

塑料食品包装材料中二苯甲酮和 4-甲基二 苯甲酮残留量的测定

Determination of benzophenone and 4-methylbenzophenone in plastic food packing materials-gas chromatography-mass spectrometry method

地方标准信息服务平台

2012 - 12 - 24 发布

2013 - 01 - 24 实施

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由安徽省质量技术监督局、安徽省食品质量安全检验方法标准化技术委员会提出。

本标准由安徽省食品质量安全检验方法标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：国家农副加工食品质量监督检验中心、安徽国家农业标准化与监测中心。

本标准主要起草人：张居舟、姚帮本、舒勇、吴平华、邵栋梁、李静、张家磊、凌燕、满靖。

地方标准信息服务平台

塑料食品包装材料中二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮残留量的测定

1 范围

本标准规定了塑料食品包装材料中二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮的气相色谱-质谱联用(GC-MS)测定方法。

本标准适用于塑料食品包装材料中二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮含量的测定,适用于该产品的风险预警监测及相关科学研究。

2 原理

试样中二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮经环己烷-乙酸乙酯混合溶剂超声提取,提取溶液经GPC净化分离和富集以后,采用选择离子模式对二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮进行气相色谱-质谱联机分析,外标法定量。

3 试剂和材料

3.1 环己烷,色谱纯。

3.2 乙酸乙酯,色谱纯。

3.3 环己烷-乙酸乙酯(1:1, v/v):取1 L环己烷和1 L乙酸乙酯混合均匀。

3.4 甲醇,色谱纯。

3.5 二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮标准品(纯度 $\geq 98\%$)。

3.6 标准储备液:称取二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮标准品(精确至0.1 mg),用甲醇配制成1000 mg/L的各自储备液,于0℃~4℃的冰箱中避光保存,有效期3个月。

3.7 标准工作液:将二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮的标准储备液用环己烷-乙酸乙酯(4.3)稀释至浓度分别为0.5、1、5、10、50、100 $\mu\text{g/L}$ 的混合工作液待用。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-质谱联用仪,配电子轰击离子源(EI)。

4.2 分析天平:感量0.1 mg、0.01 g。

4.3 超声波发生器。

4.4 试管等玻璃器皿。

4.5 旋转蒸发器。

4.6 凝胶渗透色谱(GPC)分离系统:玉米油与邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯的分离度不低于85%。

5 分析步骤

5.1 试样处理

将试样用水洗净，晾干，剪成面积小于5 mm×5 mm 的碎片，准确称取 0.2 g (精确到 0.01 g) 试样于 10 mL 试管中，5 mL 乙酸乙酯-环己烷(1:1, V/V) 超声提取10 min，再重复提取一次，合并提取液并定容至 10 mL，经 0.45 μm 微孔滤膜过滤，滤液经凝胶渗透色谱装置净化（参考条件见附录C），收集流出液，定容至 1.0 mL 后进行 GC-MS 分析。

5.2 标准工作曲线

取浓度分别为 0.5、1、5、10、50、100 μg/L 的标准工作溶液进行GC-MS分析测定，以标准工作溶液浓度为横坐标，特征碎片离子的峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线。

5.3 空白试验

取不含二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮的空白试样，按上述测定步骤进行分析。

5.4 测定

5.4.1 参考分析条件

- a) 色谱柱：50%-二苯基-50%二甲基聚硅氧烷石英毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）或柱效相当的色谱柱；
- b) 色谱柱升温程序：初始温度 120℃，然后以 10℃/min 升温至 280℃，保持 6 min；
- c) 载气：氦气（纯度≥99.999%），恒流模式，流速为 1.0 mL/min；
- d) 进样口温度：280℃；
- e) 进样量：1 μL；
- f) 进样方式：不分流进样；溶剂延迟：3.5 min；
- g) 离子源：EI 源，70 eV；
- h) 离子源温度：230℃；
- i) 接口温度：280℃；
- j) 质量扫描方式：选择离子监测（SIM），二苯甲酮的监测离子为 182，105，77 和 51；其相对丰度比：105:182:77:51 = 100:78:70:27；定量离子：105；4-甲基二苯甲酮的监测离子为 196，181，119 和 91；其相对丰度比：119:196:181:91 = 100:62:28:39；定量离子：119。

