

中华人民共和国国家标准

GB/T 21911—2008

食品中邻苯二甲酸酯的测定

Determination of phthalate esters in foods

2008-05-16 发布

2008-11-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
食 品 中 邻 苯 二 甲 酸 酯 的 测 定
GB/T 21911—2008

*

中 国 标 准 出 版 社 出 版 发 行
北 京 复 兴 门 外 三 里 河 北 街 16 号
邮 政 编 码 : 100045

网 址 www.spc.net.cn

电 话 : 68523946 68517548

中 国 标 准 出 版 社 秦 皇 岛 印 刷 厂 印 刷

各 地 新 华 书 店 经 销

*

开 本 880×1230 1/16 印 张 0.75 字 数 16 千 字

2008 年 8 月 第 一 版 2008 年 8 月 第 一 次 印 刷

*

书 号 : 155066 · 1-32374

如 有 印 装 差 错 由 本 社 发 行 中 心 调 换

版 权 专 有 侵 权 必 究

举 报 电 话 : (010)68533533

前 言

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D、附录 E 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局提出。

本标准由全国食品安全应急标准化工作组归口。

本标准起草单位：北京市海淀区产品质量监督检验所（国家食品质量安全监督检验中心）。

本标准主要起草人：常宇文、李伟、周相娟、赵玉琪、曹红、刘艳琴。

食品中邻苯二甲酸酯的测定

1 范围

本标准规定了食品中邻苯二甲酸酯类物质含量的气相色谱-质谱联用(GC-MS)测定方法。

本标准适用于食品中邻苯二甲酸酯类物质(16种,参见附录A)含量的测定。

本标准检出限:含油脂样品中各邻苯二甲酸酯化合物的检出限为1.5 mg/kg,不含油脂样品中各邻苯二甲酸酯化合物的检出限为0.05 mg/kg。

2 原理

各类食品提取、净化后经气相色谱-质谱联用仪进行测定。采用特征选择离子监测扫描模式(SIM),以碎片的丰度比定性,标准样品定量离子外标法定量。

3 试剂

除另有说明外,本标准所用水均为全玻璃重蒸馏水,试剂均为色谱纯(或重蒸馏分析纯,储存于玻璃瓶中)。

3.1 正己烷。

3.2 乙酸乙酯。

3.3 环己烷。

3.4 石油醚:沸程30℃~60℃。

3.5 丙酮。

3.6 无水硫酸钠:优级纯,于650℃灼烧4h,冷却后储于密闭干燥器中备用。

3.7 16种邻苯二甲酸酯标准品: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、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP),纯度参见附录B。

3.8 标准储备液:称取上述各种标准品(精确至0.1 mg),用正己烷配制成1 000 mg/L的储备液,于4℃冰箱中避光保存。

3.9 标准使用液:将标准储备液用正己烷稀释至浓度为0.5,1.0,2.0,4.0,8.0 mg/L的标准系列溶液待用。

4 仪器

4.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

4.2 凝胶渗透色谱分离系统(GPC):玉米油与邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯的分离度不低于85%(或可进行脱脂的等效分离装置)。

4.3 分析天平:感量0.1 mg和0.01 g。

4.4 离心机:转速不低于4 000 r/min。

4.5 旋转蒸发器。

4.6 振荡器。

- 4.7 涡旋混合器。
- 4.8 粉碎机。
- 4.9 玻璃器皿。

注：所用玻璃器皿洗净后，用重蒸水淋洗三次，丙酮浸泡 1 h，在 200℃ 下烘烤 2 h，冷却至室温备用。

5 分析步骤

5.1 试样制备

取同一批次 3 个完整独立包装样品(固体样品不少于 500 g、液体样品不少于 500 mL)，置于硬质全玻璃器皿中，固体或半固体样品粉碎混匀，液体样品混合均匀，待用。

5.2 试样处理

5.2.1 不含油脂试样

量取混合均匀液体试样 5.0 mL(含有二氧化碳气的试样需先除去二氧化碳)，加入正己烷 2.0 mL，振荡 1 min，静置分层(如有必要时盐析或于 4 000 r/min 离心 5 min)，取上层清液进行 GC-MS 分析。

称取混合均匀固体或半固体试样 5.00 g，加适量水(视试样水分含量加水，总水量约 50 mL)，振荡 30 min，摇匀。静置过滤，取滤液 25.0 mL，加入正己烷 5.0 mL，振荡 1 min，静置分层(如有必要时盐析或于 4 000 r/min 离心 5 min)，取上层清液进行 GC-MS 分析。

