



# 中华人民共和国粮食行业标准

LS/T 6131—2018

---

## 粮油检验 植物油中邻苯二甲酸酯类 化合物的测定

Inspection of grain and oils—Determination of phthalate esters in vegetable oils

2018-01-08 发布

2018-03-01 实施

---

国家粮食局 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家粮食局提出。

本标准由全国粮油标准化技术委员会(SAC/TC 270)归口。

本标准起草单位：国家粮食局科学研究院、中国检验检疫科学研究院。

本标准主要起草人：张东、薛雅琳、张蕊、冯峰、李秀娟、栾霞。

# 粮油检验 植物油中邻苯二甲酸酯类化合物的测定

## 1 范围

本标准规定了植物油中邻苯二甲酸酯类化合物的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于植物油中邻苯二甲酸酯类化合物的测定。包括 DMP-邻苯二甲酸二甲酯、DEP-邻苯二甲酸二乙酯、DIBP-邻苯二甲酸二异丁酯、DBP-邻苯二甲酸二丁酯、DCHP-邻苯二甲酸二环己酯、DEHP-邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、DINP-邻苯二甲酸二异壬酯、DIDP-邻苯二甲酸二异癸酯 8 种邻苯二甲酸酯类化合物。

本标准的定量限(LOQ):DINP 和 DIDP 为 0.5 mg/kg,其余为 0.05 mg/kg。

## 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 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

## 3 原理

样品经提取、净化后,用气相色谱-质谱联用仪进行测定。采用特征离子监测模式(SIM),以保留时间和离子碎片的丰度比定性,以标准品定量离子的峰面积进行外标法定量。

## 4 试剂和材料

本标准中所有用到的有机试剂,在使用前,应进行空白试验。如本底值高于定量限,应重蒸,直至本底值低于定量限。

除非另有说明,在分析中应使用分析纯试剂,水为 GB/T 6682 推荐使用的二级水。

4.1 乙腈:色谱纯。

4.2 丙酮:色谱纯。

4.3 甲醇:色谱纯。

4.4 标准品:参见附录 A

4.5 标准储备液:称取标准品(4.4),精确至 0.1 mg,用乙腈(4.1)配制成 1 000 mg/L 的标准储备液,于 4℃ 冰箱避光保存备用。

4.6 标准工作液:将标准储备液(4.5)用乙腈稀释至浓度分别为 0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L 的标准工作液。

## 5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),配有电子轰击离子源(EI)。
- 5.2 分析天平:感量为 0.1 mg 和 0.01 g。
- 5.3 离心机:转速不低于 4 000 r/min,带有控温装置。
- 5.4 氮吹仪。
- 5.5 漩涡混合器。
- 5.6 玻璃移液管:1 mL、5 mL、10 mL。
- 5.7 具塞玻璃试管:25 mL、50 mL。

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

## 6 试样制备、保存

### 6.1 试样制备

植物油样品可直接混匀后称量。

### 6.2 试样保存

试样均于 0~4 °C 保存。在制样的操作过程中,应避免接触塑料,防止样品受到污染。

## 7 测定步骤

### 7.1 试样处理

准确称取 1.0 g 样品(6.2,精确到 0.01 g)于 25 mL 具塞磨口玻璃试管(5.7)中,准确加入 5 mL 乙腈(4.1),涡旋振荡 1 min,于 4 000 r/min 下离心 2 min,收集上清液。重复提取 1 次,合并上清液。于 40 °C 氮吹至干。乙腈(4.1)定容至 1 mL,涡旋振荡 1 min,放入-18 °C 冰箱中 24 h,4 000 r/min 下 4 °C 冷冻离心 2 min,取上清液供 GC-MS 分析。

