

T/GDAQI

广东省质量检验协会团体标准

T/GDAQI 004—2018

食品接触材料及制品中壬基酚的测定和迁移量的测定

Food Safety Standard of food contact materials and products Determination of
nonylphenol and its migration quantity

2018-12-27 发布

2018-12-27 实施

广东省质量检验协会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 壬基酚的测定原理	1
4 壬基酚的测定试剂	1
5 壬基酚的测定仪器和设备	2
6 壬基酚的测定分析步骤	2
7 壬基酚的测定分析结果的表述	3
8 壬基酚的测定精密度	4
9 壬基酚的测定其他方面	4
10 壬基酚迁移量的测定原理	4
11 壬基酚迁移量的测定试剂	4
12 壬基酚迁移量的测定仪器和设备	5
13 壬基酚迁移量的测定分析步骤	5
14 壬基酚迁移量的测定分析结果的表述	6
15 壬基酚迁移量的测定精密度	7
16 壬基酚迁移量的测定其他方面	7
附录 A 质谱参考条件	8
附录 B 壬基酚标准混合溶液总离子流色谱图 (TIC)	9

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：郑慷、刘灿、刘德云、黄日林、周瑞兴、李仲唐、达永峰、黄冠列、温晋兴、林国亮、谭绍斌、吴明湘、钱峰。

食品接触材料及制品中壬基酚的测定和迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品壬基酚的测定方法和迁移量的测定方法。
本标准适用于食品接触材料及制品壬基酚的测定方法和迁移量的测定。

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 壬基酚的测定原理

试样经正己烷超声萃取后，提取液经氮气吹干溶剂，甲醇返溶解，经滤膜过滤后采用液相色谱串联质谱仪进行分析检测，外标法定量。

4 壬基酚的测定试剂

除非特别说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定一级水或符合GB/T 33087中规定的高纯水。

4.1 试剂

4.1.1 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。

4.1.2 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

4.1.3 氨水：含量为25%~28%。

4.1.4 0.005% 氨水溶液：取氨水（4.1.3）50 μ L加入到1000 mL水中，现配现用。

4.2 标准品

4.2.1 壬基酚（支链异构体的混合物， $C_9H_{19}C_6H_4OH$ ，CAS号：84852-15-3）标准溶液（浓度）：1000 mg/L，或有标准物质证书的标准品。

4.2.2 4-正壬基酚（ $C_9H_{19}C_6H_4OH$ ，CAS号：104-40-5）：纯度 \geq 99.6%，或有标准物质证书的标准品。

4.3 标准溶液的配制

4.3.1 标准储备液的配制

分别准确称量10mg（精确到0.0001g）壬基酚标准品置于10 mL容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，摇匀，配置浓度为1000 µg/mL的标准储备溶液。

4.3.2 混合标准中间溶液的配制

分别吸取1.0 mL储备液（4.3.1）用甲醇定容至100 mL。

4.3.3 混合标准工作溶液的配制

分别吸取0.01mL、0.02mL、0.05mL、0.10mL、0.15mL、0.20 mL混合标准中间溶液（4.3.2），用甲醇稀释至浓度分别为0.01 µg/mL、0.02 µg/mL、0.05 µg/mL、0.10 µg/mL、0.15 µg/mL、0.20 µg/mL系列标准工作溶液。

5 壬基酚的测定仪器和设备

5.1 液相色谱串联四级杆质谱仪：带电喷雾离子源（ESI）。

5.2 氮吹仪。

5.3 超声波清洗器。

5.4 涡旋振荡器

5.5 分析天平：感量0.01 mg、感量0.1 mg。

6 壬基酚的测定分析步骤

6.1 样品处理

先将试样用冷冻研磨仪或剪刀等其他切割工具将其破碎成粒径小于1 mm × 1 mm 后再称量，切割样品时，不可使其发热变软。

6.2 试样溶液的制备

称取粉碎样品1.0g（精确至0.01g）于25mL比色管中，加入20mL正己烷，超声提取45min。取上层清液置于25mL比色管中，经氮吹仪吹干溶剂，准确加入1 mL甲醇复溶，涡旋混匀1min，经0.45µm滤膜过滤，滤液作为待测液。若样品溶液浓度超出线性范围，使用甲醇适当稀释，使其浓度处于线性范围内。

