

固相分散萃取-气相色谱-质谱法测定药酒中 15种邻苯二甲酸酯的含量

许蓉蓉*, 覃兴伍

(广西柳州食品药品检验所, 柳州 545000)

摘要: **目的** 建立气相色谱-质谱法测定药酒中15种邻苯二甲酸酯的残留量。**方法** 样品经60℃水浴蒸发乙醇后进行固相分散萃取净化, 采用DB-1701色谱柱分离; 质谱采用电子轰击离子源(electron ionization, EI)模式电离, 采用选择性离子检测(selected ion monitor, SIM)模式对15种邻苯二甲酸酯的定量离子和定性离子进行检测。比较了3种样品前处理方法对回收率的影响, 同时对空白干扰问题进行了讨论。**结果** 本方法在10 min内完成样品前处理, 在30 min内完成对15种目标化合物的较好分离, 15种邻苯二甲酸酯在0.5~8 mg/L范围内线性关系良好($r^2 = 0.9991$), 在0.1、1.0和3.0 $\mu\text{g/mL}$ 3个添加水平上的回收率为88.0%~123.7%, 相对标准偏差小于2.9% ($n=6$), 检出限在0.002~0.04 mg/L之间。**结论** 该方法操作简单准确, 适用于药酒中邻苯二甲酸酯的检测。

关键词: 气相色谱-质谱法; 分散固相萃取; 药酒; 邻苯二甲酸酯

Determination of 15 phthalate acid ester in medicinal liquor by dispersive solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry

XU Rong-Rong*, QING Xing-Ning

(Liuzhou Institute for Food and Drug Control, Liuzhou 545000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 15 kinds of phthalate acid ester in medicinal liquor by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Method** Samples were evaporated ethanol under 60 °C water bath, purified with dispersive solid phase extraction, and separated by DB-1701 column. Using electron ionization (EI) mode and selected ion monitor (SIM) mode, the quantitative and qualitative ions of 15 kinds of phthalate acid ester were detected by mass spectrum. Meanwhile, the effect of 3 kinds of sample preparation methods on the recovery was compared, and the problem of blank interference in this experiment was discussed. **Result** The method spend 10 min to complete the sample pretreatment, and spend 30 min to realize a good separation of 15 kinds of target compounds by GC-MS. Fifteen kinds of phthalate acid ester had a good linear relationship in the range of 0.5~8 mg/L with correlation coefficient $r^2 = 0.9991$. The recoveries spiked at 3 levels of 0.1, 1.0 and 3.0 $\mu\text{g/mL}$ were ranged from 88.0% to 123.7% with relative standard deviations (RSD) less than 2.9% ($n=6$). The limits of detection was 0.002~0.04 mg/L. **Conclusion** The method is simple and accurate, which can be used for the determination of phthalate acid ester in medicinal liquor.

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; dispersive solid phase extraction; medicinal liquor; phthalate acid ester

*通讯作者: 许蓉蓉, 工程师, 主要研究方向为食品质量与食品安全。E-mail: lotus511@qq.com

*Corresponding author: XU Rong-Rong, Engineer, Liuzhou Institute for Food and Drug Control, Liuzhou 545000, China. E-mail: lotus511@qq.com

1 引言

增塑剂是一种环境激素,可模拟体内天然荷尔蒙干扰正常荷尔蒙的作用,影响身体内最基本的生理调节机能,具有致癌、致畸和致突变作用,对人体健康构成严重危害。自 2012 年 11 月白酒行业被曝出增塑剂超标事件,酒类饮品中增塑剂残留引发人们关注^[1]。药酒,是指将中药材放入蒸馏酒内浸泡提取制成的制剂,属于中成药的传统剂型之一,具有中药材和酒精两大元素。酒精是高浓度乙醇,一种良好的半极性有机溶媒,大部分水溶性物质及水不能溶解的物质都能在其中溶解。中药材的多种成分如生物碱、盐类、鞣质、挥发油、有机酸、树脂、糖类及部分色素(如叶绿素、叶黄素)等均较易溶解于乙醇中^[2]。故药酒既像中成药成分复杂,又如白酒具有较高的乙醇浓度。