5.2.2 含油脂试样

称取混合均匀纯油脂试样 0.50 g(精确至 0.1 mg)，用乙酸乙酯：环己烷(体积比 1：1)定容至 10.0 mL，涡旋混合 2 min，0.45 μm 滤膜过滤，滤液经凝胶渗透色谱装置净化(参考条件见附录 C)，收集流出液，减压浓缩至 2.0 mL，进行 GC-MS 分析。

称取混合均匀含油脂试样 0.50 g(精确至 0.1 mg)于具塞三角瓶中，加入 20 mL 石油醚涡旋混合 2 min，静置后提取石油醚层，再用石油醚重复洗涤三角瓶中的残渣三次，每次 10 mL，合并提取液经无水硫酸钠(10 g)过滤，将滤液减压浓缩至干，用乙酸乙酯：环己烷(体积比 1：1)定容至 10.0 mL，涡旋混合 2 min，0.45 μm 滤膜过滤，滤液经凝胶渗透色谱装置净化(参考条件见附录 C)，收集流出液，浓缩至 2.0 mL，进行 GC-MS 分析。

5.3 空白试验

试验中使用的试剂按 5.2 处理后，进行 GC-MS 分析。

5.4 测定

5.4.1 色谱条件

色谱柱：HP-5MS 石英毛细管柱[30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm]或相当型号色谱柱；

进样口温度：250℃；

升温程序：初始柱温 60℃，保持 1 min，以 20℃/min 升温至 220℃，保持 1 min，再以 5℃/min 升温至 280℃，保持 4 min；

载气：氮气(纯度≥99.999%)，流速 1 mL/min；

进样方式：不分流进样；

进样量：1 μL。

5.4.2 质谱条件

色谱与质谱接口温度：280℃；

电离方式：电子轰击源(EI)；

监测方式：选择离子扫描模式(SIM)，监测离子参见附录 D；

电离能量：70 eV；

溶剂延迟：5 min。

5.5 定性确证

在 5.4 仪器条件下,试样待测液和标准品的选择离子色谱峰在相同保留时间处($\pm 0.5\%$)出现,并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致,其丰度比与标准品相比应符合:相对丰度 $>50\%$ 时,允许 $\pm 10\%$ 偏差;相对丰度 $20\% \sim 50\%$ 时,允许 $\pm 15\%$ 偏差;相对丰度 $10\% \sim 20\%$ 时,允许 $\pm 20\%$ 偏差;相对丰度 $\leq 10\%$ 时,允许 $\pm 50\%$ 偏差,此时可定性确证目标分析物。各邻苯二甲酸酯类化合物的保留时间、定性离子和定量离子参见附录 D。各邻苯二甲酸酯类化合物标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录 E。

5.6 定量分析

本标准采用外标校准曲线法定量测定。以各邻苯二甲酸酯化合物的标准溶液浓度为横坐标,各自的定量离子的峰面积为纵坐标,作标准曲线线性回归方程,以试样的峰面积与标准曲线比较定量。

6 结果计算

邻苯二甲酸酯化合物的含量按式(1)进行计算:

$$X = \frac{(c_i - c_0) \times V \times K}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中某种邻苯二甲酸酯含量,单位为毫克每千克(或毫克每升)[mg/kg(或 mg/L)];

c_i ——试样中某种邻苯二甲酸酯峰面积对应的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 ——空白试样中某种邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试样定容体积,单位为毫升(mL);

K ——稀释倍数;

m ——试样质量,单位为克(或毫升)[g(或 mL)]。

计算结果保留三位有效数字。

7 精密度

不含油脂试样中邻苯二甲酸酯的含量在 $0.05 \text{ mg/kg} \sim 0.2 \text{ mg/kg}$ 范围时,本标准在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 30% ;在 $0.2 \text{ mg/kg} \sim 20 \text{ mg/kg}$ 范围时,本标准在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15% 。

含油脂试样中邻苯二甲酸酯的含量在 $1.5 \text{ mg/kg} \sim 4.0 \text{ mg/kg}$ 范围时,本标准在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 30% ;在 $4.0 \text{ mg/kg} \sim 400 \text{ mg/kg}$ 范围时,本标准在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15% 。