6.3 空白溶液的制备

除不加试样外，采用与6.2完全相同的分析步骤、试剂和用量进行操作。

6.4 仪器参考条件

6.4.1 液相参考条件

- a) 色谱柱：C₁₈柱，柱长250 mm，内径4.6 mm，粒径5 µm；
- b) 流动相：0.005% 氨水溶液和甲醇，流动相梯度淋洗条件见表1；
- c) 流速：0.30 mL/min ；
- d) 柱温：30℃；
- e) 进样量：2 µL。

表1 梯度洗脱条件

时间/min	0.005%氨水溶液/%	甲醇/%
0	65~40	35~60
1	40~20	60~80
4	20-0	80-100
5	0	100
7	0~65	100~35
7.1	65	35
9	65	35

6.4.2 质谱参考条件

质谱参考条件见附录A中A.1。

6.5 标准曲线的绘制

按照6.4所列的测定条件，将系列混合标准工作液进液相色谱-串联质谱仪测定，以标准工作液的浓度为横坐标，分别以各组份的定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

6.6 试样溶液测定

6.6.1 定性测定

按上述条件测定试样和标准工作溶液，如果试样的质量色谱峰保留时间与标准物质一致，允许偏差为 $\pm 2.5\%$ 范围内；定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准工作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，则可判断样品中存在相应的被测物。

表2 壬基酚的测定定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

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

6.6.2 定量测定

将待测液注入液相色谱-串联质谱仪中，得到峰面积，根据标准曲线得到待测液中壬基酚和4-正壬基酚的浓度。

6.6.3 空白试验

除不加试样外，除不加试样外，采用与6.6.2完全相同的分析步骤、试剂和用量进行操作。

7 壬基酚的测定分析结果的表述

试样中壬基酚含量按式（1）计算：

$$X = \frac{(C - C_0) \times V}{m} \quad \text{-----(1)}$$

式中：

X ——试样中壬基酚含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C ——从标准曲线上查得试样溶液中壬基酚浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

C_0 ——从标准曲线上查得空白溶液中壬基酚浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V ——试样溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样质量，单位为克（g）；

结果保留两位有效数字。

8 壬基酚的测定精密度

在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

9 壬基酚的测定其他方面

本方法定量限为0.01mg/kg。

10 壬基酚迁移量的测定原理

样品经浸泡后，水基、酒精类、酸性食品模拟物中的壬基酚直接通过液相色谱-串联质谱仪进行测定，外标法定量；油基食品模拟物中的壬基酚和4-正壬基酚经过甲醇-水提取后测定。

11 壬基酚迁移量的测定试剂和材料

除非特别说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定一级水或符合GB/T 33087中规定的高纯水。

11.1 试剂

11.1.1 正己烷（ C_6H_{14} ）：色谱纯。

11.1.2 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

11.1.3 氨水：含量为25%~28%。

11.1.4 0.005% 氨水溶液：取氨水（10.1.3）50 μL 加入到1000 mL水中，现配现用。

11.1.5 水基、酸性、酒精、油基食品模拟物：所用试剂依据GB 5009.156规定。

11.2 试剂配制

水基、酸性、酒精、油基食品模拟物：所用试剂依据GB 5009.156操作。

11.3 标准品

11.3.1 4-壬基酚（异构体的混合物， $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ，CAS号：84852-15-3）标准溶液（浓度）：1000 mg/L，或有标准物质证书的标准品。

11.3.2 4-正壬基酚（ $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ，CAS号：104-40-5）：纯度 $\geq 99.6\%$ ，或有标准物质证书的标准品。

11.4 标准溶液的配制

11.4.1 标准储备液的配制

准确称量10mg（精确到0.0001g）4-正壬基酚标准品置于10 mL容量瓶中，用甲醇稀释至刻度，摇匀，配置浓度为1000 mg/L的标准储备溶液。

11.4.2 标准中间溶液的配制（10.0mg/L）：分别吸取 1.0 mL 储备液（11.4.1）用甲醇定容至 100 mL。

11.4.3 标准工作溶液的配制

11.4.3.1 水基、酸性食品、酒精类食品模拟物标准工作溶液

分别吸取标准中间溶液（11.4.2）0.01mL、0.02mL、0.05mL、0.10mL、0.15mL、0.20 mL 于 10 mL 容量瓶中，用水定容，得到壬基酚浓度为 0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.15 mg/L、0.20 mg/L 标准工作溶液。采用同样的方式，分别用对应的水基、酸性食品、酒精类食品模拟物配制相同浓度系列的标准工作溶液。

