

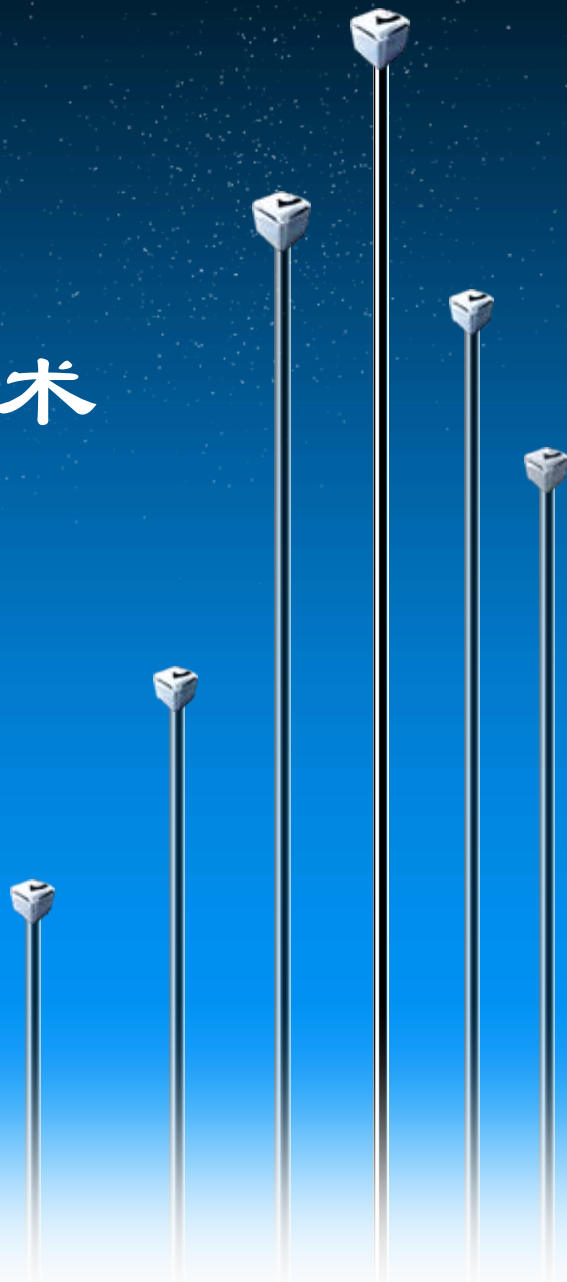


邻苯二甲酸酯类检测技术

中国疾病预防控制中心

营养与食品安全所

2011.12.7





内容



1

检测方法标准

2

大陆检测方法现状

3

塑化剂事件发生后大陆相关检测工作

4

塑化剂检测技术难点

5

未来发展方向





国外检测方法标准



- ❏ **EN 14372: 2004 Child use and care articles cutlery and feeding utensils safety requirements and tests**
儿童用品和儿童护理用品-餐具和喂养器具-安全要求及其测试
- ❏ **BS EN 14372: Child Use and Care Articles- Cutlery and Feeding Utensils - Safety Requirements and Tests**
儿童用护理用品刀叉和喂养工具安全要求和试验
- ❏ **BS EN 15777-2009 Textile test method for phthalates**
纺织品邻苯二甲酸酯的测定方法





国外检测方法标准

- ❏ US EPA 8061: Phthalate Esters by Gas Chromatography with Electron Capture Detection (GC-ECD)
- ❏ US EPA 8270D: Semi volatile Organic Compounds By Gas Chromatography /Mass Spectrometry (GC/MS)
- ❏ 美国消费品安全委员会(CPSC)官方测试方法CPSC CH C1001 09.2, Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates
- ❏ 美国材料与试验协会标准 ASTM D 2124 Standard Test Method for Analysis of Components in Poly (Vinyl Chloride) Compounds Using an Infrared Spectrophotometric Technique
- ❏ 美国材料与试验协会标准 ASTM D 7083: Standard Practice for Determination of Monomeric Plasticizers in Poly (Vinyl Chloride) (PVC) by Gas Chromatography (GC)
- ❏ Health Canada Method C 34: Determination of Phthalates in Polyvinyl Chloride Consumer Products