### 7.2 空白试验

除不称取试样外,其余步骤按 7.1 进行。

### 7.3 测定

#### 7.3.1 气相色谱-质谱条件

色谱柱:DB 5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×1.0 μm)。

进样口温度:280 °C。

升温程序:初始温度为 60 °C,保持 1 min,以 30 °C/min 升温至 220 °C,保持 1 min,以 5 °C/min 升温至 280 °C,保持 25 min;以 5 °C/min 升温至 300 °C,保持 8 min

载气:99.999% 氦气,恒流模式,流速 1.5 mL/min。

进样方式:不分流进样。

进样量:1.0 μL。

接口温度:280 °C。

电离方式:电子轰击电离(EI)

离子源温度:300℃。

监测模式:选择离子监测模式(SIM),监测离子见表1。

电离能量:70 eV。

溶剂延迟:10 min。

表1 邻苯二甲酸酯类化合物监测离子

| 序号 | 化合物名称          | 英文缩写 | 特征离子/( <i>m/z</i> )              | 丰度比               |
|----|----------------|------|----------------------------------|-------------------|
| 1  | 邻苯二甲酸二甲酯       | DMP  | 163 <sup>+</sup> , 77, 135, 194  | 100 : 26 : 9 : 6  |
| 2  | 邻苯二甲酸二乙酯       | DEP  | 149 <sup>+</sup> , 121, 177, 222 | 100 : 8 : 21 : 2  |
| 3  | 邻苯二甲酸二异丁酯      | DIBP | 149 <sup>+</sup> , 167, 205, 223 | 100 : 3 : 2 : 6   |
| 4  | 邻苯二甲酸二丁酯       | DBP  | 149 <sup>+</sup> , 121, 205, 223 | 100 : 2 : 3 : 3   |
| 5  | 邻苯二甲酸二环己酯      | DCHP | 149 <sup>+</sup> , 104, 167, 249 | 100 : 4 : 31 : 6  |
| 6  | 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 | DEHP | 167 <sup>+</sup> , 104, 149, 279 | 19 : 9 : 100 : 2  |
| 7  | 邻苯二甲酸二异壬酯      | DINP | 293 <sup>+</sup> , 127, 149, 167 | 8 : 11 : 100 : 5  |
| 8  | 邻苯二甲酸二异癸酯      | DIOP | 307 <sup>+</sup> , 141, 149, 167 | 11 : 14 : 100 : 5 |

### 7.3.2 定性确证

使用气相色谱-质谱定性分析时,相对离子丰度最大允许偏差见表2。

表2 定性时相对离子丰度的最大允许偏差

| 相对离子丰度/%  | >50 | 20~50 | 10~20 | ≤10 |
|-----------|-----|-------|-------|-----|
| 允许的相对偏差/% | ±10 | ±15   | ±20   | ±50 |

### 7.3.3 定量分析

本标准采用外标法定量测定。以各邻苯二甲酸酯类化合物浓度为横坐标,以各自定量离子峰面积为纵坐标做标准曲线。用试样中各邻苯二甲酸酯类化合物峰面积与标准曲线比较定量。

## 8 结果计算和表示

按式(1)分别计算试样中各种邻苯二甲酸酯类化合物的含量,计算结果应扣除空白

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V \times 1\,000}{A_{is} \times m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$X_i$  ——试样中每种化合物的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$A_i$  ——试样液中每种化合物的峰面积;

$c_i$  ——标准工作液中每种化合物的浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$V$  ——最终定容体积,单位为毫升(mL);

$A_{is}$  ——标准工作液中每种化合物的峰面积;

$m$  ——最终样液代表的试样质量,单位为克(g)。

计算结果保留3位有效数字。

## 9 精密度

### 9.1 重复性

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的绝对差小于或等于重复性限( $r$ )的情况应大于 95%。  
邻苯二甲酸酯类化合物含量的重复性限( $r$ )参见附录 B。

### 9.2 再现性

在再现性条件下获得的两个独立测试结果的绝对差小于或等于再现性限( $R$ )的情况应大于 95%。  
邻苯二甲酸酯类化合物含量的再现性限( $R$ )参见附录 B。

