

## GC-MS 法测定电子烟烟油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物

李映梅<sup>1</sup>, 刘江情<sup>1</sup>, 李长昱<sup>2</sup>, 刘鑫<sup>2</sup>, 杨燕<sup>1</sup>, 杨晓云<sup>1\*</sup>

(1. 云南同创检测技术股份有限公司, 云南昆明 650106; 2. 云南瑞升烟草技术(集团)有限公司, 云南昆明 650106)

**摘要** [目的]建立同时检测电子烟烟油中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的气相色谱-质谱(GC-MS)分析方法。[方法]样品经正己烷提取, 超声萃取, 过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜, GC-MS 选择离子监测模式(SIM)测定 17 种邻苯二甲酸酯类化合物。[结果]17 种邻苯二甲酸酯类化合物的线性范围为 50~800 ng/mL, 相关系数均大于 0.990 0, 方法的检出限为 0.08~0.28 mg/kg, 定量限为 0.25~0.95 mg/kg。3 个加标水平的平均回收率为 83.16%~107.99%, 相对标准偏差(RSD)在 0.97%~4.35%。该方法可应用于 6 种不同品牌电子烟烟油中塑化剂的测定。[结论]该方法稳定、可靠、操作简单, 适用于电子烟烟油中邻苯二甲酸酯类化合物的检测与确证。

**关键词** 气相色谱-质谱联用法; 邻苯二甲酸酯; 电子烟烟油

中图分类号 O657.63 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)06-0068-03

## Determination of 17 Phthalate Esters in Liquids of Electronic Cigarettes by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LI Ying-mei<sup>1</sup>, LIU Jiang-qing<sup>1</sup>, LI Chang-yu<sup>2</sup>, YANG Xiao-yun<sup>1\*</sup> et al (1. Yunnan Comtestor Detection Technology Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650106; 2. Yunnan Reascend Tobacco Technology (Group) Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650106)

**Abstract** [Objective] A method for the simultaneous determination of 17 phthalate esters liquids of electronic cigarettes by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed and evaluated. [Method] The samples were extracted with hexane, and filtered by 0.45  $\mu\text{m}$  of filter membrane after ultrasound extraction. The identification and quantification were performed by GC-MS in selected ion monitoring (SIM) mode. [Result] The calibration curves of phthalate esters showed good linearity in the range of 50~800 ng/mL, and the correlation coefficients ( $r$ ) > 0.99. The limits of detection for phthalate esters in samples ranged from 0.08 to 0.28 mg/kg and the limits of quantification ranged from 0.25 to 0.89 mg/kg. The average spiked recoveries of 3 analytes ranged from 83.16% to 107.99% with the relative standard deviations (RSD) of 0.97%~4.35%. The method has been applied on the determination of phthalate acid esters in 6 liquids of electronic cigarettes samples. [Conclusion] The method is suitable for the determination of 17 phthalate esters simultaneously in liquids from electronic cigarettes with easy operation, high accuracy and precision.

**Key words** Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); Phthalate esters (PAEs); Electronic cigarette liquid

邻苯二甲酸酯类化合物(PAEs)是一种工业塑化剂, 具有类似荷尔蒙的分子结构, 可通过空气、皮肤和食物等途径进入人体, 形成假性荷尔蒙, 从而干扰人体正常的内分泌功能, 引起内分泌失调, 长期接触会增加致癌、致畸、致突变的危险性<sup>[1-4]</sup>, 国内外早已将其列为重点监督管理的物质之一<sup>[5-6]</sup>。

目前, 关于 PAEs 的检测方法大多是针对食品<sup>[7]</sup>、环境样品<sup>[3]</sup>、塑料制品<sup>[8]</sup>等, 虽然 2015 年张小涛等<sup>[9]</sup>报道了用高效液相色谱法同时测定烟用香精香料中 16 种 PAEs, 但至今仍少见电子烟烟油中 PAEs 测定的相关报道。

电子烟烟油中的溶剂或塑料包装中可能含有 PAEs, 会迁移至烟油中造成污染<sup>[10]</sup>, 而现有方法对油性较大、成分复杂的样品干扰严重, 会产生假阳性结果<sup>[11]</sup>。因此, 建立电子烟烟油中 PAEs 的快速测定方法, 不仅能为测定电子烟烟油中 PAEs 的含量提供技术手段, 还能对电子烟烟油的安全性评价提供理论依据。