目前,液体食品的增塑剂检测主要参照 GB/T 21911-2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[3]进行,其前处理是盐析后经正己烷萃取。对白酒中增塑剂的测定,绝大部分文献采用的前处理方式是蒸去乙醇后由正己烷萃取^[3-9],均获得较好结果。对药酒中的增塑剂检测报道较少,仅见芦丽等^[1]采用正己烷直接萃取,3 个加标水平的邻苯二甲酸二甲酯回收率为 52.3%~58.7%,结果欠佳。本研究拟采用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测药酒中的增塑剂,并以基质分散固相萃取(dispersive solid phase extraction, DSPE)净化改进前处理。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司); LDZ4-1.2 低速自动平衡离心机(北京京力离心机有限公司); DK-S26 电热恒温水浴锅(上海精宏公司)。

15 种邻苯二甲酸酯混标(规格: 1000 mg/L, 1 mL, 上海安普公司); 正己烷(气相残留分析级, 上海安普); 玻璃萃取管 DSPE(2 g/12 mL, 内装无水硫酸钠、无水硫酸镁、去除色素填料 A 和吸附油脂填料 B, 上海安普公司)

2.2 实验方法

2.2.1 仪器条件

(1) 色谱条件: 毛细管色谱柱为 DB-1701(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气为氦气; 载气流速为 1.0 mL/min; 进样口温度为 260 °C; 进样方式不分流进样(衬管 5190-3166); 进样量为 1 μL; 升温程序如下: 初始温度 100 °C, 保持 1 min, 以 20 °C/min 的速率升至 180 °C, 再以 10 °C/min 的速率升至 220 °C, 保持 8 min, 再以 15 °C/min 的速率升至 260 °C, 保持 11 min。

(2) 质谱条件: 采用电子轰击离子源(electron impact ion source, EI), 电离能量为 70 eV, 传输线温度为 280 °C, 离子源温度为 230 °C, 四极杆温度为 150 °C, 溶剂延迟为 6.20 min。采用选择性离子检测(selected ion monitor, SIM)模式进行采集。15 种邻苯二甲酸酯的保留时间和特征离子见表 1。

表 1 15 种邻苯二甲酸酯类物质的定性和定量离子表
Table 1 Qualitative and quantitative ions of 15 kinds of phthalates

峰号	化合物名称	简称	保留时间(/min)	定量离子(<i>m/z</i>)	定性离子(<i>m/z</i>)
1	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	7.063	163	77、135、194
2	邻苯二甲酸二乙酯	DEP	8.129	149	177、121、122
3	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	10.505	149	223、205、167
4	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	11.817	149	223、205、121
5	邻苯二甲酸(4-甲基-2-戊基)酯	BMPP	13.216	149	251、167、121
6	邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	DMEP	13.490	59	149、193、251
7	邻苯二甲酸二戊酯	DPP	15.357	149	237、219、167
8	邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	DEEP	15.542	72	45、149、221
9	邻苯二甲酸二己酯	DHXP	19.404	149	251、104、76
10	邻苯二甲酸丁基苄基酯	BBP	20.203	149	91、206、238
11	邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯	DBEP	21.724	149	223、205、278
12	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	DEHP	22.003	149	279、113、83
13	邻苯二甲酸二环己酯	DCHP	22.545	149	249、83
14	邻苯二甲酸二苯酯	DPhP	24.380	225	77、153、197
15	邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	25.916	149	279、167、261

2.2.2 标准溶液的配制

80 mg/L 邻苯二甲酸酯标准储备液: 精密量取标准品 0.8 mL 至 10 mL 容量瓶中, 用正己烷定容至刻度, 混匀。

邻苯二甲酸酯标准系列工作液: 将标准储备液用正己烷分别稀释至浓度为 0.5、1.0、2.0、4.0 和 8.0 mg/L 的标准系列工作液, 进行 GC-MS 分析。

