



中华人民共和国国家标准

GB 5009.271—2016

食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定

2016-12-23 发布

2017-06-23 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
国家食品药品监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》和 SN/T 3147—2012《出口食品中邻苯二甲酸酯的测定》。

本标准与 GB/T 21911—2008 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定”;
- 增加了邻苯二甲酸二烯丙酯和邻苯二甲酸二异壬酯两种目标化合物;
- 增加了同位素内标法定量作为第一法;
- 修改了前处理方法;
- 修改了方法的检出限。

食品安全国家标准

食品中邻苯二甲酸酯的测定

1 范围

本标准第一法规定了食品中 16 种邻苯二甲酸酯类物质含量的气相色谱-质谱联用(GC-MS)的测定方法;第二法规定了食品中 18 种邻苯二甲酸酯类物质含量的气相色谱-质谱联用(GC-MS)的测定方法。

本标准第一法适用于食品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)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)含量的内标法测定和确证;第二法适用于食品中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、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。

第一法 气相色谱-质谱法 同位素内标法

2 原理

在试样中加入氘代的邻苯二甲酸酯作为内标,各类食品经提取、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),以保留时间和定性离子碎片的丰度比定性,同位素内标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为色谱纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

3.1 试剂

3.1.1 正己烷(C_6H_{14})。

3.1.2 乙腈(C_2H_5N)。

3.1.3 丙酮(CH_3COCH_3)。

3.1.4 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

3.2 标准品

3.2.1 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1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,标准品信息、纯度见附录A。

3.2.2 16种氘代同位素的邻苯二甲酸酯内标

D_4 -邻苯二甲酸二甲酯(D_4 -DMP)、 D_4 -邻苯二甲酸二乙酯(D_4 -DEP)、 D_4 -邻苯二甲酸二异丁酯(D_4 -DIBP)、 D_4 -邻苯二甲酸二正丁酯(D_4 -DBP)、 D_4 -邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(D_4 -DMEP)、 D_4 -邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(D_4 -BMPP)、 D_4 -邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(D_4 -DEEP)、 D_4 -邻苯二甲酸二戊酯(D_4 -DPP)、 D_4 -邻苯二甲酸二己酯(D_4 -DHXP)、 D_4 -邻苯二甲酸丁基苄基酯(D_4 -BBP)、 D_4 -邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(D_4 -DBEP)、 D_4 -邻苯二甲酸二环己酯(D_4 -DCHP)、 D_4 -邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(D_4 -DEHP)、 D_4 -邻苯二甲酸二苯酯(D_4 -DPhP)、 D_4 -邻苯二甲酸二正辛酯(D_4 -DNOP)、 D_4 -邻苯二甲酸二壬酯(D_4 -DNP);纯度 $>99\%$ 。

3.3 标准溶液配制

3.3.1 16种邻苯二甲酸酯标准中间溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):准确移取邻苯二甲酸酯标准品(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)1 mL至100 mL容量瓶中,用正己烷准确定容至刻度。

3.3.2 16种氘代同位素的邻苯二甲酸酯内标溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):准确称取16种氘代同位素的邻苯二甲酸酯内标各0.01 g(精确到0.000 1 g)于100 mL容量瓶中,用正己烷溶解并准确定容至刻度。

3.3.3 16种氘代同位素的邻苯二甲酸酯内标的标准使用液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):准确移取16种氘代同位素的邻苯二甲酸酯内标(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)10 mL于100 mL容量瓶中,加入正己烷并准确定容至刻度。

3.3.4 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(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$),用正己烷逐级稀释,配制成浓度为0.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准系列溶液,同时加入内标使用液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$),使内标浓度均为0.125 $\mu\text{g}/\text{mL}$,临用时配制。

4 仪器和设备

注:所用玻璃器皿洗净后,用重蒸水淋洗3次,丙酮浸泡1 h,在200 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤2 h,冷却至室温备用。

