



# 中华人民共和国国家标准

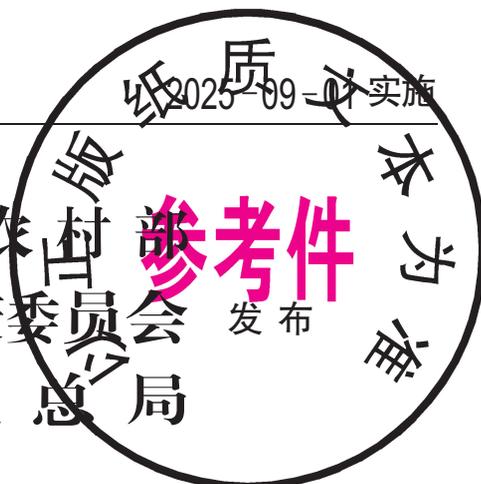
GB 31656.19—2025

## 食品安全国家标准 水产品中邻苯二甲酸酯类物质残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

National food safety standard—  
Determination of phthalic acid esters in aquatic products by liquid  
chromatography-tandem mass spectrometry method

2025-06-03 发布

中华人民共和国农业农村部  
中华人民共和国国家卫生健康委员会  
国家市场监督管理总局





## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。



# 食品安全国家标准

## 水产品中邻苯二甲酸酯类物质残留量的测定

### 液相色谱-串联质谱法

#### 1 范围

本文件规定了水产品中 21 种邻苯二甲酸酯(PAEs)含量检测的制样和液相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于鱼、虾、蟹、贝等水产品可食组织中邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯、邻苯二甲酸二戊酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二丙酯、邻苯二甲酸二异丙酯、邻苯二甲酸二异戊酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯含量的检测,其他水产品的检测可参照执行。

#### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 30891—2014 水产品抽样规范

#### 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

#### 4 原理

水产品中的邻苯二甲酸酯经乙腈提取,分散固相萃取净化,反相液相色谱柱分离,以甲醇和 0.1%甲酸水溶液为流动相进行洗脱,应用液相色谱-串联质谱法测定和确证,基质匹配外标法定量。

#### 5 试剂与材料

除另有规定外,所有试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

##### 5.1 试剂

5.1.1 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):色谱纯。

5.1.2 乙腈( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):色谱纯。

5.1.3 甲酸( $\text{HCOOH}$ ):色谱纯。

5.1.4 氯化钠( $\text{NaCl}$ )。

5.1.5 无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ):经 600 °C 灼烧 5 h,置于干燥器中备用。

##### 5.2 溶液配制

0.1%甲酸溶液:量取水 500 mL,加入甲酸 0.5 mL,混匀。

##### 5.3 标准品

邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、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)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)、邻苯二甲酸二异丙酯(DIPrP)、邻苯二甲酸二异戊酯(DIPP)、邻苯二甲酸二庚酯(DHP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP),纯度均 $\geq 97.0\%$ ,具体见附录 A。

#### 5.4 标准溶液制备

5.4.1 邻苯二甲酸酯(PAEs)标准储备液:称取适量的 DMP、DEP、DAP、DMEP、BMPP、DEEP、DPP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DPhP、DNOP、DPrP、DIPrP、DIPP、DHP、DNP、DEHP、DBP 和 DIBP,分别用甲醇溶解定容成  $100 \mu\text{g}/\text{mL}$  的标准储备液。 $-18^\circ\text{C}$  避光保存,有效期为 12 个月。

5.4.2 混合标准工作液:分别准确移取适量邻苯二甲酸酯标准储备液,用甲醇稀释,配制成  $1.0 \mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准工作液。 $-18^\circ\text{C}$  避光保存,有效期为 6 个月。

#### 5.5 材料

5.5.1 乙二胺-N-丙基(PSA)粉:粒径为  $40 \mu\text{m}$  或  $120 \mu\text{m}$ ,孔径为  $60 \text{ \AA}$ 。

5.5.2  $\text{C}_{18}$ 粉:粒径为  $40 \mu\text{m}$  或  $120 \mu\text{m}$ ,孔径为  $60 \text{ \AA}$ 。