2.2.3 样品前处理

方案 1: 执行国标 GB/T 21911-2008^[3]。精密量取样品 5.0 mL 于 10 mL 离心管中, 加入 0.1 g 氯化钠, 再精密加入 2 mL 正己烷, 充分振荡混匀 1 min, 以 4000 r/min 离心 2 min, 取上清液进行 GC-MS 分析。

方案 2: 精密量取样品 5.0 mL 于 10 mL 离心管中后, 在 60 °C 水浴挥去部分乙醇^[4-7], 其余同方案 1。

方案 3: 精密量取样品 1.0 mL, 置于 DSPE 玻璃萃取管^[10], 在 60 °C 水浴挥去部分乙醇, 加入 4 mL 水, 再精密加入 2 mL 正己烷, 充分振荡混匀 1 min, 以 4000 r/min 离心 2 min, 取上清液进行 GC-MS 分析。

2.2.4 空白试验

取 DSPE 玻璃萃取管, 除不加样品外按 2.2.3 方案 3 进行处理, 得上清液进行 GC-MS 分析, 试验次数 20 次。

2.2.5 样品测定

当试验待测液和标准品的目标离子色谱峰在相同保

留时间处出现($\pm 0.5\%$), 并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致时(其丰度比与标准品相比应符合: 相对丰度 $> 50\%$ 时, 允许 $\pm 10\%$ 偏差, 相对丰度 20%~50%时, 允许 $\pm 15\%$ 偏差, 相对丰度 10%~20%时, 允许 $\pm 20\%$ 偏差, 相对丰度 $< 10\%$ 时, 允许 $\pm 50\%$ 偏差), 可定性确证检出目标分析物。采用外标标准曲线法定量分析, 以各增塑剂的标准溶液质量浓度为横坐标, 定量离子的丰度值为纵坐标, 作标准曲线线性回归方程, 以试样的峰面积与标准曲线比较定量。

3 结果与分析

3.1 定性筛选与定量检测方法的建立

通过优化色谱条件, 在 Scan 全扫描模式下对邻苯二甲酸酯混标中 15 种目标成分达到基线分离, 并根据 NIST08 谱库检索确定各成分出峰顺序, 同时确定响应较高的离子作为定性定量离子, 进行 SIM 选择离子监测分析。15 种邻苯二甲酸酯混标的总离子流图见图 1。