4.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

4.2 分析天平:精度0.000 1 g。

4.3 氮吹仪。

4.4 涡旋振荡器。

4.5 超声波发生器。

4.6 离心机:转速 $\geq 4\ 000$ r/min。

4.7 粉碎机。

4.8 固相萃取(SPE)装置。

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

5 分析步骤

5.1 试样制备

5.1.1 液态样品:取约 200 mL 样品混匀后放置磨口玻璃瓶内待用。

5.1.2 半固态和固态样品:分别取约 200 g 样品经粉碎后放置磨口玻璃瓶内待用。

5.2 试样处理

5.2.1 液态试样

5.2.1.1 液态试样 A:液体乳、饮料、酱油、食醋、白酒、蜂蜜等

准确称取试样 1.0 g(精确至 0.000 1g)于 25 mL 具塞磨口离心管中,加入 125 μ L 同位素内标使用液,加入 2mL~5 mL 蒸馏水,涡旋混匀,再准确加入 10 mL 正己烷,涡旋 1 min,剧烈振摇 1 min,超声提取 30 min,1 000 r/min 离心 5 min,取上清液,供 GC-MS 分析。

5.2.1.2 液态试样 B:植物油等

液态油脂混匀后准确称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 具塞磨口离心管中,加入 25 μ L 同位素内标使用液,依次加入 100 μ L 正己烷和 2 mL 乙腈,涡旋 1 min,超声提取 20 min,4 000 r/min 离心 5 min,收集上清液。残渣中加入 2 mL 乙腈,涡旋 1 min,4 000 r/min 离心 5 min。再加入 2 mL 乙腈重复提取 1 次,合并 3 次上清液,待 SPE 净化。

5.2.2 半固态试样

5.2.2.1 半固态试样 A:果冻、甜面酱等

准确称取混匀试样 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 25 mL 具塞磨口离心管中,加入 125 μ L 同位素内标使用液,加入 2mL~5 mL 蒸馏水,涡旋混匀,再准确加入 10 mL 正己烷,涡旋 1 min,剧烈振摇 1 min,超声提取 30 min,1 000 r/min 离心 5 min,取上清液,供 GC-MS 分析。

5.2.2.2 半固态试样 B:芝麻酱、含油调味酱等

将样品充分粉碎混匀后准确称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 具塞磨口离心管中,加入 25 μ L 同位素内标使用液,加入 1 mL 正己烷,涡旋 2 min,再加入 5 mL 乙腈,涡旋 1 min,超声提取 20 min,4 000 r/min 离心 5 min,收集上清液。加入 5 mL 乙腈重复提取 1 次,合并上清液。40 $^{\circ}$ C 氮气吹干,加入 6 mL 乙腈,涡旋混匀,待 SPE 净化。

5.2.3 固态试样

5.2.3.1 固态试样 A:乳粉、米粉、鸡精、味精、干酪、糖果、花粉、肉制品、糕点、方便面、果蔬及其制品等

准确称取混匀试样 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 25 mL 具塞磨口离心管中,加入 125 μ L 同位素内标使用液,加入 2mL~5 mL 蒸馏水,涡旋混匀,再准确加入 10 mL 正己烷,涡旋 1 min,剧烈振摇 1 min,超声提取 30 min,1 000 r/min 离心 5 min,取上清液,供 GC-MS 分析。

5.2.3.2 固态试样 B:黄油等

将样品充分粉碎混匀后准确称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 具塞磨口离心管中,加入 25 μ L 同位素内标使用液,加入 1 mL 正己烷,涡旋 2 min,再加入 5 mL 乙腈,涡旋 1 min,超声提取 20 min,4 000 r/min 离心 5 min,收集上清液。加入 5 mL 乙腈重复提取 1 次,合并上清液。40 $^{\circ}$ C 氮气吹至近干,加入 6 mL 乙腈,涡旋混匀,待 SPE 净化。

注:黄油应融化为液态油脂混匀后称取,并在提取过程中保持液态。

5.3 SPE 净化

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 氮吹至近干,正己烷准确定容至 2 mL,涡旋混匀,供 GC-MS 分析。

5.4 空白试验

除不加试样外,均按 5.2、5.3 测定步骤进行。

注:整个操作过程中,应避免接触塑料制品。

5.5 仪器参考条件

5.5.1 气相色谱参考条件

5.5.1.1 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:0.25 μm ,或性能相当者。

5.5.1.2 进样口温度:260 °C。

5.5.1.3 程序升温: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 20 °C/min 升温至 290 °C,保持 7.5 min。