大陆检测方法标准



- ❏ **GB/T 21911-2008** 食品中邻苯二甲酸酯的测定
- ❏ **GB/T 21928-2008** 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定
- ❏ **SN/T 2037-2007** 与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定 气相色谱质谱联用法
- ❏ **DB13/T 1081.30-2009** 食品用包装材料及制品 塑料 第30部分: 6种邻苯二甲酸酯特定迁移量的测定 (河北省地方标准)





大陆检测方法标准

- ❏ GB /T 20388-2005 纺织品邻苯二甲酸酯的测定
- ❏ GB /T 22931-2008 皮革和毛皮化学试验增塑剂的测定
- ❏ GB /T 22048-2008 玩具及儿童用品 聚氯乙烯塑料中邻苯二甲酸酯增塑剂的测定
- ❏ SN/T 2249-2009 塑料及其制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定 气相色谱-质谱法
- ❏ SN/T 1779-2006 塑料血袋中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定 气相色谱串联质谱法
- ❏ SN /T 2078-2008 PVC 玩具和儿童用品中6种邻苯二甲酸酯的测定 气相色谱-质谱法





大陆检测方法标准

GB/T 21911-2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定

前处理

不含油脂试样：正己烷提取

纯油脂试样：乙酸乙酯：环己烷（体积比1:1）定容后→凝胶渗透色谱分离系统（GPC）净化

含油脂试样

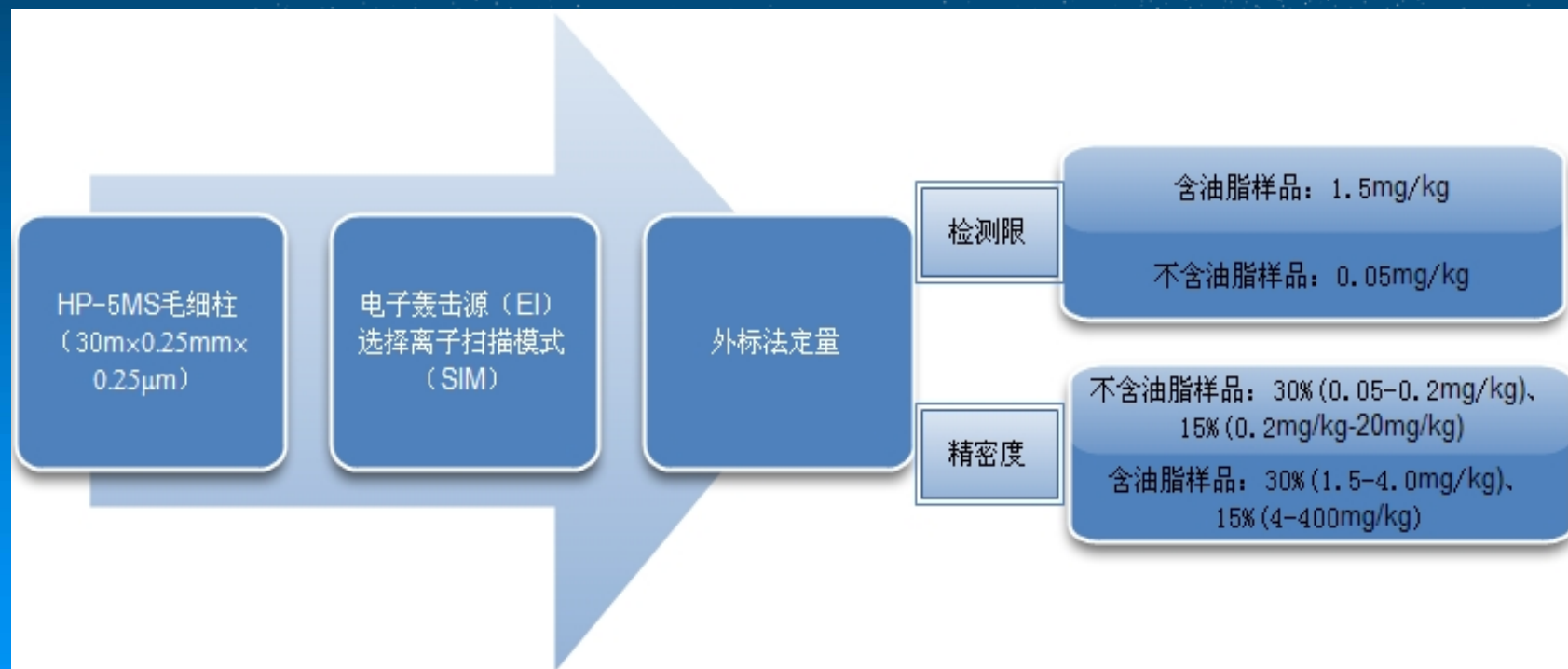
含油脂试样：石油醚提取→无水硫酸钠脱水后用乙酸乙酯：环己烷（体积比1:1）定容→凝胶渗透色谱分离系统（GPC）净化





