ICS 67.050
B20

# 团 体 标 准

T/ NAIA XXX—2022

# 水产品中邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱-质谱法

**Determination of phthalate in aquatic products by Gas chromatographic mass spectrometry method**

2022-XX-XX 发布 2022-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发 布

# 前　言

本标准按照GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》规定编写。

本标准由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本标准起草单位：宁夏回族自治区食品检测研究院、宁夏化学分析测试协会、宁夏回族自治区农产品质量安全监测中心、宁夏回族自治区药品检测研究院

本标准主要起草人：高琳、张瑶、王紫昕、刘继辉、龚慧、马桂娟、吴明、吕毅、张小飞、 常立群、张芦燕

本标准于2022年XX月XX日首次发布。

# 水产品中邻苯二甲酸酯的测定—气相色谱质谱法

## 1 范围

本标准规定了淡水鱼、淡水虾、海鱼、海虾中 17 种邻苯二甲酸酯类物质含量的气相色谱-质谱联用(GC-MS)的测定法。

本标准适用于淡水鱼、淡水虾、海鱼、海虾中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(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(DPhP)、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)含量的外标法测定和确证。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

## 3 方法提要

在试样中加入乙醇水溶液使蛋白变性提取出邻苯二甲酸酯类物质，离心取上清加入 $MgSO_4$ 和 PSA 净化上机测定。采用特征选择离子监测扫描模式(SIM)，以保留时间和定性离子碎片的丰度比定性，外标法定量。

## 4 试剂和材料

除非另有说明，水为 GB/T6682 规定的二级水。

### 4.1 试剂

**4.1.1** 无水乙醇($C_2H_6O$)：色谱纯。

**4.1.2** 80%乙醇水溶液（V/V)：准确量取 400mL 无水乙醇(4.1.1)，加入 100mL 水，混匀。

**4.1.3** 无水 $MgSO_4$：色谱纯。

**4.1.4** N-丙基二乙胺固相分散吸附剂（PSA）：粒径为 40μm 或 120μm，孔径为 6nm。

**4.1.5** $K_2HPO_4$：分析纯。

### 4.2 材料

20mL 或 50mL 聚四氟乙烯管（不含邻苯二甲酸酯）。

### 4.3 标准品

**4.3.1** 16 种邻苯二甲酸酯类标准品 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)、邻苯二甲酸二正丁酯(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)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP),混合液体标准品,浓度为 1000μg/mL,标准品信息、纯度见附录 A。

**4.3.2** 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP):纯度大于 99%，标准品信息参见附录 A。

### 4.4 标准溶液配制

**4.4.1** 16 种邻苯二甲酸酯标准中间溶液(10μg/mL):准确移取邻苯二甲酸酯标准品(1000μg/mL)1mL 至 100mL 容量瓶中,用无水乙醇（3.1.1）准确定容至刻度。

**4.4.2** 16 种邻苯二甲酸酯标准系列工作液:准确吸取 16 种邻苯二甲酸酯标准中间溶液(10μg/mL),用无水乙醇（3.1.1）逐级稀释,配制成浓度为 0.00μg/mL、0.02μg/mL、0.05μg/mL、0.10μg/mL、0.20μg/mL、 0.50μg/mL、1.00μg/mL 、2.00μg/mL 的标准系列溶液,临用时配制。

**4.4.3** 邻苯二甲酸二异壬酯标准储备液(1000μg/mL):准确称取邻苯二甲酸二异壬酯 0.025g(精确到 0.0001g)于 25mL 容量瓶中,用无水乙醇（3.1.1）溶解并准确配制成质量浓度为 1000μg/mL 的标准储备液。

**4.4.4** 邻苯二甲酸二异壬酯标准系列工作液:准确吸取邻苯二甲酸二异壬酯标准储备液(1000μg/mL),用无水乙醇（3.1.1）逐级稀释,配制成浓度为 0.0μg/mL、0.5μg/mL、1.0μg/mL、2.5μg/mL、 5.0μg/mL、10.0μg/mL、20.0μg/mL 的标准系列溶液,临用时配制。

## 5 仪器和设备

注:所用玻璃器皿洗净后,用重蒸水淋洗 3 次,正己烷浸泡 4h,在 200 ℃下烘烤 2h,冷却至室温备用。

**5.1** 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

**5.2** 分析天平:精度 0.001g。

**5.3** 涡旋混合器。

**5.4** 离心机:转速≥4000r/min。

**5.5** 绞肉机。

## 6 分析步骤

### 6.1 试样制备

取约 200g 样品用绞肉机绞为均匀混合状态肉糜后放置磨口玻璃瓶内待用。

### 6.2 试样处理

准确称取 2.0g（精确至 0.001g）制备后的样品于聚四氟乙烯管中，加入 10.0mL80%乙醇水溶液（V/V）（3.1.2），在涡旋混合器上涡旋 2min，静置 30min。加入 1g $K_2HPO_4$（3.1.5），涡旋 1min。静置，4000r/min 离心 5min。取上清液 2.0mL 至 10mL 玻璃具塞磨口离心管中，加入 200mg 无水 $MgSO_4$（3.1.3）、20mg PSA(3.1.4)，涡旋 1min，4000r/min 离心 5min。取上清液上机，供 GC-MS 分析。

