



# 中华人民共和国国家标准

GB 5009.31—2025

## 食品安全国家标准

### 食品中对羟基苯甲酸酯类化合物的测定

2025-03-16 发布

2025-09-16 实施

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 发布

## 前 言

本标准代替 GB 5009.31—2016《食品安全国家标准 食品中对羟基苯甲酸酯类的测定》。

本标准与 GB 5009.31—2016 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为《食品安全国家标准 食品中对羟基苯甲酸酯类化合物的测定》;
- 增加了方法的基质适用范围;
- 增加了对羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸异丁酯、对羟基苯甲酸庚酯的检测方法;
- 修改了第一法 气相色谱法的前处理方法、仪器条件和线性范围;
- 增加了第二法 高效液相色谱法;
- 增加了第三法 液相色谱-串联质谱法。

# 食品安全国家标准

## 食品中对羟基苯甲酸酯类化合物的测定

### 1 范围

本标准规定了食品中对羟基苯甲酸酯类化合物(对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丁酯和对羟基苯甲酸庚酯)的测定方法。

本标准第一法 气相色谱法适用于食品(热凝固蛋制品、酿造酱和调味酱除外)中对羟基苯甲酸酯类化合物的测定。

本标准第二法 高效液相色谱法、第三法 液相色谱-串联质谱法适用于食品中对羟基苯甲酸酯类化合物的测定。

### 第一法 气相色谱法

### 2 原理

试样用甲醇-水提取,经混合型强阴离子交换固相萃取柱净化和富集,浓缩后用配氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定,外标法定量。

### 3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

#### 3.1 试剂

3.1.1 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )。

3.1.2 甲酸( $\text{HCOOH}$ )。

3.1.3 浓氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ):25%~28%。

#### 3.2 试剂配制

3.2.1 甲醇-水溶液(2+8):量取 100 mL 甲醇和 400 mL 水,混匀备用。

3.2.2 甲醇-水溶液(3+7):量取 150 mL 甲醇和 350 mL 水,混匀备用。

3.2.3 2%甲酸甲醇溶液:量取 2.0 mL 甲酸,甲醇定容至 100 mL,混匀备用。

#### 3.3 标准品

3.3.1 对羟基苯甲酸甲酯( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ,CAS 号:99-76-3),纯度 $\geq 99.0\%$ ,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.2 对羟基苯甲酸乙酯( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ ,CAS 号:120-47-8),纯度 $\geq 99.0\%$ ,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.3 对羟基苯甲酸丙酯( $C_{10}H_{12}O_3$ , CAS 号:94-13-3), 纯度 $\geq 99.0\%$ , 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.4 对羟基苯甲酸丁酯( $C_{11}H_{14}O_3$ , CAS 号:94-26-8), 纯度 $\geq 99.0\%$ , 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.5 对羟基苯甲酸异丙酯( $C_{10}H_{12}O_3$ , CAS 号:4191-73-5), 纯度 $\geq 99.0\%$ , 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.6 对羟基苯甲酸异丁酯( $C_{11}H_{14}O_3$ , CAS 号:4247-02-3), 纯度 $\geq 99.0\%$ , 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.7 对羟基苯甲酸庚酯( $C_{14}H_{20}O_3$ , CAS 号:1085-12-7), 纯度 $\geq 99.0\%$ , 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

### 3.4 标准溶液配制

3.4.1 单个对羟基苯甲酸酯类化合物标准储备液(1.00 mg/mL): 分别准确称取对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸异丁酯、对羟基苯甲酸庚酯标准品各 0.05 g(精确至 0.000 1 g), 甲醇溶解并定容至 50.0 mL, 4 °C 下保存, 有效期为 6 个月。

3.4.2 对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准中间液(100  $\mu$ g/mL): 准确吸取各对羟基苯甲酸酯类化合物标准储备液 1.0 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 4 °C 下保存, 有效期为 3 个月。

3.4.3 对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准工作液: 分别吸取对羟基苯甲酸酯类标准中间液 0.20 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇定容。临用时配制。标准工作溶液质量浓度为 2.0  $\mu$ g/mL、5.0  $\mu$ g/mL、10  $\mu$ g/mL、20  $\mu$ g/mL、50  $\mu$ g/mL、100  $\mu$ g/mL。

