



中华人民共和国国家标准

GB 31604.57—2023

食品安全国家标准 食品接触材料及制品 二苯甲酮类物质迁移量的测定

2023-09-06 发布

2024-03-06 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

食品安全国家标准

食品接触材料及制品

二苯甲酮类物质迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品中 8 种二苯甲酮类物质迁移量的测定方法。

第一法液相色谱法适用于塑料、涂料和涂层、橡胶、使用油墨的食品接触材料及制品中(2-羟基-4-甲氧基苯基)(2-羟苯基)甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、(2-羟基-4-甲氧基苯基)苯基甲酮、4,4'-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮、二苯甲酮和 4,4'-二氟二苯甲酮在水、4% (体积分数)乙酸、10% (体积分数)乙醇、20% (体积分数)乙醇、50% (体积分数)乙醇食品模拟物,以及化学替代溶剂 95% (体积分数)乙醇和异辛烷中迁移量的测定。

第二法液相色谱-串联质谱法适用于塑料、涂料和涂层、橡胶、使用油墨的食品接触材料及制品中(2-羟基-4-甲氧基苯基)(2-羟苯基)甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、(2-羟基-4-甲氧基苯基)苯基甲酮、4,4'-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮、二苯甲酮和 4,4'-二氟二苯甲酮在水、4% (体积分数)乙酸、10% (体积分数)乙醇、20% (体积分数)乙醇、50% (体积分数)乙醇、橄榄油食品模拟物,以及化学替代溶剂 95% (体积分数)乙醇和异辛烷中迁移量的测定。

第一法 液相色谱法

2 原理

食品接触材料及制品根据 GB 31604.1 及 GB 5009.156 进行迁移试验后,采用液相色谱法进行检测。水、4% (体积分数)乙酸、10% (体积分数)乙醇、20% (体积分数)乙醇、50% (体积分数)乙醇食品模拟物直接进样;化学替代溶剂 95% (体积分数)乙醇经水稀释后过滤进样;化学替代溶剂异辛烷氮吹后用甲醇-水溶液复溶,过滤后进样。峰面积外标法定量。

3 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

- 3.1.1 冰乙酸(CH_3COOH)。
- 3.1.2 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。
- 3.1.3 异辛烷(C_8H_{18})。
- 3.1.4 甲醇(CH_3OH):色谱纯。
- 3.1.5 二甲基亚砜($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$)。

3.2 试剂配制

- 3.2.1 4% (体积分数)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)乙醇溶液的配制按照 GB 5009.156 操作。

3.2.2 95%(体积分数)乙醇溶液:将无水乙醇和水按 95:5 的体积比混合均匀。

3.2.3 甲醇-水溶液(7+3):将甲醇和水按 7:3 的体积比混合均匀。

3.3 标准品

3.3.1 (2-羟基-4-甲氧基苯基)(2-羟苯基)甲酮($C_{14}H_{12}O_4$,CAS 号:131-53-3):纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

3.3.2 2,4-二羟基二苯甲酮($C_{13}H_{10}O_3$,CAS 号:131-56-6):纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

3.3.3 (2-羟基-4-甲氧基苯基)苯基甲酮($C_{14}H_{12}O_3$,CAS 号:131-57-7):纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

3.3.4 4,4'-二羟基二苯甲酮($C_{13}H_{10}O_3$,CAS 号:611-99-4):纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

3.3.5 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮($C_{21}H_{26}O_3$,CAS 号:1843-05-6):纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

3.3.6 2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮($C_{19}H_{22}O_3$,CAS 号:3293-97-8):纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

3.3.7 二苯甲酮($C_{13}H_{10}O$,CAS 号:119-61-9):纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

3.3.8 4,4'-二氟二苯甲酮($C_{13}H_8F_2O$,CAS 号:345-92-6):纯度 $\geq 98\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准品。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 标准储备液(1 000 mg/L)

准确称取 8 种二苯甲酮类物质标准品各 50 mg(精确至 0.1 mg),分别用甲醇溶解后转移至 8 个 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,混匀。将溶液转移至棕色玻璃容器中,于 4 °C 下避光密闭保存,保存期为 6 个月。

