ICS 67.040
C 53

DB52

贵 州 省 地 方 标 准

DBS52/ 024—2017

食品安全地方标准
油脂类食品中17种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-串联质谱法

Local food safety standards-Determination of 17 kinds of phthalate(PAEs) in fat-containing foods by GC-MSMS

2017－12－29发布 2018－06－28实施

贵州省卫生和计划生育委员会 发布

目　　次

前言 II
1　范围 1
2　原理 1
3　试剂和材料 1
4　仪器和设备 1
5　分析步骤 2
6　结果计算 3
7　精密度 3
8　其他 4
附录 A（规范性附录）　17 种邻苯二甲酸酯类中英文名称及 CAS 号 5
附录 B（规范性附录）　GPC 馏分切割程序 6
附录 C（资料性附录）　17 种邻苯二甲酸酯类物质监测离子对和碰撞能量 7
附录 D（资料性附录）　色谱图示例 8

前　　言

本标准按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则　第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由贵州出入境检验检疫局综合技术中心提出。

本标准由贵州省卫生和计生委员会归口。

本标准起草单位：贵州出入境检验检疫局综合技术中心、贵州省食品药品检验所、贵州省流通环节食品安全检验中心、贵州省疾病预防控制中心。

本标准主要起草人：王兴宁、曹桂红、杨昌彪、蔡秋、林野、周贻兵、朱明、李洁、田莉。

食品安全地方标准 油脂类食品中17种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-串联质谱法

1 范围

本标准规定了油脂类食品中17种邻苯二甲酸酯类化合物的气相色谱-串联质谱的测定方法。
本标准适用于油脂类食品中17种邻苯二甲酸酯类化合物残留量的测定。

2 原理

在试样中加入有机溶剂提取，提取液用气相色谱-串联质谱进行净化与检测，外标法定量。

3 试剂和材料

3.1 试剂

3.1.1 丙酮：色谱纯。
3.1.2 环己烷：色谱纯。
3.1.3 正己烷：色谱纯。
3.1.4 0.22 μm有机滤膜。

3.2 标准品

邻苯二甲酸二甲酯类（DMP，纯度99.5）、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP，纯度98.0）、邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP，纯度98.5)、邻苯二甲酸二丁酯（DBP，纯度99.0）、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯（DMEP，纯度98.5）、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯（BMPP，纯度98.0)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP，纯度97.5)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP，纯度98.0）、邻苯二甲酸二己酯（DHXP，纯度99.5)、邻苯二甲酸丁基苄基酯（BBP，纯度99.0）、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP，纯度99.0）、邻苯二甲酸二环己酯（DCHP，纯度97.5）、邻苯二甲酸二苯酯（DPhP，纯度98.5)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯（DEHP，纯度98.0）、邻苯二甲酸二正辛酯（DNOP，纯度97.0）、邻苯二甲酸二异壬酯（DINP，纯度98.0）、邻苯二甲酸二正壬酯（DNP，纯度98.2）。17种邻苯二甲酸酯类中英文名称及CAS号见附录A。

3.3 标准溶液配置

3.3.1 单一标准储备液（1000 μg/mL）：分别称取各种标准物质0.01 g（精确至0.0001 g）于10 mL容量瓶中，用正己烷配置成浓度为1000 μg/mL的标准储备溶液,低于5 ℃避光保存。
3.3.2 混合标准中间溶液(10 μg/mL)：各移取标准储备溶液1 mL至100 mL容量瓶中，用丙酮稀释至刻度，低于5 ℃避光保存。
3.3.3 混合标准工作溶液：将混合标准中间溶液稀释成适当标准工作溶液，现用现配。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-串联质谱仪（连接在线凝胶渗透色谱）。
4.2 分析天平：感量 0.0001 g。
4.3 涡旋振荡器。
4.4 离心机：最大转速可达 8000 r/min。
4.5 氮吹仪。

