

多种塑化剂的 LC-MS/MS 分析方法



一、背景

塑化剂，就是大陆汉语之增塑剂。增塑剂是工业上被广泛使用的高分子材料助剂，在塑料加工中添加这种物质，可以使其柔韧性增强，容易加工，台湾厂商用一种常见的增塑剂 DEHP 代替棕榈油配制的有毒起云剂也能产生和乳化剂相似的增稠效果，引发“芦笋汁”事件。有食品专家指出，塑化剂比三聚氰胺更毒 20 倍，1 个人喝 1 杯 500 毫升掺塑化剂饮料就已经超过单日食量上限，所以塑化剂 DEHP 不仅不能被添加在食物中，甚至不允许使用在食品包装上。当前，可能被塑化剂污染的台湾产品包括运动饮料、水果饮料、茶饮料，连水果糖浆、儿童钙片、乳酸菌咀嚼片也赫然在列。不幸的是，污染目录还将随时间而增长。

国内已出台相应气相质谱仪标准用于分析塑化剂《GB/T21911-2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定》，但是由于随着人们研究的深入，由原有的 22 种塑化剂扩大到 800 多种，单单依靠气相质谱法难以满足日渐扩大的塑化剂范围，所以国家各相关部门正在酝酿新液相色谱法来覆盖更多的塑化剂检测。本文将详细介绍采用 AB SCIEX API 4000 LC/MS/MS 检测 22 种塑化剂，并且经实验证实 AB SCIEX API4000+、4000QTRAP、API5000、API5500 以及 5500QTRAP 同样适用与该方法。

二、化合物信息

表 1 化合物基本信息

化合物	Compound	分子量	CAS No	分子式
邻苯二甲酸酯二甲酯	Dimethyl phthalate	194.2	131-11-3	C10H10O4
邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	222.2	84-66-2	C12H14O4
邻苯二甲酸二丙酯	Dipropyl phthalate	250.3	131-16-8	C14H18O4
邻苯二甲酸二异丙酯	Diisopropyl phthalate	250.3	605-45-8	C14H18O4
邻苯二甲酸二烯丙酯	Diallyl phthalate	244.2	131-17-9	C14H14O4
邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	276.3	84-69-5	C16H20O4
邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	278.3	84-74-2	C16H22O4
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	Bis(2-methoxyethyl) phthalate	280.3	117-82-8	C14H16O6
邻苯二甲酸二异戊酯	Diisopentyl phthalate	236.3	605-50-5	C18H26O4
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate	334.4	146-50-9	C20H30O4
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	310.3	605-54-9	C16H22O6
邻苯二甲酸二戊酯	Dipentyl phthalate	306.4	131-18-0	C18H26O4
邻苯二甲酸丁基苄基酯	Benzyl butyl phthalate	518.6	85-68-7	C29H39O7
邻苯二甲酸二己酯	Dihexyl phthalate	334.4	84-75-3	C20H30O4
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)酯	Bis(2-n-butoxyethyl) phthalate	366.4	117-83-9	C20H30O6
邻苯二甲酸二环己酯	Dicyclohexyl phthalate	330.4	84-61-7	C20H26O4
邻苯二甲酸二庚酯	Di-n-heptyl phthalate	362.5	3648-21-3	C22H34O4
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	390.6	275818-89-8	C24H38O4
邻苯二甲酸二苯酯	Diphenyl phthalate	318.3	84-62-8	C20H14O4
邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	390.6	117-84-0	C24H38O4
邻苯二甲酸二异壬酯	Diisononyl ortho-phthalate	418.6	28553-12-0	C26H42O4
邻苯二甲酸二异癸酯	Diisodecyl ortho-phthalate	446.7	26761-40-0	C28H46O4

三、前处理方法(GB/T 21311-2007)

准确称取 1.0 g 混均后的试样（精确到 0.01 g）于 20 mL 容量瓶中，加入甲醇约 15mL，经超声波震荡萃取 30 min 后，冷却至室温，以甲醇定容至 20 mL。静置后，取上层溶液 5 mL 置于离心管中，以 3,500 rpm 离心 10 min，取上层清液供 LC/MS/MS 分析。