11.4.3.2 油基食品模拟物标准工作溶液

分别称取 1g(精确至 0.01g)油基食品模拟物至 7 个具塞试管中，分别移取 0mL、0.01mL、0.02mL、0.05mL、0.10mL、0.15mL、0.20mL 标准中间溶液 2（11.4.2）于试管中，得到浓度分别为 0.00 mg/kg、0.01 mg/kg、0.02 mg/kg、0.05 mg/kg、0.10 mg/kg、0.15 mg/kg、0.20mg/kg 的标准工作溶液。分别在每个试管中再加入 3mL 正己烷，混匀，加入 2mL 甲醇-水混合液(2+1)，涡旋振荡 2min，静置分层。用玻璃注射器吸取下层水溶液,通过 0.2 μ m 尼龙滤膜过滤后供测定用。

12 壬基酚迁移量的测定仪器和设备

12.1 液相色谱串联四级杆质谱仪：带电喷雾离子源（ESI）。

12.2 氮吹仪。

12.3 微量注射器：10 μ L、50 μ L、1000 μ L。

12.4 涡旋振荡器

12.5 分析天平：感量0.01 mg、感量0.1 mg。

12.6 电热恒温鼓风干燥箱。

13 壬基酚迁移量的测定分析步骤

13.1 迁移试验

实际食品模拟物及迁移条件参考GB 5009.156的规定。

13.2 试液制备

13.2.1 水基、酸性食品、酒精类食品模拟物

准确量取迁移试验中得到的水基、酸性食品、酒精类食品模拟物约1mL,通过0.2 μ m 滤膜过滤后供测定用,平行制样2份。

13.2.2 油基食品模拟物

准确称取迁移试验中得到的油基食品模拟物 $1g\pm 0.01g$ 于试管中，加入3mL正己烷，混匀，加入2mL 甲醇-水混合液(2+1)，涡旋振荡2min，静置分层。用注射器吸取下层水溶液，通过0.2 μ m滤膜过滤后供测定用，平行制样2份。

13.3 空白溶液的制备

除不加试样外，按照 13.2 的操作处理未与食品接触材料接触的食品模拟物，平行制样 2 份。

13.4 仪器参考条件

13.4.1 液相参考条件

- a) 色谱柱: C₁₈柱, 柱长250 mm, 内径4.6 mm, 粒径5 μm;
- b) 流动相: 0.005% 氨水溶液和甲醇, 流动相梯度淋洗条件见表3;
- c) 流速: 0.30 mL/min ;
- d) 柱温: 30℃;
- e) 进样量: 2 μL。

表3 梯度洗脱条件

时间/min	0.005%氨水溶液/%	甲醇/%
0	65~40	35~60
1	40~20	60~80
4	20-0	80-100
5	0	100
7	0~65	100~35
7.1	65	35
9	65	35

13.4.2 质谱条件

质谱参考条件见附录A中A.1。

13.5 试样溶液测定

13.5.1 定性测定

按上述条件测定试样和标准工作溶液，如果试样的质量色谱峰保留时间与标准物质一致，允许偏差为±2.5%范围内；定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液的相对丰度一致，相对丰度允许偏差不超过表4规定的范围，则可判断样品中存在相应的被测物。

表4 壬基酚迁移量的测定定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

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

13.5.2 定量测定

按13.4 测定条件，分别将模拟物溶液（13.2）、空白溶液（13.3）依次注入液相色谱—串联质谱仪中，得到峰面积，根据标准曲线得到待测液中壬基酚和4-正壬基酚的浓度。

14 壬基酚迁移量的测定分析结果的表述

14.1 标准曲线的绘制

按照13.4所列的测定条件，将系列混合标准工作液进液相色谱-串联质谱仪测定，以标准工作液的浓度为横坐标，分别以各组份的定量离子的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

食品模拟物中壬基酚的浓度按式（2）计算：

$$c = \frac{y-b}{a} \quad \text{-----}(2)$$

式中：

c ——食品模拟物中壬基酚的浓度，单位为毫克每升（mg/L）或毫克每千克（mg/kg）；

y ——食品模拟物中壬基酚的峰面积；

b ——回归曲线的截距；

a ——回归曲线的斜率；

14.2 壬基酚特定迁移量的转化计算

由14.1得到的食品模拟物试液中壬基酚浓度，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壬基酚的特定迁移量，单位以(mg/kg)或(mg/dm²)表示。具体操作参考 GB5009.156的规定。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