### 6 仪器和设备

6.1 液相色谱-串联质谱仪:带电喷雾离子源(ESI)。

6.2 分析天平:感量  $0.0001 \text{ g}$  和  $0.01 \text{ g}$ 。

6.3 高速离心机:转速不低于  $10\,000 \text{ r}/\text{min}$ 。

6.4 涡旋混合器。

6.5 超声波清洗器。

6.6 组织捣碎机。

### 7 试样的制备与保存

#### 7.1 试样的制备

取适量新鲜或解冻的空白或供试组织,绞碎并使均质。试样取样部位按 GB/T 30891—2014 附录 B 执行。试样分为以下 3 种:

- a) 取均质后的供试样品,作为供试试样;
- b) 取均质后的空白样品,作为空白试样;
- c) 取均质后的空白样品,添加适宜浓度的标准工作液,作为空白添加试样。

#### 7.2 试样的保存

$-18^\circ\text{C}$  以下保存。

### 8 测定步骤

#### 8.1 提取

称取试料( $2 \pm 0.05$ )g 于  $50 \text{ mL}$  离心管中,准确加入水  $3 \text{ mL}$  和乙腈  $10 \text{ mL}$ ,涡旋混匀  $1 \text{ min}$ ,超声提取  $5 \text{ min}$ , $6\,000 \text{ r}/\text{min}$  离心  $5 \text{ min}$ ,上清液转移至另一  $50 \text{ mL}$  离心管中;残渣用乙腈  $10 \text{ mL}$  重复提取 1 次, $10\,000 \text{ r}/\text{min}$  离心  $5 \text{ min}$  后,合并上清液,加入氯化钠  $1 \text{ g}$  和无水硫酸钠  $4 \text{ g}$ ,涡旋  $1 \text{ min}$ , $6\,000 \text{ r}/\text{min}$  离心  $5 \text{ min}$ ,取上层溶液,备用。

#### 8.2 净化

准确移取备用液  $8 \text{ mL}$  于  $15 \text{ mL}$  离心管中,加入  $\text{C}_{18}$   $100 \text{ mg}$  和 PSA  $50 \text{ mg}$ ,涡旋  $1 \text{ min}$ , $6\,000 \text{ r}/\text{min}$  离心  $5 \text{ min}$  后,精密量取净化液  $1 \text{ mL}$ ,用水定容至  $2 \text{ mL}$ ,涡旋混匀  $1 \text{ min}$ , $10\,000 \text{ r}/\text{min}$  离心  $5 \text{ min}$ ,将上清液转入色谱进样瓶,供液相色谱-串联质谱仪测定。

### 8.3 基质匹配标准曲线制备

精密量取适量混合标准工作液,用空白样品提取液溶解稀释,配制成浓度为 0.5 ng/mL、1 ng/mL、2 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL 和 50 ng/mL 的系列基质匹配标准工作液并上机测定。以特征离子质量色谱峰面积为纵坐标、标准溶液浓度为横坐标,绘制基质标准曲线。求回归方程和相关系数。

### 8.4 测定

#### 8.4.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱: C<sub>18</sub> 色谱柱,柱长 100 mm,内径 2.1 mm,粒径 1.7 μm,或性能相当者;
- 捕集柱: PFC isolator,柱长 50 mm,内径 2.1 mm,或性能相当者;
- 捕集柱的安装: 安装在混合阀与六通阀之间;
- 流速: 0.20 mL/min;
- 进样量: 5 μL;
- 柱温: 40 °C;
- 流动相: A 为 0.1% 甲酸水溶液, B 为甲醇,梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

时间, min	A, %	B, %
0	60	40
9.00	15	85
19.00	10	90
22.00	7	93
22.10	0	100
24.00	0	100
24.20	60	40
27.00	60	40