5.4.2 定性分析

在 5.4.1 仪器条件下，试样和标准品的选择离子色谱峰在相同保留时间处（±0.5%）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：相对丰度>50%，允许 ±10%偏差；相对丰度 20%~50%时，允许 ±15%偏差；相对丰度 10%~20%时，允许 ±20%偏差；相对丰度≤10%，允许 ±50%偏差，此时可定性确证目标分析物。

5.4.3 定量分析

本标准采用外标校准曲线法定量测定。以二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮的标准溶液浓度为横坐标，定量离子的峰面积为纵坐标，作校准曲线线性回归方程，以试样的峰面积与标准曲线比较定量。

5.5 平行试验

按以上步骤，对同一试样进行平行测定。

5.6 结果计算

二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮的含量按下式进行计算：

$$X = \frac{(C_i - C_0) \times V \times K}{m \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X —— 试样中二苯甲酮或4-甲基二苯甲酮的含量，mg/kg；
- C_i —— 试样中二苯甲酮或4-甲基二苯甲酮峰面积对应的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- C_0 —— 空白试样中二苯甲酮或4-甲基二苯甲酮的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；
- m —— 试样质量，g；
- V —— 提取液定容体积，mL；
- K —— 稀释倍数。

计算结果保留三位有效数字。

6 检测方法灵敏度和准确度

6.1 灵敏度

食品塑料包装材料中二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮的检测限均为 0.025 mg/kg。

6.2 准确度

本方法在 0.5 $\mu\text{g/L}$ ~100 $\mu\text{g/L}$ 添加范围浓度内，用空白添加标准校正，其回收率范围为 85%~110%，相对标准偏差小于 10%。

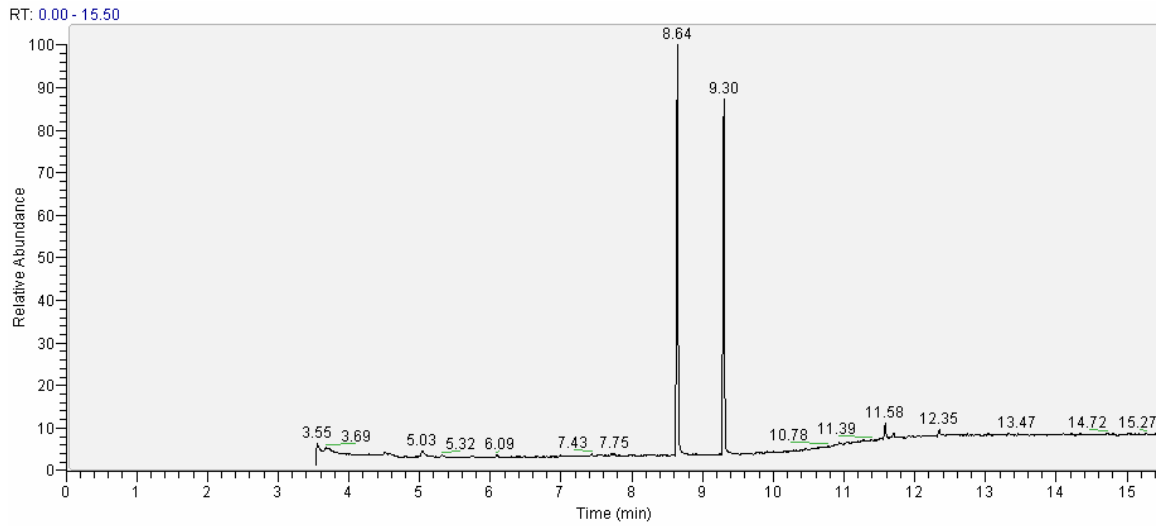
6.3 重复性

在重复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%。

地方标准信息服务平台

附录 A
(资料性附录)

