

BJS

食品补充检验方法

BJS 202101

食品中对苯二甲酸二辛酯的测定

20××-××-××发布

国家市场监督管理总局

发布

食品中对苯二甲酸二辛酯的测定

1 范围

本方法规定了食品中对苯二甲酸二辛酯的气相色谱-质谱联用测定方法。

本方法适用于白酒、饮料、果冻、糕点、植物油、芝麻酱、黄油等食品中对苯二甲酸二辛酯含量的测定。

2 原理

各类食品经提取和净化后采用气相色谱-质谱联用仪进行测定。采用特征选择离子监测模式(SIM),以保留时间和定性离子碎片丰度比定性,峰面积外标法定量。

3 试剂和材料

除另有规定,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

3.1.1 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

3.1.2 乙腈(C_2H_3N):色谱纯。

3.1.3 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯。

3.1.4 丙酮(CH_3COCH_3):色谱纯。

3.1.5 固相萃取(SPE)柱:PSA/Silica 复合填料玻璃柱(1 000 mg,6 mL)。

3.2 标准品

对苯二甲酸二辛酯,纯度 $\geq 98\%$,或经国家计量行政部门等权威机构认证并发布的标准物质。其中文名称、英文名称、CAS号、分子式、相对分子质量、结构式参见附录A。

3.3 标准溶液的配制

3.3.1 标准储备液(1 000 $\mu\text{g/mL}$):准确称取对苯二甲酸二辛酯标准品(3.2)100 mg(精确至0.1 mg),置于100 mL容量瓶中,用正己烷溶解并定容至刻度,配制成质量浓度为1 000 mg/L标准储备溶液。置于4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期6个月。

3.3.2 标准中间液(10 $\mu\text{g/mL}$):准确移取标准储备液(3.3.1)1.00 mL,置于100 mL容量瓶中,用正己烷定容至刻度,摇匀,配制成质量浓度为10 mg/L标准中间液,置于4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期3个月。

3.3.3 基质标准工作曲线的制备:分别准确称取阴性样品0.5 g(精确至0.000 1 g)于具塞磨口离心管中,分别加入标准中间液(3.3.2)适量,按照试样的处理(6.1)制得基质标准工作溶液,使不含油脂样品测定质量浓度为0.025 $\mu\text{g/mL}$ 、0.050 $\mu\text{g/mL}$ 、0.10 $\mu\text{g/mL}$ 、0.20 $\mu\text{g/mL}$ 、0.40 $\mu\text{g/mL}$ 、0.50 $\mu\text{g/mL}$,含油脂样品测定质量浓度为0.125 $\mu\text{g/mL}$ 、0.25 $\mu\text{g/mL}$ 、0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、0.80 $\mu\text{g/mL}$ 、1.50 $\mu\text{g/mL}$ 、2.50 $\mu\text{g/mL}$ 。基质标准工作溶液应现配现用。

4 仪器与设备

- 4.1 气相色谱-质谱联用仪(配有 EI 源)。
- 4.2 离心机:转速 $\geq 2\ 000$ r/min。
- 4.3 分析天平:感量为 0.000 1 g。
- 4.4 氮吹浓缩仪。
- 4.5 超声波清洗器。
- 4.6 涡漩混合器。
- 4.7 固相萃取装置。

注:所用玻璃器皿洗净后,用重蒸水淋洗 3 次,丙酮浸泡 1 h,沥干,在 200 °C 下烘干 2 h,冷却至室温备用。

5 试样制备

- 5.1 液态样品:取约 200 mL 样品混匀后放置磨口玻璃瓶内待用。
- 5.2 半固态和固态样品:分别取约 200 g 样品经均质后放置磨口玻璃瓶内待用。

6 测定步骤

6.1 试样的处理

6.1.1 不含油脂样品(白酒、饮料、果冻、糕点等)

准确称取试样 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 25 mL 具塞磨口离心管中,加入 2 mL~5 mL 蒸馏水,涡漩混匀,再准确加入 10 mL 正己烷,涡漩 1 min,剧烈振摇 1 min,超声提取 20 min(超声时,冰浴保持温度在 25 °C 以下),2 000 r/min 离心 5 min,取上清液,供 GC-MS 分析。

6.1.2 含油脂样品

6.1.2.1 液态含油脂样品(植物油等)