### 3.5 材料

3.5.1 有机相微孔滤膜: 孔径 0.22  $\mu$ m。

3.5.2 混合型强阴离子交换固相萃取柱: 500 mg/6 mL, 或其他性能相当者。

## 4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪: 配氢火焰离子化检测器(FID)。

4.2 电子天平: 感量分别为 0.001 g 和 0.000 1 g。

4.3 涡旋混匀器。

4.4 高速离心机: 最大转速不低于 6 000 r/min。

4.5 超声波振荡器。

4.6 氮吹仪。

4.7 匀浆机。

4.8 研磨机。

## 5 分析步骤

### 5.1 试样制备

液体样品混匀, 半固体样品用匀浆机匀浆均匀, 固体样品用研磨机充分粉碎并搅拌均匀。制备好的试样装入洁净的盛样容器内, 密封并做好标识, 液体试样于 4 °C 下保存, 其他试样于一18 °C 下保存。

## 5.2 试样处理

### 5.2.1 提取

#### 5.2.1.1 鲜水果、新鲜蔬菜、焙烤食品馅料及表面用挂浆、醋、酱油、液体复合调味料等

称取样品 5 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 刻度离心管内,加 5 mL 水,涡旋 3 min,加入甲醇 10 mL,涡旋 3 min,超声 20 min,6 000 r/min 离心 3 min,取全部上清液于另一 50 mL 刻度离心管中,残渣中再加入甲醇-水溶液(2+8)10 mL 重复提取 1 次,合并两次提取液,加水至 40 mL,6 000 r/min 离心 3 min,取全部上清液,待净化。

#### 5.2.1.2 果蔬汁、碳酸饮料、风味饮料等

称取 5 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 刻度离心管内(碳酸饮料需在超声波清洗器中超声脱气 10 min 再称样),加入甲醇-水溶液(3+7)30 mL,涡旋 3 min,超声 20 min,再加入甲醇-水溶液(3+7)至 40 mL,6 000 r/min 离心 3 min,过滤上清液,取滤液,待净化。

#### 5.2.1.3 果酱等

称取样品 5 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 刻度离心管内,加入 5 mL 浓氨水,涡旋 3 min,放置 1 h,加入甲醇 10 mL,涡旋 3 min,超声 20 min,6 000 r/min 离心 3 min。取全部上清液于另一 50 mL 刻度离心管中。在残渣中再加入甲醇-水溶液(2+8)10 mL,涡旋 3 min,超声 20 min,6 000 r/min 离心 3 min,合并两次提取液,加水至 40 mL,6 000 r/min 离心 3 min,取全部上清液,待净化。

### 5.2.2 净化

分别用 5 mL 甲醇和 5 mL 水活化固相萃取柱,将待净化的溶液转入已活化固相萃取柱中,依次用 5 mL 水和 5 mL 甲醇-水溶液(3+7)淋洗,用 6 mL 甲醇洗脱,果酱样品用 6 mL 2%甲酸甲醇溶液洗脱,收集洗脱液,40 ℃水浴氮气吹干,1.0 mL 甲醇复溶,过滤膜,供气相色谱仪测定。

## 5.3 仪器参考条件

5.3.1 色谱柱:弱极性石英毛细管柱,柱固定液为(5%)苯基-(95%)甲基聚硅氧烷,30 m×0.25 mm(内径),0.25 μm(膜厚),或等效柱。

5.3.2 进样口温度:280 ℃。

5.3.3 载气:氮气,纯度≥99.999%;流速 1 mL/min,尾吹 30 mL/min(载气流量大小可根据仪器条件进行调整)。

5.3.4 进样量:1 μL。

5.3.5 进样方式:分流(分流比可根据色谱条件调整)或不分流进样。

5.3.6 升温程序:初始温度 70 ℃,保持 2 min;以 20 ℃/min 升至 300 ℃;保持 2 min。

5.3.7 检测器:氢火焰离子化检测器(FID),温度 300 ℃。

5.3.8 气体:氢气 35 mL/min;空气 400 mL/min(氢气、空气流量大小可根据仪器条件进行调整)。

## 5.4 标准曲线的制作

将对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准工作溶液按浓度由低到高的顺序注入气相色谱仪中,以标准溶液的质量浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。对羟基苯甲酸酯类化合物的气相色谱图参见附录 A 图 A.1。