15 壬基酚迁移量的测定精密度

在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

16 壬基酚迁移量的测定其他方面

本方法对水基、酸性食品、酒精类食品模拟物中壬基酚的检出限0.005mg/L，定量限为0.01mg/L；油基食品模拟物中壬基酚的检出限为0.005mg/kg，定量限为0.01mg/kg。

附录 A
质谱参考条件

质谱参考条件见 A.1

A.1 质谱参考条件

- a) 气帘气: 45 psi;
- b) 电喷雾电压: -4500.0V;
- c) 离子源温度: 600 °C;
- d) 雾化气压力: 55 psi;
- e) 辅助加热气压力: 55 psi;
- f) 其他质谱参数见表 A.1

表 A.1 壬基酚主要参考质谱参数

化合物	母离子 m/z	子离子 m/z	去簇电压 V	碰撞能量 eV
注1: 壬基酚 CAS NO. 84852-15-3	219.1	133.0*	-40	-47
	219.1	147.1	-40	-44
4-正壬基酚 CAS NO. 104-40-5	219.1	106.0*	-140	-28
	219.1	119.1	-140	-51

注 1: *离子为定量离子。

注 2: 对于不同质谱仪器, 仪器参数可能存在差异, 测定前应将质谱参数优化至最佳。

注 3: 本方法也适用于 CAS 号为 25154-52-4 的壬基酚, 因其与 CAS 为 84852-15-3 的 4-壬基酚的结构和性质极为相似, 在仪器参考条件下无法区分这两个 CAS 号的物质, 且两个物质的响应因子十分接近。如果试液中 CAS 为 84852-15-3 有检出时, 可以认为是以上两个物质之和, 浓度以 CAS 为 84852-15-3 的 4-壬基酚计。

附录 B

壬基酚标准混合溶液总离子流色谱图 (TIC)

