

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4121—2015

食品接触材料 高分子材料
橄榄油模拟物中邻苯二甲酸酯的测定
气相色谱-质谱法

Food contact materials—Polymers—Determination of phthalates in olive oil
simulant—Gas chromatography/mass spectrometer

2015-02-09 发布

2015-09-01 实施

中华人民共和国 发布
国家质量监督检验检疫总局

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 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。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国宁波出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：肖道清、刘在美、史红兰、吴倩、刘江、朱晓艳、陈少鸿、曹国洲。

食品接触材料 高分子材料 橄榄油模拟物中邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱-质谱法

1 范围

本标准规定了橄榄油模拟物中邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于与食品接触的高分子材料橄榄油模拟物中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)含量的测定。

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 23296.1 食品接触材料 塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南

3 方法提要

采用乙腈提取迁移到橄榄油中的邻苯二甲酸酯,再用 PSA-Silica 混合填料的固相萃取小柱净化,最后用气相色谱-质谱测定,外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 邻苯二甲酸二丁酯($C_{16}H_{22}O_4$, CAS:84-74-2):纯度大于 97%(质量分数)。

4.2 邻苯二甲酸丁基苄基酯($C_{19}H_{20}O_4$, CAS:85-68-7):纯度大于 97%(质量分数)。

4.3 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯($C_{24}H_{38}O_4$, CAS:117-81-7):纯度大于 97%(质量分数)。

4.4 邻苯二甲酸二正辛酯($C_{24}H_{38}O_4$, CAS:117-84-0):纯度大于 97%(质量分数)。

4.5 邻苯二甲酸二异壬酯($C_{25}H_{42}O_4$, CAS:28553-12-0):纯度大于 96%(质量分数)。

4.6 邻苯二甲酸二异癸酯($C_{28}H_{46}O_4$, CAS:26761-40-0):纯度大于 97%(质量分数)。

4.7 精制橄榄油。

4.8 乙腈:色谱纯。

4.9 丙酮:色谱纯。

4.10 正己烷:色谱纯。

4.11 标准储备液(100 mg/L):分别称取邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯和邻苯二甲酸二异癸酯各 10 mg 于 100 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,在 0 °C~4 °C 密封避光保存,有效期为三个月。

4.12 6 种邻苯二甲酸酯混合中间储备液(10 mg/L):分别准确移取 5 mL 邻苯二甲酸酯标准储备液

(4.11)于 50 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度。

4.13 标准工作溶液:准确移取 6 种邻苯二甲酸酯混合中间储备液(4.12)0.3 mL、0.6 mL、1 mL、2 mL、5 mL 于 10 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度。

4.14 PSA-Silica 柱:含有 PSA 填料和硅胶填料各 500 mg,容积为 6 mL;或相当者。

5 仪器与设备

5.1 气相色谱-质谱仪。

5.2 涡旋振荡器。

5.3 固相萃取装置。

5.4 旋转蒸发器。

5.5 氮吹仪。

5.6 分析天平:感量 0.1 mg。

6 食品模拟物试液的制备

按照 GB/T 23296.1 制取待分析的橄榄油模拟物样品。

7 分析步骤

7.1 提取

称取 1 g(精确至 0.000 1 g)橄榄油模拟物于 10 mL 玻璃离心管中,加入 5 mL 乙腈,涡旋振荡 1 min 后离心分离 2 min(3 000 r/min),将上层乙腈溶液全部转入 25 mL 圆底烧瓶中。按上述方法再提取两次,合并三次提取的乙腈溶液,用旋转蒸发器(15 kPa,40 ℃)蒸至约 2 mL 后再在 40 ℃下用缓和氮气吹至近干。

7.2 净化

依次用 5 mL 丙酮和 5 mL 正己烷活化 PSA-Silica 柱,控制流速约 2 mL/min~3 mL/min,然后将 7.1 中得到的残留物用 2 mL 正己烷转移到 PSA-Silica 柱中,待溶液流出后,加入 3 mL 正己烷洗涤。最后用 6 mL 丙酮和正己烷的混合溶液[丙酮:正己烷(1+20)]洗脱,收集洗脱液,在 40 ℃下用缓和氮气吹至近干,准确加入 1.0 mL 丙酮,涡旋混匀后供气相色谱-质谱检测。

7.3 空白试验

取未浸泡过样品的橄榄油,按以上步骤进行处理。

7.4 气相色谱-质谱参考条件

7.4.1 气相色谱工作条件

- 色谱柱:HP-5MS,30 m×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚),或相当者;
- 升温程序:100 ℃保持 1 min;20 ℃/min 至 200 ℃;15 ℃/min 至 300 ℃,保持 10 min;
- 载气:氮气,纯度≥99.999%;
- 流速:1 mL/min;
- 进样口温度:280 ℃;

- f) 分流模式:不分流;
- g) 进样量:1 μL ;
- h) 色谱-质谱接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.4.2 质谱工作条件:

- a) 离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;
- b) 电离方式:EI;
- c) 电离能量:70 eV;
- d) 测定方式:选择离子监测;
- e) 溶剂延迟:8 min。

7.5 绘制标准工作曲线

按照 7.4 中所列测定条件,对标准工作溶液(4.13)进行测定。分别以标准工作溶液中邻苯二甲酸酯的浓度为横坐标,以对应的定量离子峰面积为纵坐标,分别绘制标准工作曲线,得到线性方程。