## 5.5 试样溶液的测定

### 5.5.1 定性测定

按照 5.3 所述条件,将对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准工作液和试样溶液分别注入气相色谱仪中,用保留时间定性。试样溶液中色谱峰的保留时间与混合标准工作液中对羟基苯甲酸酯类化合物的保留时间相比,其允许偏差应小于±0.5%。

### 5.5.2 定量测定

按照 5.3 所述条件,将试样溶液注入气相色谱仪中,得到被测化合物的峰面积,根据标准曲线得到试样溶液中被测化合物的质量浓度。试样溶液中被测化合物的响应值应在标准曲线线性范围内。若响应值超出标准曲线线性范围,应稀释后重新分析。

## 5.6 空白试验

除不加试样外,按 5.2 步骤与试样同时处理。

## 6 分析结果的表述

试样中对羟基苯甲酸酯类化合物含量(以对羟基苯甲酸计)按式(1)计算:

$$X_i = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \times f_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$X_i$  ——试样中对羟基苯甲酸酯类化合物含量(以对羟基苯甲酸计),单位为毫克每千克(mg/kg);

$\rho$  ——由标准曲线计算出进样液中对羟基苯甲酸酯类化合物的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$\rho_0$  ——由标准曲线计算出空白试验样液中对羟基苯甲酸酯类化合物的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$V$  ——试液最终定容体积,单位为毫升(mL);

$m$  ——称取试样的质量,单位为克(g);

1 000——单位换算系数;

$f_i$  ——对羟基苯甲酸酯类化合物转换为对羟基苯甲酸的换算系数。

说明:

0.907 8——对羟基苯甲酸甲酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.831 2——对羟基苯甲酸乙酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.766 5——对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸异丙酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.711 1——对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丁酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.584 5——对羟基苯甲酸庚酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数。

计算结果保留 3 位有效数字。

## 7 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%。

## 8 其他

当称样量为 5 g,定容体积为 1.0 mL 时,7 种对羟基苯甲酸酯类化合物的检出限均为 0.6 mg/kg,定量限均为 2 mg/kg。

## 第二法 高效液相色谱法

## 9 原理

试样用甲醇-水提取,经混合型强阴离子交换固相萃取柱净化和富集,用配光电二极管阵列检测器或紫外检测器的高效液相色谱仪测定,外标法定量。

## 10 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

### 10.1 试剂

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

10.1.2 磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )。

10.1.3 甲酸( $\text{HCOOH}$ )。

10.1.4 浓氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ):25%~28%。

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

### 10.2 试剂配制

10.2.1 甲醇-水溶液(3+7):同 3.2.2。

10.2.2 甲醇-水溶液(2+8):同 3.2.1。

10.2.3 0.1%磷酸水溶液:量取 1.0 mL 磷酸,加水定容至 1 000 mL,混匀备用。

10.2.4 2%甲酸甲醇溶液:同 3.2.3。

### 10.3 标准品

同 3.3。

### 10.4 标准溶液配制

10.4.1 对羟基苯甲酸酯类化合物标准储备液(1.00 mg/mL):同 3.4.1。

10.4.2 对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准中间液(100  $\mu\text{g/mL}$ ):同 3.4.2。

10.4.3 对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准工作液:分别吸取对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准中间液 0.02 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇-水溶液(3+7)定容,得质量浓度分别为 0.2  $\mu\text{g/mL}$ 、0.5  $\mu\text{g/mL}$ 、1.0  $\mu\text{g/mL}$ 、2.0  $\mu\text{g/mL}$ 、5.0  $\mu\text{g/mL}$ 、10  $\mu\text{g/mL}$ 、20  $\mu\text{g/mL}$ 、50  $\mu\text{g/mL}$  的混合标准工作液。临用时配制。

### 10.5 材料

同 3.5。

## 11 仪器和设备

- 11.1 高效液相色谱分析仪:配光电二极管阵列检测器或配紫外检测器。
- 11.2 电子天平:感量分别为 0.001 g 和 0.000 1 g。
- 11.3 涡旋混匀器。
- 11.4 高速离心机:最大转速不低于 6 000 r/min。
- 11.5 超声波振荡器。
- 11.6 匀浆机。
- 11.7 研磨机。