3.2 样品净化条件的选择

为考察样品前处理的净化效果, 对 3 种前处理方式进行加标回收试验(加标量均为 1 μg)。不同净化方式下增塑剂的回收率结果见表 2。

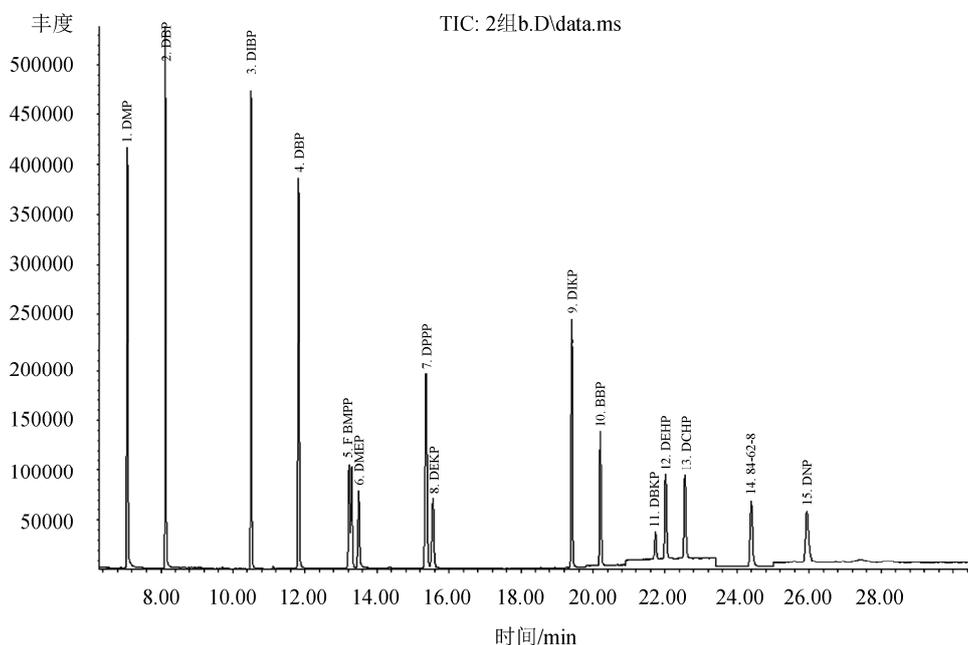


图 1 15 种邻苯二甲酸酯混标的总离子流图

Fig. 1 TIC of 15 kinds of phthalic acid esters standard

备注: 1: 邻苯二甲酸二甲酯(DMP); 2: 邻苯二甲酸二乙酯(DEP); 3: 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP); 4: 邻苯二甲酸二丁酯(DBP); 5: 邻苯二甲酸(4-甲基-2-戊基)酯(DMPP); 6: 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP); 7: 邻苯二甲酸二戊酯(DPP); 8: 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP); 9: 邻苯二甲酸二己酯(DHXP); 10: 邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP); 11: 邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP); 12: 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP); 13: 邻苯二甲酸二环己酯(DCHP); 14: 邻苯二甲酸二苯酯(DPhP); 15: 邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)

表 2 不同净化方式的增塑剂回收率

Table 2 Recoveries of phthalic with different pretreatment schemes

编号	组分	方案 1	方案 2	方案 3
1	DMP	46%	55%	88%
2	DEP	81%	87%	94%
3	DIBP	32%	81%	91%
4	DBP	86%	90%	88%
5	BMPP	108%	110%	106%
6	DMEP	57%	62%	114%
7	DPP	112%	114%	109%
8	DEEP	95%	105%	123%
9	DHXP	105%	105%	102%
10	BBP	110%	114%	110%
11	DBEP	130%	130%	126%
12	DEHP	106%	106%	102%
13	DCHP	104%	104%	100%
14	DPhP	117%	113%	113%
15	DNOP	109%	105%	105%

方案 1 执行国标, 方案 2 在执行国标基础上增加挥掉乙醇的操作步骤, 根据回收率结果, 挥掉乙醇的方案 2 效

果较好。样品中含有的乙醇, 作为一种中等极性溶剂对水相、有机相及各种物质都具有广泛溶解性, 不利于有机相相对水相中目标物的萃取, 故需挥掉乙醇。

由于方案 2 中 DMP 和 DMEP 两种成分的回收率偏低, 故考虑使用 DSPE 净化剂的方案 3 改进实验。结果表明, 15 种邻苯二甲酸酯回收率结果均在 88%~126% 之间, 回收率较好, 因此确定方案 3 为最终净化条件。同时由于 DSPE 外标法获得较满意回收率结果, 不再进行内标校正实验。

3.3 线性关系和重现性考察

取标准系列工作液进行选择离子扫描分析, 以浓度为横坐标, 定量离子丰度值为纵坐标, 绘制标准曲线。各成分在 0.5~8 mg/L 浓度范围内均呈现良好的线性关系, 相关系数均大于 0.9991, 具体结果见表 3。

3.4 检出限(limit of detection, LOD)