附 录 A
(资料性附录)
邻苯二甲酸酯类化合物信息

表 A.1 邻苯二甲酸酯类化合物信息

序号	中文名称	英文名称	英文缩写	CAS号	化学分子式
1	邻苯二甲酸二甲酯	dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄
2	邻苯二甲酸二乙酯	diethyl phthalate	DEP	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄
3	邻苯二甲酸二异丁酯	diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
4	邻苯二甲酸二丁酯	dibutyl phthalate	DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	bis (2-methoxyethyl) phthalate	DMEP	117-82-8	C ₁₄ H ₁₈ O ₆
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	bis (4-methyl-2-pentyl) phthalate	BMPP	146-50-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₄
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	bis (2-ethoxyethyl) phthalate	DEEP	605-54-9	C ₁₆ H ₂₂ O ₆
8	邻苯二甲酸二戊酯	dipentyl phthalate	DPP	131-18-0	C ₁₈ H ₂₆ O ₄
9	邻苯二甲酸二己酯	dihexyl phthalate	DHXP	84-75-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₄
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	bis (2-n-butoxyethyl) phthalate	DBEP	117-83-9	C ₂₀ H ₃₀ O ₆
12	邻苯二甲酸二环己酯	dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₆ O ₄
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	bis (2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
14	邻苯二甲酸二苯酯	diphenyl phthalate	—	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄
15	邻苯二甲酸二正辛酯	di-n-octyl phthalate	DNOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
16	邻苯二甲酸二壬酯	dinonyl phthalate	DNP	84-76-4	C ₂₆ H ₄₂ O ₄

附 录 B
(资料性附录)

邻苯二甲酸酯类化合物标准品纯度

表 B.1 邻苯二甲酸酯类化合物标准品纯度

序号	中文名称	纯度/%
1	邻苯二甲酸二甲酯	≥99.0
2	邻苯二甲酸二乙酯	≥98.5
3	邻苯二甲酸二异丁酯	≥99.9
4	邻苯二甲酸二丁酯	≥99.6
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	≥97.7
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	≥98.2
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	≥98.0
8	邻苯二甲酸二戊酯	≥96.2
9	邻苯二甲酸二己酯	≥98.0
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	≥99.0
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	≥96.0
12	邻苯二甲酸二环己酯	≥99.9
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	≥99.6
14	邻苯二甲酸二苯酯	≥98.0
15	邻苯二甲酸二正辛酯	≥95.0
16	邻苯二甲酸二壬酯	≥98.2

附 录 C
(资料性附录)

凝胶渗透色谱分离参考条件

凝胶渗透色谱柱:300 mm×25 mm(内径)玻璃柱,Bio Beads(S-X3),200目~400目,25 g;

柱分离度:玉米油与邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯的分离度>85%;

流动相:乙酸乙酯:环己烷(1:1);

流速:4.7 mL/min;

流出液收集时间:5.5 min~16.5 min;

检测器:254 nm UV。

附 录 D
(资料性附录)