## 12 分析步骤

### 12.1 试样制备

按 5.1 处理。

### 12.2 试样处理

#### 12.2.1 提取

##### 12.2.1.1 鲜水果、新鲜蔬菜、焙烤食品馅料及表面用挂浆、醋、酱油、酿造酱、调味酱、液体复合调味料等

按 5.2.1.1 处理。

##### 12.2.1.2 果蔬汁、碳酸饮料和风味饮料等

按 5.2.1.2 处理。

##### 12.2.1.3 热凝固蛋制品和果酱等

按 5.2.1.3 处理。

#### 12.2.2 净化

分别用 5 mL 甲醇和 5 mL 水活化固相萃取柱,将待净化的溶液转入已活化的固相萃取柱中,依次用 5 mL 水和 5 mL 甲醇-水溶液(3+7)淋洗,用 6 mL 甲醇洗脱(热凝固蛋制品和果酱用 6 mL 2%甲酸甲醇溶液洗脱),收集洗脱液,加水定容至 10 mL,过滤膜,供高效液相色谱仪测定。

### 12.3 仪器参考条件

- 12.3.1 色谱柱: $C_{18}$  色谱柱(150 mm×4.6 mm,3.0  $\mu$ m),或等效柱。
- 12.3.2 柱温:35  $^{\circ}$ C。
- 12.3.3 流动相:A 相为乙腈;B 相为 0.1%磷酸水溶液。
- 12.3.4 流速:0.7 mL/min。
- 12.3.5 检测波长:254 nm。
- 12.3.6 进样量:10  $\mu$ L。
- 12.3.7 梯度洗脱程序:见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序

| 时间/min | 流动相<br>A/% | 流动相<br>B/% |
|--------|------------|------------|
| 0      | 30         | 70         |
| 8      | 30         | 70         |
| 10     | 40         | 60         |
| 14     | 40         | 60         |
| 19     | 45         | 55         |
| 23     | 45         | 55         |
| 24     | 90         | 10         |
| 28     | 90         | 10         |
| 28.1   | 30         | 70         |
| 30     | 30         | 70         |

#### 12.4 标准曲线的制作

将对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准工作溶液按浓度由低到高的顺序注入液相色谱仪中,以标准溶液的质量浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。对羟基苯甲酸酯类化合物的液相色谱图见附录 B 图 B.1。

#### 12.5 试样溶液的测定

##### 12.5.1 定性测定

按照 12.3 所述条件,将对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准工作液和试样溶液分别注入液相色谱仪中,用保留时间定性。试样溶液中色谱峰的保留时间与混合标准工作液中对羟基苯甲酸酯类的保留时间相比,其允许偏差应小于±2.5%。

##### 12.5.2 定量测定

按照 12.3 所述条件,将试样溶液注入液相色谱仪中,得到被测化合物的峰面积,根据标准曲线得到试样溶液中被测化合物的质量浓度。试样溶液中被测化合物的响应值应在标准曲线线性范围内。若响应值超出标准曲线线性范围,应稀释后重新分析。

#### 12.6 空白试验

除不加试样外,按 12.2 步骤与试样同时处理。

### 13 分析结果的表述

试样中对羟基苯甲酸酯类化合物含量(以对羟基苯甲酸计)按式(2)计算:

$$X_i = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \times f_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$X_i$  ——试样中对羟基苯甲酸酯类化合物含量(以对羟基苯甲酸计),单位为毫克每千克(mg/kg);

$\rho$  ——由标准曲线计算出进样液中对羟基苯甲酸酯类化合物的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$\rho_0$  ——由标准曲线计算出空白试验液中对羟基苯甲酸酯类化合物的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$V$  ——试液最终定容体积,单位为毫升(mL);

$m$  ——称取试样的质量,单位为克(g);

1 000 ——单位换算系数;

$f_i$  ——对羟基苯甲酸酯类化合物转换为对羟基苯甲酸的换算系数。

说明:

0.907 8——对羟基苯甲酸甲酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.831 2——对羟基苯甲酸乙酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.766 5——对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸异丙酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.711 1——对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丁酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.584 5——对羟基苯甲酸庚酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数。