3.4.2 混合标准中间液

分别吸取 0.5 mL 4,4'-二羟基二苯甲酮、二苯甲酮和 4,4'-二氟二苯甲酮的标准储备液(1 000 mg/L)和 2.0 mL 其他 5 种二苯甲酮类物质的标准储备液(1 000 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,混匀,得到混合标准中间液,其中 4,4'-二羟基二苯甲酮、二苯甲酮和 4,4'-二氟二苯甲酮的浓度均为 5.0 mg/L,其他 5 种二苯甲酮类物质的浓度均为 20.0 mg/L。将溶液转移至棕色玻璃容器中,于 4 °C 下避光密闭保存,保存期为 3 个月。

3.4.3 混合标准系列工作液

3.4.3.1 水、4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇混合标准系列工作液

分别吸取 40 μ L、100 μ L、200 μ L、400 μ L、600 μ L 混合标准中间液于 5 个 10 mL 容量瓶中,用相应的食品模拟物定容至刻度,混匀,得到混合标准系列工作液,其中 4,4'-二羟基二苯甲酮、二苯甲酮和 4,4'-二氟二苯甲酮的浓度均为 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L,其他 5 种二苯甲酮类物质的浓度均为 0.080 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.2 mg/L。临用现配。

3.4.3.2 化学替代溶剂 95%(体积分数)乙醇混合标准系列工作液

分别吸取 50 μL 、100 μL 、200 μL 、400 μL 、600 μL 混合标准中间液于 5 个 10 mL 容量瓶中,用 95%(体积分数)乙醇定容至刻度,混匀,得到混合标准系列工作液,其中 4,4'-二羟基二苯甲酮、二苯甲酮和 4,4'-二氟二苯甲酮的浓度均为 0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L,其他 5 种二苯甲酮类物质的浓度均为 0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.2 mg/L。分别吸取 7 mL 95%(体积分数)乙醇混合标准系列工作液于 5 个 10 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,混匀。临用现配。

3.4.3.3 化学替代溶剂异辛烷混合标准系列工作液

分别吸取 50 μL 、100 μL 、200 μL 、400 μL 、600 μL 混合标准中间液于 5 个 10 mL 容量瓶中,用异辛烷定容至刻度,混匀,得到混合标准系列工作液,其中 4,4'-二羟基二苯甲酮、二苯甲酮和 4,4'-二氟二苯甲酮的浓度均为 0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L,其他 5 种二苯甲酮类物质的浓度均为 0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.2 mg/L。分别吸取 2 mL 异辛烷混合标准系列工作液于 5 个 10 mL 具塞离心管中,分别准确加入 100 μL 二甲基亚砜,混匀,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下氮吹至近干,分别准确加入 2 mL 甲醇-水溶液(7+3),涡旋振荡 30 s 溶解残渣,经微孔滤膜过滤,待测定。临用现配。

3.5 材料

针式过滤器:孔径 0.22 μm ,微孔滤膜材质为聚四氟乙烯(PTFE)或尼龙(Nylon)。

4 仪器和设备

- 4.1 高效液相色谱仪:带紫外检测器或二极管阵列检测器。
- 4.2 天平:感量为 0.1 mg。
- 4.3 涡旋混合器。
- 4.4 离心机:转速 \geq 5 000 r/min。
- 4.5 氮气浓缩装置。

5 分析步骤

5.1 试液制备

5.1.1 迁移试验

食品接触材料及制品按照 GB 31604.1 和 GB 5009.156 的要求进行迁移试验,浸泡液恢复至室温后按照 5.1.2 处理。迁移试验所得浸泡液如不能立即测试,应置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存不超过 72 h,恢复至室温后按照 5.1.2 处理。

5.1.2 浸泡液的处理

5.1.2.1 水、4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇食品模拟物试液

移取适量迁移试验后得到的水、4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇浸泡液,经 5 000 r/min 离心 5 min,上清液待测定。