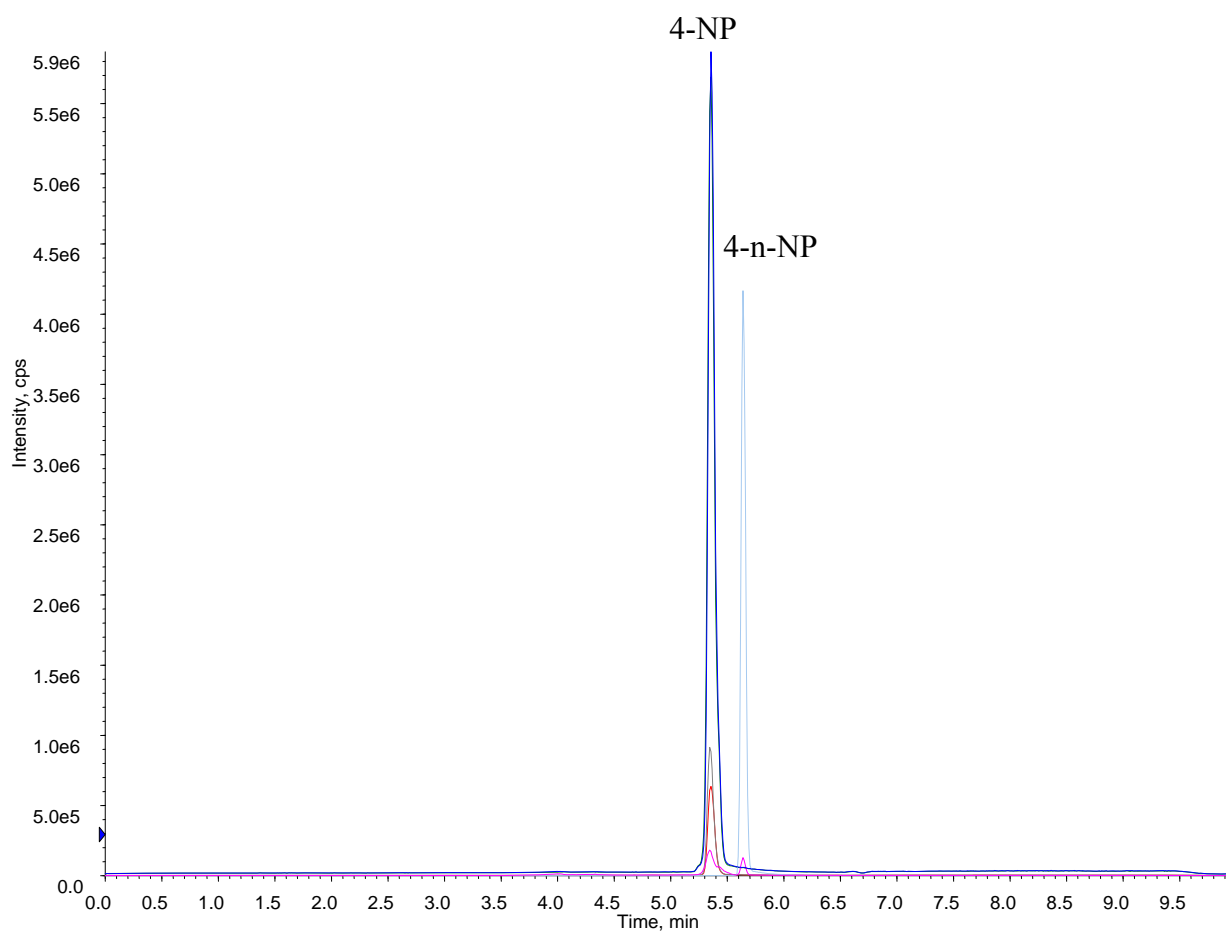
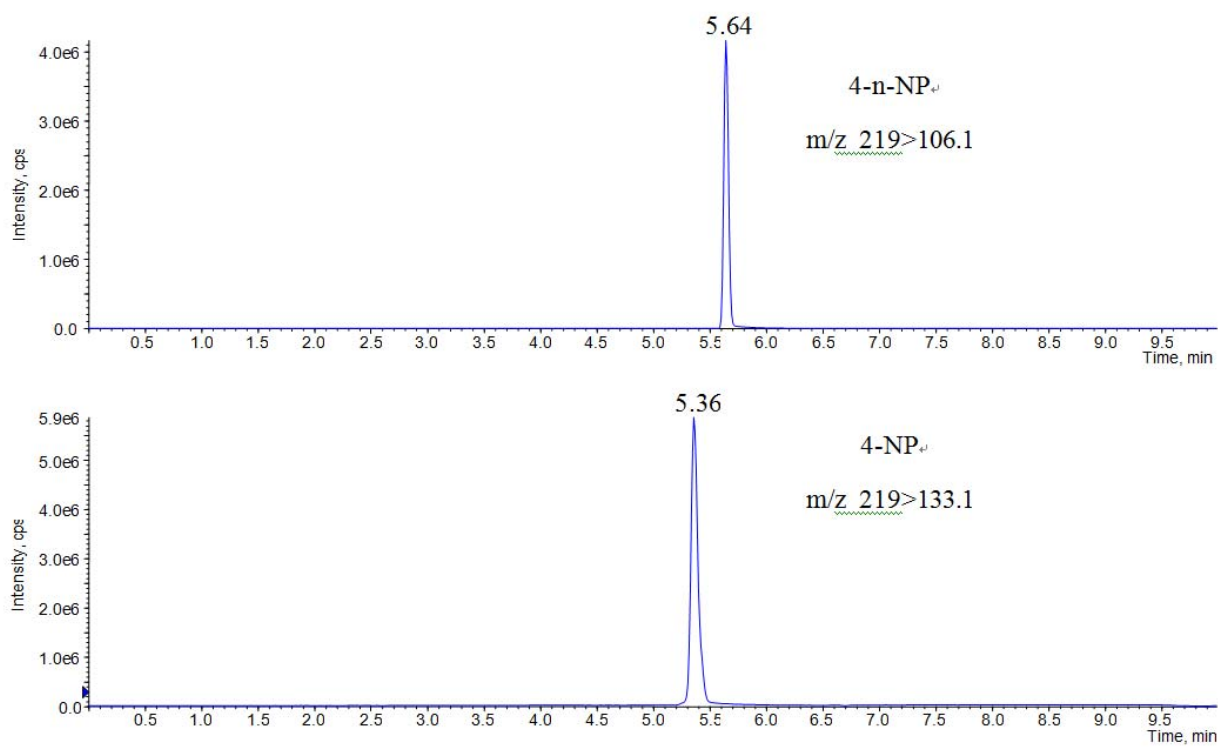