附 录 A  
(资料性附录)

邻苯二甲酸酯类化合物信息

邻苯二甲酸酯类化合物信息见表 A.1。

表 A.1 8 种邻苯二甲酸酯类化合物信息

| 序号 | 化合物名称          | 英文名称                        | 英文缩写 | CAS 号      | 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  | 邻苯二甲酸二环己酯      | Dicyclohexyl phthalate      | DCHP | 84-61-7    | $C_{20}H_{26}O_4$ |
| 6  | 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 | Bis(2-ethylhexyl) phthalate | DEHP | 117-81-7   | $C_{21}H_{36}O_4$ |
| 7  | 邻苯二甲酸二异壬酯      | Diisononyl ortho-phthalate  | DINP | 68515-48-0 | $C_{26}H_{42}O_4$ |
| 8  | 邻苯二甲酸二异癸酯      | Diisodecyl ortho-phthalate  | DIDP | 26761-40-0 | $C_{28}H_{44}O_4$ |

**附 录 B**  
(资料性附录)  
实验室间比对试验

表 B.1~表 B.8 给出了多家实验室采用气相色谱-质谱法测定植物油中 8 种邻苯二甲酸酯类化合物含量的结果,测试结果按 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 进行统计分析,统计结果汇总见表 B.1~表 B.8。

**表 B.1 DMP 统计结果**

| 样品             | 1     | 2     | 3     |
|----------------|-------|-------|-------|
| 含量水平/(mg/kg)   | 0.1   | 1     | 10    |
| 实验室数目          | 5     | 5     | 5     |
| 参加统计实验室数目      | 5     | 5     | 5     |
| 离群实验室数目        | 1     | 2     | 2     |
| 平均值            | 0.08  | 0.80  | 7.69  |
| 重复性标准偏差, $s_r$ | 0.004 | 0.020 | 0.130 |
| 重复性限, $r$      | 0.011 | 0.056 | 0.365 |
| 重复性变异系数/%      | 4.627 | 2.480 | 1.696 |
| 再现性标准偏差, $s_R$ | 0.008 | 0.032 | 0.445 |
| 再现性限, $R$      | 0.022 | 0.089 | 1.246 |
| 再现性变异系数/%      | 9.285 | 3.962 | 5.786 |

**表 B.2 DEP 统计结果**

| 样品             | 1     | 2      | 3     |
|----------------|-------|--------|-------|
| 含量水平/(mg/kg)   | 0.1   | 1      | 10    |
| 实验室数目          | 5     | 5      | 5     |
| 参加统计实验室数目      | 5     | 5      | 5     |
| 离群实验室数目        | 1     | 1      | 1     |
| 平均值            | 0.07  | 0.86   | 8.44  |
| 重复性标准偏差, $s_r$ | 0.006 | 0.024  | 0.262 |
| 重复性限, $r$      | 0.016 | 0.068  | 0.731 |
| 重复性变异系数/%      | 8.080 | 2.828  | 3.108 |
| 再现性标准偏差, $s_R$ | 0.006 | 0.116  | 0.789 |
| 再现性限, $R$      | 0.017 | 0.325  | 2.209 |
| 再现性变异系数/%      | 8.756 | 13.433 | 9.348 |



表 B.3 DIBP 统计结果

| 样品                | 1      | 2      | 3      |
|-------------------|--------|--------|--------|
| 含量水平/(mg/kg)      | 0.1    | 1      | 10     |
| 实验室数 <i>n</i>     | 5      | 5      | 5      |
| 参加统计实验室数 <i>n</i> | 5      | 5      | 5      |
| 离群实验室数 <i>H</i>   | 2      | 0      | 1      |
| 平均值               | 0.09   | 1.01   | 9.03   |
| 重复性标准偏差, $s_r$    | 0.007  | 0.101  | 0.375  |
| 重复性限, $r$         | 0.019  | 0.284  | 1.050  |
| 重复性变异系数/%         | 7.315  | 10.012 | 1.152  |
| 再现性标准偏差, $s_R$    | 0.020  | 0.201  | 0.939  |
| 再现性限, $R$         | 0.055  | 0.563  | 2.630  |
| 再现性变异系数/%         | 21.426 | 19.843 | 10.397 |