5 分析步骤

5.1 试样制备

5.1.1 固态试样:分取 200 g 样品经粉碎后放置磨口玻璃瓶内待用。
5.1.2 液态试样:取 200 mL 样品混匀后放置磨口玻璃瓶内待用。

5.2 试样处理

5.2.1 固态试样

准确称取固体试样1.0 g样品（精确至0.01 g）于15 mL玻璃离心管中，加入5 mL正己烷，在2500 r/min涡旋震荡5 min，再将离心管在5000 r/min离心5 min，上清液转移至15 mL氮吹管中（试样再用5 mL正己烷重复上述提取、离心及分离操作）。合并上液液，将其在40 ℃氮吹近干，用少量的丙酮/环己烷（3:7，v/v)混合溶剂溶解转移至10 mL容量瓶中并稀释至刻度，提取液过0.22 μm的有机滤膜后作为试样。

5.2.2 液态试样

准确称取液体试样1.0 g（精确至0.01 g）于10 mL容量瓶中，用丙酮/环己烷（3:7，v/v）混合溶剂溶解并稀释至刻度，提取液过0.22 μm的有机滤膜后作为试样。

5.3 净化

将浓缩或稀释后的试样，过有机滤膜后，直接注入气相色谱-串联质谱进行净化。

5.4 空白试验

除不加试样外，均按5.2的步骤进行。

5.5 仪器参考条件

5.5.1 凝胶色谱条件

5.5.1.1 凝胶色谱柱：Shim-pack VP-ODS（150 mm×4.6 mm,5 μm）。
5.5.1.2 流动相：丙酮/环己烷（3:7，v/v）。
5.5.1.3 流速：0.10 mL/min。
5.5.1.4 柱温：40 ℃。
5.5.1.5 进样量：10 mL。
5.5.1.6 馏分切割时间：3.51 min～5.51 min，馏分切割程序见附录 B。

5.5.2 气相色谱参考条件

5.5.2.1 色谱柱：DB-5 MS，30 m×0.25 mm（内径）×0.25 μm。
5.5.2.2 柱温：50 ℃保持 1 min，然后以 30 ℃/min 程序升温至 150 ℃，再以 5 ℃/min 升温至 250 ℃，再以 10 ℃/min 升温至 300 ℃，保持 5 min。

5.5.2.3 PTV 进样口，初始温度 70 ℃，进样后以 4 ℃/s 升至 280 ℃。

5.5.3 质谱参考条件

5.5.3.1 离子源温度：230 ℃。
5.5.3.2 传输线温度：280 ℃。
5.5.3.3 离子源：电子轰击离子源。
5.5.3.4 碰撞气：氩气，1.5 mTor。
5.5.3.5 测定方式：多反应监测模式（MRM）。
5.5.3.6 监测离子（m/z）：定量离子对、定性离子对、碰撞能量见附录 C。
5.5.3.7 载气：氦气，纯度不低于 99.999% 。
5.5.3.8 流速：1.0 mL/min。
5.5.3.9 进样方式：不分流。
5.5.3.10 溶剂延迟：10 min。

5.6 标准曲线的制作

将标准系列工作溶液分别注入气相色谱-串联质谱仪中，测定相应的峰面积，以标准工作液的质量浓度为横坐标，以响应值（峰面积）为纵坐标，绘制标准曲线。

5.7 试样溶液的测定

将试样液注入气相色谱-串联质谱仪进行分析，根据标准工作曲线得到待测液中邻苯二甲酸酯的浓度。

5.8 定性确认

在5.5仪器条件下，试样待测液和邻苯二甲酸酯标准品的目标化合物在相同保留时间处（±0.5%）出现，并且对应质谱的两组离子对的质荷比与标准品的质谱图一致，可定性目标化合物。邻苯二甲酸酯的总离子流色谱图见附录D。