5.5.1.4 载气:高纯氦(纯度>99.999%),流速:1.0 mL/min。

5.5.1.5 进样方式:不分流进样。

5.5.1.6 进样量:1 μL 。

5.5.2 质谱参考条件

5.5.2.1 电离方式:电子轰击电离源(EI);

5.5.2.2 电离能量:70 eV;

5.5.2.3 传输线温度:280 °C;

5.5.2.4 离子源温度:230 °C;

5.5.2.5 监测方式:选择离子扫描(SIM),监测离子见附录 B。

5.5.2.6 溶剂延迟:7 min。

5.6 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及其对应氘代同位素内标的峰面积比值为纵坐标,以系列标准溶液中各组分含量($\mu\text{g}/\text{mL}$)与对应氘代同位素内标含量($\mu\text{g}/\text{mL}$)比值为横坐标,绘制标准曲线。

5.7 试样溶液的测定

将试样溶液注入气相色谱-质谱联用仪中,由试样中邻苯二甲酸酯各组分及其内标峰面积比值进行定量计算,得出试样溶液中各组分含量($\mu\text{g}/\text{mL}$)与对应氘代同位素内标含量($\mu\text{g}/\text{mL}$)比值。再根据试样中加入的对应氘代同位素内标含量($\mu\text{g}/\text{mL}$)计算试样溶液中邻苯二甲酸酯各组分含量($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

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($\pm 0.5\%$)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。

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%

邻苯二甲酸酯的总离子流色谱图见附录 C。

6 分析结果的表述

试样中邻苯二甲酸酯的含量按式(1)计算:

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

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);
- ρ —— 从标准工作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($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- V —— 试样定容体积,单位为毫升(mL);
- m —— 试样的质量,单位为克(g);
- 1 000 —— 换算系数。

计算结果应扣除空白值。结果大于等于 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术平均值的 10%。

8 其他

本方法的定量限为:邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)定量限为 0.3 mg/kg,除 DBP 外其他 15 种邻苯二甲酸酯定量限均为 0.5 mg/kg。

第二法 气相色谱-质谱法 外标法

9 原理

各类食品提取、净化后采用气相色谱-质谱法测定。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丰度比定性,外标法定量。

10 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为色谱纯,水为 GB/T 6682 规定的二级水。

10.1 试剂

同 3.1。

10.2 标准品

10.2.1 16 种邻苯二甲酸酯类标准品:同 3.2.1。

10.2.2 邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP):标准品信息、纯度参见附录 A。

10.2.3 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP):标准品信息、纯度参见附录 A。

10.3 标准溶液配制

10.3.1 邻苯二甲酸二烯丙酯标准储备液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$):准确称取邻苯二甲酸二烯丙酯 0.025 g(精确到 0.000 1 g)于 25 mL 容量瓶中,用正己烷溶解并准确配制成质量浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。

10.3.2 邻苯二甲酸二异壬酯标准储备液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$):准确称取邻苯二甲酸二异壬酯 0.025 g(精确到 0.000 1 g)于 25 mL 容量瓶中,用正己烷溶解并准确配制成质量浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。

10.3.3 17 种邻苯二甲酸酯标准中间液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$):分别准确移取 16 种邻苯二甲酸酯标准品(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)和邻苯二甲酸二烯丙酯标准储备液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)各 1 mL 至 100 mL 容量瓶中加入正己烷并准确定容至刻度。

10.3.4 17 种邻苯二甲酸酯标准系列工作液:准确吸取 17 种邻苯二甲酸酯标准中间溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$),用正己烷逐级稀释,配制成浓度为 0.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准系列溶液,临用时配制。

10.3.5 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(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$),用正己烷逐级稀释,配制成浓度为 0.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准系列溶液,临用时配制。

11 仪器和设备

同 4。

12 分析步骤

12.1 试样制备

同 5.1。

12.2 试样处理

除不加同位素内标外,均按 5.2 测定步骤进行。

12.3 SPE 净化

同 5.3。

12.4 空白试验

除不加试样外,均按 12.2、12.3 测定步骤进行。

12.5 仪器参考条件

除扫描方式外同 5.5。

扫描方式:选择离子扫描(SIM),监测离子参见附录 D。

12.6 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,测定相应的邻苯二甲酸酯的色谱峰面积,以标准工作液的质量浓度为横坐标,以相应的峰面积为纵坐标,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。

12.7 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。

12.8 定性确认

在 12.5 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($\pm 0.5\%$)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,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 E。