准确称取试样 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 具塞磨口离心管中,依次加入 100 μ L 正己烷和 2 mL 乙腈,涡漩 1 min,超声提取 20 min,2 000 r/min 离心 5 min,收集上清液。残渣中加入 2 mL 乙腈,涡漩 1 min,2 000 r/min 离心 5 min,收集上清液。再加入 2 mL 乙腈重复提取 1 次,合并 3 次上清液,待 SPE 净化。

6.1.2.2 固态、半固态含油脂样品(芝麻酱、黄油等)

准确称取试样 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 具塞磨口离心管中,加入 1.0 mL 正己烷,涡漩 2 min,再加入 5 mL 乙腈,涡漩 1 min,超声提取 20 min,2 000 r/min 离心 5 min,收集上清液。再加入 5 mL 乙腈重复提取 1 次,合并上清液。40 °C 氮气吹至近干,加入 6 mL 乙腈,涡漩混匀,待 SPE 净化。

注:固态含油样品融化为液态油脂混匀后称取,并在提取过程中保持液态。

6.1.2.3 SPE 净化

SPE 柱依次加入 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙腈活化,弃去流出液;将待净化液加入 SPE 小柱,收集流出液;再加入 5 mL 乙腈,收集流出液,合并两次收集的流出液,加入 1 mL 丙酮,40 °C 氮气吹至近干,正己烷准确定容至 2 mL,涡漩混匀,供 GC-MS 分析。

整个操作过程中,应避免接触塑料制品。

6.2 仪器条件

6.2.1 气相色谱条件如下:

- a) 色谱柱:HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),或性能相当者。
- b) 进样口温度:250 °C。
- c) 升温程序:初始柱温 60 °C,保持 1 min;以 20 °C/min 升温至 220 °C,保持 1 min;再以 5 °C/min 升温至 250 °C,保持 1 min;再以 1 °C/min 升温至 255 °C,保持 2 min;再以 20 °C/min 升温至 290 °C,保持 3 min。
- d) 载气:高纯氦气(纯度>99.999%)。
- e) 载气流速:1.0 mL/min。
- f) 传输线温度为:280 °C。
- g) 进样方式:不分流进样。
- h) 进样量:1 μL。

6.2.2 质谱条件如下:

- a) 电离方式:电子轰击源(EI);
- b) 电离能量:70 eV;
- c) 离子源温度:230 °C;
- d) 溶剂延迟:7 min;
- e) 监测方式:选择离子监测(SIM);
- f) 对苯二甲酸二辛酯检测离子为 m/z 112、121、261 和 279,定量离子 m/z 261。

6.3 试样测定

将标准系列工作溶液(3.3.3)和试样溶液(6.1.1、6.1.2.3)分别注入气相色谱-质谱联用仪中测定。根据保留时间和相对离子对丰度比定性(表 1),外标峰面积定量。标准品选择离子监测(SIM)色谱图、质谱图参见附录 B 图 B.1。

表 1 定性时相对离子丰度的允许相对偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

7 空白试验

除不加试样外,均按试样同法处理。

8 结果计算

试样中待测组分的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X —— 试样中对苯二甲酸二辛酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——试样测定溶液中对苯二甲酸二辛酯的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

ρ_0 ——空白试样中对苯二甲酸二辛酯的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的取样量,单位为克(g)。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,含量小于 $1 \text{ mg}/\text{kg}$ 时,结果保留到小数点后两位;含量大于 $1 \text{ mg}/\text{kg}$ 时结果,结果保留到小数点后一位。

9 检测方法的灵敏度、准确度、精密度

9.1 灵敏度

本方法在食品中检出限为 $0.20 \text{ mg}/\text{kg}$,定量限为 $0.50 \text{ mg}/\text{kg}$ 。

9.2 准确度

本方法在 $0.50 \text{ mg}/\text{kg} \sim 5.00 \text{ mg}/\text{kg}$ 的添加水平上的回收率范围为 $75.6\% \sim 109.5\%$ 。

9.3 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 15% 。

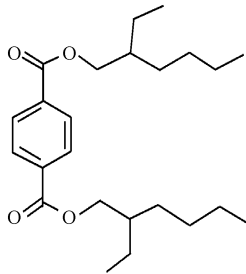
附录 A

(资料性)

对苯二甲酸二辛酯相关信息表

对苯二甲酸二辛酯名称、CAS 号、分子式、相对分子质量、结构式见表 A.1。

表 A.1 对苯二甲酸二辛酯名称、CAS 号、分子式、相对分子质量、结构式

名称	CAS 号	分子式	相对分子质量	结构式
对苯二甲酸二辛酯 Diocetyl terephthalate	6422-86-2	$C_{24}H_{38}O_4$	390.56	