6 结果计算

试样中邻苯二甲酸酯的含量按式（1）计算。

$$X = c \times \frac{V}{m} \times \frac{1000}{1000} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：
X——试样中邻苯二甲酸酯的含量，单位为毫克每千克(mg/kg）；
c——从标准曲线上查出的试样溶液中邻苯二甲酸酯的质量浓度，单位为微克每毫升(μg/mL）；
V——试样定容体积，单位为毫升(mL）；
m——试样的质量，单位为克(g）；
1000——换算系数。

注：计算结果应扣除空白值。结果大于1.0 mg/kg时，保留三位有效数字；结果小于1.0 mg/kg时，保留两位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算数平均值的10% 。

8 其他

本方法除邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）定量限为0.1 mg/kg外，其它16种邻二甲酸在酯类化合物定量限均为0.05 mg/kg。

附　录　A
（规范性附录）
17 种邻苯二甲酸酯类中英文名称及 CAS 号

17种邻苯二甲酸酯类中英文名称及CAS号见表A.1。

表A.1　17 种邻苯二甲酸酯类中英文名称及 CAS 号

序号	中文通用名称	英文名称	英文缩写	CAS 号
1	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl Phthalate	DMP	131-11-3
2	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl Phthalate	DEP	84-66-2
3	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl Phthalate	DIBP	84-69-5
4	邻苯二甲酸二丁酯	Di-N-Butyl Phthalate	DBP	84-74-2
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	Bis(2-Methoxyethyl) Phthalate	DMEP	117-82-8
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯	Bis(4-Methyl-2-Pentyl phthalate)	BMPP	146-50-9
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	Bis(2-N-Ethoxyethyl) Phthalate	DEEP	605-54-9
8	邻苯二甲酸二戊酯	Diamyl Phthalate	DPP	131-18-0
9	邻苯二甲酸二己酯	Di-N-Hexyl Phthalate	DHXP	84-75-3
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	Butyl Benzyl Phthalate	BBP	85-68-7
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	Bis(2-N-Butoxyethyl) Phthalate	DBEP	117-83-9
12	邻苯二甲酸二环己酯	Dicyclohexyl Phthalate	DCHP	84-61-7
13	邻苯二甲酸二苯酯	Diphenyl Phthalate	DPhP	84-62-8
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	Bis (2-ethylhexyl) Phthalate	DEHP	117-81-7
15	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-N-Octyl Phthalate	DNOP	117-84-0
16	邻苯二甲酸二异壬酯	Diisononyl Phthalate	DINP	84-76-4
17	邻苯二甲酸二正壬酯	Dinonyl Phthalate	DNP	28553-12-0

附　录　B
（规范性附录）
GPC 馏分切割程序

GPC馏分切割程序见表B.1。

表B.1　GPC 馏分切割程序

序号	时间/min	处理命令	值
1	3.51	开始进样（填充定量环）	RV.A-1
2	4.11	GC 启动	ENENT-1
3	5.51	进样结束（填充定量环结束）	RV.A-0
4	5.71	GC 注入开始	RV.B-1
5	8.39	吹扫气体开启	DEGAS-operate
6	8.49	吹扫气体关闭	DEGAS-OFF
7	8.51	GC 注入结束	RV.B-0