空白试验发现系统中存在 DIBP、DBP 残留, 空白样品的总离子流色谱图见图 2。空白值不为 0 的成分, 按 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》^[11]中的公式: $C_L=3Sb/b$ (式中: C_L -检出限; Sb -空白多次测得信号的标准偏差)计算检出限; 空白值为 0 的成分, 按《食品卫生检验方法(理化部分)注解(上)》^[12]附录 A 2.1 的公式: 检出限= S/b (S -仪器噪音的 3 倍, b -斜率)计算检出限。由此计算, 15 种邻苯二甲酸酯检出限在 0.002~0.04 mg/L 之间, 均低于 GB/T 21911-2008^[3]中规定的检出限 0.05 mg/kg, 见表 3。

表 3 15 种邻苯二甲酸酯的线性方程、线性范围、相关系数和检出限

Table 3 Linear equations, Linear ranges, correlation coefficients and LOD of 15 kinds of phthalates

编号	组分	线性方程	线性范围(mg/L)	相关系数 r^2	检出限(mg/L)
1	DMP	$Y=3.00 \times 10^5 X+2.23 \times 10^4$	0.5~8	0.9997	0.01
2	DEP	$Y=2.86 \times 10^5 X+5.96 \times 10^3$	0.5~8	0.9995	0.002
3	DIBP	$Y=4.27 \times 10^5 X+2.85 \times 10^3$	0.5~8	0.9997	0.02
4	DBP	$Y=4.90 \times 10^5 X-4.72 \times 10^3$	0.5~8	0.9996	0.02
5	BMPP	$Y=1.21 \times 10^5 X-1.06 \times 10^4$	0.5~8	0.9998	0.01
6	DMEP	$Y=1.24 \times 10^5 X-2.39 \times 10^4$	0.5~8	0.9993	0.01
7	DPP	$Y=5.04 \times 10^5 X-4.94 \times 10^4$	0.5~8	0.9996	0.002
8	DEEP	$Y=7.94 \times 10^4 X-1.45 \times 10^4$	0.5~8	0.9991	0.01
9	DHXP	$Y=4.71 \times 10^5 X-2.31 \times 10^4$	0.5~8	0.9998	0.01
10	BBP	$Y=1.84 \times 10^5 X-1.59 \times 10^4$	0.5~8	0.9997	0.01
11	DBEP	$Y=8.35 \times 10^4 X-1.21 \times 10^4$	0.5~8	0.9996	0.04
12	DEHP	$Y=2.54 \times 10^5 X-1.49 \times 10^4$	0.5~8	0.9996	0.02
13	DCHP	$Y=2.95 \times 10^5 X-1.45 \times 10^4$	0.5~8	0.9999	0.01
14	DPhP	$Y=2.78 \times 10^5 X-2.38 \times 10^4$	0.5~8	0.9995	0.01
15	DNOP	$Y=3.29 \times 10^5 X-2.06 \times 10^4$	0.5~8	0.9997	0.02

3.5 加标回收试验

精密量取3份阴性样品1.0 mL,置于3根DSPE玻璃萃取管中,分别加入混合标准品低中高各0.1、1.0和3.0 μg ,按2.2.3方案3进行前处理,取上清液作为回收率供试品溶液,每个质量浓度水平平行制备6份,进行GC-MS分析。结果表明,回收率在88.0%~123.7%之间,RSD在0.3~2.9%

范围内,方法重现性较好(见表4)。

3.6 样品测定

对市售19批药酒进行15种邻苯二甲酸酯检测。扣除空白后有3批检出邻苯二甲酸二丁酯DBP,分别为17.7、33.5和67.3 g/100 mL。空白样品的总离子流图见图2,典型的样品总离子流图见图3。

