

中华人民共和国国家标准

GB/T 21928—2008

食品塑料包装材料中 邻苯二甲酸酯的测定

Determination of phthalate esters
in food plastic packaging materials

2008-06-03 发布

2008-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 为资料性附录。

本标准由中国标准化研究院提出。

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：李伟、常宇文、赵玉琪、周相娟、穆同娜、刘艳琴、曹红。

食品塑料包装材料中 邻苯二甲酸酯的测定

1 范围

本标准规定了食品塑料包装材料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。

本标准适用于食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯类物质(16种,参见附录A)含量的测定。

本标准中各邻苯二甲酸酯化合物的检出限为0.05 mg/kg。

2 原理

食品塑料包装材料提取、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

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 丙酮。

3.3 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。

3.4 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。

3.5 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 分析天平:感量0.1 mg和0.01 g。

4.3 超声波发生器。

4.4 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 试样处理

将试样粉碎至单个颗粒 ≤ 0.02 g的细小颗粒,混合均匀,准确称取0.2 g试样(精确至0.1 mg)于具塞三角瓶中,加入20 mL正己烷,超声提取30 min,滤纸过滤,再用正己烷重复上述提取三次,每次10 mL,合并提取液用正己烷定容至50.0 mL,再视试样中邻苯二甲酸酯含量作相应的稀释后,进行GC-MS分析。

5.2 空白试验

试验中使用的试剂按 5.1 处理,进行 GC-MS 分析。

5.3 测定

5.3.1 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:氦气(纯度≥99.999%),流速 1 mL/min;

进样方式:不分流进样;

进样量:1 μL。

5.3.2 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 C;

电离能量:70 eV;

溶剂延迟:5 min。

5.4 定性确证

在 5.3 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(±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±10%偏差;相对丰度 20%~50%时,允许±15%偏差;相对丰度 10%~20%时,允许±20%偏差;相对丰度≤10%时,允许±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 C。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 D。

5.5 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(mg/kg)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(mg/kg);

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);

c₀——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(g)。

计算结果保留三位有效数字。

7 精密度

食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的含量在 0.05 mg/kg~0.2 mg/kg 范围时,本标准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 30%;在 0.2 mg/kg~20 mg/kg 范围时,本标准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 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)

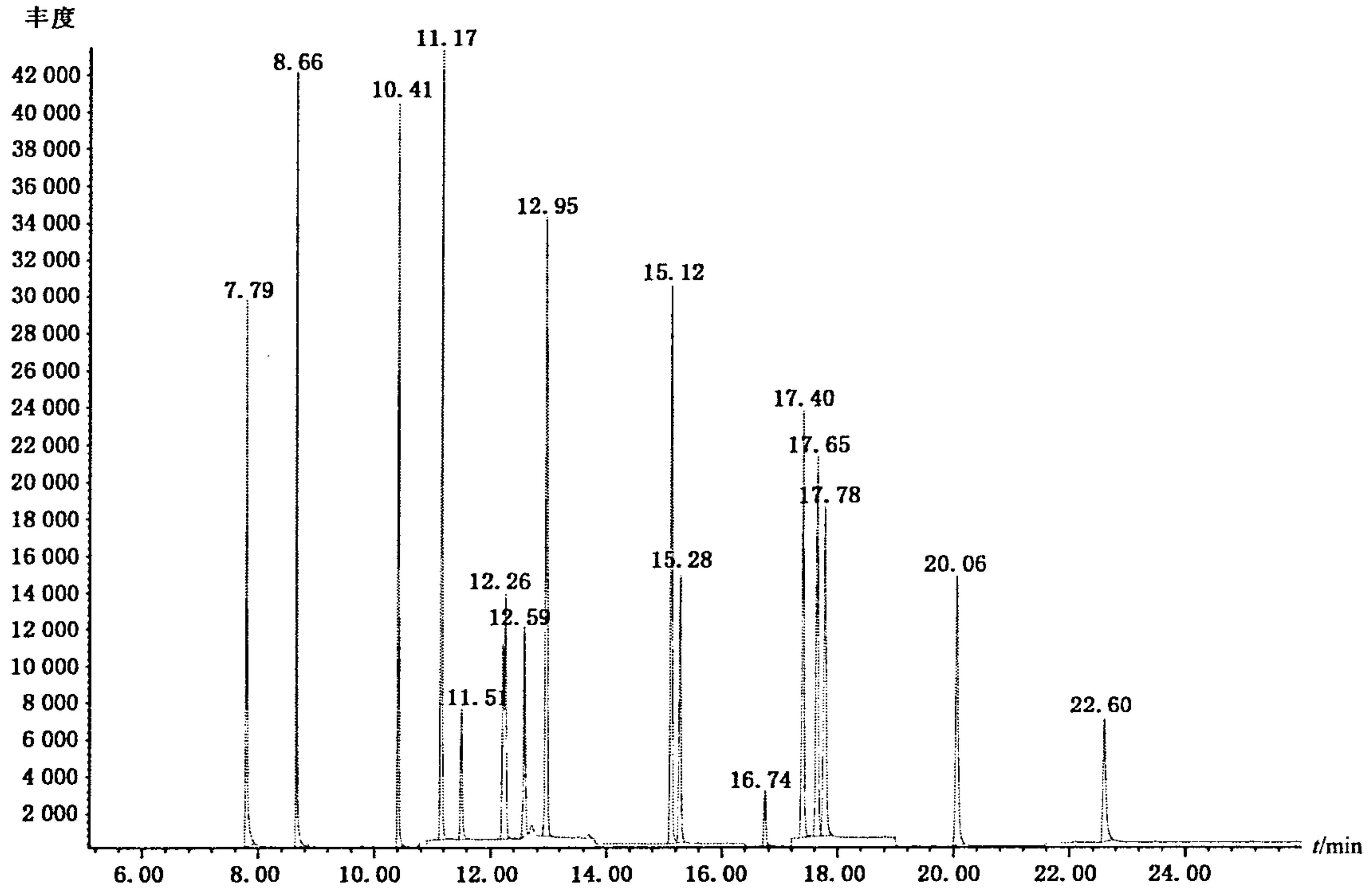
邻苯二甲酸酯类化合物定量和定性选择离子表

表 C.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 D
(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 D.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