附录 B

(资料性)

对苯二甲酸二辛酯标准谱图

对苯二甲酸二辛酯选择离子监测(SIM)色谱图及质谱图(0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$)见图 B.1。

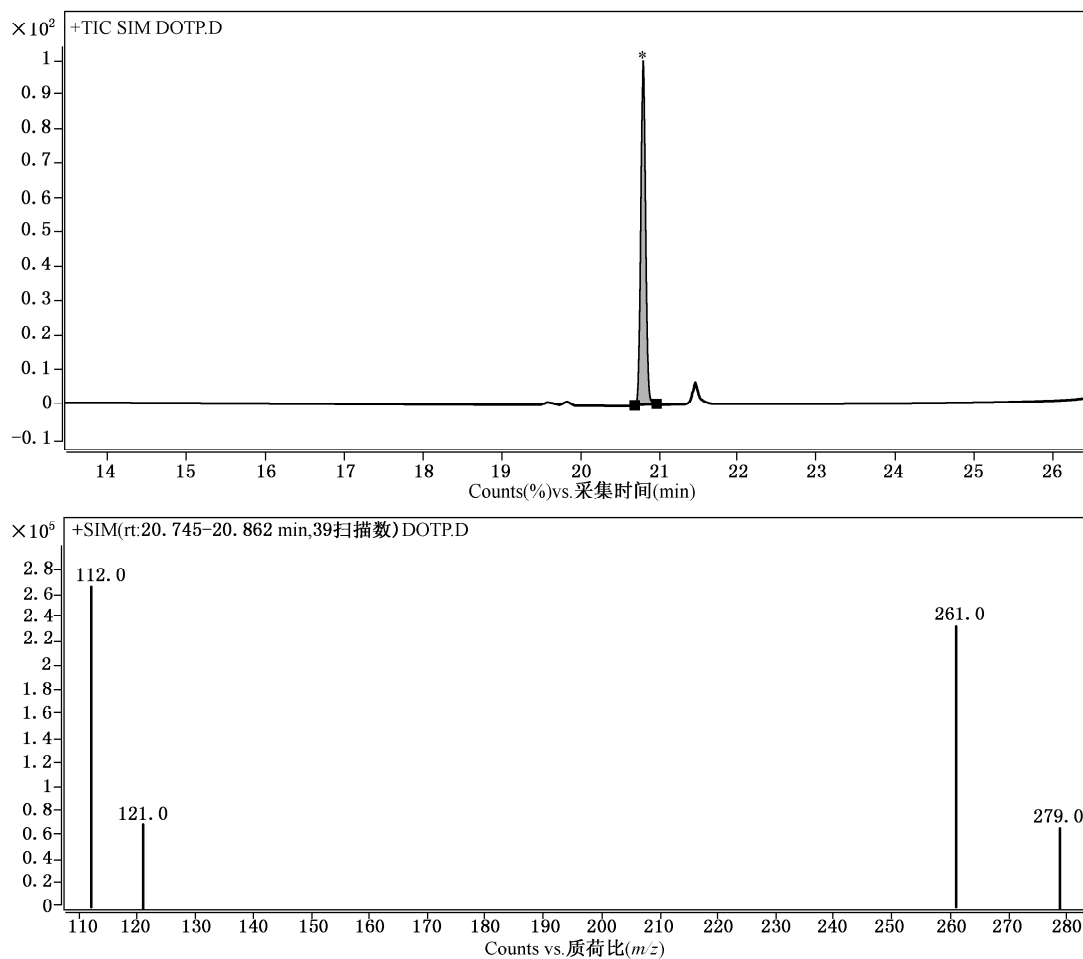


图 B.1 对苯二甲酸二辛酯选择离子监测(SIM)色谱图及质谱图(0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

本方法负责起草单位:南京市食品药品监督检验院。

本方法验证单位:武汉食品化妆品检验所、江苏省食品药品监督检验研究院、成都市食品药品检验研究院、辽宁省食品检验检测院(辽宁省药物研究院)、山东省食品药品检验研究院。

本方法主要起草人:凌睿、孙小杰、江改青、李雪银、黄孟丽、杨永、王多娇、李绍波、佟晓波、陈克云。