

T/GDAQI

广东省质量检验协会团体标准

T/GDAQI 003—2018

食品接触用硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷 迁移量的测定

Determination of dimethylcyclosiloxane volatiles content and migration quantity in
silicone rubber

2018 - 12 - 27 发布

2018 - 12 - 27 实施

目 次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法提要.....	1
4 试剂.....	1
5 仪器和设备.....	1
6 分析步骤.....	2
7 分析结果的表述.....	3
8 精密度.....	4
9 其他.....	4
附录 A 四种甲基环硅氧烷的信息.....	5
附录 B 甲基环硅氧烷化合物定量和定性选择离子表.....	5
附录 C 气相色谱-质谱法标准品谱图.....	6

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由广东省质量检验协会提出和归口。

本标准主要起草单位：国家包装产品质量监督检验中心（广州）、广州市母贝儿妇幼用品有限公司、广州市白云区华比亚婴童用品厂、广州市宝贝乐婴童用品有限公司、广州市力至拓塑料模具有限公司、广州健士婴童用品有限公司、广州盛源优贝橡塑制品有限公司。

本标准主要起草人：刘德云、邓金伟、李露、张浩和、赵宇清、龚春玲、达永峰、黄冠列、温晋兴、林国亮、谭绍斌、吴明湘、钱峰。

食品接触用硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷迁移量的测定

1 范围

本标准规定了硅橡胶中挥发性甲基环硅氧烷迁移量的测定。

本标准适用于硅橡胶中六甲基环三硅氧烷（D3）、八甲基环四硅氧烷（D4）、十甲基环五硅氧烷（D5）和十二甲基环六硅氧烷（D6）迁移量的测定。

本标准中各甲基环硅氧烷化合物迁移量的定量限为0.2 mg/kg。

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

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法

GB 5009.156 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则

GB 31604.1 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则

3 方法提要

硅橡胶样品经食品模拟物浸泡，甲基化硅氧烷单体迁移至食品模拟物中，冷却后经溶剂萃取，取样经气相色谱-质谱联用仪测定。根据保留时间、离子碎片相对丰度定性，以外标法定量。

4 试剂

4.1 除另有规定外，本实验用水均为 GB/T 6682 中规定的一级水或符合 GB/T 33087 中规定的高纯水。

4.2 无水乙醇（C₂H₅OH）：色谱纯。

4.3 乙酸（CH₃COOH）：分析纯。

4.4 配制酸性、酒精类食品模拟物所需试剂：按 GB 5009.156 的规定。

4.5 标准品：六甲基环三硅氧烷（D3）、八甲基环四硅氧烷（D4）、十甲基环五硅氧烷（D5）和十二甲基环六硅氧烷（D6）：纯度≥95%，或有标准物质证书的标准物质。

4.6 甲基环硅氧烷标准储备液（1000 mg/L）：准确称取上述标准品 10 mg（精确至 0.01mg）于 10 mL 容量瓶中，用正己烷定容至刻度，混匀配制成 1000 mg/L 的储备液，于 4℃冰箱中避光保存。

4.7 甲基环硅氧烷标准工作溶液：将上述储备液逐级稀释成 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 的系列标准工作溶液，于 4℃冰箱中避光保存。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）：带电子轰击源（EI）。

- 5.2 分析天平：感量为 0.1 mg、0.01 mg。
- 5.3 玻璃器皿。
- 5.4 电热恒温鼓风干燥箱。
- 5.5 离心机：转速不低于 10000 r/min。
- 5.6 涡旋振荡器。

6 分析步骤

6.1 食品模拟物试液的制备

按照GB 5009.156及GB 31604.1的要求，对样品进行迁移试验，得到食品模拟物试液。

6.2 浸泡液的处理

6.2.1 水基、酸性食品、<50%酒精类食品模拟物

准确量取 5mL 模拟物浸泡液于 10 mL 离心管中，加入 2 mL 正己烷，涡旋萃取 2 min，静置分层后将上层萃取液移出，再重复提取 1 次，合并萃取液并定容至 5 mL，加入 0.5g 无水硫酸钠脱水后，取 1 mL 上层萃取液至小瓶，供仪器检测。

