



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4084—2014

食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中 BADGE、BFDGE 及其 羟基和氯化衍生物的测定 液相色谱-质谱/质谱法

Food contact materials—Polymers—Determination of BADGE, BFDGE and
their hydroxy and chlorinated derivatives in food simulants—Liquid
chromatography-tandem mass spectrometry

2014-11-19 发布

2015-05-01 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：中华人民共和国山东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：孙忠松、刘靖靖、王境堂、赵祖亮、王海兵。

食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中 BADGE、BFDGE 及其 羟基和氯化衍生物的测定 液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本标准规定了食品模拟物中双酚 A-二缩水甘油醚(bisphenol A diglycidyl ether,简称 BADGE)、双酚 F-二缩水甘油醚(bisphenol F diglycidyl ether,简称 BFDGE)及其羟基和氯化衍生物的液相色谱-质谱/质谱测定方法。

本标准适用于食品模拟物 3%(质量分数)乙酸溶液、10%(体积分数)乙醇溶液、20%(体积分数)乙醇溶液、50%(体积分数)乙醇溶液、橄榄油中双酚 A-二缩水甘油醚(bisphenol A diglycidyl ether)、双酚 F-二缩水甘油醚(bisphenol F diglycidyl ether)及其羟基和氯化衍生物的测定。

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

GB/T 23296.1 食品接触材料 塑料中受限物质 塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南

3 方法提要

食品模拟物中的双酚 A-二缩水甘油醚、双酚 F-二缩水甘油醚及其羟基和氯化衍生物通过液相色谱-质谱/质谱仪分离测定。3%(质量分数)乙酸溶液、10%(体积分数)乙醇溶液、20%(体积分数)乙醇溶液、50%(体积分数)乙醇溶液四种水性食品模拟物直接进样测定,橄榄油模拟物经乙腈萃取后进样测定,外标法定量。

4 试剂和材料

除另有说明外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 双酚 A-二缩水甘油醚(BADGE):CAS 号 1675-54-3,纯度大于或等于 99%。

4.2 双酚 A-二(2,3-二羟基丙基)醚(BADGE · 2H₂O):CAS 号 5581-32-8,纯度大于或等于 99%。

4.3 双酚 A-(2,3-二羟基丙基)缩水甘油醚(BADGE · H₂O):CAS 号 76002-91-0,纯度大于或等于 99%。

4.4 双酚 A-二(3-氯-2-羟基丙基)醚(BADGE · 2HCl):CAS 号 4809-35-2,纯度大于或等于 99%。

- 4.5 双酚 A-(3-氯-2-羟基丙基)缩水甘油醚(BADGE · H₂O · HCl);CAS 号 227947-06-0,纯度大于或等于 99%。
- 4.6 双酚 A-(3-氯-2-羟基丙基)(2,3-二羟基丙基)醚(BADGE · HCl);CAS 号 13836-48-1,纯度大于或等于 99%。
- 4.7 双酚 F-二缩水甘油醚(BFDGE);CAS 号 2095-03-6,纯度大于或等于 95%。
- 4.8 双酚 F-二(3-氯-2-羟基丙基)醚(BFDGE · 2HCl);纯度大于或等于 90%。
- 4.9 双酚 F-二(2,3-二羟基丙基)醚(BFDGE · 2H₂O);CAS 号 72406-26-9,纯度大于或等于 95%。
- 4.10 甲酸胺:优级纯。
- 4.11 正己烷:色谱纯。
- 4.12 无水乙醇:优级纯。
- 4.13 冰乙酸:优级纯。
- 4.14 乙腈:色谱纯。
- 4.15 精炼橄榄油。
- 4.16 BADGE、BFDGE 及其衍生物的标准储备溶液:分别准确称取适量的每种标准品(4.1~4.9)(精确到 0.1 mg),用乙腈配制成质量浓度为 1 000 mg/mL 的标准储备溶液,标准储备液 0℃~4℃避光保存。
- 4.17 BADGE、BFDGE 及其衍生物的混合标准中间溶液:分别准确移取 1 mL 标准储备溶液(4.16)于 100 mL 容量瓶中,用乙腈(4.14)定容至刻度,配制成浓度为 10 mg/L 的混合标准中间溶液,标准储备液 0℃~4℃避光保存。
- 4.18 水性食品模拟物标准工作液:分别准确移取适量的混合标准中间溶液(4.17)于系列 50 mL 容量瓶中,用相应的水性食品模拟物稀释并定容,配制成浓度分别为 0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L 标准工作液。
- 4.19 橄榄油标准工作液:在 6 个离心试管(5.5)中准确称取 10 g±0.01 g 橄榄油,分别准确移取适量的混合标准中间溶液(4.17),得到橄榄油中各标准物的浓度分别为 0.02 mg/kg、0.05 mg/kg、0.1 mg/kg、0.2 mg/kg、0.5 mg/kg、1.0 mg/kg。在每个离心管中加入 10.0 mL 乙腈(4.14),涡旋振荡提取 2 min 后,离心分层,取乙腈层过 0.22 μm 滤膜,供液相色谱-质谱/质谱仪分析。
- 4.20 滤膜:0.22 μm。