图 B.1 甲醇中壬基酚标准混合溶液 (0.1 mg/L) 总离子流色谱图 (TIC)



图B.2 水模拟物中壬基酚标准混合溶液（0.1 mg/L）MRM色谱图

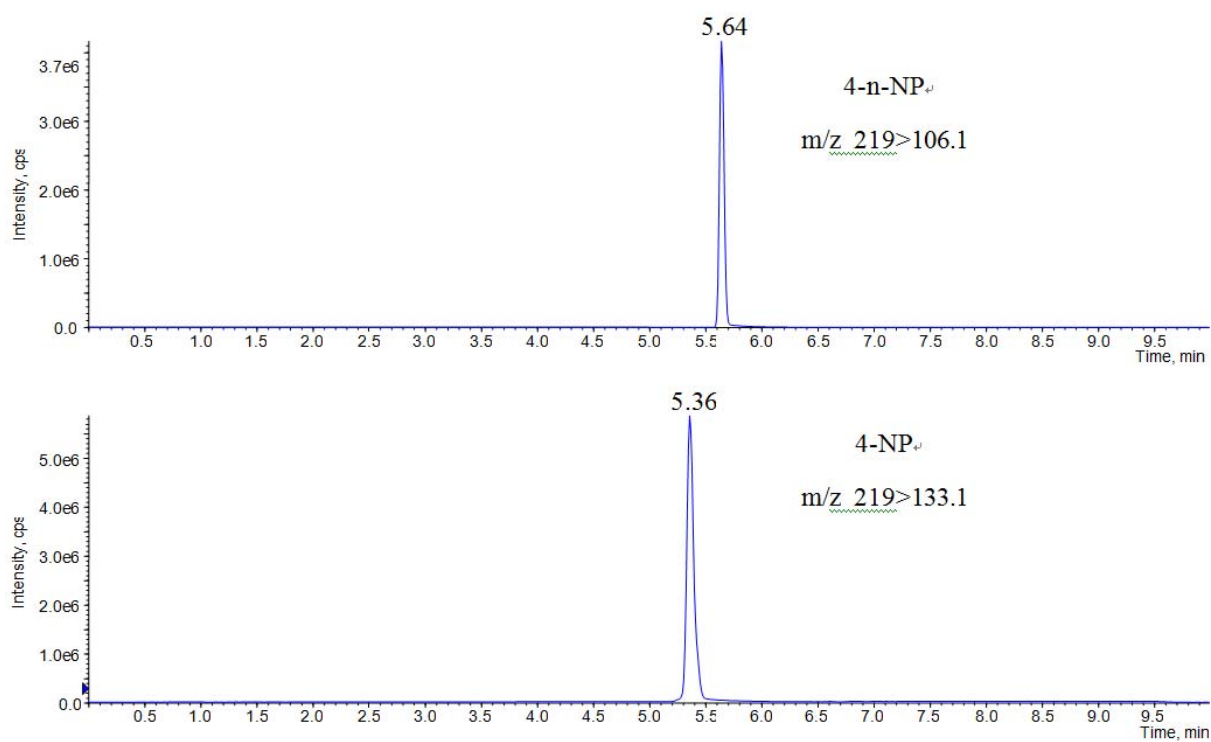