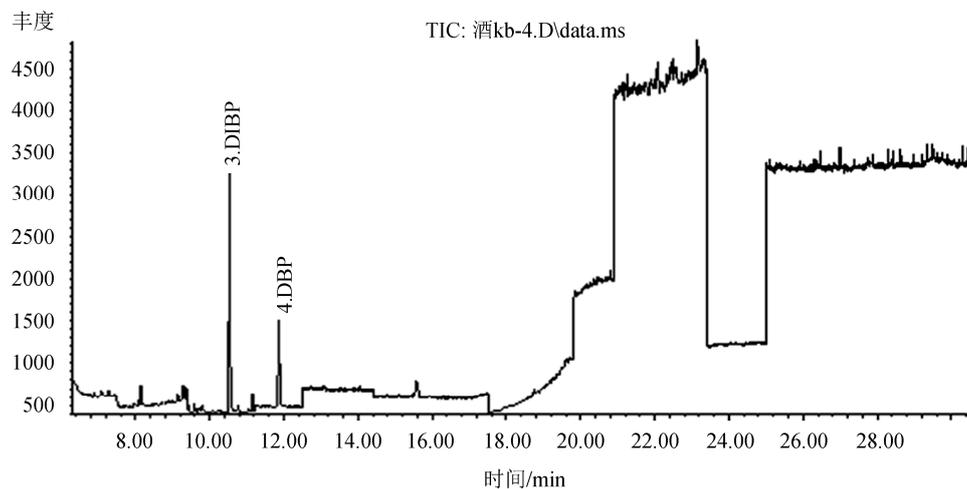


图2 空白样品的总离子流色谱图

Fig. 2 TIC of blank sample

备注: 3: 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP); 4: 邻苯二甲酸二丁酯(DBP);

表4 15种邻苯二甲酸酯在3个加标水平下的回收率(n=6)

Table 4 Recoveries of 15 kinds of phthalates spiked at 3 levels (n=6)

编号	组分	回收率/% Recoveries					
		0.1 $\mu\text{g/mL}$	RSD/%	1.0 $\mu\text{g/mL}$	RSD/%	3.0 $\mu\text{g/mL}$	RSD/%
1	DMP	88.9	2.5	88.5	2.5	88.0	2.3
2	DEP	95.5	0.9	94.1	0.9	94.8	0.6
3	DIBP	91.6	1.2	91.2	1.5	92.5	1.8
4	DBP	88.9	0.5	88.5	0.6	88.1	0.8
5	BMPP	107.3	0.3	106.9	0.8	106.4	0.5
6	DMEP	111.0	1.3	114.1	0.9	112.6	1.2
7	DPP	108.6	2.9	109.5	2.5	109.5	2.6
8	DEEP	123.4	2.0	123.5	2.4	123.7	2.2
9	DHXP	102.9	0.5	102.5	0.7	102.0	0.6
10	BBP	113.0	0.8	110.3	0.8	110.0	0.7
11	DBEP	123.0	1.3	120.6	1.0	120.9	1.2
12	DEHP	105.0	1.7	102.0	1.5	101.9	1.6
13	DCHP	100.5	2.5	100.6	2.2	100.8	2.3
14	DPhP	115.8	2.9	113.2	2.5	112.5	2.8
15	DNOP	104.9	0.8	105.2	1.3	107.6	1.2