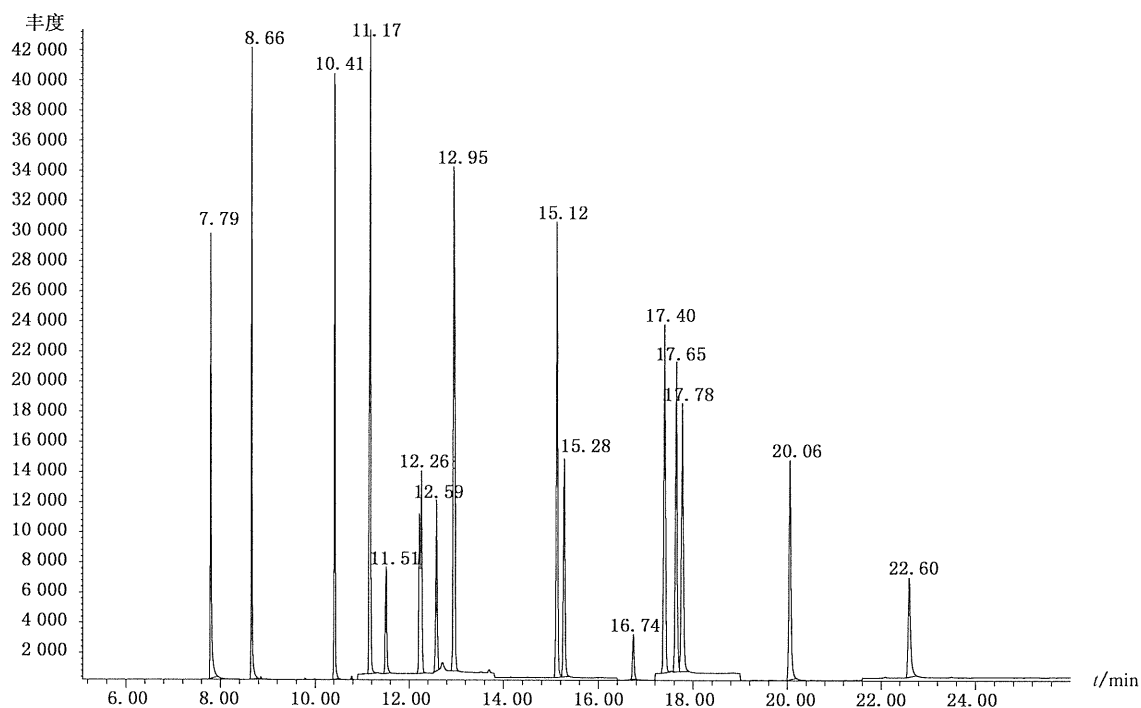
邻苯二甲酸酯类化合物定量和定性选择离子表

表 D.1 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/min	定性离子及其丰度比	定量离子	辅助定量离子
1	邻苯二甲酸二甲酯	7.79	163 : 77 : 135 : 194 (100 : 18 : 7 : 6)	163	77
2	邻苯二甲酸二乙酯	8.66	149 : 177 : 121 : 222 (100 : 28 : 6 : 3)	149	177
3	邻苯二甲酸二异丁酯	10.41	149 : 223 : 205 : 167 (100 : 10 : 5 : 2)	149	223
4	邻苯二甲酸二丁酯	11.17	149 : 223 : 205 : 121 (100 : 5 : 4 : 2)	149	223
5	邻苯二甲酸 二(2-甲氧基)乙酯	11.51	59 : 149 : 193 : 251 (100 : 33 : 28 : 14)	59	149、193
6	邻苯二甲酸 二(4-甲基-2-戊基)酯	12.26	149 : 251 : 167 : 121 (100 : 5 : 4 : 2)	149	251
7	邻苯二甲酸 二(2-乙氧基)乙酯	12.59	45 : 72 : 149 : 221 (100 : 85 : 46 : 2)	45	72
8	邻苯二甲酸二戊酯	12.95	149 : 237 : 219 : 167 (100 : 22 : 5 : 3)	149	237
9	邻苯二甲酸二己酯	15.12	104 : 149 : 76 : 251 (100 : 96 : 91 : 8)	104	149、76
10	邻苯二甲酸 丁基苄基酯	15.28	149 : 91 : 206 : 238 (100 : 72 : 23 : 4)	149	91
11	邻苯二甲酸 二(2-丁氧基)乙酯	16.74	149 : 223 : 205 : 278 (100 : 14 : 9 : 3)	149	223
12	邻苯二甲酸二环己酯	17.40	149 : 167 : 83 : 249 (100 : 31 : 7 : 4)	149	167
13	邻苯二甲酸 二(2-乙基)己酯	17.65	149 : 167 : 279 : 113 (100 : 29 : 10 : 9)	149	167
14	邻苯二甲酸二苯酯	17.78	225 : 77 : 153 : 197 (100 : 22 : 4 : 1)	225	77
15	邻苯二甲酸二正辛酯	20.06	149 : 279 : 167 : 261 (100 : 7 : 2 : 1)	149	279
16	邻苯二甲酸二壬酯	22.60	57 : 149 : 71 : 167 (100 : 94 : 48 : 13)	57	149、71

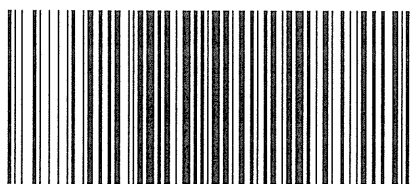
附录 E
(资料性附录)

邻苯二甲酸酯类化合物标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图



注：16种邻苯二甲酸酯类的出峰顺序依次为：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、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)。

图 E.1 邻苯二甲酸酯类化合物标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图



GB/T 21911-2008

版权专有 侵权必究

*

书号：155066 · 1-32374