图 B.3 4%乙酸模拟物中壬基酚标准混合溶液 (0.1 mg/L) MRM 色谱图

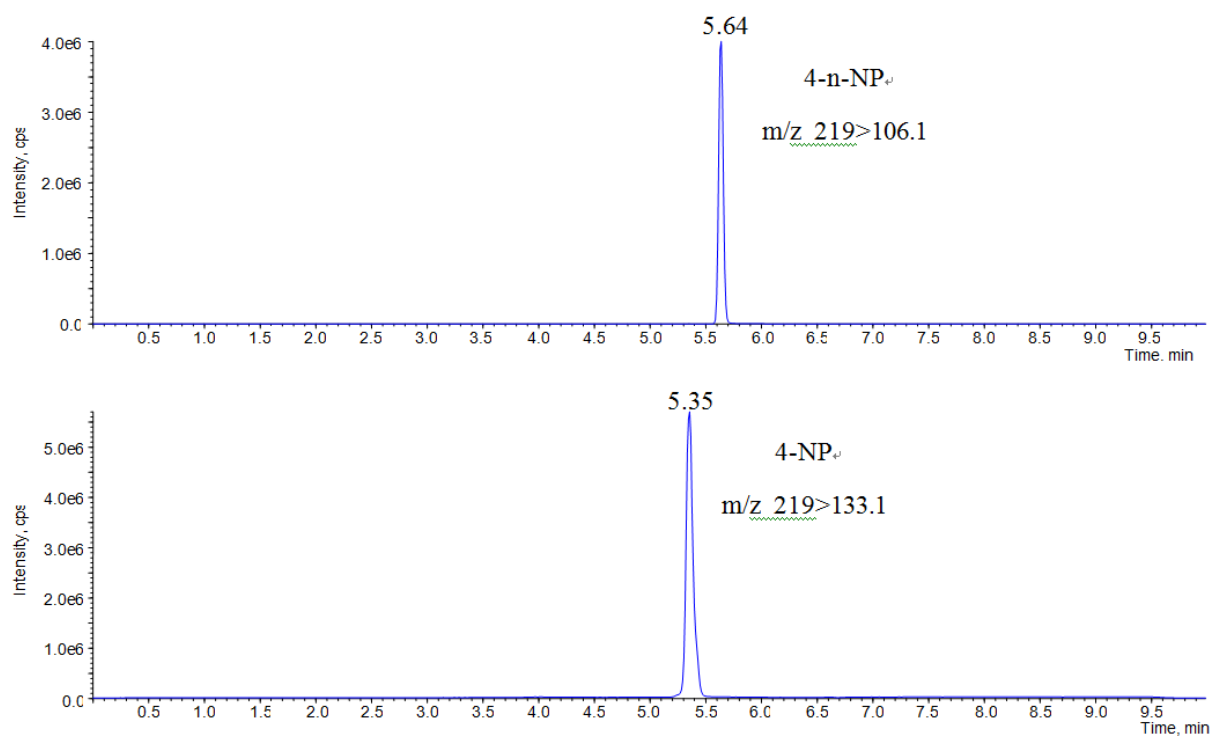


图 B.4 10%乙醇模拟物中壬基酚标准混合溶液 (0.1 mg/L) MRM 色谱图

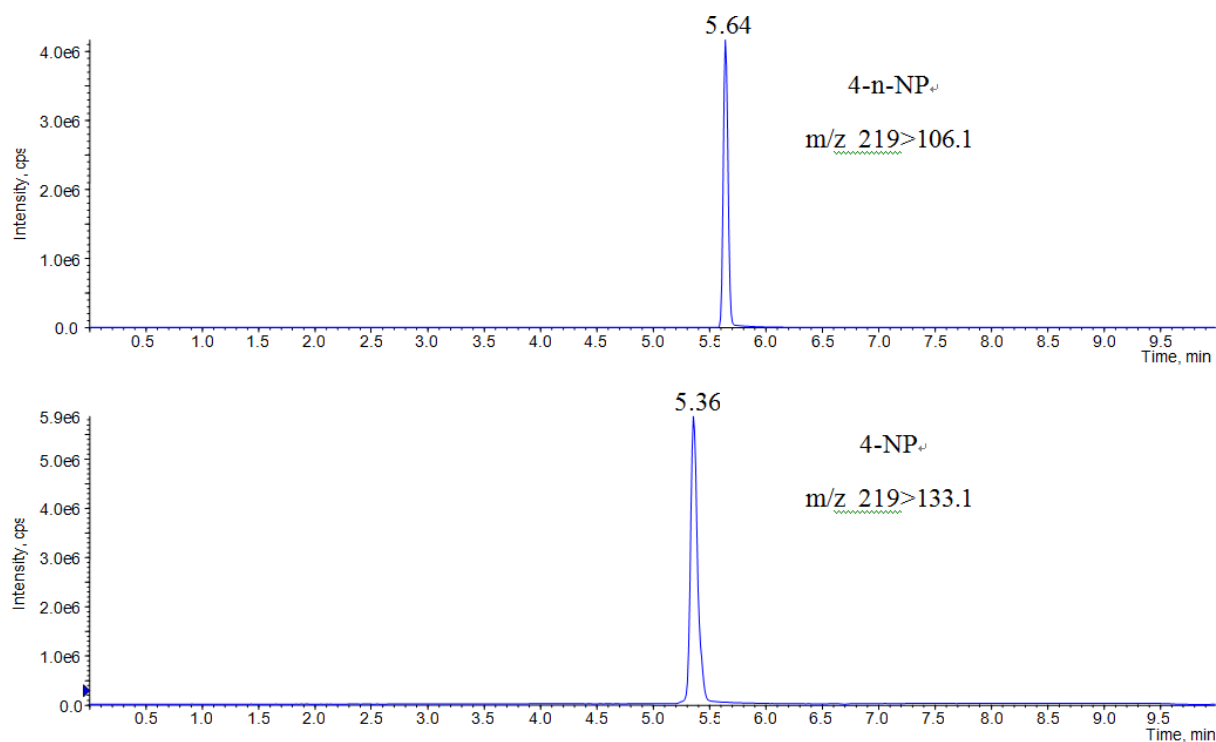


