



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3481.2—2014

食品接触材料 高分子材料 六溴环十二烷的测定 第2部分：气相色谱-质谱法

Food contact materials—Polymers—Determination of
hexabromocyclododecane—Part 2: Gas chromatography-mass spectrometry

2014-04-09 发布

2014-08-01 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

SN/T 3481《食品接触材料 高分子材料 六溴环十二烷的测定》共分为 2 部分：

——第 1 部分：液相色谱-质谱/质谱法；

——第 2 部分：气相色谱-质谱法。

本部分为 SN/T 3481 的第 2 部分。

本部分按照 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。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分由中华人民共和国东莞出入境检验检疫局检验检疫综合技术中心和广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心负责起草。

本部分主要起草人：李菊、周明辉、黄伟、杨雪娇、刘莹峰、林涛、刘淑君、杨丽、黄雪琳、付登洲、谢建军、温健昌、王斌、王伟。

食品接触材料 高分子材料

六溴环十二烷的测定

第2部分:气相色谱-质谱法

1 范围

SN/T 3481 的本部分规定了食品接触高分子材料中六溴环十二烷(HBCD)的气相色谱质谱联用检测方法。

本部分适用于食品接触高分子材料中六溴环十二烷的含量的测定。

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 原理

样品经正己烷-丙酮(1+1)提取后,经硅胶 SPE 小柱净化,使用气相色谱质谱联用仪进行检测,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有规定外,所有试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 丙酮:色谱纯。

4.2 正己烷:色谱纯。

4.3 正己烷-丙酮(1+1,体积分数)

4.4 六溴环十二烷标准品: CAS 号为 3194-55-6, 分子量为 642, 纯度大于等于 97%。

4.5 标准储备溶液: 准确称取六溴环十二烷标准品 25.0 mg, 用丙酮溶解并定容至 25.0 mL, 即得浓度分别为 1.0 mg/mL 的标准储备溶液。

4.6 六溴环十二烷标准工作溶液: 准确吸取六溴环十二烷标准储备溶液 0.100 mL、0.200 mL、0.300 mL、0.400 mL、0.500 mL, 用丙酮定容至 10 mL, 得到六溴环十二烷浓度为 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 、30.0 $\mu\text{g/mL}$ 、40.0 $\mu\text{g/mL}$ 、50.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液。

4.7 硅胶 SPE 萃取柱: 500 mg, 3 mL, 或相当者, 使用前用 4 mL~5 mL 丙酮对硅胶 SPE 小柱预淋洗。

4.8 微孔滤膜: 0.45 μm , 有机相。

5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱质谱仪:配有电子轰击源(EI)。
- 5.2 天平:感量 0.1 mg。
- 5.3 旋转蒸发浓缩仪。
- 5.4 索氏提取仪。
- 5.5 氮吹仪。

6 分析步骤

6.1 样品处理

6.1.1 试样的制备与保存

样品经液氮冷冻磨碎,粒度小于 0.1 mm,密封,并作标记,可置洁净干燥器皿中存放。

6.1.2 提取

准确称取 1.0 g 试样(精确到 0.001 g),放入纤维素套或包在滤纸中,将其放至安装好的索氏提取管中,加入 80 mL 正己烷-丙酮(1+1)到接受瓶中,抽提 3 小时(控制每秒流速 1~2 滴)。将提取液转移至旋转蒸发浓缩仪中,于 45 °C 水浴中旋转蒸发,浓缩至近干,待用。

6.1.3 净化

用 4 mL~5 mL 丙酮活化硅胶 SPE 小柱,加 2 mL 丙酮溶解样品,上样,用 6 mL 丙酮分三次冲洗旋转蒸发瓶,并作为淋洗液淋洗小柱,流速以逐滴为宜,收集淋洗液,用氮气吹至 1 mL~2 mL,用丙酮定容至 5 mL,过微孔滤膜(4.8),待测。

6.2 测定

6.2.1 气相色谱-质谱(GC/MS)条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出气相色谱-质谱分析的通用参数,设定的参数应保证气相色谱-质谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效分离,下面的参数已被证明是可行的:

- a) 色谱柱:30 m×0.250 mm(内径),膜厚 0.250 μm,DB-5MS 石英毛细管柱,或相当者;
- b) 色谱柱温度:150 °C 保持 1 min,然后以每分钟升温 10 °C 直到 300 °C,保持 10 min;
- c) 流速:1.2 mL/min;
- d) 进样口温度:200 °C;
- e) 色谱-质谱接口温度:280 °C;
- f) 进样体积:1.0 μL;
- g) 载气:氦气,纯度≥99.999%;
- h) 进样方式:不分流进样;
- i) 电离方式:EI;
- j) 电离能量:70 eV;离子源温度:230 °C;四极杆温度:150 °C;

k) 测定方式:选择离子监测方式(SIM);

l) 选择监测离子(m/z)(见表1)。

表1 选择监测离子(m/z)允许相对偏差

检测离子(m/z)	离子比/%	允许相对偏差/%
239	100	—
401	22	±15
561	15	±20
563	15	±20

6.2.2 标准曲线的绘制

依次从标准工作溶液中取 1.0 μL 注入气相色谱质谱仪,记录色谱峰面积,并绘制六溴环十二烷峰面积-浓度($\mu\text{g/mL}$)曲线,六溴环十二烷的 GC/MS 色谱质谱图参见附录 A 中的图 A1、图 A2。