注：前处理整个实验过程（包括标准溶液的配制）应尽可能使用玻璃容器，避免接触塑料容器。

四、实验方法

4.1 液相条件

色谱柱：Dionex Acclaim C18 120Å 3.0 × 150 mm, 3 μm;

柱温：45℃;

流动相：A：水（含有 0.1%甲酸水溶液），B：甲醇；

梯度洗脱，洗脱条件见表 2:

表 2 液相色谱条件

Time(min)	Flow Rate (mL/min)	A(%)	B(%)
0	0.4	20	80
1.5	0.4	20	80
5.0	0.4	2	98
8.6	1.0	2	98
12.0	0.4	20	80
17.0	0.4	20	80

4.2 质谱条件

离子源: Turbo V™ 离子源;

扫描模式: 正离子;

采集模式: 多反应监测 MRM;

表 3 硝基咪唑类药物代谢物 MRM 离子对

化合物名称	母离子	定量离子对	定性离子对	扫描模式
邻苯二甲酸酯二甲酯	195	135	133	正离子
邻苯二甲酸二乙酯	223	177	121	正离子
邻苯二甲酸二丙酯	251	191	149	正离子
邻苯二甲酸二异丙酯	251	209	121	正离子
邻苯二甲酸二烯丙酯	247	189	149	正离子
邻苯二甲酸二异丁酯	279	223	167	正离子
邻苯二甲酸二丁酯	279	205	149	正离子
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	283	59	207	正离子
邻苯二甲酸二异戊酯	307	219	71	正离子
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	335	251	167	正离子
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	311	221	73	正离子
邻苯二甲酸二戊酸	307	167	149	正离子
邻苯二甲酸丁基苄基酯	313	205	149	正离子
邻苯二甲酸二己酯	335	233	149	正离子
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)酯	367	101	249	正离子
邻苯二甲酸二环己酯	331	249	149	正离子
邻苯二甲酸二庚酯	363	247	149	正离子
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	391	167	279	正离子
邻苯二甲酸二苯酯	319	225	77	正离子
邻苯二甲酸二正辛酯	391	261	149	正离子
邻苯二甲酸二异壬酯	419	275	149	正离子
邻苯二甲酸二异癸酯	447	289	141	正离子

注: 1.因为此类化合物在容器、流动相及色谱中广泛存在, 应尽可能避免使用 peak 管。在液相部分尽可能用金属管路代替 peak 管。

2.此类化合物信号和基线均很高, 表中所列 DP 和 CE 值并不是化合物灵敏度最高时的值。在此表中所列条件下, 22 种塑化剂均可在 50 ~ 1000 ng/mL 获得良好的线性拟合 (溶液中标准品浓度, 不考虑前处理的稀释倍数)。

五、定量质谱数据

通过基质加标得到 50ppb 浓度的 22 种塑化剂的色谱图（图 1），图中可以看到 22 种塑化剂分离效果较好，基本实现基线分离，适合化合物定量检测。但是由于塑化剂在日常工作中不可避免，所以建议用户在检测过程中务必使用空白样品用于校正来自试剂、实验用品带来的干扰。