### 6.3 空白试验

除不加试样外,均按 6.2 测定步骤进行。

### 6.4 仪器参考条件

#### 6.4.1 气相色谱参考条件

a) 色谱柱:5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管色谱柱,柱长:30 m,内径:0.25 mm,膜厚: 0.25μm,或性能相当者。

b) 进样口温度:270 ℃。

c) 程序升温:初始柱温 60℃,保持 1 min；以 20℃/min 升温至 220℃,保持 1min；再以 5℃/min 升温至 280℃,保持 5min 。

d) 进样方式:不分流进样。

e) 进样量:1μL。

#### 6.4.2 质谱参考条件

a) 电离方式:电子轰击电离源(EI);

b) 传输线温度:280 ℃;

c) 离子源温度:200 ℃;

d) 监测方式:选择离子扫描(SIM),监测离子见附录 B。

e) 溶剂延迟:6min。

### 6.5 标准曲线的制作

将标准系列工作液分别注入气相色谱-质谱联用仪中,以邻苯二甲酸酯各组分峰面积为纵坐标,以系列标准溶液中各组分含量(μg/mL)为横坐标,绘制标准曲线。

邻苯二甲酸二异壬酯的标准系列工作液单独进样测定。

### 6.6 试样溶液的测定

将试样溶液注入气相色谱-质谱联用仪中,得到相应的邻苯二甲酸酯的峰面积,根据标准曲线得到待测液中邻苯二甲酸酯的浓度。

### 6.7 定性确认

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,并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品的质谱图一致,其丰度比与标准品相比应符合表 1,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 C。

**表 1 气相色谱-质谱定性确证相对离子丰度最大容许误差**

| 相对丰度(基峰) | >50% | >20%～50% | >10%～20% | ≤10% |
|---|---|---|---|---|
| GC-MS 相对离子丰度最大允许误差 | ±10% | ±15% | ±20% | ±50% |

## 7. 分析结果的表述

试样中邻苯二甲酸酯的含量按以下公式计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times v}{m} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

式中:

X ——试样中邻苯二甲酸酯的含量,单位：mg/kg;

C ——从标准曲线上查出试样溶液中邻苯二甲酸酯的含量,单位： μg/mL;

$C_0$ ——从标准曲线上查出空白中邻苯二甲酸酯含量，单位： 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)。

结果保留三位有效数字。

## 8. 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术平均值的 10%。

## 9. 其他

本方法的定量限为:邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)的定量限为9.0 mg/kg,邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)定量限为 0.3mg/kg,除 DINP 和 DBP 外其他 16 种目标化合物定量限均为 0.5mg/kg。

# 附录 A
（资料性附录）

**表 A　17 种常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂名称、缩写、CAS 号、分子式**

| 序号 | 中文名称 | 英文名称 | 缩写 | CAS 号 | 分子式 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 邻苯二甲酸二甲酯 | Dimethylphthalate | DMP | 131-11-3 | $C_{10}H_{10}O_4$ |
| 2 | 邻苯二甲酸二乙酯 | Diethylphthalat | DEP | 84-66-2 | $C_{12}H_{14}O_4$ |
| 3 | 邻苯二甲酸二异丁酯 | Diisobutylphthalate | DIBP | 84-69-5 | $C_{16}H_{22}O_4$ |
| 4 | 邻苯二甲酸二正丁酯 | Dibutylphthalate | 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 | $C_{14}H1_8O_6$ |
| 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 | Dipentylphthalate | DPP | 131-18-0 | $C_{18}H_{26}O_4$ |
| 9 | 邻苯二甲酸二己酯 | Dihexylphthalate | DHXP | 84-75-3 | $C_{20}H_{30}O_4$ |
| 10 | 邻苯二甲酸丁基苄基酯 | Benzylbutylphthalate | 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 | Dicyclohexylphthalate | 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 | Diphenylphthalate | DPhP | 84-62-8 | $C_{20}H_{14}O_4$ |
| 15 | 邻苯二甲酸二正辛酯 | Di-n-octylphthalate | DNOP | 117-84-0 | $C_{24}H_{38}O_4$ |
| 16 | 邻苯二甲酸二异壬酯 | Diisononylortho-phthalate | DINP | 28553-12-0 | $C_{26}H_{42}O_4$ |
| 17 | 邻苯二甲酸二壬酯 | Dinonylphthalate | DNP | 84-76-4 | $C_{26}H_{42}O_4$ |