5.1.2.2 化学替代溶剂 95% (体积分数) 乙醇试液

吸取 7 mL 迁移试验后得到的 95% (体积分数) 乙醇浸泡液于 10 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 混匀, 取约 1 mL 经微孔滤膜过滤, 待测定。

5.1.2.3 化学替代溶剂异辛烷试液

吸取 2 mL 迁移试验后得到的异辛烷浸泡液于 10 mL 具塞离心管中, 准确加入 100 μ L 二甲基亚砜, 混匀, 在 40 $^{\circ}$ C 水浴条件下氮吹至近干, 准确加入 2 mL 甲醇-水溶液 (7+3), 涡旋振荡 30 s 溶解残渣, 取约 1 mL 经微孔滤膜过滤, 待测定。

5.1.3 空白试液制备

未与食品接触材料及制品试样接触的食品模拟物和化学替代溶剂按 5.1.1 和 5.1.2 处理即得空白试液。

5.2 仪器参考条件

5.2.1 色谱柱: C_{18} 柱, 柱长 250 mm, 柱内径 4.6 mm, 粒径 5 μ m, 或同等性能色谱柱。

5.2.2 流动相: A 为甲醇, B 为水, 洗脱梯度见表 1。

表 1 流动相梯度洗脱程序

时间/min	A/%	B/%
0.0	30	70
1.0	30	70
5.5	75	25
18.0	75	25
20.0	95	5
30.0	95	5
31.0	30	70
34.0	30	70

5.2.3 流速: 1.0 mL/min。

5.2.4 柱温: 35 $^{\circ}$ C。

5.2.5 进样量: 50 μ L。

5.2.6 检测波长: 波长程序见表 2。

表 2 液相色谱紫外检测波长程序

时间/min	波长/nm
0.0~8.5	290
8.5~13.5	255
13.5~34.0	290

5.3 标准曲线的制作

按照 5.2 所列仪器参考条件,将标准系列工作液分别注入高效液相色谱仪中,测定相应的峰面积,以标准系列工作溶液中二苯甲酮类物质的浓度为横坐标,以对应色谱峰的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。8 种二苯甲酮类物质标准溶液的色谱图参见附录 A 中图 A.1。

5.4 试液的测定

将试液(5.1.2)和空白试液(5.1.3)注入高效液相色谱仪中,得到峰面积,根据标准工作曲线得到试液中二苯甲酮类物质的浓度。

6 分析结果的表述

6.1 非密封制品类食品接触材料及制品二苯甲酮类物质特定迁移量的计算(以 mg/kg 表示)

对于除了盖子、密封圈、连接件等密封制品(以下简称密封制品)以外的食品接触材料及制品试样,二苯甲酮类物质特定迁移量以 mg/kg 表示时,按式(1)进行计算。

$$X_1 = \frac{(c - c_0) \times V}{S} \times \frac{S_0}{V_1} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_1 ——二苯甲酮类物质的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——浸泡液中二苯甲酮类物质的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

c_0 ——空白浸泡液中二苯甲酮类物质的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

V ——迁移试验中试样浸泡液的体积或质量,单位为升(L)或千克(kg);

S ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积,单位为平方分米(dm²);

S_0 ——非密封制品实际使用中与食品接触的面积,单位为平方分米(dm²);

V_1 ——非密封制品实际接触固态食品的质量,或实际接触液态食品的体积所对应的食品质量,单位为千克(kg);各种液态食品按密度为 1 kg/L 将其体积换算为相应的质量。

如试样的实际接触面积/体积(即 S_0/V_1)未知,则按照每 6 dm² 的试样面积与 1 kg 的食品接触进行计算。

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,计算结果至少保留 2 位有效数字。

6.2 密封制品类食品接触材料及制品二苯甲酮类物质特定迁移量的计算(以 mg/kg 表示)