按式(1)计算回归参数:

$$y = a \times x + b \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- y ——标准工作溶液中邻苯二甲酸酯定量离子峰面积;
- a ——回归曲线的斜率;
- x ——标准工作溶液中邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- b ——回归曲线的截距。

7.6 试液的测定

将空白试液(7.3)和待测试液(7.2)依次进样,得到邻苯二甲酸酯的定量离子峰面积。

7.7 定性

按照气相色谱-质谱条件(7.4)对标准工作溶液(4.13)及待测液进行测定。如果待测液中的色谱峰保留时间与标准工作溶液一致(变化范围在 $\pm 2.5\%$ 之内);待测液中目标化合物的选择离子丰度比(见表 1)与标准工作溶液的丰度比一致,相对丰度偏差不得超过表 1 的规定,则可判断待测液中存在目标化合物。邻苯二甲酸酯的典型色谱图参见附录 A,特征离子参见附录 B。

表 1 相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%~50%	>10%~20%	$\leq 10\%$
允许的相对偏差	$\pm 20\%$	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 50\%$

7.8 定量

将 7.6 中得到的定量离子峰面积扣除空白溶液中对应的定量离子峰面积后代入式(1),得到待测试液中邻苯二甲酸酯的浓度。样品溶液中待测物的响应值均应在标准工作曲线的线性范围内,若超出线性范围,则应用丙酮稀释到线性范围所包含的浓度。

DINP 和 DIDP 由于包含不可分离的同分异构体,应分别将其所有同分异构体的峰面积进行加和。

8 结果计算

橄榄油模拟物中邻苯二甲酸酯的含量 X_i 按式(2)计算:

$$X_i = \frac{c_i \times V}{m} \times f \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

X_i ——橄榄油模拟物中某种邻苯二甲酸酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_i ——待测试液中某种邻苯二甲酸酯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——定容体积,单位为毫升(mL);

f ——稀释倍数;

m ——称样量,单位为克(g)。

计算结果以平行测定值的算术平均值表示,按科学计数法保留两位有效数字。

9 测定低限

6种邻苯二甲酸酯的测定低限如表2所示。

表2 6种邻苯二甲酸酯的测定低限

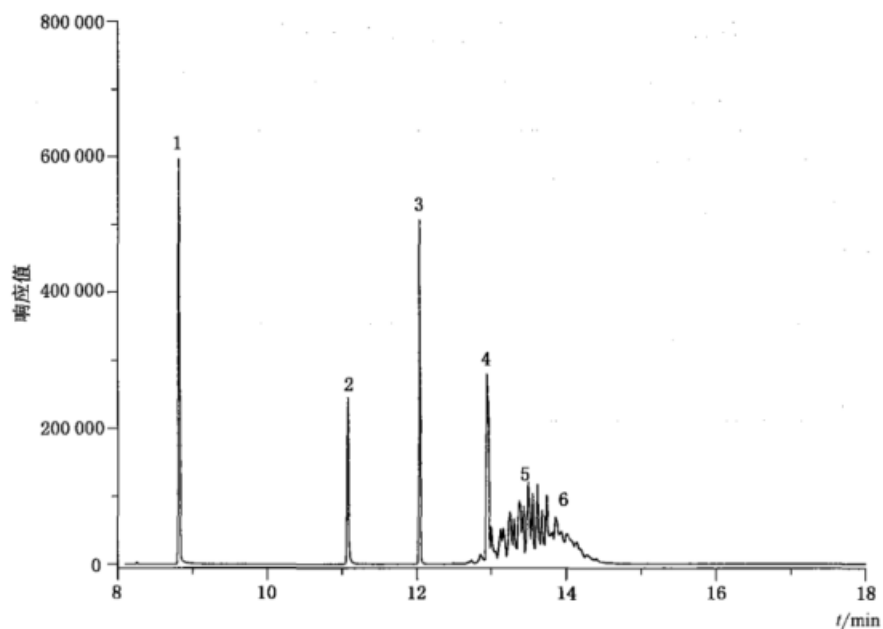
化合物	DBP	BBP	DEHP	DNOP	DINP	DIDP
测定低限 mg/kg	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

10 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不得超过其算术平均值的15%。

附录 A
(资料性附录)

6 种邻苯二甲酸酯的选择离子色谱图



说明:

- 1——邻苯二甲酸二丁酯(DBP);
- 2——邻苯二甲酸丁基苯基酯(BBP);
- 3——邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP);
- 4——邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP);
- 5——邻苯二甲酸二异壬酯(DINP);
- 6——邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)。

图 A.1 6 种邻苯二甲酸酯(5 mg/kg)的选择离子色谱图

附 录 B
(资料性附录)

6 种邻苯二甲酸酯的特征离子和定量离子

表 B.1 6 种邻苯二甲酸酯的特征离子和定量离子

编号	化合物名称	特征离子	定量离子
1	邻苯二甲酸二丁酯	149,150,223,205	149
2	邻苯二甲酸丁基苄基酯	91,149,206,238	149
3	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	149,150,167,279	149
4	邻苯二甲酸二正辛酯	149,150,261,279	279
5	邻苯二甲酸二异壬酯	127,149,167,293	293
6	邻苯二甲酸二异癸酯	141,149,150,307	307