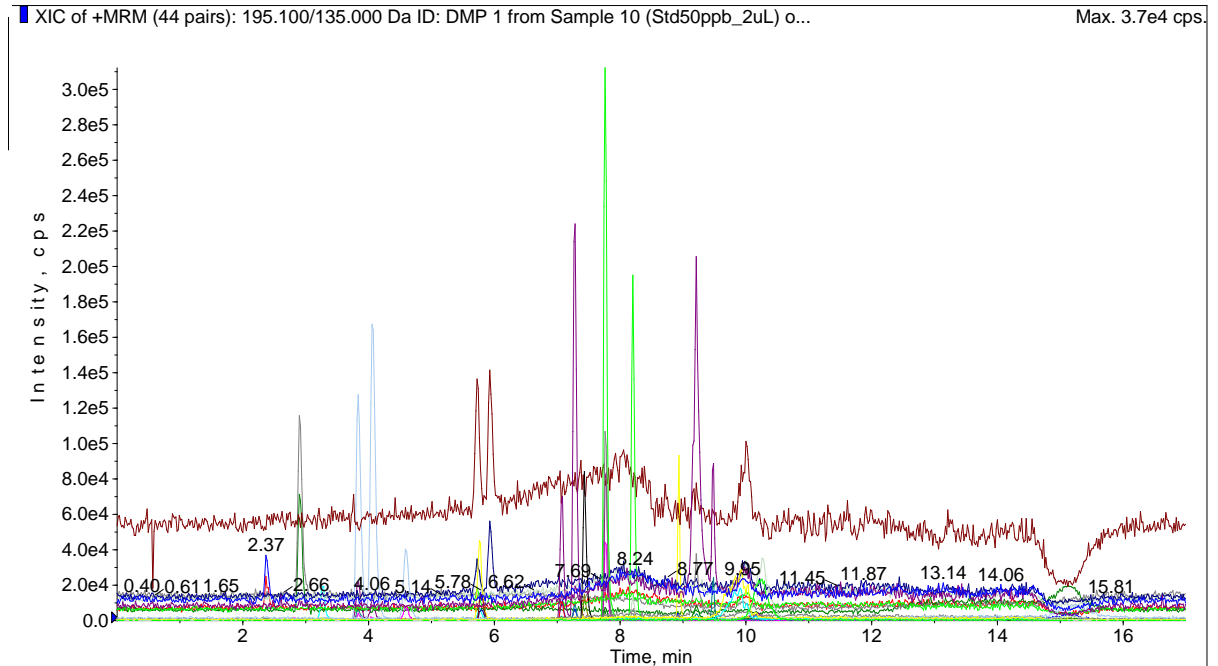


图 1.22 种塑化剂色谱峰

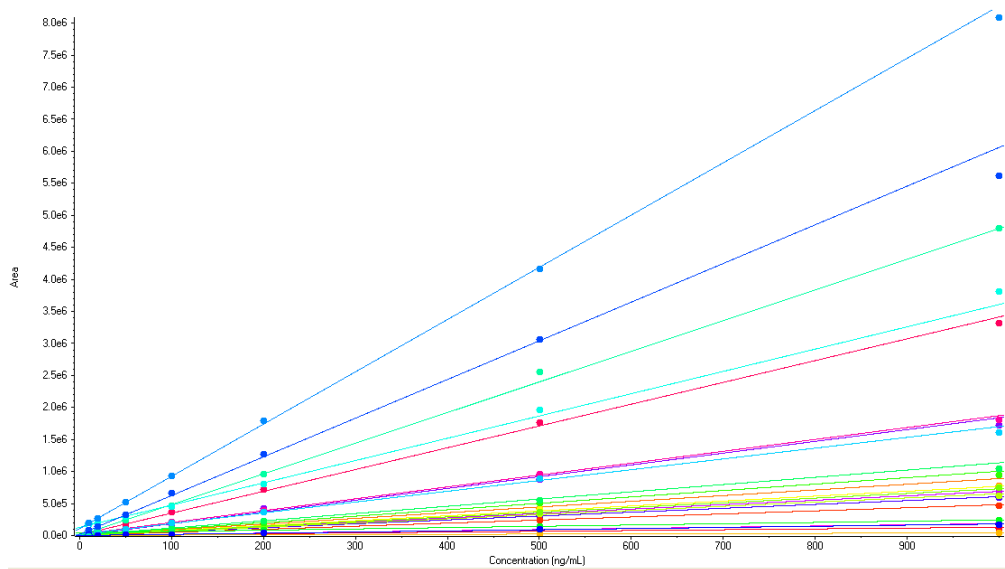


图 2.22 种塑化剂校正曲线图

图 2 中展示 22 种塑化剂的校正曲线图，图中展示出在非常宽泛的线性范围内呈现良好线性，说明该方法检测结果准确，线性范围宽，非常适合浓度范围不确定的日常检测。

六、结论

- 6.1 采用 AB SCIEX API 4000 灵敏度完全可满足塑化剂法规要求；
- 6.2 AB SCIEX API 4000 可精确定量分析，特别是在分析复杂基质样品中塑化剂；