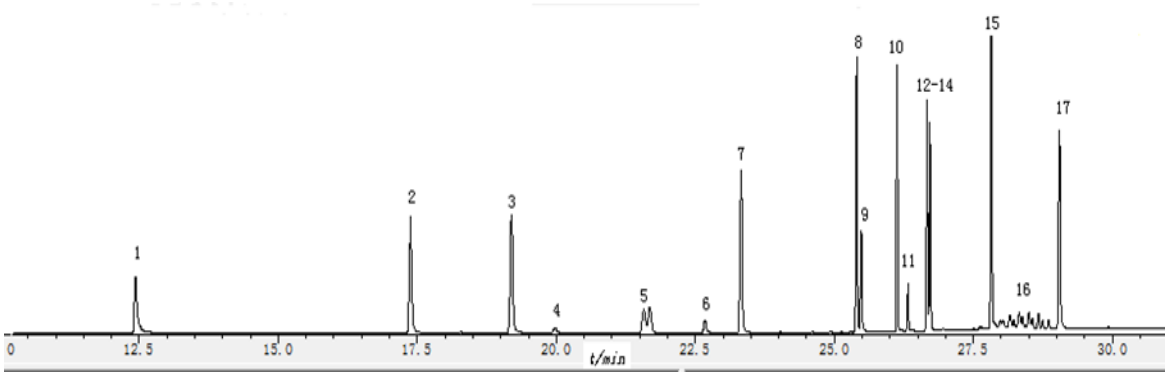
附　录　C
（资料性附录）
17 种邻苯二甲酸酯类物质监测离子对和碰撞能量

17种邻苯二甲酸酯类物质监测离子对和碰撞能量见表C.1。

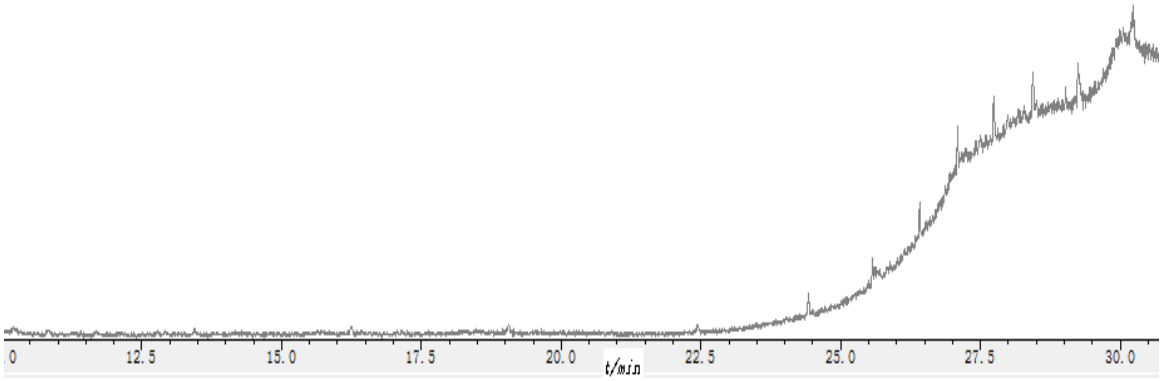
序号	英文缩写	参考保留时间(min)	相对分子质量	定量离子对(m/z)	碰撞能量(eV)	定性离子对(m/z)	碰撞能量(eV)
1	DMP	10.20	194.19	163>77	20	194>163	10
2	DEP	12.43	222.24	177>149	15	149>65	20
3	DIBP	17.38	278.35	149>65	15	223>149	10
4	DBP	19.19	278.35	149>65	20	149>93	15
5	DMEP	19. 98	282.30	149>65	20	176>149	10
6	BMPP	21.58	334.43	149>65	20	149>121	10
7	DEEP	22.67	310.30	193>147	15	149>65	20
8	DPP	23.32	306.40	149>65	20	149>93	15
9	DHXP	25.40	334.45	251>149	20	149>65	20
10	BBP	25.49	312.36	206>149	10	149>65	20
11	DBEP	26.13	366.45	193>149	15	149>65	20
12	DCHP	26.32	330.43	167>149	15	149>65	20
13	DPhP	26.67	318.33	225>77	25	225>141	25
14	DEHP	26.72	390.56	279>149	10	149>65	20
15	DNOP	27.82	390.56	149>65	20	149>93	15
16	DINP	28.20-28.45	418.62	293>149	20	293>127	15
17	DNP	29.05	418.61	149>65	20	149>93	15

附　录　D
（资料性附录）
色谱图示例

17种邻苯二甲酸酯类混合标准工作溶液总离子流色谱图见图D.1，空白菜油样品提取物的总离子流色谱图见图D.2。



图D.1　17 种邻苯二甲酸酯类混合标准工作溶液总离子流色谱图



图D.2　空白菜油样品提取物的总离子流色谱图