样液可根据具体情况进行稀释，使其测定值在标准曲线的线性范围内。

6.2.2 油基食品模拟物

对于 95%乙醇水溶液（≥50%酒精类食品）模拟物浸泡液，准确称取 2.5 g 浸泡液于 10 mL 离心管中，加入 2.5 mL 超纯水，再加入 2 mL 正己烷，涡旋萃取 2 min，静置分层后将上层萃取液移出，再重复提取 1 次，合并萃取液并定容至 5 mL，加入 0.5g 无水硫酸钠脱水后，取 1 mL 上层萃取液至小瓶，供仪器检测。

样液可根据具体情况进行稀释，使其测定值在标准曲线的线性范围内。

6.3 空白试验

实验中使用的浸泡液按6.2处理，进行GC-MS分析。

6.4 仪器参考条件

6.4.1 气相色谱参考条件

- a) 色谱柱：5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱或性能类似的分析柱，规格 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm；
- b) 进样口温度：280℃
- c) 升温程序：50℃保持 2min，10℃/min 升至 150℃，然后以 40℃/min 升至 280℃，保持 10min。
- d) 载气：氦气（纯度>99.999%），流速：1mL/min。
- e) 进样方式：分流进样，分流比：10:1；
- f) 进样量：1μL。

6.4.2 质谱参考条件

- g) 色谱与质谱接口温度：280℃；
- h) 离子源温度：230℃；
- i) 监测方式：选择离子扫描模式（SIM），监测离子参见附录 B；

- j) 电离方式：电子轰击电离源（EI）；
- k) 电力能量：70 eV；
- l) 溶剂延迟：3min。

6.5 测定

6.5.1 试样溶液的测定

将试样溶液注入气相色谱-质谱仪中，得到各甲基环硅氧烷的定量离子的峰面积，根据标准曲线得到待测液中各甲基环硅氧烷化合物的浓度。

6.5.2 定性

试样待测液与标准品的选择离子在相同保留时间处（±2.5%）出现，并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致，其丰度比与标准品相比应符合表1，可定性确证目标分析物。各甲基环硅氧烷化合物的保留时间、定性离子和定量离子见附录B。各甲基环硅氧烷化合物标准物质的气相色谱-质谱选择离子色谱图见附录C。

表 1 离子相对丰度比最大允许偏差

相对离子丰度 %	>50	>20~50	>10~20	≤10
允许的最大偏差 %	±10	±15	±20	±50

7 分析结果的表述

7.1 标准曲线的绘制

按照6.4所列的测定条件，将甲基环硅氧烷标准工作溶液分别注入气相色谱-质谱仪中，测定相应的甲基环硅氧烷化合物的定量离子的峰面积，以标准工作溶液的浓度为横坐标，以各甲基环硅氧烷化合物的定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

食品模拟物中甲基环硅氧烷化合物的浓度按式（1）计算：

$$c = \frac{y-b}{a} \quad \text{-----(1)}$$

式中：

- c ——食品模拟物中甲基环硅氧烷化合物的浓度，单位为毫克每升（mg/L）或毫克每千克（mg/kg）；
- y ——食品模拟物中甲基环硅氧烷化合物的峰面积；
- b ——回归曲线的截距；
- a ——回归曲线的斜率。

7.2 甲基环硅氧烷迁移量的计算

由7.1得到的试样溶液中某种甲基环硅氧烷浓度，根据迁移实验中所使用的食品模拟物的体积和测试试样与食品模拟物检出面积，通过数学换算计算出甲基环硅氧烷的特定迁移量，单位以(mg/kg)或(mg/dm²)表示。具体操作参考 GB5009.156的规定。

