



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3942—2014

食品接触材料 纸、再生纤维材料 烷基酚的测定 液相色谱-质谱/质谱法

Food contact materials—Paper and regenerated fiber materials—Determination
of alkylphenols—Liquid chromatography-tandem mass spectrometry

2014-04-09 发布

2014-11-01 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院。

本标准主要起草人：马强、李文涛、白桦、孟宪双、李晶瑞、马会娟、陈云霞、丁岚。

食品接触材料 纸、再生纤维材料 烷基酚的测定 液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了纸、再生纤维材料类食品接触材料中烷基酚的液相色谱-质谱/质谱检测方法。
本标准适用于纸、再生纤维材料类食品接触材料中辛基酚和壬基酚的测定。

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 方法提要

试样中烷基酚用无水乙醇进行加速溶剂提取,提取液经固相萃取柱净化后,用液相色谱-质谱/质谱法进行测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 无水乙醇。

4.2 二氯甲烷:HPLC 级。

4.3 甲醇:HPLC 级。

4.4 氨水。

4.5 甲醇-二氯甲烷混合液:量取 10 mL 甲醇(4.3)和 40 mL 二氯甲烷,混匀。

4.6 辛基酚标准物质:分子式 $C_{14}H_{22}O$,CAS 号:140-66-9,纯度大于或等于 98%。

4.7 壬基酚标准物质:分子式 $C_{15}H_{24}O$,CAS 号:84852-15-3,纯度大于或等于 99%。

4.8 辛基酚标准储备溶液的配制:准确称取 100 mg(精确至 0.000 1 g)辛基酚标准物质,置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇(4.3)溶解并定容至刻度,混匀,配制成浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液,于 4℃ 密封避光保存,有效期 3 个月。

4.9 壬基酚标准储备溶液的配制:准确称取 100 mg(精确至 0.000 1 g)壬基酚标准物质,置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇(4.3)溶解并定容至刻度,混匀,配制成浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液,于 4℃ 密封避光保存,有效期 3 个月。

4.10 混合标准储备溶液的配制:分别准确移取辛基酚(4.8)和壬基酚标准储备溶液(4.9)各 1 mL 置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,配制成浓度为 10 μ g/mL 的混合标准储备溶液。

4.11 有机相微孔滤膜:0.45 μ m。

4.12 固相萃取柱:填料为石墨化碳黑,500 mg,6 mL,或相当者。使用前依次用 10 mL 甲醇-二氯甲烷混合液(4.5)、10 mL 甲醇(4.3)和 10 mL 二氯甲烷(4.2)活化。

5 仪器和设备

- 5.1 液相色谱-串联质谱仪(LC-MS/MS):配有电喷雾离子源(ESI)。
- 5.2 加速溶剂萃取仪:配备不小于 22 mL 的不锈钢萃取池(底部放有玻璃纤维素滤纸片)。
- 5.3 旋转蒸发仪。
- 5.4 分析天平:感量为 0.000 1 g 和 0.001 g。
- 5.5 氮吹仪。

6 分析步骤

6.1 试样处理

将试样剪成约 5 mm×5 mm 以下的小块,称取 2 g(精确至 0.001 g)试样,置于不锈钢萃取池(5.2)中,以 20 mL 无水乙醇(4.1)为提取溶剂,在 10.3 MPa 和 120 °C 下,静态循环提取 2 次,每次 7 min,置换体积为 60%萃取池体积,提取液用旋转蒸发仪浓缩至近干,氮气缓慢吹干后,加入 2 mL 二氯甲烷溶解残渣,转移至固相萃取柱(4.12)中,弃去直接流出液,用 2 mL 甲醇-二氯甲烷混合液(4.5)缓慢洗脱。洗脱液用氮气缓慢吹至近干后,准确加入 1 mL 甲醇(4.3)溶解残渣,经 0.45 μm 微孔滤膜(4.11)过滤后,滤液供液相色谱-质谱仪测定。

6.2 测定条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出色谱分析的普遍参数,下列参数已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱: C₁₈ 柱, 150 mm×2.1 mm(内径), 3.5 μm(粒径), 或相当者;
- b) 流动相: 甲醇-0.1%氨水系统梯度洗脱, 梯度洗脱程序见表 1;

表 1 梯度洗脱程序

时间 min	甲醇 %	0.1%氨水 %
0.00	30	70
6.00	95	5
10.00	95	5
12.00	30	70

- c) 流速: 0.2 mL/min;
- d) 柱温: 30 °C;
- e) 进样量: 5 μL;
- f) 电离方式: 电喷雾电离;
- g) 扫描方式: 负离子扫描;
- h) 检测方式: 多反应监测(MRM);
- i) 雾化气、干燥气均为高纯氮气, 碰撞气体为高纯氩气, 使用前应调节各参数使质谱灵敏度达到检测要求, 参考条件参见附录 A;
- j) 定性离子对、定量离子对、锥孔电压和碰撞气能量参见附录 A。

6.3 标准工作曲线的制定

移取适量烷基酚混合标准储备溶液,用甲醇逐级稀释成 5 ng/mL、10 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、500 ng/mL、1 000 ng/mL 的混合标准工作溶液,按 6.2 的测定条件进行测定,以定量离子峰面积-浓度作图,得到标准曲线回归方程。在上述分析条件下,烷基酚的多反应监测色谱图参见附录 B。