#### 8.4.2 质谱参考条件

- 离子源: 电喷雾离子源 (ESI);
- 扫描方式: 正离子模式;
- 检测方式: 多反应监测 (MRM);
- 喷雾电压: 3.0 kV;
- 离子源温度: 150 °C ;
- 雾化温度: 450 °C ;
- 锥孔气流速: 150 L/h;
- 雾化气流速: 800 L/h;
- 待测物质定性离子对、定量离子对、锥孔电压和碰撞能量的参考值见表 2。

表 2 待测物质定性离子对、定量离子对、锥孔电压和碰撞能量的参考值

分析物	母离子 <i>m/z</i>	子离子 <i>m/z</i>	锥孔电压 V	碰撞能量 eV
邻苯二甲酸二甲酯 DMP	195.1	163.1*	2	8
		77.1		26
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯 DMEP	283.2	207.1*	4	5
		59.2		13
邻苯二甲酸二乙酯 DEP	223.2	177.1*	2	5
		149.1		12
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 DEEP	311.3	221.1*	4	5
		73.1		10
邻苯二甲酸二烯丙酯 DAP	247.1	41.2*	4	6
		149		12

表 2 (续)

分析物	母离子 $m/z$	子离子 $m/z$	锥孔电压 V	碰撞能量 eV
邻苯二甲酸二异丙酯 DIPrP	251.1	148.9*	4	16
		191.0		6
邻苯二甲酸二丙酯 DPrP	251.2	149.1	4	10
		191.2*		3
邻苯二甲酸二苯酯 DPhP	319.2	225.2*	4	12
		77.3		30
邻苯二甲酸丁基苯基酯 BBP	313.0	91.0*	20	22
		149.0		10
邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯 DBEP	367.0	249.0*	20	3
		101.0		8
邻苯二甲酸二异戊酯 DIPP	307.2	219.1*	26	6
		149.0		12
邻苯二甲酸二戊酯 DPP	307	149.0*	15	10
		219.0		4
邻苯二甲酸二环己酯 DCHP	331.0	149.0*	20	22
		249.0		5
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 BMPP	335.0	149.0*	20	25
		251.0		8
邻苯二甲酸二己酯 DHXP	335.0	149.1*	20	12
		233.0		6
邻苯二甲酸二庚酯 DHP	363.2	149.1*	4	14
		247.1		6
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 DEHP	391.4	149.1*	2	15
		167.1		14
邻苯二甲酸二正辛酯 DNOP	391.5	148.9*	2	15
		261.2		7
邻苯二甲酸二壬酯 DNP	419	149*	20	10
		275		5
邻苯二甲酸二丁酯 DBP	279	149*	20	11
		205		5
邻苯二甲酸二异丁酯 DIBP	279	149.1*	20	14
		205.1		5

\* 为定量离子。

## 8.5 测定法

### 8.5.1 定性测定

在相同测试条件下,试样溶液中邻苯二甲酸酯类物质与校正标准溶液中邻苯二甲酸酯类物质的保留时间偏差在 $\pm 0.1$  min以内;且检测到的相对离子丰度,应与浓度相当的校正标准溶液相对离子丰度一致。其允许偏差为 $\pm 40\%$ 。

### 8.5.2 定量测定

取试样溶液和基质匹配标准工作液,做单点或多点校准,按外标法定量。基质匹配标准工作液及试样溶液中待测物质的响应值均应在仪器检测的线性范围内。在上述色谱-质谱条件下,邻苯二甲酸酯类物质标准工作液的定量特征离子质量色谱图见附录 B。

## 8.6 空白试验

除不加试样外,采用完全相同的步骤进行平行操作。

## 9 结果计算和表述

试样中待测药物的残留量按公式(1)计算。

$$X = \frac{C_s \times A \times V_1 \times V_2}{A_s \times V_3 \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $X$  —— 试样中待测物质残留量的数值,单位为微克每千克( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )；
- $C_s$  —— 基质匹配标准工作液中待测物质浓度的数值,单位为纳克每毫升( $\text{ng}/\text{mL}$ )；
- $A$  —— 试样溶液中待测物质的峰面积；
- $A_s$  —— 基质匹配标准工作液中待测物质的峰面积；
- $V_1$  —— 乙腈加入的总体积,单位为毫升( $\text{mL}$ )；
- $V_2$  —— 定容体积,单位为毫升( $\text{mL}$ )；
- $V_3$  —— 定容液中净化液加入的体积,单位为毫升( $\text{mL}$ )；
- $m$  —— 试样质量,单位为克( $\text{g}$ )。