当计算结果的数值小于1.0mg/kg时，结果保留一位有效数字；当计算结果的数值大于或等于1.0mg/kg时，结果保留两位有效数字。

8 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数平均值的10%。

9 其他

本方法对水基、酸性食品、酒精类食品模拟物中甲基环硅氧烷的定量限为0.2 mg/kg。

附录 A

四种甲基环硅氧烷的信息

表 A. 1 四种甲基环硅氧烷的信息

序号	中文名称	英文名称	缩写	CAS号	分子式	纯度/%
1	六甲基环三硅氧烷	Hexamethylcyclotrisiloxane	D3	541-05-9	$C_6H_{18}O_3Si_3$	≥ 95
2	八甲基环四硅氧烷	Octamethylcyclotetrasiloxane	D4	556-67-2	$C_8H_{24}O_4Si_4$	≥ 98
3	十甲基环五硅氧烷	Decamethylcyclopentasiloxane	D5	541-02-6	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	≥ 98
4	十二甲基环六硅氧烷	Dodecamethylcyclododecanhexasiloxane	D6	540-97-6	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$	≥ 98

附录 B

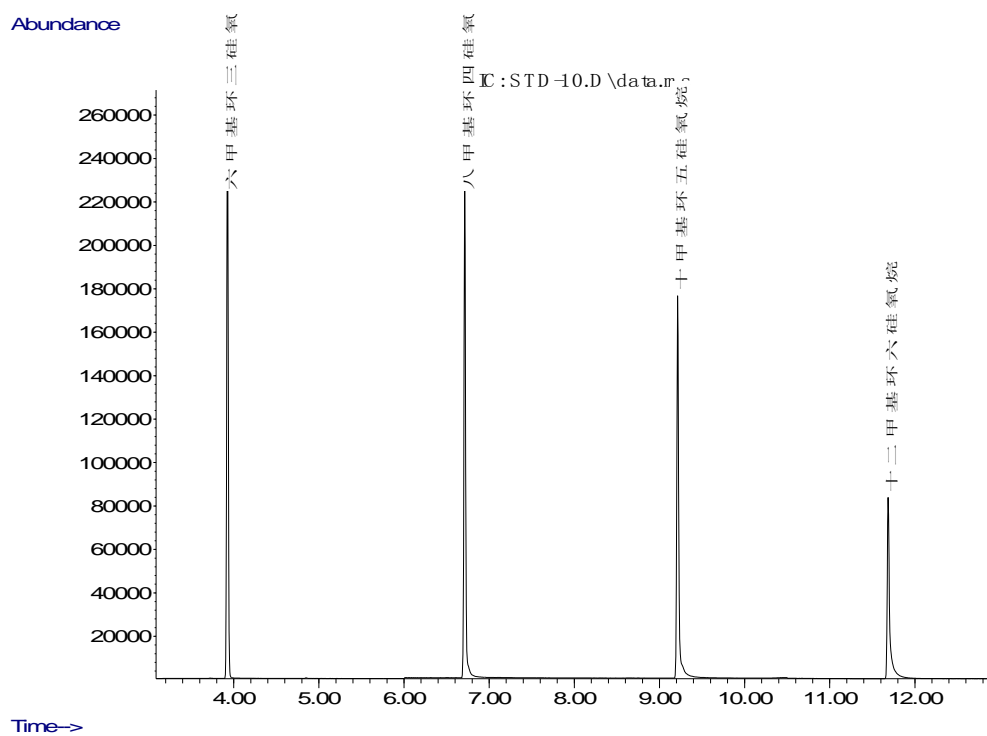
甲基环硅氧烷化合物定量和定性选择离子表

表 B. 1 甲基环硅氧烷化合物定量和定性选择离子表

序号	中文名称	保留时间	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
1	六甲基环三硅氧烷 (D3)	3.928	207	191/96
2	八甲基环四硅氧烷 (D4)	6.712	281	265/191
3	十甲基环五硅氧烷 (D5)	9.212	355	73/267
4	十二甲基环六硅氧烷 (D6)	11.686	73	429/341

附录 C

气相色谱-质谱法标准品谱图



图C.1 甲基环硅氧烷气相色谱-质谱总离子流 (SIM) 图