图 B.5 50%乙醇模拟物中壬基酚标准混合溶液 (0.1 mg/L) MRM 色谱图

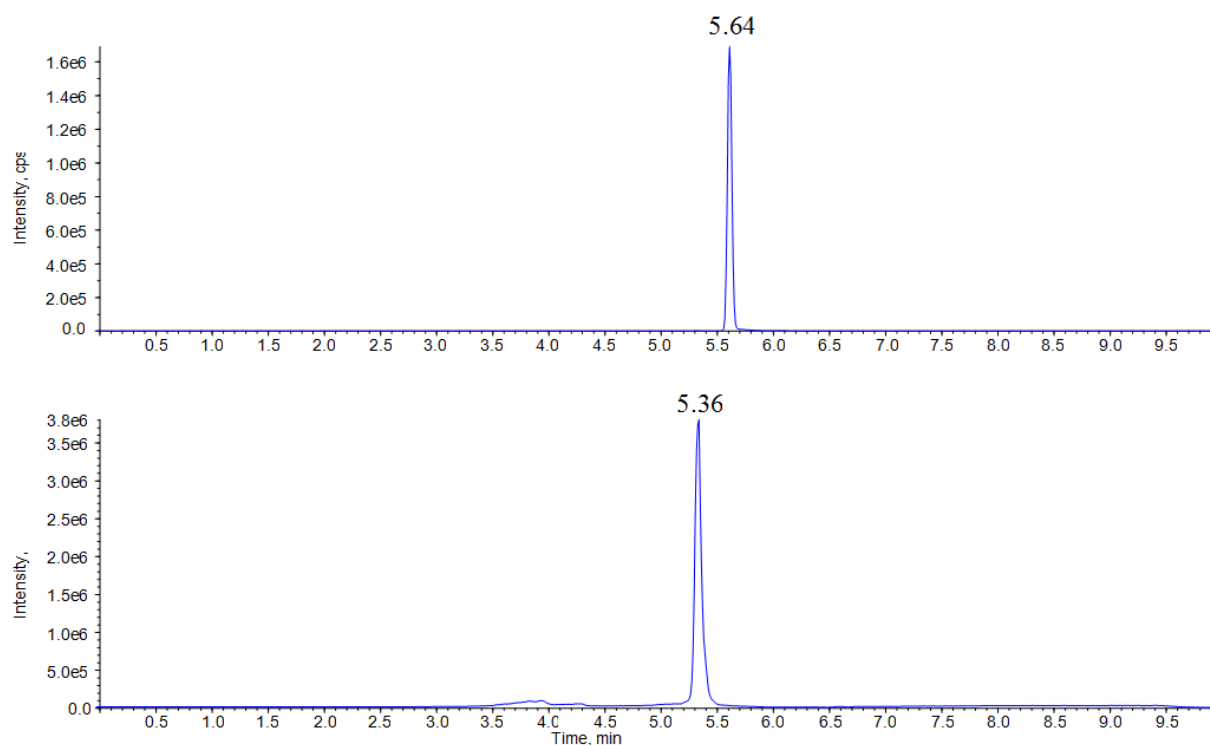


图 B.6 橄榄油模拟物中壬基酚标准混合溶液 (0.1 mg/L) MRM 色谱图