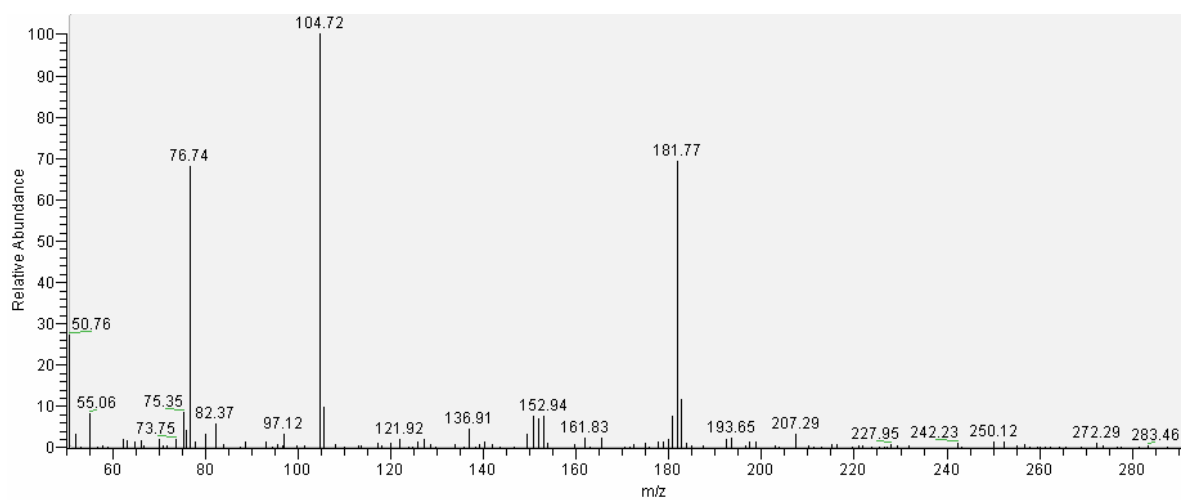
二苯甲酮 (RT=8.64min) 和 4-甲基二苯甲酮 (RT=9.30min) 标准物质的 GC-MS 选择离子色谱图



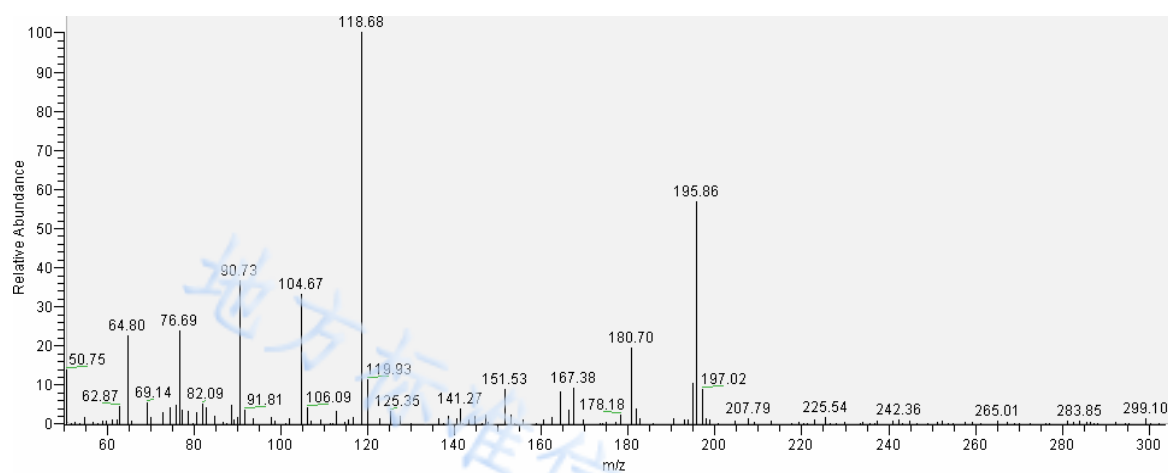
图A.1 二苯甲酮 (RT=8.64min) 和 4-甲基二苯甲酮 (RT=9.30min) 标准物质的 GC-MS 选择离子色谱图

地方标准信息服务平台

附录 B
(资料性附录)
质谱图



图B.1 二苯甲酮标准物质质谱图



图B.2 4-甲基二苯甲酮标准物质质谱图

附 录 C
(资料性附录)
凝胶渗透色谱参考条件

C.1 凝胶渗透色谱柱

320 mm×25 mm(内径)玻璃柱, Bio-beads (S-X3), 200~400 目, 50 g; 流动相: 环己烷+乙酸乙酯(1: 1, V/V);

C.2 流速

5 mL/min。

C.3 流出液收集时间

20 min~45 min。

地方标准信息服务平台