5 仪器与设备

- 5.1 液相色谱-质谱/质谱仪(LC-MS/MS):配有电喷雾电离源(ESI)。
- 5.2 离心机:10 000 r/min。
- 5.3 涡旋振荡器。
- 5.4 分析天平:感量 0.1 mg。
- 5.5 离心试管:50 mL。

6 试样制备与处理

6.1 试样的制备

根据待测样品的预期用途和使用条件,按 GB/T 23296.1 的迁移试验方法及试验条件,进行 BADGE、BFDGE 及其衍生物的迁移试验。

6.2 试样的处理

6.2.1 水性食品模拟物

水性食品模拟物直接过 0.22 μm 滤膜后供液相色谱-质谱/质谱仪分析。

6.2.2 橄榄油模拟物

称取 10 g $\pm$ 0.01 g 橄榄油模拟物于离心管中,加入 10.0 mL 乙腈(4.14),涡旋振荡提取 2 min 后,离心分层,取乙腈层过 0.22 μm 滤膜,供液相色谱-质谱/质谱仪分析。

7 分析步骤

7.1 液相色谱-质谱/质谱测定条件

由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出色谱分析的通用参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱: C_{18} 柱,100 mm $\times$ 2.1 mm(内径),1.8 μm ,或相当者。
- b) 流动相:10 mmol/L 甲酸铵溶液-乙腈,梯度洗脱步骤见表 1。
- c) 流速:0.3 mL/min。
- d) 柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。
- e) 进样量:5 μL 。
- f) 电离方式:电喷雾电离(ESI),正离子。
- g) 扫描方式:多反应监测(MRM),定性离子对、定量离子对和其他质谱参数参见附录 A。

表 1 梯度洗脱步骤

时间 min	10 mmol/L 甲酸铵溶液 %	乙腈 %
0	70	30
2.0	70	30
4.0	45	55
9.5	45	55
10.0	10	90
12.0	10	90

7.2 标准曲线的绘制

按照 7.1 所列测定条件,对 4.18 或 4.19 标准工作液进行检测,以食品模拟物中各标准化合物浓度为横坐标,单位以毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或者 mg/L)表示,以对应的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。在上述分析条件下各标准化合物的色谱图参见附录 B。

7.3 液相色谱-质谱检测及确证

按照上述液相色谱-质谱/质谱测定条件测定样品和标准工作液,用外标法定量。如果试样中待测

化合物的质量色谱峰保留时间与标准工作液一致；试样中待测化合物的两个子离子的相对丰度与浓度相当标准溶液的相对丰度一致，相对丰度允许偏差不超过表 2 规定的范围，则可判定样品中存在对应的待测物。

表 2 定性确证时相对离子丰度最大容许偏差

相对离子丰度/%	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的相对误差/%	±20	±25	±30	±50

7.4 空白试验

将未进行迁移试验的食品模拟物按 6.2~7.3 步骤进行空白试验。

8 结果计算

8.1 水性模拟物中待测化合物的含量按式(1)计算：

$$X_i = \frac{(A_i - A_0) \times C_{i,s}}{A_{i,s}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i ——食品模拟物中待测化合物的含量，单位为毫克每升(mg/L)；

A_i ——样液中待测化合物的峰面积；

A_0 ——空白液中待测化合物的峰面积；

$C_{i,s}$ ——标准工作溶液中对标准物的浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

$A_{i,s}$ ——标准工作溶液中对标准物的峰面积。

8.2 橄榄油模拟物中待测化合物的含量按式(2)计算：

$$X_i = \frac{(A_i - A_0) \times C_{i,s} \times m_1}{A_{i,s} \times m_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