13 分析结果的表述

试样中邻苯二甲酸酯的含量按式(2)计算:

$$X = \rho \times \frac{V}{m} \times \frac{1\ 000}{1\ 000} \dots\dots\dots (2)$$

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);

ρ ——从标准工作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($\mu\text{g/mL}$);

V ——试样定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

1 000 ——换算系数。

计算结果应扣除空白值。结果大于等于 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。

14 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%。

15 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,邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)定量限为 0.3 mg/kg,除 DINP 和 DBP 外其他 16 种目标化合物定量限均为 0.5 mg/kg。

附 录 A
常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂信息表

18 种常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂名称、缩写、CAS 号、分子式、纯度见表 A.1。

表 A.1 18 种常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂名称、缩写、CAS 号、分子式、纯度

序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS 号	分子式	纯度/%
1	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	99.5
2	邻苯二甲酸二乙酯	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	99.0
3	邻苯二甲酸二烯丙酯	Diallyl phthalate	DAP	131-17-9	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	97.0
4	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	DIBP	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	99.0
5	邻苯二甲酸二正丁酯	Dibutyl phthalate	DBP	84-74-2	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	99.0
6	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	94.0
7	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	98.0
8	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	99.5
9	邻苯二甲酸二戊酯	Dipentyl phthalate	DPP	131-18-0	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	99.2
10	邻苯二甲酸二己酯	Dihexyl phthalate	DHXP	84-75-3	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	99.0
11	邻苯二甲酸丁基苄基酯	Benzyl butyl phthalate	BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	97.0
12	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	98.5
13	邻苯二甲酸二环己酯	Dicyclohexyl phthalate	DCHP	84-61-7	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	99.5
14	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	99.0
15	邻苯二甲酸二苯酯	Diphenyl phthalate	DPhP	84-62-8	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	99.5
16	邻苯二甲酸二正辛酯	Di-n-octyl phthalate	DNOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	97.5
17	邻苯二甲酸二异壬酯	Diisononyl ortho-phthalate	DINP	28553-12-0	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	98.5
18	邻苯二甲酸二壬酯	Dinonyl phthalate	DNP	84-76-4	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	99.5

附录 B

同位素内标法中邻苯二甲酸酯监测离子参数

B.1 同位素内标法中 16 种 D₄-邻苯二甲酸酯的保留时间、定性和定量离子参数见表 B.1。

表 B.1 D₄-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	定性离子(<i>m/z</i>)	定量离子(<i>m/z</i>)
1	D ₄ -邻苯二甲酸二甲酯(D ₄ -DMP)	7.65	167,77,198,137	167
2	D ₄ -邻苯二甲酸二乙酯(D ₄ -DEP)	8.51	153,181,109,197	153
3	D ₄ -邻苯二甲酸二异丁酯(D ₄ -DIBP)	10.20	153,227,108,171	153
4	D ₄ -邻苯二甲酸二正丁酯(D ₄ -DBP)	10.92	153,227,209,108	153
5	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(D ₄ -DMEP)	11.24	59,153,108,76	153
6	D ₄ -邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(D ₄ -BMPP)	11.97	153,171,85,255	153
7	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(D ₄ -DEEP)	12.27	72,153,108,197	153
8	D ₄ -邻苯二甲酸二戊酯(D ₄ -DPP)	12.63	153,241,223,108	153
9	D ₄ -邻苯二甲酸二己酯(D ₄ -DHXP)	14.72	153,255,108,237	153
10	D ₄ -邻苯二甲酸丁基苄基酯(D ₄ -BBP)	14.86	153,91,210,136	153
11	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(D ₄ -DBEP)	16.28	153,105,85,197	153
12	D ₄ -邻苯二甲酸二环己酯(D ₄ -DCHP)	16.93	153,171,253,108	153
13	D ₄ -邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(D ₄ -DEHP)	17.17	153,171,283,117	153
14	D ₄ -邻苯二甲酸二苯酯(D ₄ -DPhP)	17.29	229,77,108,157	229
15	D ₄ -邻苯二甲酸二正辛酯(D ₄ -DNOP)	19.53	153,283,108,265	153
16	D ₄ -邻苯二甲酸二壬酯(D ₄ -DNP)	22.02	153,297,171,279	153