大陆检测方法标准

❖ GB/T 21911-2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定





大陆检测方法标准

GB/T 21928-2008 食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定

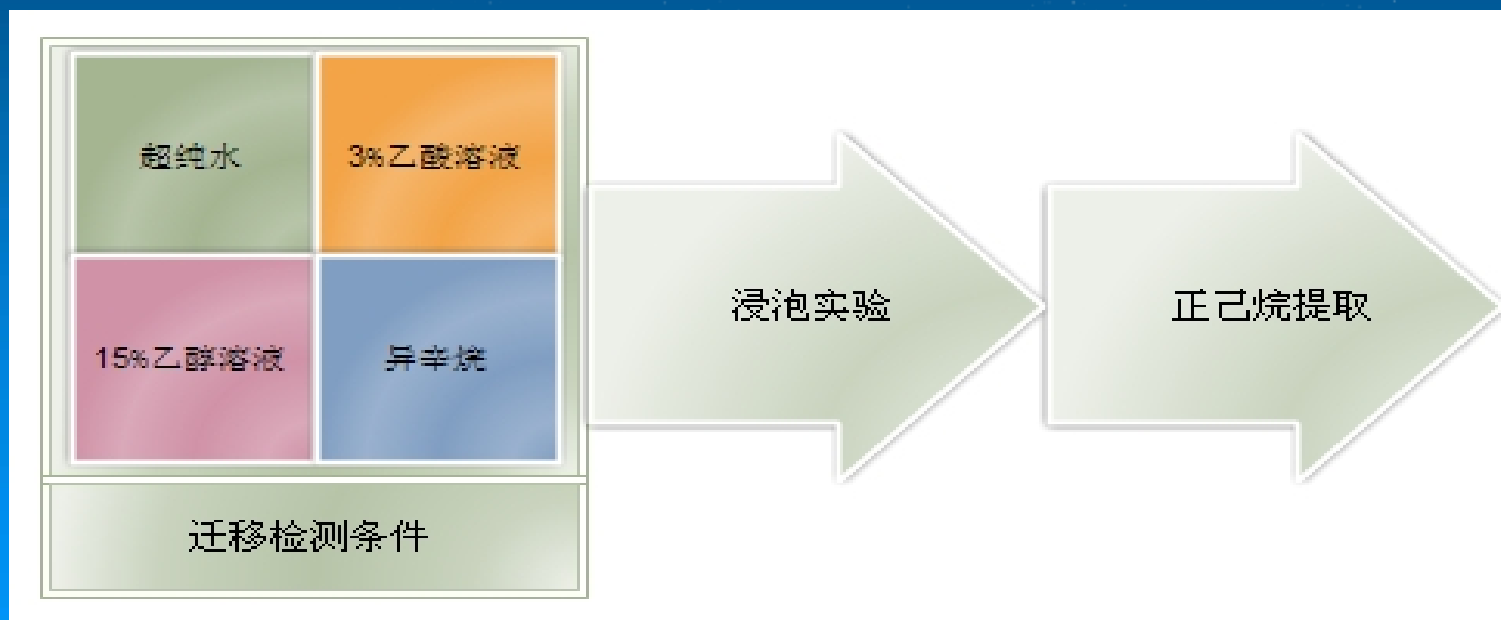




大陆检测方法标准

- ❖ **SN/T 2037-2007 与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定 气相色谱质谱联用法**

前处理:

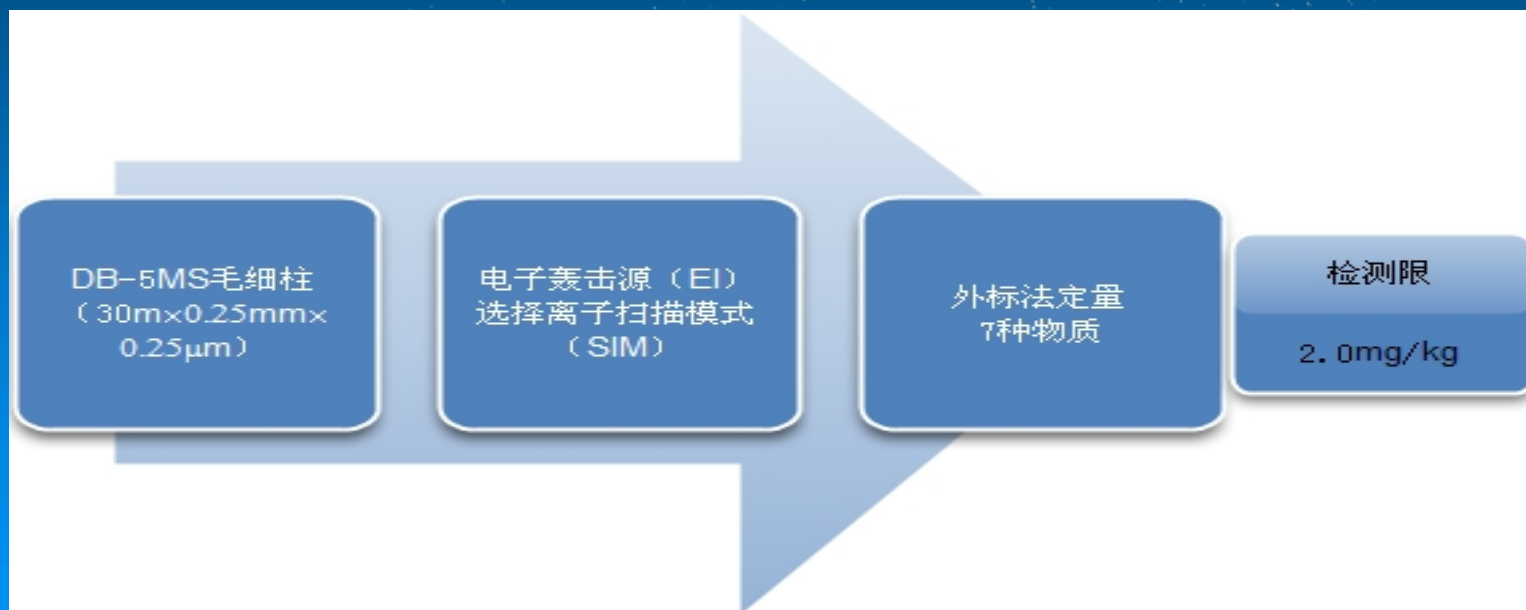




大陆检测方法标准

- ❖ **SN/T 2037-2007 与食品接触的塑料成型品中邻苯二甲酸酯类增塑剂迁移量的测定 气相色谱质谱联用法**

测定方法:





大陆检测方法标准

DB13/T 1081.30-2009 食品用包装材料及制品 塑料 第30部分： 6种邻苯二甲酸酯特定迁移量的测定（河北省地方标准）

前处理

水基食品模拟物：正己烷提取

橄榄油食品模拟物：乙酸乙酯：环己烷（体积比1:1）提取

测定





大陆检测方法标准

❏ 覆盖产品种类

食品、食品包装材料、玩具和儿童用品、纺织品、医疗用品
主要集中于塑料制品

❏ 前处理方法

提取方法主要为超声萃取、索氏提取及震荡提取

净化方法主要有液液萃取、凝胶渗透色谱和固相萃取

❏ 仪器测定

主要为气质联用法

❏ 定量方法

主要采用外标法





大陆检测方法标准存在的问题

- ❑ 检测范围尚未覆盖涂料、化妆品等产品;
- ❑ 前处理方法和仪器测定方法待改进;