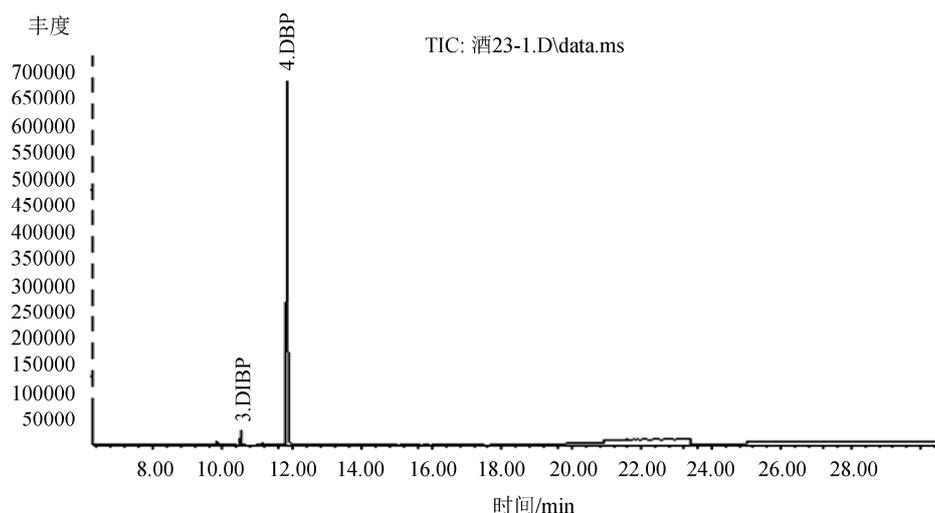


图 3 典型样品的总离子流图

Fig. 3 TIC of a representative sample

备注: 3: 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP); 4: 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)

3.7 净化方式对回收率的影响

以 DMP 为例, 盐析后以正己烷萃取, 回收率为 46%; 蒸去乙醇、盐析后用正己烷萃取, 回收率为 55%; 蒸去乙醇后使用 DSPE 净化剂, 回收率为 88%。由此可见, 净化越彻底回收率越好, 这也表明样品基质对目标成分邻苯二甲酸酯类有抑制, 进行该项检测必须净化。

3.8 分析空白的控制

由于塑料制品在分析系统中被广泛使用, 再加上实验室购入试剂本身就含有邻苯二甲酸酯类, 造成邻苯二甲酸酯类在分析系统中广泛存在^[13], 有时本底甚至达几百 $\mu\text{g/L}$ ^[14]。即使试剂经过重蒸馏除去邻苯二甲酸酯, 但由于邻苯二甲酸酯类不断从塑料制品中迁移出, 空白不可避免, 并且因迁移量不可控造成空白含量不稳定^[15], 因空白值及其波动的客观存在, 会导致检测结果重现性差, 甚至检出限提高, 严重影响检测。为得到稳定准确的检测结果, 建议采取以下措施: 首先避免使用任何塑料管路, 使用全玻璃装置和无增塑剂的进样瓶隔垫。所用玻璃器皿洗净后, 用蒸馏水淋洗 3 次, 丙酮浸泡 1 h, 在 200 °C 下烘烤 2 h; 其次采用精密加入试剂的方式, 保证每次试验加入溶剂的量相同, 即加入相同本底; 再次, 对于空白值不为 0 的成分, 需把空白值及其波动考虑进检出限的计算。

4 结 论

本研究建立了采用 GC-MS 同时测定药酒中 15 种邻苯二甲酸酯类增塑剂的方法。样品经挥掉乙醇后进行固相分

散萃取净化, 采用 GC-MS 分析测定, 以外标法定量。同时考察了方法的线性范围、回收率和检出限等问题, 并重点分析了空白中本底含量的控制及空白值与检出限的关系。实验结果表明, 该方法灵敏度高、选择性好、操作便捷, 可满足药酒中邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测要求, 为药酒中增塑剂的日常监管检测工作提供了技术参考。

参考文献

- [1] 芦丽, 宫旭, 冯有龙. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定保健酒中 16 种邻苯二甲酸酯类物质[J]. 色谱, 2014, 32(11): 1286-1292.
Lu L, Gong X, Feng YY. Determination of 16 phthalate acid ester residues in health wine by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(11): 1286-1292.
- [2] 孙洪强, 徐玮, 吴艳凤, 等. 药酒目前使用现状及合理使用探讨[J]. 时珍国医国药, 2012, 23(8): 2113-2114.
Sun HQ, Xu W, Wu YF, et al. Discuss the current situation and the reasonable application of medicinal liquor [J]. Lishizhen Med Materia Med Res, 2012, 23(8): 2113-2114.
- [3] GB/T 21911-2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
GB/T 21911-2008 Determination of phthalate esters in foods[S].
- [4] 邵栋梁. GC-MS 法测定白酒中邻苯二甲酸酯残留量[J]. 化学分析计量, 2010, 19(6): 33-35.
Shao DL. Determination of phthalate esters residues in wine by GC-MS [J]. Chem Anal Meter, 2010, 19(6): 33-35.
- [5] 李菊, 李淑君, 杨雪娇, 等. GC-MS 法快速检测蒸馏酒与饮料中多种邻苯二甲酸酯[J]. 中国食品添加剂, 2013, 3: 242-246.
Li J, Li SJ, Yang XJ, et al. Rapid determination of phthalic ester in distillation alcohol and beverage by GC-MS [J]. China Food Addit, 2013, 3: 242-246.
- [6] 王成娟. 国产 GC-MS3100 仪器分析白酒中的塑化剂[J]. 中国仪器仪表,

