

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB37/T 3993—2020

食用油中苯残留量的测定 顶空-气相色谱 /质谱法

Determination of benzene residues in edible oil—Headspace-GC/MS method

2020 - 06 - 08 发布

2020 - 07 - 08 实施

山东省市场监督管理局 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由青岛海关提出、归口并组织实施。

本标准起草单位：青岛海关技术中心。

本标准主要起草人：王宇、崔淑华、李宗芮、张雪琰、张慧、崔伟佳、万璐璐、王宫璞。

食用油中苯残留量的测定 顶空-气相色谱/质谱法

1 范围

本标准规定了食用油中苯残留量的顶空气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于辣椒油、芝麻油、花生油、大豆油等食用油中苯残留量的测定。

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，仅所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 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

空白基质

与被检测样品同一种属，经脱臭脱色等精炼工序得到的精制植物油，或在室温下经超声脱气的植物油，空白基质苯含量应低于检出限。

4 原理

样品中苯在气液两相间平衡状态下，用顶空-气相色谱/质谱仪进行测定，根据保留时间与特征离子定性，内标法定量。

5 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规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 甲醇(CH₃OH)。

5.1.2 N, N-二甲基乙酰胺[CH₃C(O)N(CH₃)₂]。

5.2 标准物质

5.2.1 苯标准物质：CAS No. 71-43-2，分子式 C₆H₆，100 ng/μL 甲醇溶液。或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

5.2.2 氘代苯-D6 标准物质：CAS No. 1076-43-3，分子式 C_6D_6 ，纯度 $\geq 99.5\%$ 。或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 标准溶液（10 $\mu\text{g/mL}$ ）：准确移取 1 mL（精确至 0.1 mL）苯标准物质（5.2.1）至 10 mL 容量瓶中，使用 N,N-二甲基乙酰胺稀释并定容至 10 mL，避光 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 保存，有效期 1 个月。

5.3.2 内标溶液（10 $\mu\text{g/mL}$ ）：准确称取 100 mg（精确至 0.1 mg）氘代苯-D6 标准物质（5.2.2）至 10 mL 容量瓶中，使用 N,N-二甲基乙酰胺稀释并定容至 10 mL，避光 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 保存，有效期 1 个月。

5.3.3 基质标准工作溶液：称取 5 g（精确至 0.01 g）空白基质（3.1）于顶空样品瓶中，平行 6 份，分别加入苯标准溶液（5.3.1）2 μL 、5 μL 、10 μL 、20 μL 、50 μL 、100 μL ，再分别加入氘代苯内标溶液（5.3.2）20 μL ，加盖密封，配制成含苯质量浓度分别为 4 $\mu\text{g/kg}$ 、10 $\mu\text{g/kg}$ 、20 $\mu\text{g/kg}$ 、40 $\mu\text{g/kg}$ 、100 $\mu\text{g/kg}$ 、200 $\mu\text{g/kg}$ ，含内标质量浓度为 40 $\mu\text{g/kg}$ 的基质标准系列。也可根据需要配制适当浓度范围的标准样品系列。保持顶空样品瓶直立，做水平圆周振摇，使物质充分混合。振摇过程中植物油不能接触到密封垫，若有接触需重新配制。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-质谱仪：配有 EI 源。

6.2 顶空自动进样器：与气相色谱-质谱仪联机。

6.3 天平：可精确至 0.000 1 g 的精密天平，以及可精确至 0.01 g 的称样分析天平。

6.4 微量移液器：2 μL ~200 μL 。

6.5 玻璃器皿：烧杯、容量瓶等。

7 分析步骤

7.1 试样制备

称取植物油样品 5 g（精确至 0.01 g）于 20 mL 顶空样品瓶中，加入内标溶液（5.3.2）20 μL ，加盖密封，保持顶空样品瓶直立，做水平圆周振摇，使物质充分混合，作为待测试样。振摇过程中植物油不能接触到密封垫，如有接触需重新制备。

7.2 测定

7.2.1 顶空进样器参考条件：

- a) 平衡时间：30 min；
- b) 平衡温度：80 $^{\circ}\text{C}$ ；
- c) 进样体积：1.0 mL；
- d) 进样时间：0.5 min。

7.2.2 气相色谱参考条件：

- a) 进样口：200 $^{\circ}\text{C}$ ，分流比 10: 1；
- b) 载气：He，纯度 $\geq 99.999\%$ ，柱流速 1.0 mL/min；
- c) 色谱柱：含 5% 苯基的甲基聚硅氧烷的毛细管柱，柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，或性能相当者；
- d) 柱温：40 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 5 min，以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.2.3 质谱参考条件:

- a) 温度: 接口 230 °C, 四级杆 150 °C, 离子源 230 °C;
- b) 扫描方式: 选择性离子扫描 (SIM)。

7.2.4 定性与定量

在相同实验条件下进行样品测定时, 如果检出色谱峰的保留时间与标准样品一致, 并且在扣除空白后的样品质谱图中, 目标化合物的定量与定性离子均出现, 而且同一检测批次, 对同一化合物, 样品中目标化合物的定性离子和定量离子的相对丰度与质量浓度相当的基质标准溶液相当, 其允许偏差不超过表1规定的范围, 则可判断样品中存在目标化合物。

表1 相对离子丰度最大允许偏差

相对离子丰度	>50 %	20 %~50 % (含)	10 %~20 % (含)	≤10 %
最大允许偏差	±10 %	±15 %	±20 %	±50 %

苯、氘代苯标准物质的保留时间、定量离子、定性离子见附录A, 典型离子流图见附录C。

采用内标-校准曲线法进行定量测定。将配制好的标准溶液上机分析, 以苯与内标物的质量浓度比为横坐标, 苯峰面积与内标物峰面积比为纵坐标, 绘制标准曲线。

将制备好的试样上机分析, 以其峰面积根据标准曲线, 计算出试样中苯含量。当试样中苯含量超出线性范围时, 可适当减少称样量, 并使用N, N-二甲基乙酰胺对样品进行稀释、补足至5 g。

7.3 空白实验

使用N, N-二甲基乙酰胺对样品进行稀释时, 应进行空白实验。除不称取试样外均按上述步骤进行。

8 结果计算和表述

试样中苯含量由色谱数据处理软件或按式(1)计算获得:

$$X = c \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X —— 试样中苯含量, 单位为微克每千克 ($\mu\text{g}/\text{kg}$);

c —— 从标准工作曲线得到的试样溶液中苯的质量浓度, 单位为微克每千克 ($\mu\text{g}/\text{kg}$);

f —— 稀释系数。

计算结果应扣除空白值, 保留2位有效数字; 含量超过100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 保留3位有效数字。

9 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 %。

10 定量限和回收率

10.1 检测限和定量限

本方法检测限为1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限为4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

10.2 回收率

在4 μ g/kg、50 μ g/kg、100 μ g/kg三个添加浓度水平下，苯在不同基质中的添加回收率数据见附录B。

附 录 A

(资料性附录)

苯、氘代苯标准物质的定性、定量信息

苯、氘代苯标准物质的保留时间、定量离子、定性离子见表A.1。

表A.1 苯、氘代苯标准物质的保留时间、定量离子、定性离子

中文名称	英文名称	保留时间 min	定量离子 m/z	定性离子 m/z
苯	Benzene	2.65	78	50, 51, 52
氘代苯	Benzene-D6	2.60	84	52, 54, 56

附 录 B
(资料性附录)
不同基质中苯的添加回收率

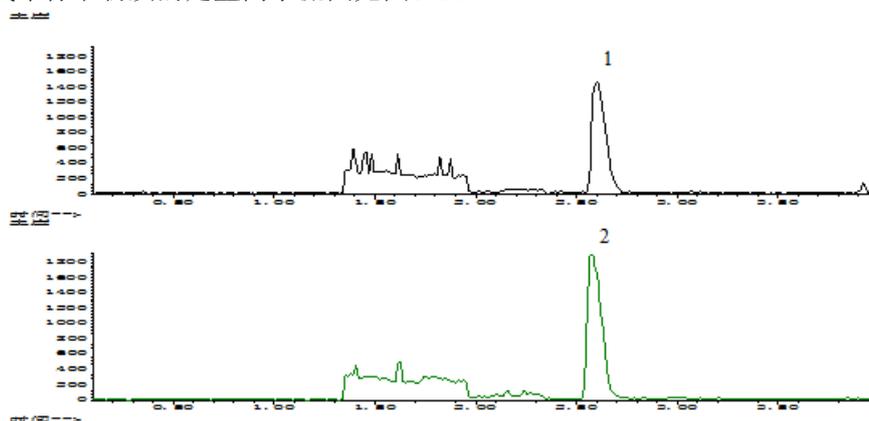
不同基质中苯的添加回收率见表B.1。

表B.1 不同基质中苯的添加回收率

样品基质	添加水平 $\mu\text{g/kg}$	回收率
辣椒油	4	89.6 %
	50	95.7 %
	100	94.9 %
芝麻油	4	106.1 %
	50	93.7 %
	100	101.5 %
花生油	4	95.2 %
	50	91.0 %
	100	94.0 %
大豆油	4	94.9 %
	50	99.2 %
	100	88.8 %

附录 C
(资料性附录)
苯、氘代苯标准物质的定量离子流图

苯、氘代苯标准物质的定量离子流图见图C.1。



说明:

1——苯, $m/z = 78$;

2——氘代苯内标, $m/z = 84$ 。

图C.1 苯、氘代苯标准物质 (0.20 mg/L) 的定量离子流图