GB/T 21911-2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定

称样量、有机溶剂使用量、GPC

- ❑ 与限量标准配套, 调整方法检出限;
- ❑ 消除空白的措施。





大陆检测方法现状



检测对象种类多

食品、食品包装材料、水体、大气、土壤、化妆品、生物样品、纺织品、皮革毛皮、玩具、医疗用品等

多部门参与检测方法的研究

卫生部、质检部门、科研院校、企业行业

同时分离检测物质种类

16种





大陆检测方法现状

多种前处理方法，逐步优化的过程

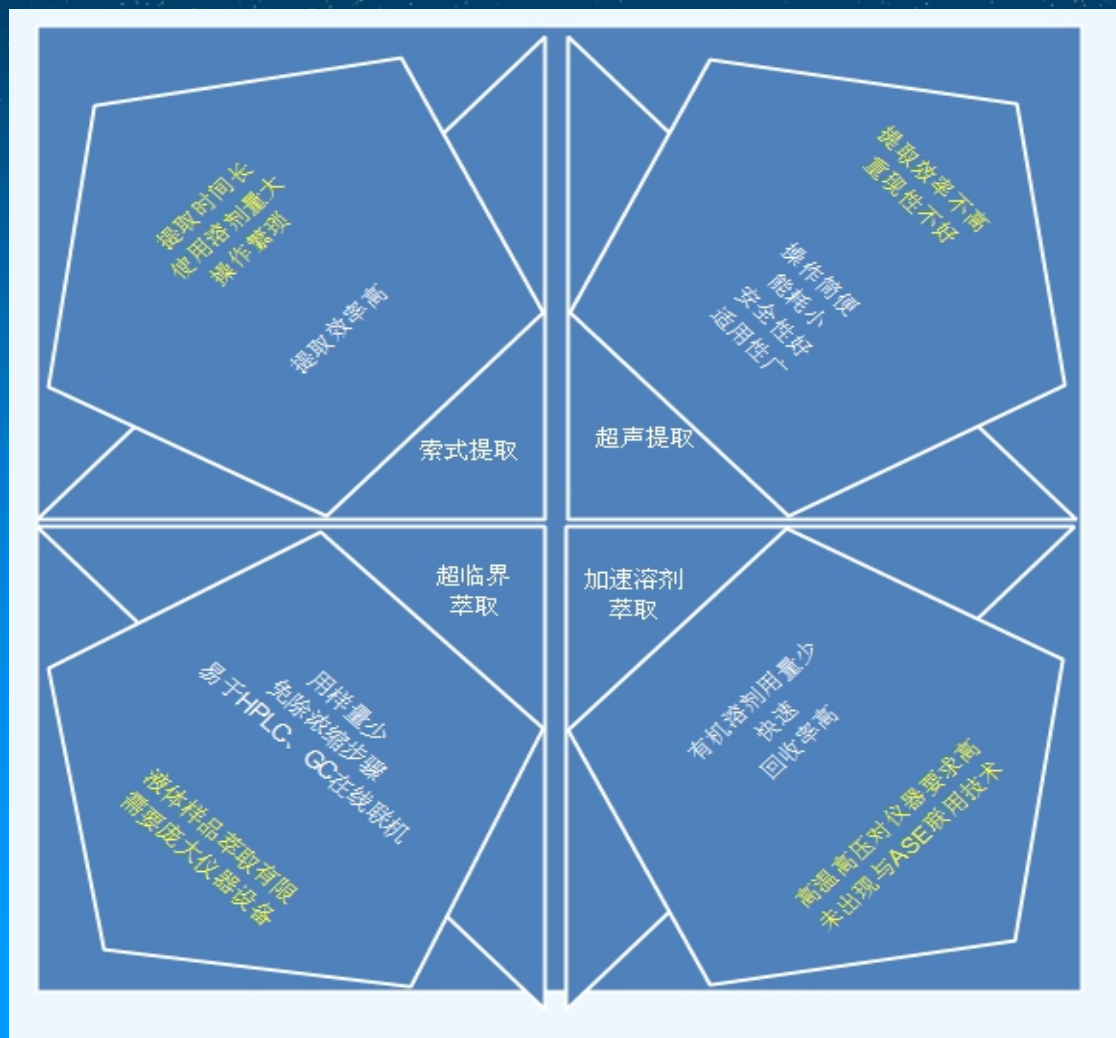
- ❏ 提取：索氏提取、超声提取、超临界流体萃取（**SFE**）、加速溶剂萃取（**ASE**）等；
- ❏ 净化：液液萃取、柱层析、固相萃取（**SPE**）、固相微萃取（**SPME**）、凝胶渗透色谱（**GPC**）、微波萃取、微滴液相微萃取（**SDME**）等。