## 1 材料与方 法

## 1.1 材 料

**1.1.1 主要仪器。**气相色谱-质谱联用仪(GC-MS): 5975C 气相色谱仪、7890A 质谱仪, 美国 Agilent 公司, 具有选择离子检测(SIM)功能; 分析天平(AB202-S, 感量 0.000 1 g), 瑞士梅特勒; 超声波发生器(西德 D-7700 Sin-

gen/Htw, 1 000 W, 50/60 Hz), Elma。

**1.1.2 主要试剂。**17 种邻苯二甲酸酯类化合物: 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯(D-P)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、苯甲酸苄酯( $\geq 99.0\%$ , 内标), 上述标准品均购自美国 Chem Service 公司, 浓度 1 000  $\mu\text{g/mL}$ ; 正己烷(色谱纯, Dikma pure)。所有溶剂均为色谱纯, 试验用水均为去离子水。

## 1.2 标准溶液的配制

**1.2.1 内标溶液。**称取 10.0 mg 的苯甲酸苄酯, 用正己烷溶解并定容于 10 mL 容量瓶中, 配成浓度为 1.0 mg/mL 的内标储备液; 准确移取 1.0 mL 内标储备液于 10 mL 容量瓶, 用正己烷定容, 配制浓度为 100  $\mu\text{g/mL}$  的内标溶液。于 0~4  $^{\circ}\text{C}$  的冰箱中避光保存, 有效期 3 个月。

**1.2.2 标准工作溶液。**准确称取各标准物质, 用正己烷溶解并定容于 10 mL 容量瓶中, 配制成各标准物质浓度均为 10  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准溶液 I。分别准确移取 0.05、0.10、0.20、0.40、0.80 mL 的混合标准溶液于各 10 mL 容量瓶中, 然后准确加入 0.5 mL 的内标溶液, 用正己烷定容, 即得系列

**作者简介** 李映梅(1986—), 女, 云南弥渡人, 工程师, 硕士, 从事新型烟草研究。\* 通讯作者, 助理工程师, 硕士, 从事烟草分析研究。

**收稿日期** 2016-12-23

标准工作溶液。配制的系列标准工作溶液浓度分别为 50、100、200、400、800 ng/mL。

**1.3 样品处理** 称取 1.0 g (精确到 0.000 1 g) 的烟油样品于 50 mL 三角瓶中,加入 2 mL 超纯水,振摇混匀,然后加入 10 mL 正己烷,水浴超声 30 min,静置。在浓缩瓶中加入 50  $\mu$ L 内标溶液,取样品上清液定容至 1 mL,GC-MS 分析。

**1.4 仪器条件** 气相色谱:Agilent HP-5MS 柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m);进样口温度 280  $^{\circ}$ C;进样量 2  $\mu$ L,不分流进样;载气为氮气( $\geq$  99.999%),恒流模式,流速为 0.997 mL/min;初始温度 60  $^{\circ}$ C,保持 1 min,以 20  $^{\circ}$ C/min 的速率升至 220  $^{\circ}$ C,保持 1 min,再以 5  $^{\circ}$ C/min 升至 280  $^{\circ}$ C,保持 5 min。

质谱条件:电子轰击源(EI)70 eV;传输线温度 280  $^{\circ}$ C,离子源温度 230  $^{\circ}$ C,四级杆温度 150  $^{\circ}$ C;选择离子监测方式(SIM)扫描,定量和定性离子见表 1。

表 1 17 种邻苯二甲酸酯类化合物及内标的保留时间和选择离子

Table 1 Retention time and selected ions of 17 PAEs and internal standard

序号 Serial No.	化合物 Compound	保留时间 Retention time//min	选择离子 Selected ion
1	DMP	7.73	163、77、135、194
2	DEP	8.60	149、177、121、222
3	DIBP	10.32	149、223、205、167
4	DBP	11.06	149、223、205、121
5	DMEP	11.39	59、149、104、207
6	BMPP	12.10、12.14(肩峰)	149、251、167、121
7	DEEP	12.45	149、45、72、176
8	DPP	12.82	149、237、219、167
9	DHXP	14.94	149、251、104、26
10	BBP	15.08	149、91、206、238
11	DBEP	16.53	149、176、193、249
12	DCHP	17.19	149、167、83、249
13	DEHP	17.43	149、167、279、113
14	D-P	17.54	225、77、153、104
15	DNOP	19.82	149、279、167、261
16	DINP	20.20 ~ 22.10(组峰)	149、293、127、167
17	DNP	22.24	149、293、127、167
18	BB	9.70	105、91

## 2 结果与分析

**2.1 线性关系和检出限** 配制的 17 种邻苯二甲酸酯类化合物标准工作溶液浓度为 50 ~ 800 ng/mL,通过气相色谱-质谱联用仪进行分析,以各邻苯二甲酸酯类化合物的定量离子峰面积与内标物苯甲酸卞酯定量离子峰面积的比值为纵坐标,各邻苯二甲酸酯类化合物与内标物苯甲酸卞酯的浓度比值为横坐标,绘制各邻苯二甲酸酯类化合物的标准曲线,对校正数据进行线性回归,回归方程和相关系数见表 2。