当预期用途已知时,密封制品类食品接触材料及制品试样中二苯甲酮类物质特定迁移量以 mg/kg 表示时,按式(2)计算。

$$X_2 = \frac{(c - c_0) \times V}{S} \times \frac{S_0}{V_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_2 ——二苯甲酮类物质的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——浸泡液中二苯甲酮类物质的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

c_0 ——空白浸泡液中二苯甲酮类物质的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

V ——迁移试验中试样浸泡液的体积或质量,单位为升(L)或千克(kg);

S ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积,单位为平方分米(dm²);

S_0 ——密封制品实际使用中与食品接触的面积,单位为平方分米(dm²);

V_2 ——密封制品实际使用容器盛装固态食品的质量,或实际接触液态食品的体积所对应的食品质量,单位为千克(kg);各种液态食品按密度 1 kg/L 将其体积换算为相应的质量。

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,计算结果至少保留 2 位有效数字。

6.3 密封制品类食品接触材料及制品二苯甲酮类物质特定迁移量的计算(以 mg/件表示)

当预期用途未知时,密封制品类食品接触材料及制品试样中二苯甲酮类物质特定迁移量以 mg/件表示时,按式(3)计算,需注明采用的迁移试验方法、迁移试验中单个密封制品与食品模拟物接触的面积。

$$X_3 = \frac{(c - c_0) \times V}{n} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X_3 ——二苯甲酮类物质的特定迁移量,单位为毫克每件(mg/件);

c ——浸泡液中二苯甲酮类物质的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

c_0 ——空白浸泡液中二苯甲酮类物质的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

V ——迁移试验中试样浸泡液的体积或质量,单位为升(L)或千克(kg);

n ——浸泡用密封制品的数量,单位为件。

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,计算结果至少保留 2 位有效数字。

7 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其算术平均值的 15%。

8 其他

当迁移试验中 S/V 与实际使用情形下 S/V 相同时,本方法对各食品模拟物和化学替代溶剂中 8 种二苯甲酮类物质的检出限和定量限见表 3。当迁移试验中 S/V 与实际使用情形下 S/V 不同时,本方法对各食品模拟物和化学替代溶剂中二苯甲酮类物质的检出限和定量限按第 6 章进行换算。

表 3 各模拟物和化学替代溶剂中 8 种二苯甲酮类物质的检出限和定量限

化合物	水、4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇		95%(体积分数)乙醇、异辛烷	
	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
4,4'-二羟基二苯甲酮、二苯甲酮、4,4'-二氟二苯甲酮	0.006	0.02	0.008	0.025
2,4-二羟基二苯甲酮、(2-羟基-4-甲氧基苯基)(2-羟苯基)甲酮、(2-羟基-4-甲氧基苯基)苯基甲酮、2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	0.025	0.08	0.03	0.1

第二法 液相色谱-串联质谱法

9 原理

食品接触材料及制品根据 GB 31604.1 及 GB 5009.156 进行迁移试验后,采用液相色谱-串联质谱法进行检测。水、4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇食品模拟物直接进样;橄榄油食品模拟物经甲醇萃取后氮吹至近干,用甲醇-水溶液复溶,过滤后进样;化学替代溶剂 95%(体积分数)乙醇经水稀释后过滤进样;化学替代溶剂异辛烷氮吹后用甲醇-水溶液复溶,过滤后进样。峰面积外标法定量。

10 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

10.1 试剂

- 10.1.1 冰乙酸(CH_3COOH)。
- 10.1.2 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。
- 10.1.3 异辛烷(C_8H_{18})。
- 10.1.4 二甲基亚砜($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$)。
- 10.1.5 橄榄油:符合 GB 5009.156 的要求。
- 10.1.6 丙酮(CH_3COCH_3)。
- 10.1.7 甲醇(CH_3OH):色谱纯。
- 10.1.8 甲酸(HCOOH):色谱纯。

10.2 试剂配制

- 10.2.1 4%(体积分数)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)乙醇溶液的配制按 GB 5009.156 操作。
- 10.2.2 95%(体积分数)乙醇溶液:将无水乙醇和水按 95:5 的体积比混合均匀。
- 10.2.3 甲醇-水溶液(7+3):将甲醇和水按 7:3 的体积比混合均匀。
- 10.2.4 0.1%(体积分数)甲酸溶液:吸取 1 mL 甲酸于 1 L 容量瓶中,用水定容至刻度,混合均匀。