计算结果保留 3 位有效数字。

## 14 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%。

## 15 其他

当称样量为 5 g,定容体积为 10 mL 时,7 种对羟基苯甲酸酯类化合物的检出限均为 0.6 mg/kg,定量限均为 2 mg/kg。

## 第三法 液相色谱-串联质谱法

## 16 原理

试样用甲醇-水提取,经混合型强阴离子交换固相萃取柱净化和富集,使用液相色谱-串联质谱仪测定,外标法定量。

## 17 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

### 17.1 试剂

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

17.1.2 乙酸铵( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ):色谱纯。

17.1.3 浓氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ):25%~28%。

17.1.4 甲酸( $\text{HCOOH}$ )。

## 17.2 试剂配制

17.2.1 甲醇-水溶液(3+7):同 3.2.2。

17.2.2 甲醇-水溶液(2+8):同 3.2.1。

17.2.3 5 mmol/L 乙酸铵水溶液:称取 0.385 g 乙酸铵,用适量水溶解,定容至 1 000 mL,混匀备用。

17.2.4 2%甲酸甲醇溶液:同 3.2.3。

## 17.3 标准品

同 3.3。

## 17.4 标准溶液配制

17.4.1 对羟基苯甲酸酯类化合物标准储备液(1.00 mg/mL):同 3.4.1。

17.4.2 对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准中间液(100  $\mu$ g/mL):同 3.4.2。

17.4.3 对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准中间液(1.0  $\mu$ g/mL):准确吸取 100  $\mu$ g/mL 的对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准中间液 1.0 mL 于 100.0 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,摇匀。临用时配制。

17.4.4 对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准工作液:分别吸取 1.0  $\mu$ g/mL 的对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准中间液 0.02 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇-水溶液(3+7)定容,得质量浓度分别为 2 ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、200 ng/mL 的混合标准工作液。临用时配制。

## 17.5 材料

同 3.5。

## 18 仪器和设备

18.1 液相色谱-串联质谱仪:带电喷雾离子源(ESI)。

18.2 电子天平:感量分别为 0.001 g 和 0.000 1 g。

18.3 涡旋混合器。

18.4 高速离心机:最大转速不低于 6 000 r/min。

18.5 超声波振荡器。

18.6 匀浆机。

18.7 研磨机。

## 19 分析步骤

### 19.1 试样制备

按 5.1 处理。

### 19.2 试样处理

#### 19.2.1 提取

19.2.1.1 鲜水果、新鲜蔬菜、焙烤食品馅料及表面用挂浆、醋、酱油、酿造酱、调味酱、液体复合调味料等

按 5.2.1.1 处理。

19.2.1.2 果蔬汁、碳酸饮料和风味饮料等

按 5.2.1.2 处理。

19.2.1.3 热凝固蛋制品和果酱等

按 5.2.1.3 处理。

19.2.2 净化

按 12.2.2 处理。

19.3 仪器参考条件

19.3.1 液相色谱参考条件

19.3.1.1 色谱柱: C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×4.6 mm, 2.6 μm), 或等效柱。

19.3.1.2 流动相 A: 5 mmol/L 乙酸铵水溶液; 流动相 B: 甲醇。

19.3.1.3 流速: 0.5 mL/min。

19.3.1.4 柱温: 40 ℃。

19.3.1.5 进样体积: 10 μL。

19.3.1.6 梯度洗脱程序: 见表 2。

表 2 流动相梯度洗脱程序

| 时间/min | 流动相<br>A/% | 流动相<br>B/% |
|--------|------------|------------|
| 0      | 75         | 25         |
| 2      | 75         | 25         |
| 4      | 65         | 35         |
| 7      | 65         | 35         |
| 7.5    | 50         | 50         |
| 10.5   | 50         | 50         |
| 13     | 48         | 52         |
| 17.1   | 45         | 55         |
| 21     | 45         | 55         |
| 21.1   | 10         | 90         |
| 25     | 10         | 90         |
| 25.1   | 75         | 25         |
| 28     | 75         | 25         |

19.3.2 质谱参考条件

19.3.2.1 离子源类型: 电喷雾离子源。

19.3.2.2 扫描方式: 负离子模式, 多反应监测模式(MRM)。

- 19.3.2.3 干燥气温度与流速:300 ℃,10 L/min。
- 19.3.2.4 鞘气温度与流速:320 ℃,10 L/min。
- 19.3.2.5 毛细管电压:3 500 V。
- 19.3.2.6 碎裂电压:50 V。
- 19.3.2.7 对羟基苯甲酸酯类化合物的定量和定性离子、碰撞能量见表 3。