B.2 同位素内标法中 16 种邻苯二甲酸酯的保留时间、定性和定量离子参数见表 B.2。

表 B.2 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	定性离子(<i>m/z</i>)	定量离子(<i>m/z</i>)
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	7.66	163,77,194,133	163
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	8.51	149,177,105,222	149
3	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	10.21	149,223,104,167	149
4	邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)	10.93	149,223,205,104	149
5	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	11.25	59,149,104,176	149
6	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)	11.97	149,167,85,251	149
7	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)	12.29	72,149,104,193	149
8	邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	12.65	149,237,219,104	149
9	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	14.73	149,251,104,233	149

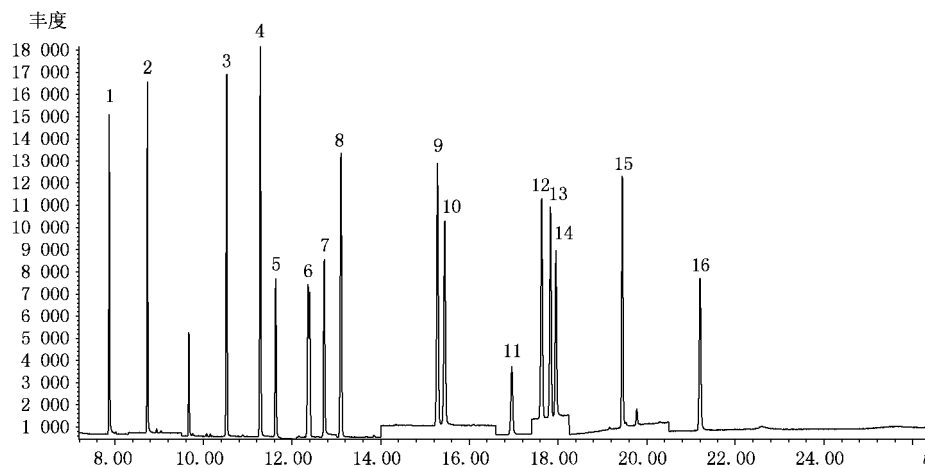
表 B.2 (续)

序号	化合物名称	保留时间/min	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	14.88	149,91,206,104	149
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)	16.30	149,101,85,193	149
12	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	16.95	149,167,249,104	149
13	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	17.19	149,167,279,113	149
14	邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)	17.31	225,77,104,153	225
15	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	19.55	149,279,104,261	149
16	邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	22.03	149,293,167,275	149

附录 C

邻苯二甲酸酯标准溶液的总离子流色谱图(同位素内标法)

16 种邻苯二甲酸酯标准溶液(0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的总离子流色谱图(同位素内标法)见图 C.1。



说明:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1——DMP(D_4 -DMP); | 9 ——DHXP(D_4 -DHXP); |
| 2——DEP(D_4 -DEP); | 10 ——BBP(D_4 -BBP); |
| 3——DIBP(D_4 -DIBP); | 11 ——DBEP(D_4 -DBEP); |
| 4——DBP(D_4 -DBP); | 12 ——DCHP(D_4 -DCHP); |
| 5——DMEP(D_4 -DMEP); | 13 ——DEHP(D_4 -DEHP); |
| 6——BMPP(D_4 -BMPP); | 14 ——DPhP(D_4 -DPhP); |
| 7——DEEP(D_4 -DEEP); | 15 ——DNOP(D_4 -DNOP); |
| 8——DPP(D_4 -DPP); | 16 ——DNP(D_4 -DNP)。 |

图 C.1 16 种邻苯二甲酸酯标准溶液(0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的总离子流色谱图(同位素内标法)