10.3 标准品

同 3.3。

10.4 标准溶液配制

10.4.1 标准储备液(1 000 mg/L)

同 3.4.1。

10.4.2 标准中间液

10.4.2.1 混合标准中间液(甲醇)

分别吸取 0.5 mL 2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮的标准储备液(1 000 mg/L)和 1.0 mL 其他 7 种二

苯甲酮类物质的标准储备液(1 000 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,混匀,得到混合标准中间液,其中 2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮的浓度为 5.0 mg/L,其他 7 种二苯甲酮类物质的浓度均为 10.0 mg/L。将溶液转移至棕色玻璃容器中,于 4 °C 冰箱中避光密闭保存,保存期为 3 个月。

10.4.2.2 混合标准系列中间液(丙酮)

分别吸取 3 mL、5 mL、8 mL、10 mL、20 mL 2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮和 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮标准储备液(1 000 mg/L),0.25 mL、0.5 mL、1 mL、2 mL、3 mL 其他 6 种二苯甲酮类物质的标准储备液(1 000 mg/L)于 5 个 100 mL 容量瓶中,用丙酮定容至刻度,混匀,得到混合标准系列中间液,其中 2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮和 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮的浓度均为 30.0 mg/L、50.0 mg/L、80.0 mg/L、100.0 mg/L、200.0 mg/L,其他 6 种二苯甲酮类物质的浓度均为 2.5 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L。将溶液转移至棕色玻璃容器中,于 4 °C 下避光密闭保存,保存期为 3 个月。

10.4.3 混合标准系列工作液

10.4.3.1 水、4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇混合标准系列工作液

分别吸取 20 μ L、50 μ L、100 μ L、200 μ L、400 μ L 混合标准中间液(甲醇)于 5 个 10 mL 容量瓶中,用相应的食品模拟物定容至刻度,混匀,得到混合标准系列工作液,其中 2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮的浓度为 0.010 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L,其他 7 种二苯甲酮类物质的浓度均为 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L。临用现配。

10.4.3.2 含油脂食品模拟物混合标准系列工作液

分别准确称取 5 g(精确至 0.001 g)橄榄油食品模拟物于 5 个 25 mL 具塞离心管中,分别准确加入 50 μ L 混合标准系列中间液(丙酮),充分摇匀后静置,得到混合标准系列工作液,其中 2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮和 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮的浓度均为 0.30 mg/kg、0.50 mg/kg、0.80 mg/kg、1.0 mg/kg、2.0 mg/kg,其他 6 种二苯甲酮类物质的浓度均为 0.025 mg/kg、0.050 mg/kg、0.10 mg/kg、0.20 mg/kg、0.30 mg/kg。分别准确加入 5 mL 甲醇,涡旋振荡 30 s,5 000 r/min 离心 5 min,立即移取全部上层清液至 5 个 10 mL 具塞离心管中,在 40 °C 水浴条件下氮吹至近干,分别准确加入 1 mL 甲醇-水溶液(7+3),涡旋振荡 30 s 溶解残渣,经 5 000 r/min 离心 5 min,取上层清液经微孔滤膜过滤,待测定。临用现配。

10.4.3.3 化学替代溶剂 95%(体积分数)乙醇混合标准系列工作液

分别吸取 20 μ L、50 μ L、100 μ L、200 μ L、400 μ L 混合标准中间液(甲醇)于 5 个 10 mL 容量瓶中,用 95%(体积分数)乙醇定容至刻度,混匀,得到混合标准系列工作液,其中 2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮的浓度为 0.010 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L,其他 7 种二苯甲酮类物质的浓度均为 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L。分别吸取 7 mL 95%(体积分数)乙醇混合标准系列工作液于 5 个 10 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,混匀。临用现配。