大陆检测方法现状

各种提取方法的优缺点:





大陆检测方法现状

各种净化方法的优缺点:

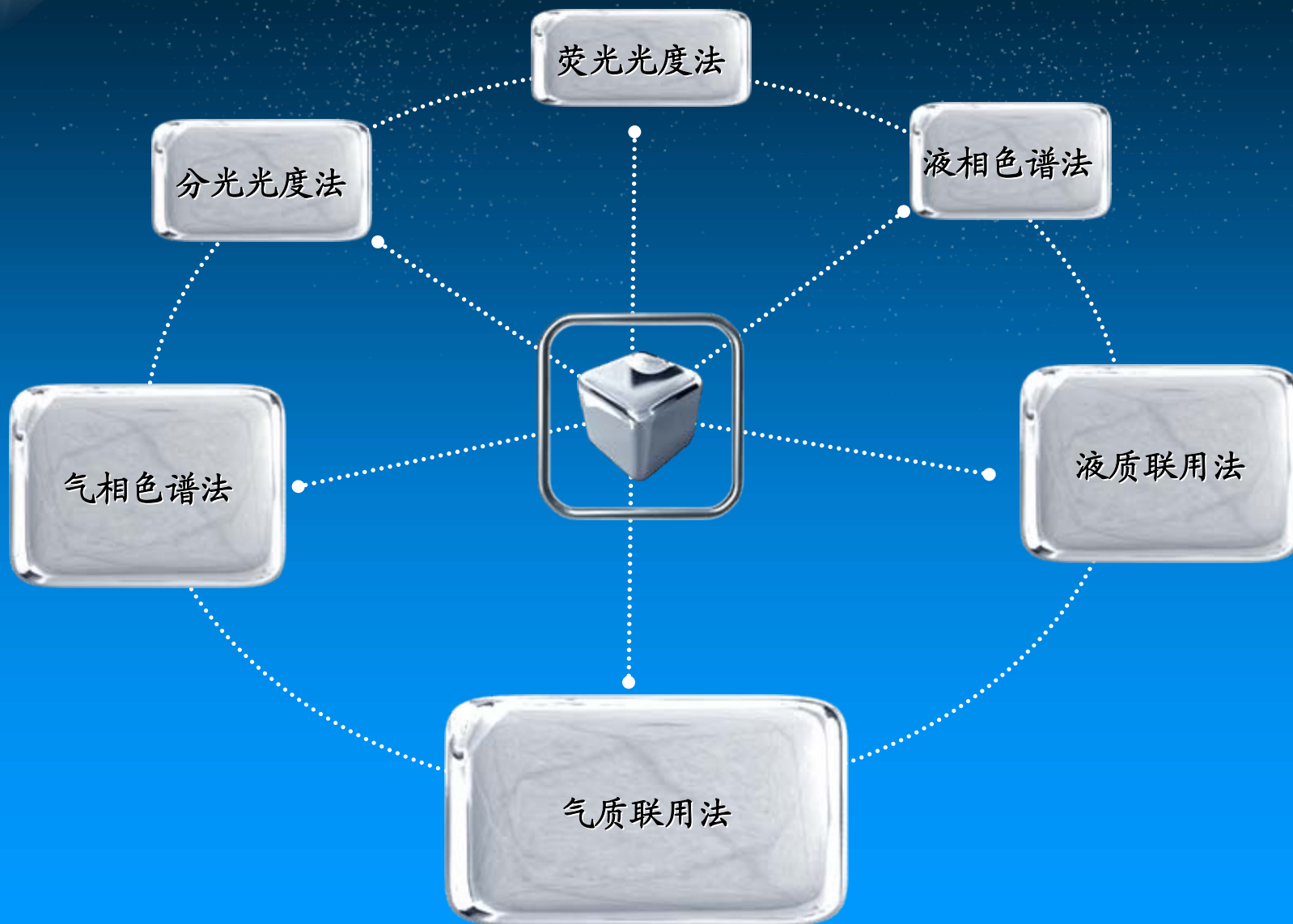
净化方法	优点	缺点
凝胶渗透色谱	分离效果好, 自动化程度高	需要溶剂量大, 需要蒸发过程, 较难普及
液液萃取	兼有富集和降低基体干扰的作用	溶剂消耗量大, 易引入新的杂质, 浓缩步骤费时, 易导致被测物的损失
柱层析	常规分离方法, 简单易行	需要时间较长, 回收率低
固相萃取	萃取效率高, 消耗溶剂少, 省时省力, 富集和降低基体干扰的作用	目标化合物的回收率和精密度要低于液液萃取
固相微萃取	不受样品基体的限制, 无溶剂萃取、操作时间短、样品用量少、重现性好、精密度高、检测限低	萃取涂层易磨损, 使用寿命有限