表 B.4 DBP 统计结果

| 样品                | 1      | 2      | 3      |
|-------------------|--------|--------|--------|
| 含量水平/(mg/kg)      | 0.1    | 1      | 10     |
| 实验室数 <i>n</i>     | 5      | 5      | 5      |
| 参加统计实验室数 <i>n</i> | 5      | 5      | 5      |
| 离群实验室数 <i>H</i>   | 1      | 1      | 1      |
| 平均值               | 0.08   | 0.99   | 9.51   |
| 重复性标准偏差, $s_r$    | 0.004  | 0.033  | 0.510  |
| 重复性限, $r$         | 0.012  | 0.092  | 1.429  |
| 重复性变异系数/%         | 5.493  | 3.328  | 5.366  |
| 再现性标准偏差, $s_R$    | 0.016  | 0.179  | 1.252  |
| 再现性限, $R$         | 0.044  | 0.503  | 3.505  |
| 再现性变异系数/%         | 19.175 | 18.091 | 13.158 |

表 B.5 DCIP 统计结果

| 样品             | 1      | 2      | 3     |
|----------------|--------|--------|-------|
| 含量水平/(mg/kg)   | 0.1    | 1      | 10    |
| 实验室数 $n$       | 5      | 5      | 5     |
| 参加统计实验室数 $m$   | 5      | 5      | 5     |
| 离群实验室数 $H$     | 1      | 0      | 2     |
| 平均值            | 0.09   | 0.91   | 8.26  |
| 重复性标准偏差, $s_r$ | 0.003  | 0.032  | 0.367 |
| 重复性限, $r$      | 0.009  | 0.090  | 1.028 |
| 重复性变异系数/ %     | 3.711  | 3.564  | 1.148 |
| 再现性标准偏差, $s_R$ | 0.013  | 0.131  | 0.166 |
| 再现性限, $R$      | 0.036  | 0.367  | 1.305 |
| 再现性变异系数/ %     | 14.395 | 14.466 | 5.645 |

表 B.6 DEHP 统计结果

| 样品             | 1      | 2      | 3      |
|----------------|--------|--------|--------|
| 含量水平/(mg/kg)   | 0.1    | 1      | 10     |
| 实验室数 $n$       | 5      | 5      | 5      |
| 参加统计实验室数 $m$   | 5      | 5      | 5      |
| 离群实验室数 $H$     | 1      | 0      | 1      |
| 平均值            | 0.07   | 0.92   | 8.65   |
| 重复性标准偏差, $s_r$ | 0.006  | 0.111  | 0.518  |
| 重复性限, $r$      | 0.016  | 0.311  | 1.451  |
| 重复性变异系数/ %     | 8.091  | 12.007 | 5.992  |
| 再现性标准偏差, $s_R$ | 0.042  | 0.155  | 1.148  |
| 再现性限, $R$      | 0.117  | 0.433  | 4.054  |
| 再现性变异系数/ %     | 57.820 | 16.714 | 16.740 |

表 B.7 DINP 统计结果

| 样品             | 1      | 2      | 3      |
|----------------|--------|--------|--------|
| 含量水平/(mg/kg)   | 0.5    | 5      | 50     |
| 实验室数口          | 5      | 5      | 5      |
| 参加统计实验室数日      | 5      | 5      | 5      |
| 离群实验室数H        | 1      | 2      | 1      |
| 平均值            | 0.43   | 4.81   | 45.90  |
| 重复性标准偏差, $s_r$ | 0.017  | 0.262  | 1.674  |
| 重复性限, $r$      | 0.047  | 0.733  | 4.686  |
| 重复性变异系数/%      | 3.935  | 5.446  | 3.616  |
| 再现性标准偏差, $s_R$ | 0.057  | 0.758  | 10.118 |
| 再现性限, $R$      | 0.160  | 2.122  | 29.170 |
| 再现性变异系数/%      | 13.422 | 15.770 | 22.697 |