10.4.3.4 化学替代溶剂异辛烷混合标准系列工作液

分别吸取 20 μ L、50 μ L、100 μ L、200 μ L、400 μ L 混合标准中间液(甲醇)于 5 个 10 mL 容量瓶中,用异辛烷定容至刻度,混匀,得到混合标准系列工作液,其中 2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮的浓度为 0.010 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L,其他 7 种二苯甲酮类物质的浓度均为

0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L。分别吸取 2 mL 异辛烷混合标准系列工作液于 5 个 10 mL 具塞离心管中,分别准确加入 100 μ L 二甲基亚砜,混匀,在 40 $^{\circ}$ C 水浴条件下氮吹至近干,分别准确加入 2 mL 甲醇-水溶液(7+3),涡旋振荡 30 s 溶解残渣,经微孔滤膜过滤,待测定。临用现配。

10.5 材料

同 3.5。

11 仪器和设备

11.1 液相色谱-串联质谱仪:配备电喷雾离子源(ESI)。

11.2 天平:感量分别为 0.1 mg 和 1 mg。

11.3 涡旋混合器。

11.4 离心机:转速 \geq 5 000 r/min。

11.5 氮气浓缩装置。

12 分析步骤

12.1 试液制备

12.1.1 迁移试验

食品接触材料及制品按照 GB 31604.1 和 GB 5009.156 的要求进行迁移试验,浸泡液恢复至室温后按照 12.1.2 处理。迁移试验所得浸泡液如不能立即测试,应置于 4 $^{\circ}$ C 冰箱中避光保存不超过 72 h,恢复至室温后按照 12.1.2 处理。

12.1.2 浸泡液的处理

12.1.2.1 水、4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇食品模拟物试液

同 5.1.2.1。

12.1.2.2 含油脂食品模拟物试液

准确称取 5 g(精确至 0.001 g)迁移试验后得到的橄榄油浸泡液于 25 mL 具塞离心管中,准确加入 50 μ L 丙酮和 5 mL 甲醇,涡旋振荡 30 s,5 000 r/min 离心 5 min,立即移取全部上层清液至 10 mL 具塞离心管中,在 40 $^{\circ}$ C 水浴条件下氮吹至近干,准确加入 1 mL 甲醇-水溶液(7+3),涡旋振荡 30 s 溶解残渣,经 5 000 r/min 离心 5 min,取上层清液经微孔滤膜过滤,待测定。

12.1.2.3 化学替代溶剂 95%(体积分数)乙醇试液

同 5.1.2.2。

12.1.2.4 化学替代溶剂异辛烷试液

同 5.1.2.3。

12.1.3 空白试液制备

未与食品接触材料及制品试样接触的食品模拟物和化学替代溶剂按 12.1.1 和 12.1.2 处理即得空白试液。

12.2 仪器参考条件

12.2.1 液相色谱条件如下：

- a) 色谱柱： C_{18} 柱，柱长 50 mm，柱内径 2.1 mm，粒径 1.7 μm ，或同等性能色谱柱。
- b) 流动相：A 为甲醇，B 为 0.1% (体积分数) 甲酸溶液，洗脱梯度见表 4。

表 4 流动相梯度洗脱程序

时间/min	A/%	B/%
0.0	45	55
1.0	45	55
2.0	65	35
3.0	90	10
5.5	95	5
7.5	95	5
7.6	45	55
10.0	45	55

- c) 流速：0.3 mL/min。
- d) 柱温：40 $^{\circ}\text{C}$ 。
- e) 进样量：5 μL 。

12.2.2 质谱条件如下：

- a) 离子化模式：电喷雾电离正离子模式 (ESI⁺)。
- b) 质谱扫描方式：多反应监测 (MRM)。
- c) 其他质谱参考条件参见附录 B。

12.3 标准曲线的制作

按照 12.2 所列仪器参考条件，将标准系列工作液分别注入液相色谱-串联质谱仪中，测定相应的峰面积，以标准系列工作溶液中二苯甲酮类物质的浓度为横坐标，以对应的定量离子峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线。