表 3 质谱参数

| 化合物       | 母离子( $m/z$ ) | 子离子( $m/z$ ) | 碰撞能量/eV |
|-----------|--------------|--------------|---------|
| 对羟基苯甲酸甲酯  | 151.1        | 92.0 *       | 25      |
|           | 151.1        | 135.9        | 15      |
| 对羟基苯甲酸乙酯  | 165.0        | 92.0 *       | 30      |
|           | 165.0        | 136.9        | 17      |
| 对羟基苯甲酸异丙酯 | 178.9        | 92.0 *       | 30      |
|           | 178.9        | 136.9        | 19      |
| 对羟基苯甲酸丙酯  | 178.9        | 92.0 *       | 30      |
|           | 178.9        | 136.9        | 21      |
| 对羟基苯甲酸异丁酯 | 192.9        | 92.0 *       | 28      |
|           | 192.9        | 135.9        | 20      |
| 对羟基苯甲酸丁酯  | 192.9        | 92.0 *       | 30      |
|           | 192.9        | 136.0        | 20      |
| 对羟基苯甲酸庚酯  | 235.0        | 92.0 *       | 35      |
|           | 235.0        | 135.9        | 25      |
| * 定量离子。   |              |              |         |

#### 19.4 标准曲线的制作

将对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准工作溶液按浓度由低到高的顺序注入液相色谱-串联质谱仪中,以标准溶液的质量浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。对羟基苯甲酸酯类的液相色谱-质谱多反应监测(MRM)图见附录 C 图 C.1。

#### 19.5 试样溶液的测定

##### 19.5.1 定性测定

按照 19.3 所述条件测定对羟基苯甲酸酯类化合物混合标准工作液和试样溶液,试样溶液中的色谱峰保留时间应与混合标准工作液中相应色谱峰保留时间一致,允许偏差不超过 $\pm 2.5\%$ 。在扣除背景后的试样溶液质谱图中,所选择的离子均出现,且信噪比 $\geq 3$ ,而且定性离子的相对丰度(相对于最强离子的强度百分比表示)与浓度相当的混合标准工作液的相对丰度相比较,偏差不超过表 4 规定的范围,则可判定试样中存在相应的化合物。

表 4 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

| 相对离子丰度 $X$ | $X > 50\%$ | $20\% < X \leq 50\%$ | $10\% < X \leq 20\%$ | $X \leq 10\%$ |
|------------|------------|----------------------|----------------------|---------------|
| 允许的相对偏差    | $\pm 20\%$ | $\pm 25\%$           | $\pm 30\%$           | $\pm 50\%$    |

### 19.5.2 定量测定

将试样溶液注入液相色谱-串联质谱仪中,得到被测化合物的峰面积,根据标准曲线得到试样溶液被测化合物的质量浓度。试样溶液中被测化合物的响应值应在标准曲线的线性范围内,若被测化合物响应值超出标准曲线线性范围,应稀释后重新分析。

### 19.6 空白试验

除不加试样外,按 19.2 步骤与试样同时处理。

## 20 分析结果的表述

试样中对羟基苯甲酸酯类化合物含量(以对羟基苯甲酸计)按式(3)计算:

$$X_i = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \times f_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$X_i$  ——试样中对羟基苯甲酸酯类化合物含量(以对羟基苯甲酸计),单位为毫克每千克(mg/kg);

$\rho$  ——由标准曲线计算出进样液中对羟基苯甲酸酯类化合物的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

$\rho_0$  ——由标准曲线计算出空白试验液中对羟基苯甲酸酯类化合物的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

$V$  ——试液最终定容体积,单位为毫升(mL);

$m$  ——称取试样的质量,单位为克(g);

1 000 ——单位换算系数;

$f_i$  ——对羟基苯甲酸酯类化合物转换为对羟基苯甲酸的换算系数。

说明:

0.907 8 ——对羟基苯甲酸甲酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.831 2 ——对羟基苯甲酸乙酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.766 5 ——对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸异丙酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.711 1 ——对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丁酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数;