计算结果需扣除空白值。

## 10 方法灵敏度、正确度和精密度

### 10.1 灵敏度

本方法的检出限均为  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限均为  $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 10.2 正确度

本方法在  $20 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 500 \mu\text{g}/\text{kg}$  添加浓度水平上的回收率均为  $70\% \sim 120\%$ 。

### 10.3 精密度

本方法批内相对标准偏差  $\leq 15\%$ ,批间相对标准偏差  $\leq 15\%$ 。

## 11 注意事项

鉴于 PAEs 在环境中普遍存在,需采用以下措施来降低背景本底干扰影响：

- a) 分析前需提前考察前处理所使用的试剂、耗材等的 PAEs 含量,操作过程中应选用低本底的试剂、耗材,避免接触塑料制品,所用的玻璃器皿应重蒸水淋洗,丙酮浸泡及烘烤后使用。
- b) 色谱柱平衡后应先加 3 针~5 针溶剂空白用于清洗。

## 附录 A

(资料性)

## 邻苯二甲酸酯类标准物质中英文名称、缩写、化学分子式、分子量和 CAS 号

邻苯二甲酸酯类标准物质中英文名称、缩写、化学分子式、分子量和 CAS 号见表 A.1。

表 A.1 邻苯二甲酸酯类标准物质中英文名称、缩写、化学分子式、分子量和 CAS 号

序号	中英文名称	缩写	化学分子式	CAS 号	分子量
1	邻苯二甲酸二甲酯 Dimethyl phthalate	DMP	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	131-11-3	194.19
2	邻苯二甲酸二甲氧乙酯 Bis(2-methoxyethyl) phthalate	DMEP	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	117-82-8	282.29
3	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯 Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	DEEP	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	605-54-9	310.34
4	苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate	DEP	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	84-66-2	222.24
5	邻苯二甲酸二烯丙酯 Diallyl phthalate	DAP	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	131-17-9	246.26
6	邻苯二甲酸二异丙酯 Diisopropyl phthalate	DIPrP	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	605-45-8	250.29
7	邻苯二甲酸二丙酯 Dipropyl phthalate	DPPrP	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	131-16-8	250.29
8	邻苯二甲酸二苯酯 Diphenyl phthalate	DPhP	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	84-62-8	318.32
9	邻苯二甲酸丁苄酯 Butyl benzyl phthalate	BBP	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	85-68-7	312.37
10	邻苯二甲酸二丁氧乙酯 Bis(2-n-Butoxyethyl) phthalate	DBEP	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	117-83-9	366.45
11	邻苯二甲酸二异戊酯 Di-isopentyl phthalate	DIPP	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	605-50-5	306.4
12	邻苯二甲酸二戊酯 Di-n-pentyl phthalate	DPP	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	131-18-0	306.4
13	邻苯二甲酸二环己酯 Dicyclohexyl phthalate	DCHP	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	84-61-7	330.42
14	邻苯二甲酸二-4-甲基-2-戊基酯 Bis(4-Methyl-2-pentyl) Phthalate	BMPP	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	84-63-9	334.50
15	邻苯二甲酸二己酯 Dihexyl Phthalate	DHXP	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	84-75-3	334.46
16	邻苯二甲酸二庚酯 Di-n-heptyl phthalate	DHP	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	3648-21-3	362.51
17	邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	117-81-7	390.56
18	邻苯二甲酸二正辛酯 Di-n-octyl Phthalate	DNOP	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	117-84-0	390.56
19	邻苯二甲酸二壬酯 Dinonyl phthalate	DNP	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	84-76-4	418.62
20	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	DBP	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	84-74-2	278.34
21	邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate	DIBP	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	84-69-5	278.34

## 附录 B

(资料性)