12.4 试液的测定

12.4.1 定性测定

按照仪器参考条件 (12.2) 测定试液 (12.1.2) 和标准工作液，如果被测化合物与标准品的质量色谱峰保留时间偏差在 $\pm 2.5\%$ 范围以内，定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准溶液的相对丰度一致，相对丰度偏差不超过表 5 的规定，则可判断试液中存在相应的待测物。8 种二苯甲酮类物质的主要参考质谱参数参见附录 B 中的表 B.1。8 种二苯甲酮类物质液相色谱-串联质谱仪总离子流色谱图参见附录 C 中图 C.1。

表5 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度, $k/\%$	$k \geq 50$	$20 < k < 50$	$10 < k \leq 20$	$k \leq 10$
允许的相对偏差/ $\%$	± 20	± 25	± 30	± 50

12.4.2 定量测定

将试液(12.1.2)和空白试液(12.1.3)注入液相色谱-串联质谱仪中,得到定量离子峰面积,根据标准工作曲线得到试液中二苯甲酮类物质的浓度。

13 分析结果的表述

同第6章。

14 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其算术平均值的15%。

15 其他

当迁移试验中 S/V 与实际使用情形下 S/V 相同时,本方法对各食品模拟物和化学替代溶剂中8种二苯甲酮类物质的检出限和定量限见表6。当迁移试验中 S/V 与实际使用情形下 S/V 不同时,本方法对各食品模拟物和化学替代溶剂中二苯甲酮类物质的检出限和定量限按第13章进行换算。

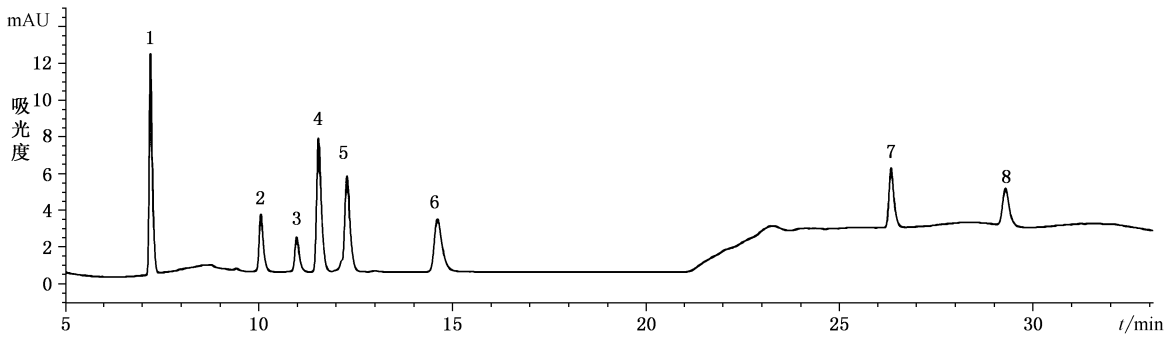
表6 各模拟物和化学替代溶剂中8种二苯甲酮类物质的检出限和定量限

化合物	水、4%(体积分数)乙酸、10%(体积分数)乙醇、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇		95%(体积分数)乙醇、异辛烷		橄榄油	
	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg	检出限 mg/kg	定量限 mg/kg
4,4'-二羟基二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、(2-羟基-4-甲氧基苯基)(2-羟基苯基)甲酮、二苯甲酮、4,4'-二氟二苯甲酮、(2-羟基-4-甲氧基苯基)苯基甲酮	0.006	0.02	0.008	0.025	0.008	0.025
2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮	0.003	0.01	0.004	0.015	0.1	0.3
2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	0.006	0.02	0.008	0.025	0.1	0.3