0.584 5 ——对羟基苯甲酸庚酯转换为对羟基苯甲酸的换算系数。

计算结果保留 3 位有效数字。

## 21 精密度

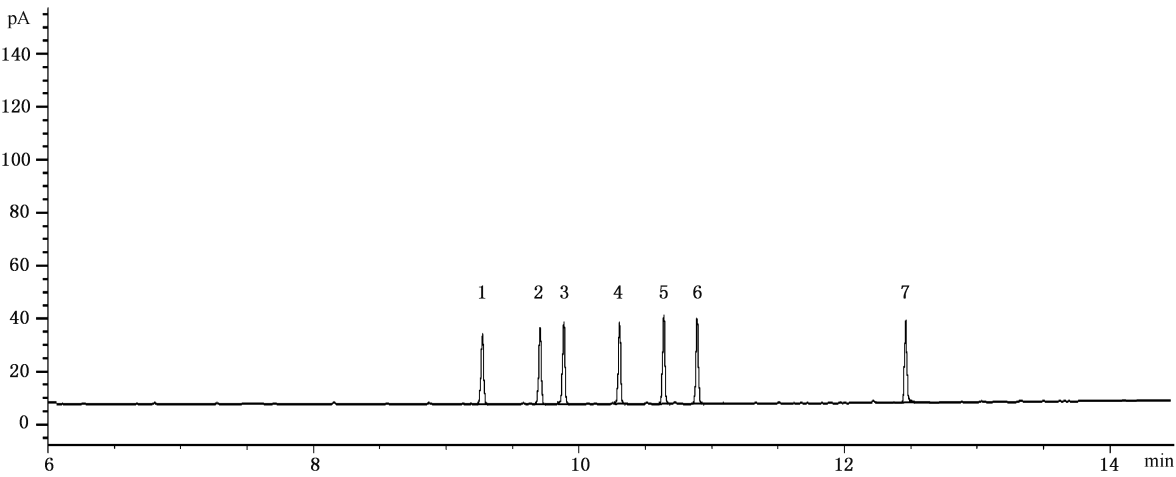
在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 10%。

## 22 其他

当称样量为 5 g,定容体积为 10 mL 时,7 种对羟基苯甲酸酯类化合物的检出限均为 0.006 mg/kg,定量限均为 0.02 mg/kg。

附 录 A  
对羟基苯甲酸酯类化合物标准溶液气相色谱图

对羟基苯甲酸酯类化合物标准溶液气相色谱图见图 A.1。



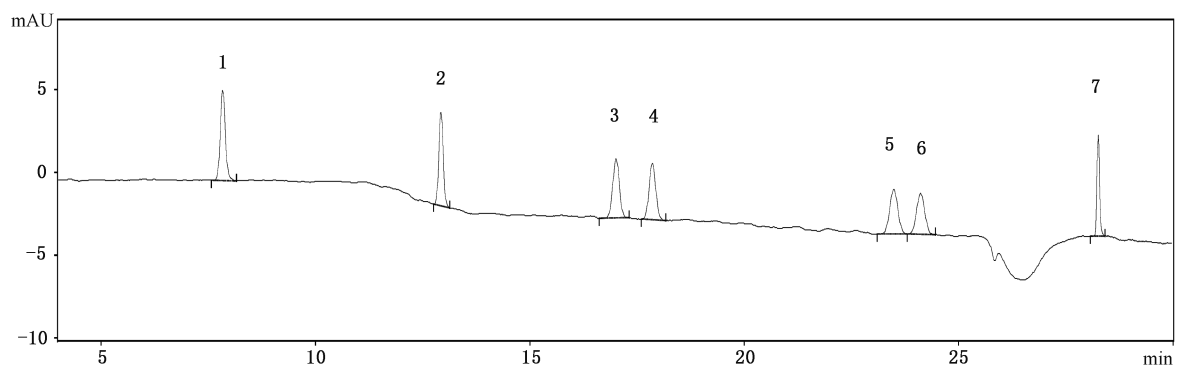
标引序号说明：

- 1——对羟基苯甲酸甲酯；
- 2——对羟基苯甲酸乙酯；
- 3——对羟基苯甲酸异丙酯；
- 4——对羟基苯甲酸丙酯；
- 5——对羟基苯甲酸异丁酯；
- 6——对羟基苯甲酸丁酯；
- 7——对羟基苯甲酸庚酯。