按式(1)计算回归参数:

$$y_s = a \times x_s + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

y_s ——标准工作溶液中烷基酚的定量离子的峰面积;

a ——回归曲线的斜率;

x_s ——标准工作溶液中烷基酚的浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

b ——回归曲线的截距。

6.4 测定

6.4.1 液相色谱-质谱测定

按 6.2 的测定条件对待测样液进行测定,用外标法定量。待测样液中烷基酚的响应值应在标准曲线的线性范围内,如超过线性范围,则用甲醇稀释合适倍数后再进样分析。

6.4.2 液相色谱-质谱确证

按照上述条件测定试样和标准工作溶液,如果试样中的多反应监测色谱峰保留时间与标准工作溶液一致(允许偏差应小于 2.5%);试样中目标化合物定性离子对的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致,相对丰度偏差不超过表 2 的规定,则可判断样品中存在相应的烷基酚。

表 2 定性确证时相对丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	20~50	10~20	≤10
允许最大偏差/%	±20	±25	±30	±50

6.5 空白试验

除不加入试样外,所有处理步骤均按 6.1 进行。

7 结果计算

样品中烷基酚的含量 w 按式(2)计算,结果保留两位小数(计算结果应扣除空白值)。

$$w = \frac{1\,000 \times c_i \times V}{m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w ——食品接触材料中烷基酚的质量分数,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

c_i ——从标准工作曲线上查出的样液中烷基酚的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——试样最终定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

8 测定低限

本方法对烷基酚的测定低限为 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

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 18%。

附 录 A
(资料性附录)
典型质谱条件

典型质谱条件为:

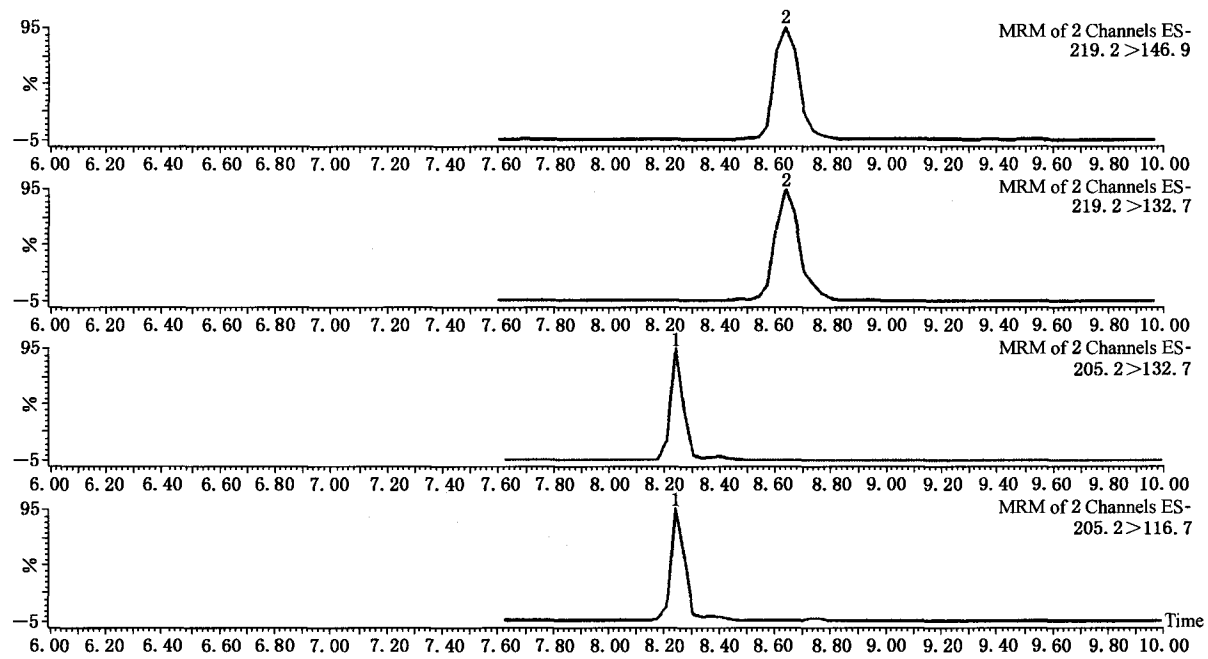
- a) 毛细管电压:3.1 kV。
- b) 射频透镜电压:0.5 V。
- c) 离子源温度:120 ℃。
- d) 脱溶剂气:氮气,流速 500 L/h,温度 350 ℃。
- e) 锥孔气:氮气,流速 50 L/h。
- f) 烷基酚的定性离子对、定量离子对、锥孔电压和碰撞气能量见表 A.1。

表 A.1 烷基酚的定性离子对、定量离子对、锥孔电压和碰撞气能量

中文名称	定性离子对(m/z)	定量离子对(m/z)	锥孔电压 V	碰撞气能量 eV
辛基酚	205.2/116.7	205.2/132.7	35	65
	205.2/132.7		35	25
壬基酚	219.2/132.7	219.2/132.7	33	30
	219.2/146.9		33	25

附录 B
(资料性附录)

烷基酚标准品的多反应监测色谱图



说明：
1——辛基酚(保留时间为 8.64 min)；
2——壬基酚(保留时间为 8.24 min)。

图 B.1 烷基酚标准品的多反应监测色谱图