选择标准曲线的最低浓度 50 ng/mL,线性范围 50 ~ 800 ng/mL,进行仪器测定 10 次,求出其标准偏差,以标准偏差的 3 倍作为方法的检出限(LOD),10 倍作为方法的定量限(LOQ),并通过定容体积和样品量换算得到样品的检出限和定量限,见表 2。

表 2 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, LODs and LOQs of 17 PAEs

序号 Serial No.	化合物 Compound	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	LOD mg/kg	LOQ mg/kg
1	DMP	$Y = 1.300 0X$	0.999 1	0.10	0.33
2	DEP	$Y = 1.101 0X$	0.998 0	0.08	0.25
3	DIBP	$Y = 1.199 0X$	0.997 4	0.27	0.90
4	DBP	$Y = 1.177 0X$	0.997 0	0.26	0.86
5	DMEP	$Y = 0.233 1X$	0.995 9	0.26	0.87
6	BMPP	$Y = 2.380 0X$	0.995 3	0.16	0.53
7	DEEP	$Y = 0.097 7X$	0.996 1	0.14	0.47
8	DPP	$Y = 0.950 9X$	0.993 1	0.11	0.38
9	DHXP	$Y = 0.634 5X$	0.998 2	0.17	0.57
10	BBP	$Y = 0.313 9X$	0.995 9	0.17	0.56
11	DBEP	$Y = 0.083 7X$	0.998 9	0.28	0.95
12	DCHP	$Y = 0.494 5X$	0.997 1	0.14	0.48
13	DEHP	$Y = 0.342 1X$	0.996 1	0.25	0.85
14	D-P	$Y = 0.779 8X$	0.993 7	0.10	0.33
15	DNOP	$Y = 0.438 4X$	0.998 5	0.17	0.55
16	DINP	$Y = 0.348 9X$	0.998 3	0.27	0.89
17	DNP	$Y = 0.379 1X$	0.998 7	0.11	0.38

注:线性方程中  $X$  为峰面积,  $Y$  为各组分的浓度,单位为  $\mu$ g/mL

Note: In linear equations,  $X$  indicates peak area,  $Y$  indicates concentration of each component, unit is  $\mu$ g/mL

从表 2 中可看出,各邻苯二甲酸酯类化合物的相关系数均大于 0.990 0,表明在此浓度范围内,线性关系良好,LOD 为 0.08 ~ 0.28 mg/kg, LOQ 为 0.25 ~ 0.95 mg/kg,说明该方法具有较好的灵敏度、较低的检测限,能够满足检测要求。

**2.2 精密度试验** 由于选取的样品中未能检出 17 种邻苯二甲酸酯类化合物,因此对样品称取 6 次,分别加入 0.2 mL 混合标准溶液 I,对样品进行前处理,测定各邻苯二甲酸酯类化合物的含量,在相同条件下连续测定 3 d,其日内和日间的相对标准偏差(RSD)见表 3。

表 3 17 种邻苯二甲酸酯类化合物的重现性结果

Table 3 Relative standard deviations(RSDs) of 17 PAEs

序号 Serial No.	化合物 Compound	日内 RSD Inner day RSD//%			日间 RSD//%
		第 1 天 First day	第 2 天 Second day	第 3 天 Third day	
1	DMP	1.62	2.72	2.19	2.19
2	DEP	4.11	0.51	1.18	1.18
3	DIBP	4.09	2.27	3.14	3.14
4	DBP	2.22	4.02	2.10	2.10
5	DMEP	2.38	4.08	2.59	2.95
6	BMPP	2.89	2.84	2.24	2.60
7	DEEP	2.97	4.79	1.26	1.26
8	DPP	4.94	3.21	4.35	4.35
9	DHXP	3.57	5.57	2.36	2.36
10	BBP	4.03	3.28	3.43	3.43
11	DBEP	3.63	6.32	1.94	1.94
12	DCHP	4.50	6.43	0.97	0.97
13	DEHP	4.75	5.95	2.91	2.91
14	D-P	1.89	4.73	3.54	3.54
15	DNOP	3.93	4.71	1.70	1.70
16	DINP	3.90	2.88	2.67	2.67
17	DNP	2.89	2.56	3.24	3.24

由表3可知,17种邻苯二甲酸酯类化合物的日内RSD为0.51%~6.43%,日间RSD在0.97%~4.35%,RSD≤10.00%,说明该方测定电子烟烟油中17种邻苯二甲酸酯类化合物含量的重现性较好,可满足检测需要。