附 录 D

外标法中邻苯二甲酸酯监测离子参数

外标法中 18 种邻苯二甲酸酯的保留时间、定性和定量离子参数见表 D.1。

表 D.1 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	定性离子(m/z)	定量离子(m/z)
1	邻苯二甲酸二甲酯(DMP)	7.66	163,77,194,133	163
2	邻苯二甲酸二乙酯(DEP)	8.51	149,177,105,222	149
3	邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)	9.73	41,132,149,189	149
4	邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)	10.21	149,223,104,167	149
5	邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)	10.93	149,223,205,104	149
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)	11.25	59,149,104,176	149
7	邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)	11.97	149,167,85,251	149
8	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)	12.29	72,149,104,193	149
9	邻苯二甲酸二戊酯(DPP)	12.65	149,237,219,104	149
10	邻苯二甲酸二己酯(DHXP)	14.73	149,251,104,233	149
11	邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)	14.88	149,91,206,104	149
12	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)	16.30	149,101,85,193	149
13	邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)	16.95	149,167,249,104	149
14	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)	17.19	149,167,279,113	149
15	邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)	17.31	225,77,104,153	225
16	邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)	18.5~21.5	127,149,167,293	149
17	邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)	19.55	149,279,104,261	149
18	邻苯二甲酸二壬酯(DNP)	22.03	149,293,167,275	149

附录 E

邻苯二甲酸酯标准溶液的总离子流色谱图(外标法)

E.1 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)标准溶液(1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的总离子流色谱图(外标法)见图 E.1。

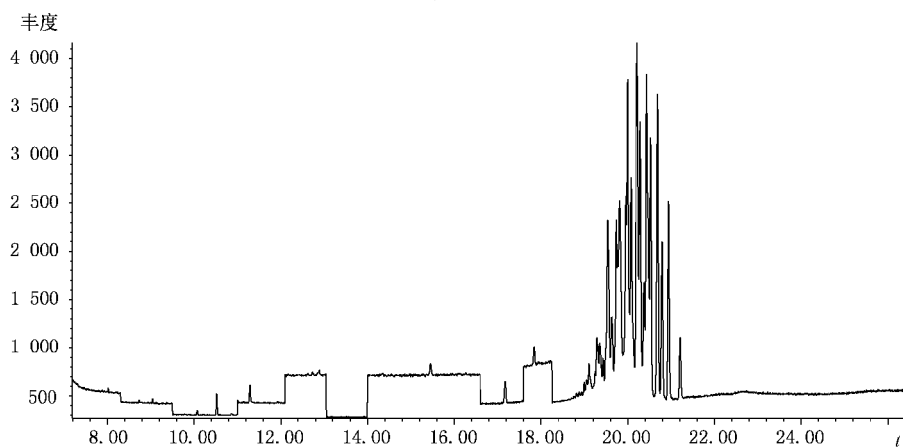
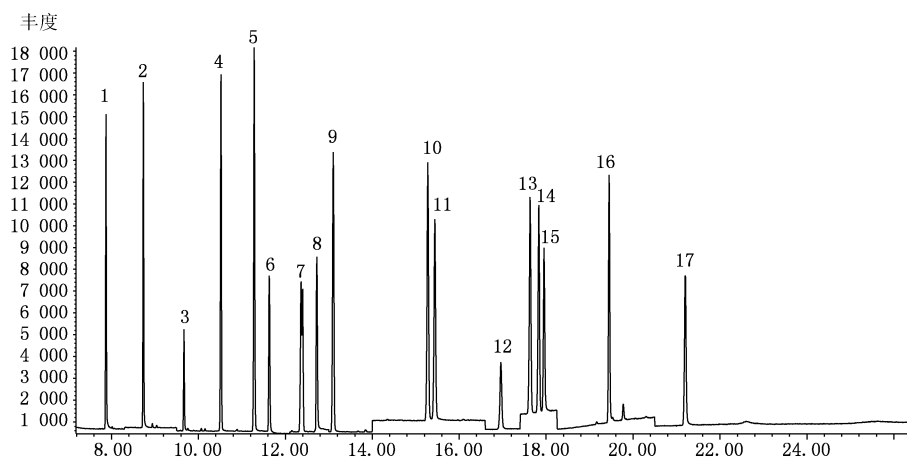


图 E.1 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)标准溶液(1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的总离子流色谱图(外标法)

E.2 17种邻苯二甲酸酯标准溶液(0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的总离子流色谱图(外标法)见图 E.2。



说明:

1—DMP;	6 —DMEP;	11—BBP;	16—DNOP;
2—DEP;	7 —BMPP;	12—DBEP;	17—DNP。
3—DAP;	8 —DEEP;	13—DCHP;	
4—DIBP;	9 —DPP;	14—DEHP;	
5—DBP;	10 —DHXP;	15—DPhP;	

图 E.2 17种邻苯二甲酸酯标准溶液(0.12 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的总离子流色谱图(外标法)