## 邻苯二甲酸酯类物质标准工作液的定量特征离子质量色谱图

邻苯二甲酸酯类物质标准工作液的定量特征离子质量色谱图见图 B.1。

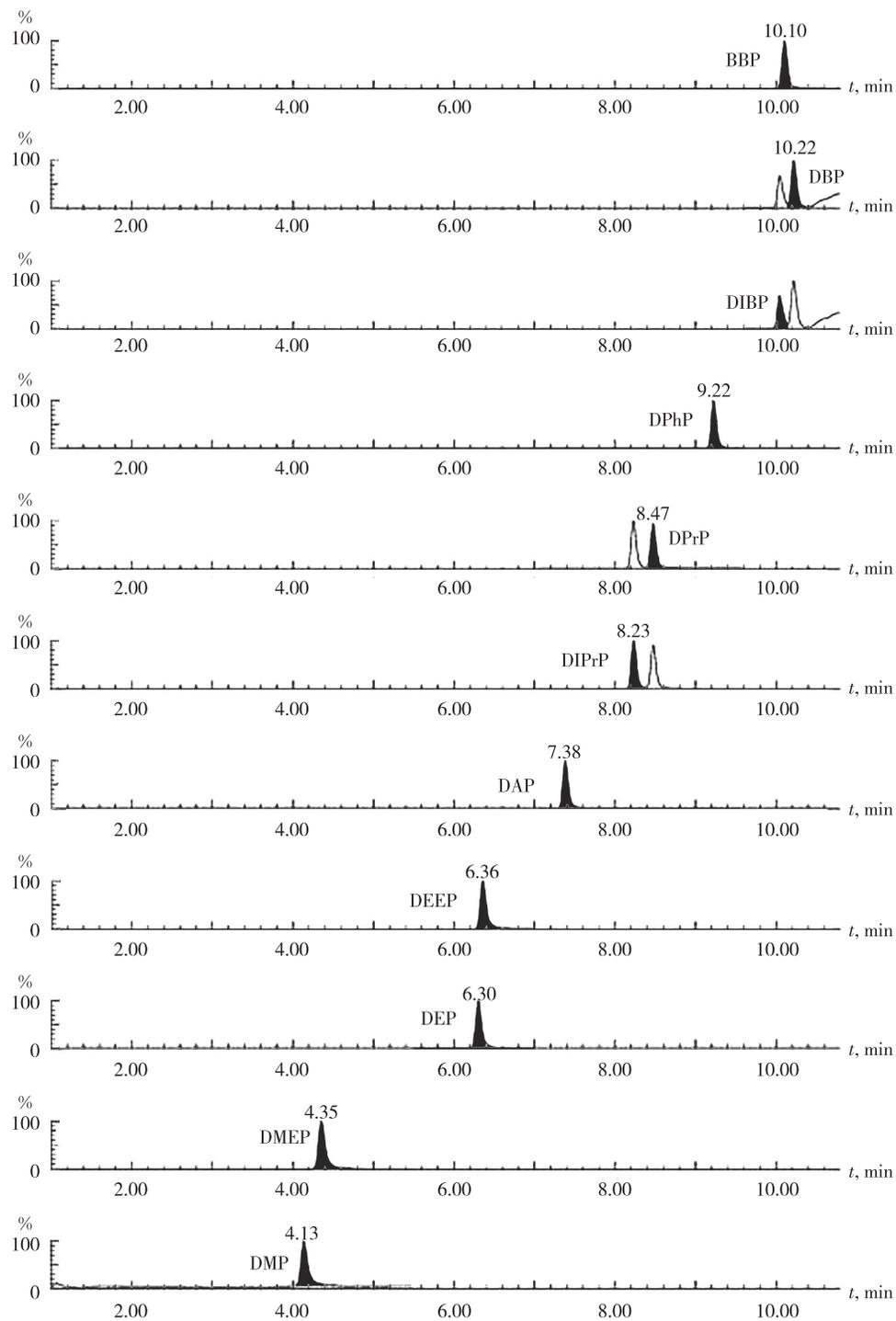


图 B.1 邻苯二甲酸酯类物质标准工作液的定量特征离子质量色谱图(10 ng/mL)