**2.3 回收率** 选取样品称量,分别加入低浓度(50 ng/mL)、中浓度(200 ng/mL)和高浓度(400 ng/mL)3个梯度水平17种邻苯二甲酸酯类化合物进行回收率试验,每个浓度平行进行试验6次,回收率见表4。

由表4可看出,3个加标水平的平均回收率为83.16%~107.99%,说明建立的该方法具有较好的回收率,能够满足电子烟烟油中17种邻苯二甲酸酯类化合物的测定。

**2.4 方法应用** 采购电子烟烟油样品6个,按照试验步骤对样品进行17种邻苯二甲酸酯类化合物的测定,检测结果见表5。结果表明,6个电子烟烟油样品均检出DIBP,另外,3<sup>#</sup>样品还检出了DEP,5<sup>#</sup>还检出DMP和DEP,说明所建立方法能满足实际检测需要。

表4 17种邻苯二甲酸酯类化合物的加标回收率

序号 Serial No.	化合物 Compound	加标浓度 Spiked concentration//ng/mL		
		50	200	400
1	DMP	92.49	99.33	96.04
2	DEP	107.43	104.57	101.73
3	DIBP	83.88	103.40	107.36
4	DBP	88.71	106.21	105.41
5	DMEP	100.18	95.93	99.30
6	BMPP	83.61	107.99	107.08
7	DEEP	83.61	97.12	104.51
8	DPP	85.07	100.50	102.39
9	DHXP	83.16	99.09	101.86
10	BBP	83.51	97.90	103.39
11	DBEP	91.00	97.15	103.55
12	DCHP	95.83	95.92	101.84
13	DEHP	86.62	87.86	94.52
14	D-P	87.11	84.31	92.95
15	DNOP	84.68	91.07	94.86
16	DINP	88.50	99.03	103.43
17	DNP	110.93	90.80	93.00

表5 6个电子烟油样品中17种邻苯二甲酸酯类化合物的测定结果

Table 5 Determination results of 17 PAEs in liquids of 6 e-cigarette samples

样品编号 Sample No.	DMP	DEP	DIBP	DBP	DMEP	BMPP	DEEP	DPP	DHXP	BBP	DBEP	DCHP	DEHP	D-P	DNOP	DINP	DNP
1 <sup>#</sup>	N. D	N. D	1.00	N. D													
2 <sup>#</sup>	N. D	N. D	0.70	N. D													
3 <sup>#</sup>	N. D	0.90	0.80	N. D													
4 <sup>#</sup>	N. D	N. D	0.80	N. D													
5 <sup>#</sup>	0.80	0.20	1.20	N. D													
6 <sup>#</sup>	N. D	N. D	0.90	N. D													

注:N. D表示未检出

Note:N. D stands for not been detected

### 3 结论

该试验建立了可以同时测定电子烟烟油中17种邻苯二甲酸酯类化合物的气相色谱-质谱联用法。该方法具有灵敏、准确等特点,并成功应用于6个实际电子烟烟油样品的检测,均检出DIBP。说明该方法能够为测定电子烟烟油中17种邻苯二甲酸酯类化合物的含量提供技术手段,而且对电子烟烟油的安全性评价也具有重要意义。

### 参考文献

- [1] 郑向华,林立毅,方恩华,等.固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中23种邻苯二甲酸酯[J].色谱,2012,30(1):27-32.
- [2] 卢春山,李玮,屠海云,等.气相色谱-质谱联用测定食品中的邻苯二甲酸酯[J].分析测试学报,2010,29(10):1036-1040.
- [3] 张海婧,胡小键,林少彬.固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定饮用水中15种邻苯二甲酸酯[J].分析化学,2014,42(9):1281-1287.

- [4] 茅小燕,吴清盛.气相色谱-质谱联用法测定青苹果味食品用香精中17种邻苯二甲酸酯[J].山东化工,2015,44(9):70-73.
- [5] 邵栋梁.GC-MS法测定白酒中邻苯二甲酸酯残留量[J].化学分析计算,2010,19(6):33-35.
- [6] 彭丽英,王卫国,王新,等.离子迁移谱快速筛查白酒中痕量邻苯二甲酸酯的研究[J].分析化学,2014,42(2):278-282.
- [7] 任民红,符珍,左海根,等.甜菊糖中18种邻苯二甲酸酯的气相色谱质谱法测定[J].食品研究与开发,2016,37(6):150-153.
- [8] 李武林,李雪敏,李根容,等.超高效液相色谱快速检测塑料制品中的15种邻苯二甲酸酯[J].色谱,2016,34(8):795-800.
- [9] 张小涛,侯宏卫,刘彤,等.高效液相色谱-串联质谱法同时测定烟用香精香料中16种邻苯二甲酸酯类化合物[J].分析科学学报,2013,29(6):806-810.
- [10] 柴超,葛蔚,鞠婷,等.不同温度下邻苯二甲酸酯从塑料包装向鲜肉和食用油中的迁移[J].食品科学,2014,35(10):297-303.
- [11] 吴惠勤,朱志鑫,黄晓兰,等.不同类别食品中21种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定及其分布情况研究[J].分析测试学报,2011,30(10):1079-1087.