# 附录 B
（资料性附录）

**表 B 邻苯二甲酸酯的保留时间、定性和定量离子**

| 序号 | 化合物名称 | 保留时间/min | 定量离子（m/z） | 定性离子（m/z） |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 邻苯二甲酸二甲酯(DMP) | 8.229 | 163 | 77,194,133 |
| 2 | 邻苯二甲酸二乙酯(DEP) | 9.087 | 149 | 177,105,222 |
| 3 | 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP) | 11.025 | 149 | 223,104,167 |
| 4 | 邻苯二甲酸二正丁酯(DBP | 11.892 | 149 | 223,205,104 |
| 5 | 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP) | 12.251 | 149 | 59,104,176 |
| 6 | 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP | 12.978 | 149 | 167,85,251 |
| 7 | 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP) | 13.440 | 149 | 72,104,193 |
| 8 | 邻苯二甲酸二戊酯(DPP) | 13.889 | 149 | 237,219,104 |
| 9 | 邻苯二甲酸二己酯(DHXP) | 16.245 | 149 | 251,104,233 |
| 10 | 邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP) | 16.495 | 149 | 91,206,104 |
| 11 | 邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP) | 17.930 | 149 | 101,85,193 |
| 12 | 邻苯二甲酸二环己酯(DCHP) | 18.721 | 149 | 167,249,104 |
| 13 | 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP | 18.779 | 149 | 167,279,113 |
| 14 | 邻苯二甲酸二苯酯(DPhP) | 19.205 | 104 | 149,113,101 |
| 15 | 邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP) | 21.456 | 149 | 279,104,261 |
| 16 | 邻苯二甲酸二壬酯(DNP) | 24.372 | 149 | 293,167,275 |
| 17 | 邻苯二甲酸二异壬酯 | 22.067 | 149 | 293，167,127 |

# 附录 C
## (资料性附录)

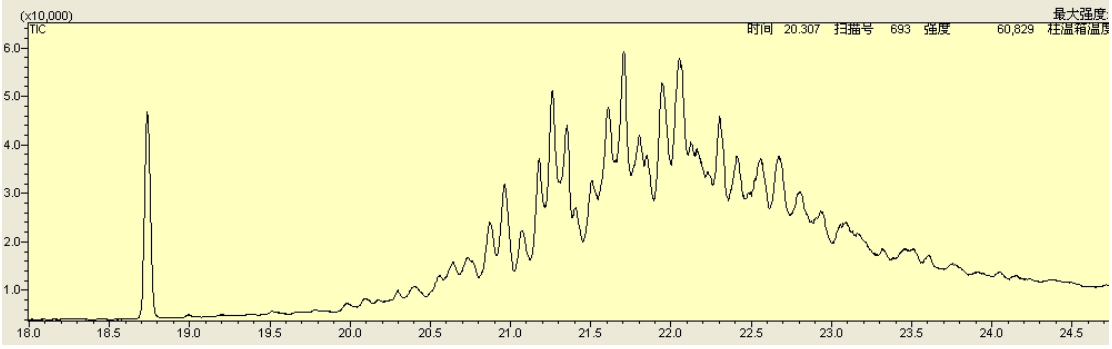


**图 C.1** 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)标准溶液(1.0μg/mL)的总离子流色谱图

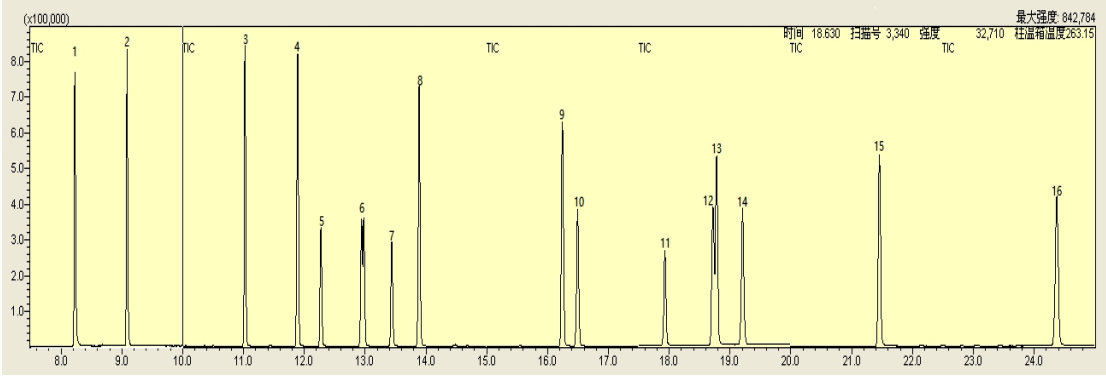


图 C.2 16 种邻苯二甲酸酯标准溶液(1.0μg/mL)的总离子流色谱图

说明：

1——DMP；2——DEP；3——DIBP；4——DBP；5 ——DMEP；6 ——BMPP；
7 ——DEEP； 8 ——DPP； 9——DHXP； 10——BBP； 11——DBEP； 12——DCHP； 13——DEHP；
14——DPhP；15——DNOP；16——DNP。