大陆检测方法现状

仪器测定方法





大陆检测方法现状

各种仪器测定方法的优缺点

净化方法	优点	缺点
分光光度法	简单、方便	灵敏度低，定性定量能力有限
荧光光度法	定量能力较强	定性能力差，抗干扰能力差
气相色谱法	选择性好，快速简便	检测器易受其他有机物的污染，灵敏度变化较大，对样品的前处理要求较高，对碳原子数较多的异构体化合物分离效果差，不适合于痕量分析
气质联用	定性和定量双重功能，灵敏度较高，样品用量少	相对于液质检测限较高，仪器较贵
液相色谱法	选择性好，快速简便	管路易造成本底污染
液质联用	灵敏度高，选择性好，样品前处理过程简单	管路易造成本底污染，仪器较贵





大陆检测方法现状



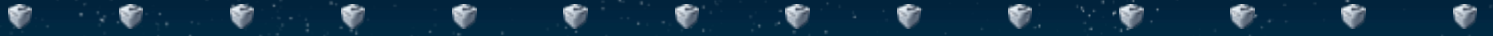
提高方法准确度的措施

- 全程序空白平行样，加大做空白试验的密度，进行本底空白扣除；
- 运用试验方法筛选适宜试剂；
- 避免用塑料仪器和设备。





大陆检测方法现状



- ❏ 单次测定物质的数量
- ❏ 方法的检出限和灵敏度





大陆检测方法现状

各种样品的不同方法检出限汇总：

样品	前处理	分析方法	检出限
室内空气	超声提取	GC-MS GC-FPD	2.6-5 pg
水样	SPE	GC-MS	0.1-7 ng/L
水样	SPME	GC-MS	0.005 µg/L
水样	SPME	GC-ECD	0.001-0.05 µg/L
PVC产品	硅胶柱层析	GC-MS	2.0-5.0 ng/g
PVC产品	微波提取	GC-FID	10 mg/kg
玩具	液液提取	GC-MS	0.1-3.5 µg/L
食品	SDME	GC-MS	25 ng/L-0.8 mg/L





大陆检测方法现状

各种样品的不同方法检出限汇总:

样品	前处理	分析方法	检出限
水样	SPE	HPLC-UV	0.05-0.1 $\mu\text{g/L}$
PVC包装	液液萃取	HPLC-UV	0.05 mg/kg
纺织品	SPE	LC-MS	0.01-0.16 $\mu\text{g/L}$
食品	SPE	LC-MS	0.018-0.083 $\mu\text{g/mL}$





塑化剂事件发生后大陆相关检测工作

卫生部、工商总局、质检总局和食品药品监督管理局等有关部门组织在28个省（市、区）的生产企业、批发市场、集贸市场、超市、餐饮单位等，对食品添加剂、饮料、调味料、果酱、果浆、糖浆、乳制品、糕点、饼干、方便面、糖果、冷冻饮品、蛋制品、食用植物油、胶囊锭状粉状类食品等15类产品进行抽样检测。

委托检验数量增多。







塑化剂检测技术难点和未来发展方向

❏ 避免出现假阳性

溶剂、仪器、环境

❏ 进一步提高分析灵敏度

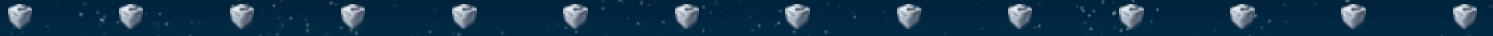
❏ 进一步提高前处理水平

集省时省力、节约溶剂、自动化特点为一身

❏ 开发无需样品前处理的在线检测

❏ 现场检测技术的开发





谢谢!