6.2.3 定性测定

在相同测试条件下,样品中待检测物质与相应的标准品保留时间一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选择的离子均出现,而且所选择的离子比在标准品离子比允许范围内(参见表1),则可判断样品中存在六溴环十二烷。

6.2.4 定量测定

用配制的标准工作溶液(4.6)分别进样,绘制峰面积对标准溶液浓度的标准工作曲线,样品溶液中六溴环十二烷的响应值应均在线性范围内。

6.3 空白试验

除不称取试样外,其余均按上述步骤(6.1~6.2)同时完成试验。

7 结果计算

结果按式(1)计算,计算结果需扣除空白值:

$$w_i = \frac{c_i \times V \times K \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_i ——试样中六溴环十二烷的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_i ——试液中六溴环十二烷的浓度,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);

K ——试液稀释倍数;

m ——试样质量,单位为克(g)。

测定结果以平行测定结果的算术平均值表示,结果保留三位有效数字。

8 方法的测定低限(LOQ)

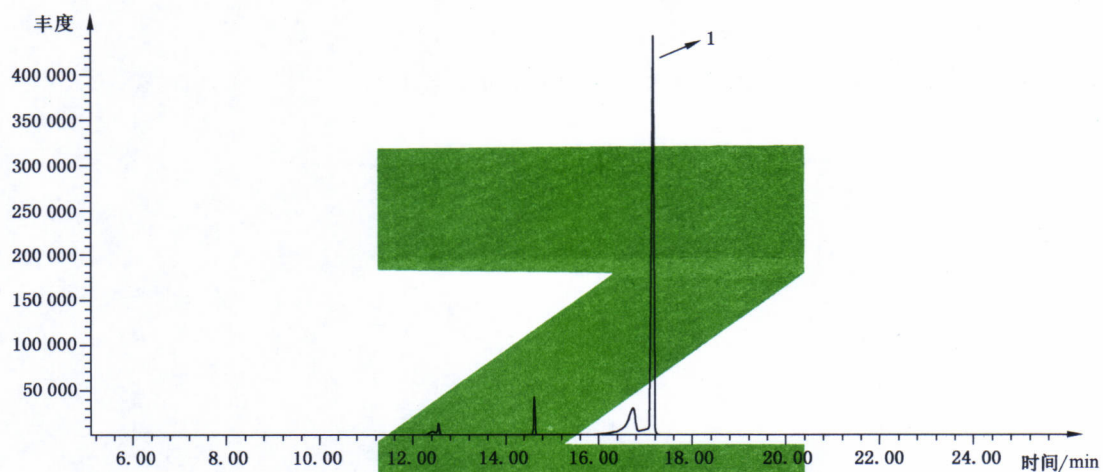
本方法的六溴环十二烷的测定低限为 50.0 mg/kg。

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 15%。

附录 A
(资料性附录)

六溴环十二烷标准物质的气相色谱-质谱图



说明:

1——六溴环十二烷(保留时间:17.106 min)。

图 A.1 六溴环十二烷标准物 GC-MS-SIM 图

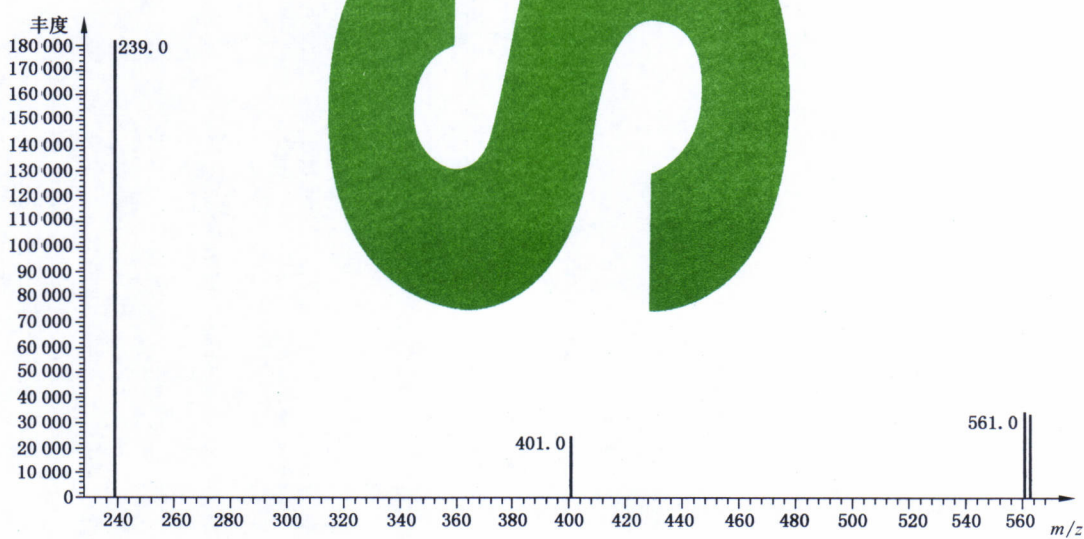


图 A.2 六溴环十二烷的质谱图