X_i ——食品模拟物中待测化合物的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

A_i ——样液中待测化合物的峰面积；

A_0 ——空白液中待测化合物的峰面积；

$C_{i,s}$ ——标准工作溶液中对标准物的浓度，单位为毫克每千克(mg/kg)；

m_1 ——称取待测样品橄榄油模拟物的质量，单位为克(g)；

$A_{i,s}$ ——标准工作溶液中对标准物的峰面积；

m_2 ——配制橄榄油标准工作液称取橄榄油模拟物的质量，单位为克(g)。

计算结果以平行测定值的算术平均值表示，当计算结果大于或等于 1 时，保留三位有效数字，当计算结果小于 1 时，保留至小数点后三位。

9 测定底限

本标准四种水性食品模拟物 30%(质量分数)乙酸溶液、10%乙醇(体积分数)溶液、20%(体积分数)乙醇溶液、50%(体积分数)乙醇溶液中双酚 A-二缩水甘油醚、双酚 F-二缩水甘油醚及其羟基和氯化衍生物的测定低限为 0.02 mg/L，橄榄油模拟物中的测定低限为 0.02 mg/kg。

10 精密度

在重复性条件下,获得两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

附 录 A
(资料性附录)
典型质谱条件

- A.1 干燥气温度:325 ℃。
 A.2 干燥气流量:6 L/min。
 A.3 雾化器压力:275.8 kPa(40 psi)。
 A.4 毛细管电压:3 500 V。
 A.5 离子源温度:100 ℃。
 A.6 碰撞电压、定性子离子、定量子离子见表 A.1。

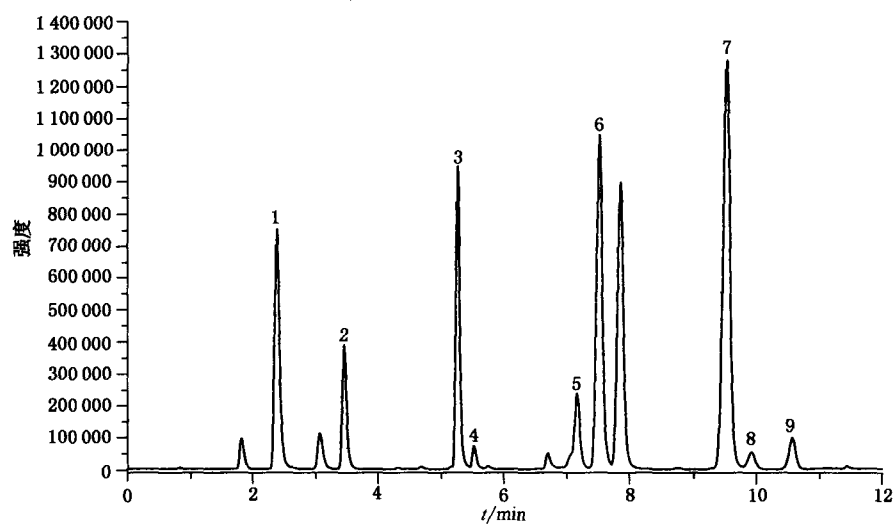
表 A.1 碰撞电压、定性子离子、定量子离子

化合物	母离子 m/z	定量子离子 m/z	碰撞电压 V	定性子离子 m/z	碰撞电压 V
BFDGE	330.4	163.3	8	133.2	14
BADGE • 2H ₂ O	394.5	209.4	12	135.2	28
BADGE • H ₂ O	394.5	209.4	10	135.2	14
BADGE • 2HCl	430.5	227.4	10	167.2	22
BADGE • HCl	394.5	227.4	10	167.2	22
BADGE • H ₂ O • HCl	412.5	227.4	8	167.2	24
BFDGE • 2H ₂ O	366.5	133.2	20	181.3	10
BADGE	358.1	191.1	10	161.2	18
BFDGE • 2HCl	402.0	199.2	10	181.1	22

附录 B

(资料性附录)

BADGE、BFDGE 及其羟基和氯化衍生物的多反应监测色谱图



说明:

- 1——BFDGE · 2H₂O;
- 2——BADGE · 2H₂O;
- 3——BADGE · H₂O;
- 4——BADGE · H₂O · HCl;
- 5——BFDGE · 2HCl;
- 6——BFDGE;
- 7——BADGE · 2HCl;
- 8——BADGE;
- 9——BADGE · HCl。

图 B.1 BADGE、BFDGE 及其羟基和氯化衍生物的多反应监测色谱图