表 B.8 DIDP 统计结果

| 样品             | 1      | 2     | 3     |
|----------------|--------|-------|-------|
| 含量水平/(mg/kg)   | 0.5    | 5     | 50    |
| 实验室数口          | 5      | 5     | 5     |
| 参加统计实验室数日      | 5      | 5     | 5     |
| 离群实验室数H        | 1      | 2     | 2     |
| 平均值            | 0.42   | 4.88  | 46.56 |
| 重复性标准偏差, $s_r$ | 0.017  | 0.200 | 1.226 |
| 重复性限, $r$      | 0.047  | 0.560 | 3.433 |
| 重复性变异系数/%      | 3.985  | 4.097 | 2.633 |
| 再现性标准偏差, $s_R$ | 0.072  | 0.111 | 2.315 |
| 再现性限, $R$      | 0.202  | 0.403 | 6.482 |
| 再现性变异系数/%      | 17.144 | 2.945 | 4.972 |

附录 C  
(资料性附录)  
质谱图

8 种邻苯二甲酸类化合物标准品 GC-MS-SIM 图见图 C.1。

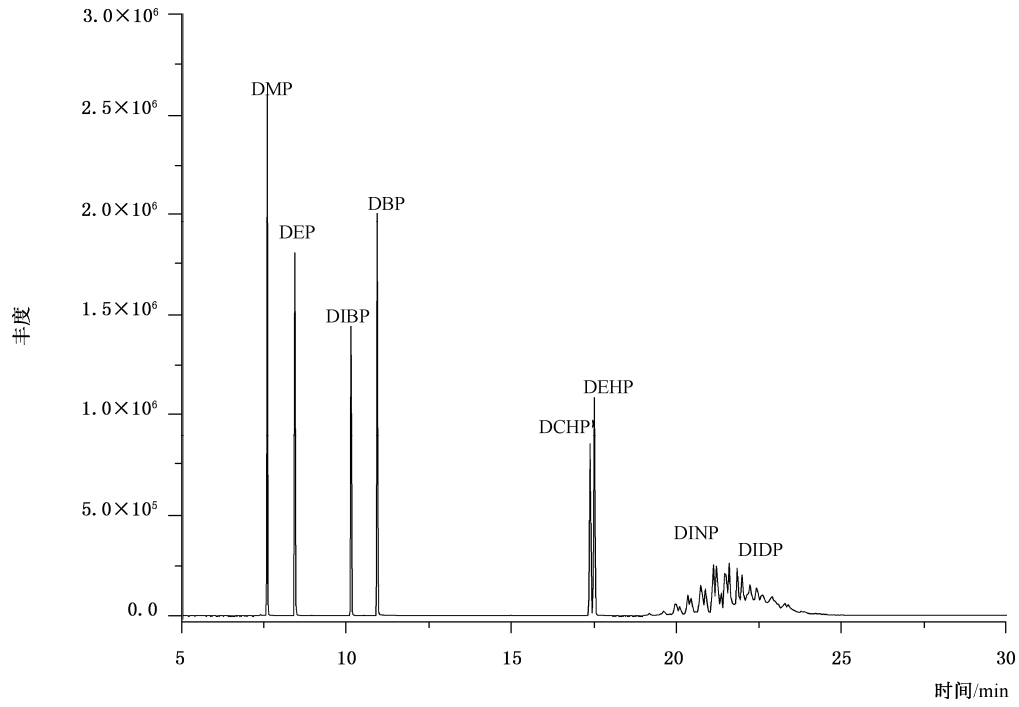


图 C.1 8 种邻苯二甲酸类化合物标准品 GC-MS-SIM 图