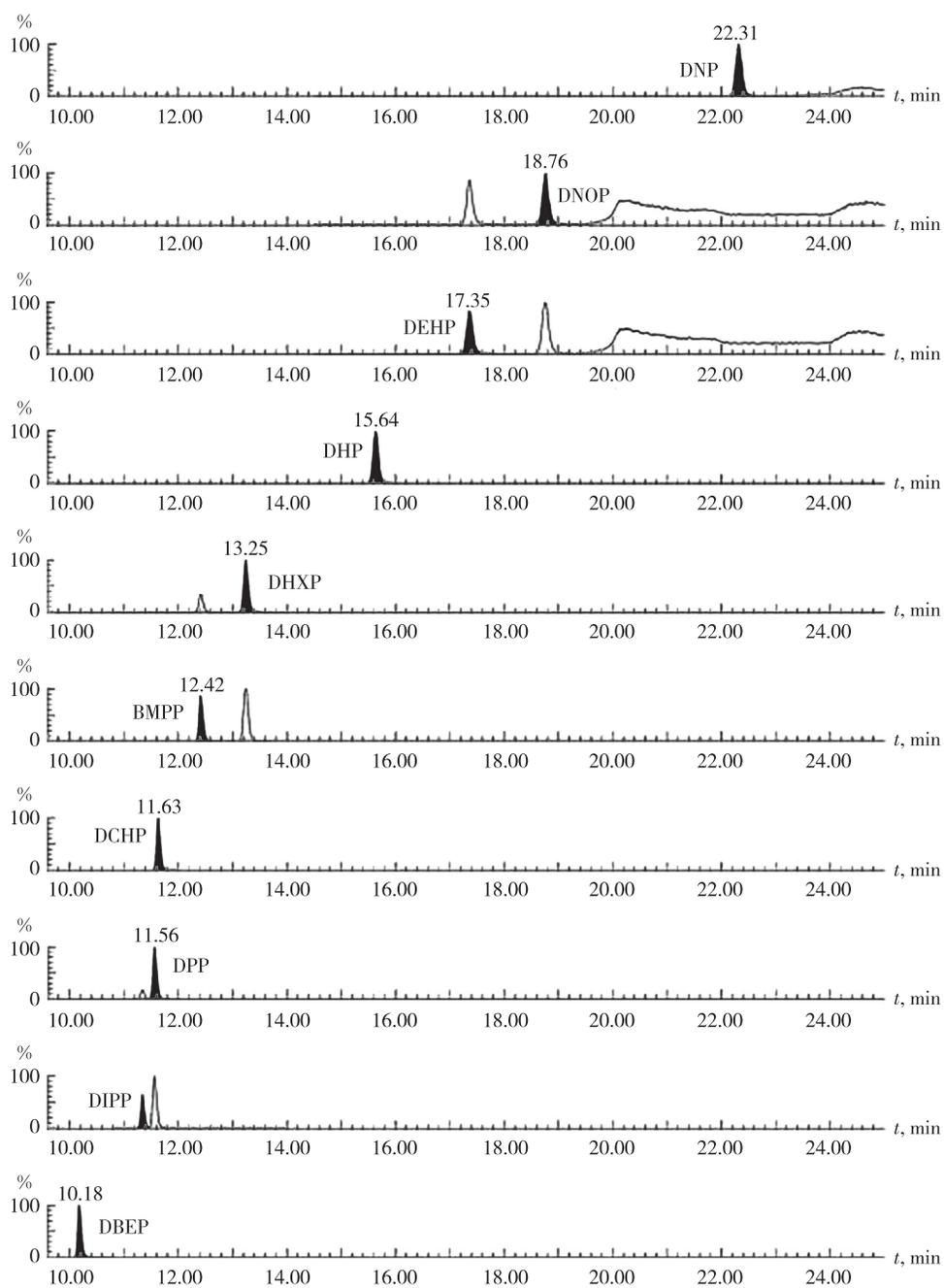


图 B.1 (续)