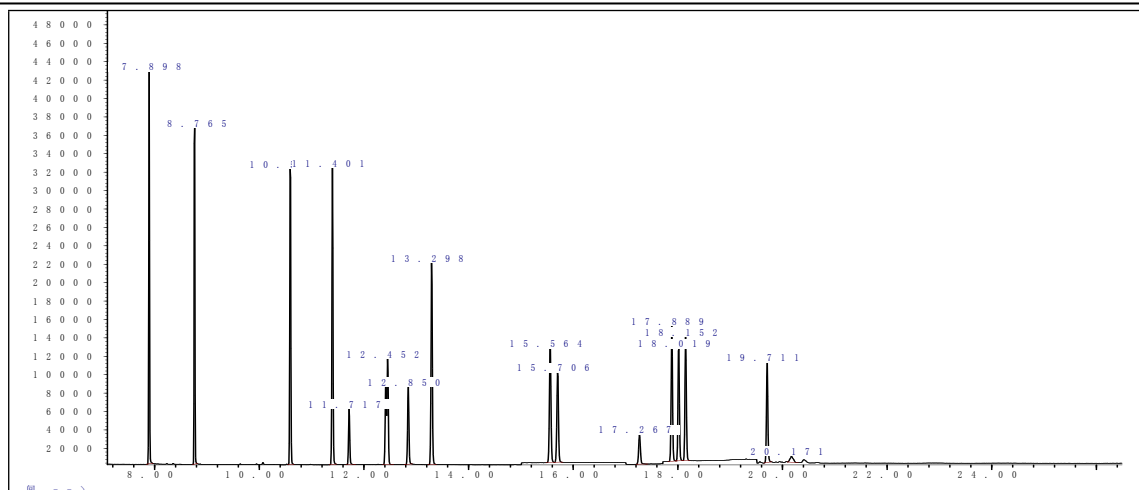


图 1. 0.2 µg/mL 16 种邻苯二甲酸酯标准色谱图

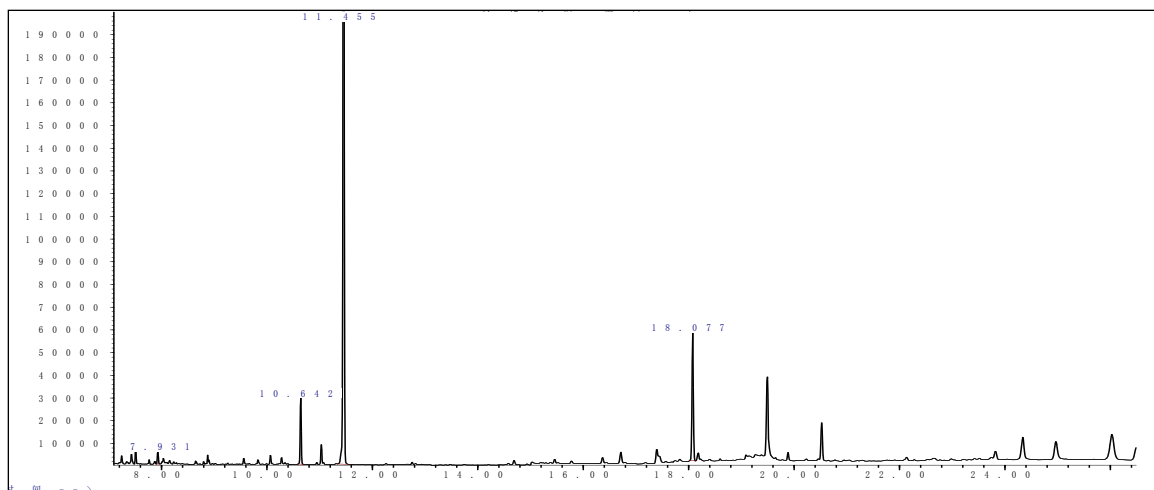


图 2. 葵花籽油基质空白色谱图

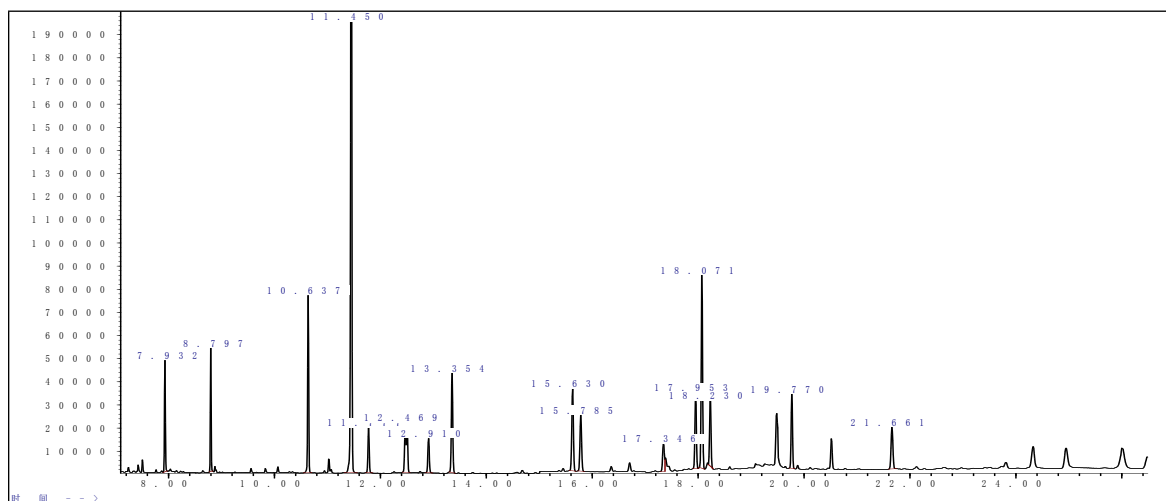


图 3. 葵花籽油基质 0.8 mg/kg 加标色谱图

结论

地址: 天津经济开发区西区南大街 179 号 邮编: 300462

电话: 022-25321032 传真: 022-25321033

Email: service@agela.com.cn 网址: www.agela.com.cn 客服: 400-606-8099



本实验重现 GB5009.271-2016 食品中邻苯二甲酸酯测定的国家标准，用 Cleanert PSA/Silica 小柱结合气相色谱串联质谱的方法对葵花籽油中的 16 种邻苯二甲酸酯进行了测定。由于芝麻油对目标物有基质增强效应，所以本次实验的回收率均用基质标准工作溶液进行计算。对于加标量为 0.8 mg/kg 的样品，加标回收率在 70%~115%之间，符合检测要求，且变异系数小于 10%，稳定性良好。说明 Cleanert PSA/Silica 小柱能够用于葵花籽油中 16 种邻苯二甲酸酯的检测。

附：相关产品

产品名称	规格描述	包装数量	订货号
Cleanert PSA/Silica	1 g/6 mL	30 支/包	PAE0006-G
DA-5MS	30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	1 支	1525-3002
1.5 mL 样品瓶	短螺纹透明带书写处 32 × 11.6 mm	100/pk	1109-0519
1.5 mL 样品瓶盖	9 mm 中心孔蓝盖，红色 橡胶/米色 PTFE 隔垫 45° Shore A; 1.0 mm	100/pk	0915-1819
PAE 专用针式过滤器	单膜，13 mm，0.45 μm	200 个/包	PAE041345
氮吹仪	15 位	1 台	NV15-G