- 2013, 4: 23–26.
- Wang CJ. Determination of phthalate esters in white spirit by GC-MS3100 [J]. China Instrum, 2013, 4: 23–26.
- [7] 李俊, 郭晓关, 杜楠. 白酒中邻苯二甲酸酯类物质三重四级杆气相色谱质谱法测定[J]. 酿酒科技, 2012, (12): 93–95, 102.
- Li J, Guo XG, Du N. Determination of Phthalate Ester Residues in Liquor by GC-quadrupole MS [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2012, (12): 93–95, 102.
- [8] 熊含鸿, 曾玩娴. 白酒中 17 种邻苯二甲酸酯测定方法初探[J]. 酿酒, 2013, 40(3): 93–95.
- Xiong HH, Zeng WX. The method for the determination of liquor in 17 adjacent benzene two formin acid ester content [J]. Liquor Mak, 2013, 40(3): 93–95.
- [9] 杨悠悠, 谢云峰, 田菲菲. 常见食品中邻苯二甲酸酯增塑剂含量及食品包装材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定[J]. 色谱, 2013, 31(7): 674–678.
- Yang YY, Xie YF, Tian FF. Determination of phthalate plasticizers in daily foods and their migration from food packages [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(7): 674–678.
- [10] 冯爽. QuEChERS 玻璃萃取管测定食品中的十六种邻苯二甲酸酯[J]. 食品安全导刊, 2011, (7): 35.
- Feng S. Determination of phthalate esters residues in food by QuEChERS glass extraction tube [J]. China Food Saf Magaz, 2011, (7): 35.
- [11] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
- GB/T 27404-2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].
- [12] 王竹天. 食品卫生检验方法(理化部分)注解(上)[M]. 北京: 中国质检出版社, 2013.
- Wang ZT. Methods of food hygienic analysis (physical-chemical) note (upper) [M]. Beijing: China Quality Inspection Press, 2013.
- [13] 邢志贤, 侯冬利, 牛利民. 土壤中邻苯二甲酸酯类检测空白研究[J]. 中国环境监测, 2009, (1): 44–46.
- Xing ZX, Hou DL, Niu LM. Study on the phthalic acid esters(PAEs) blank test of soil [J]. Environ Monit China, 2009, (1): 44–46.
- [14] 赵嘉胤, 耿霞. 最新邻苯二甲酸酯类塑化剂 UPLC-MS/MS 分析方法-应用 PFCs Isolator kit 解决塑化剂背景本底干扰的问题[J]. 环境化学, 2012, 31(120): 2022–2023.
- Zhao JY, Geng X. The new method for the analysis of phthalate plasticizers-application of PFCs isolator kit to solve the background interference problems of plasticizer [J]. Environ Chem, 2012, 31(120): 2022–2023.
- [15] 杨欣, 刘卿, 苗虹. 国标法检测食品中邻苯二甲酸酯空白值的分析探讨[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(3): 226–230.
- Yang X, Liu Q, Miao H. Discussions on the blank value in the determination of phthalate acid esters in foods [J]. Chin J Food Hyg, 2012, 24(3): 226–230.

(责任编辑: 姚菲)

作者简介



许蓉蓉, 工程师, 主要研究方向为食品质量与食品安全。
E-mail: lotus511@qq.com