图 A.1 对羟基苯甲酸酯类化合物标准溶液(5 μg/mL)气相色谱图

**附 录 B**  
**对羟基苯甲酸酯类化合物标准溶液液相色谱图**

对羟基苯甲酸酯类化合物标准溶液液相色谱图见图 B.1。



标引序号说明：

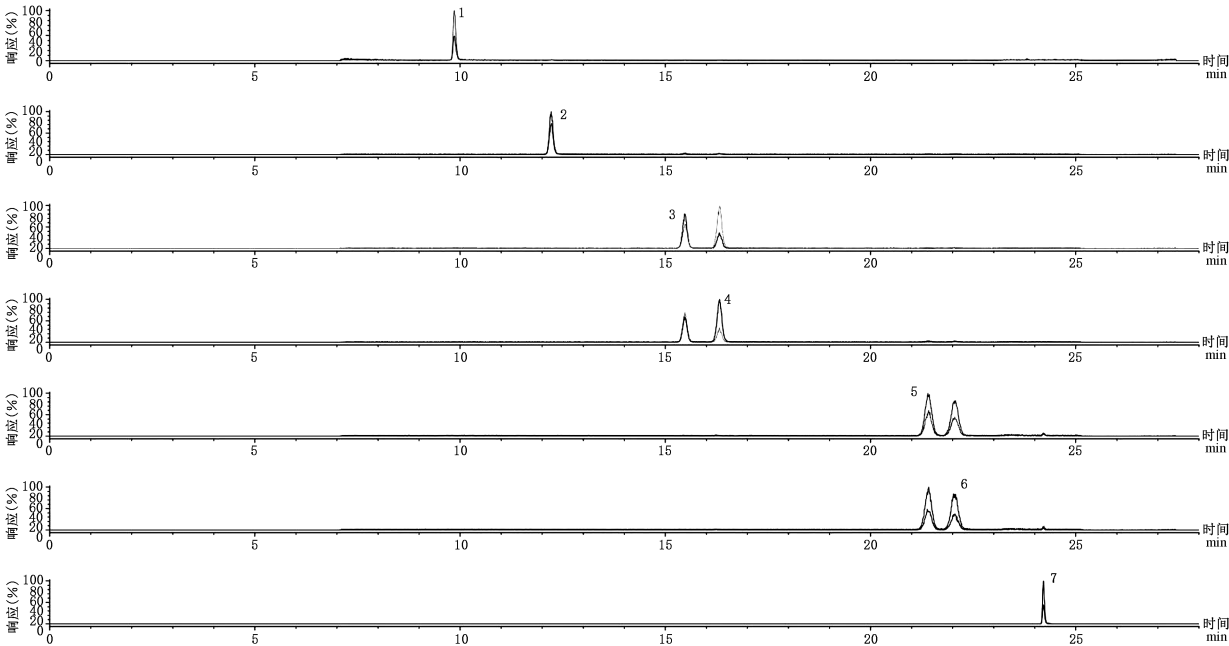
- 1——对羟基苯甲酸甲酯；
- 2——对羟基苯甲酸乙酯；
- 3——对羟基苯甲酸异丙酯；
- 4——对羟基苯甲酸丙酯；
- 5——对羟基苯甲酸异丁酯；
- 6——对羟基苯甲酸丁酯；
- 7——对羟基苯甲酸庚酯。

图 B.1 对羟基苯甲酸酯类化合物标准溶液(0.5  $\mu\text{g/mL}$ )液相色谱图

附 录 C

对羟基苯甲酸酯类化合物标准溶液液相色谱-质谱多反应监测(MRM)图

对羟基苯甲酸酯类化合物标准溶液液相色谱-质谱多反应监测(MRM)图见图 C.1。



标引序号说明：

- 1——对羟基苯甲酸甲酯；
- 2——对羟基苯甲酸乙酯；
- 3——对羟基苯甲酸异丙酯；
- 4——对羟基苯甲酸丙酯；
- 5——对羟基苯甲酸异丁酯；
- 6——对羟基苯甲酸丁酯；
- 7——对羟基苯甲酸庚酯。

图 C.1 对羟基苯甲酸酯类化合物标准溶液(10 ng/mL)多反应监测(MRM)图