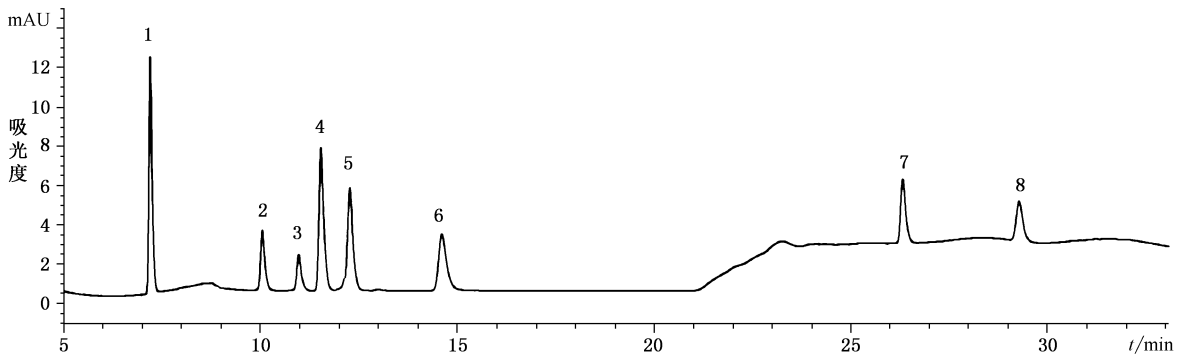
附录 A

8 种二苯甲酮类物质标准溶液液相色谱图

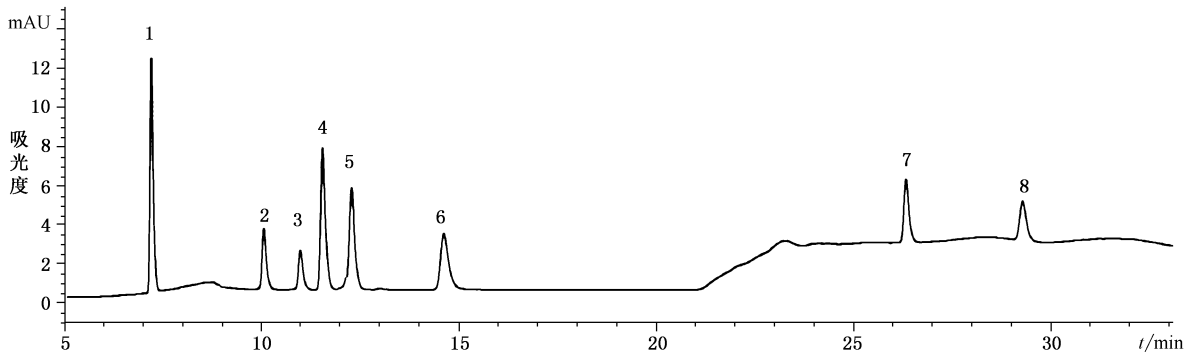
8 种二苯甲酮类物质标准溶液液相色谱图见图 A.1。



a) 水模拟物中 8 种二苯甲酮类物质标准溶液(0.20 mg/L)液相色谱图

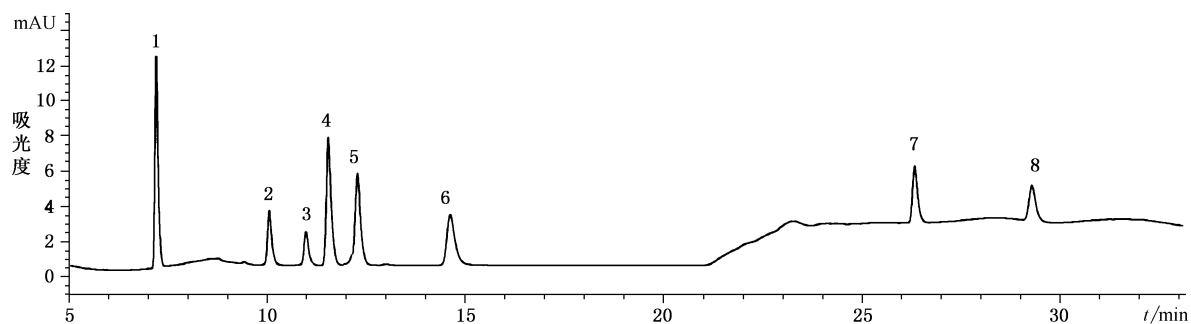


b) 4%乙酸(体积分数)模拟物中 8 种二苯甲酮类物质标准溶液(0.20 mg/L)液相色谱图

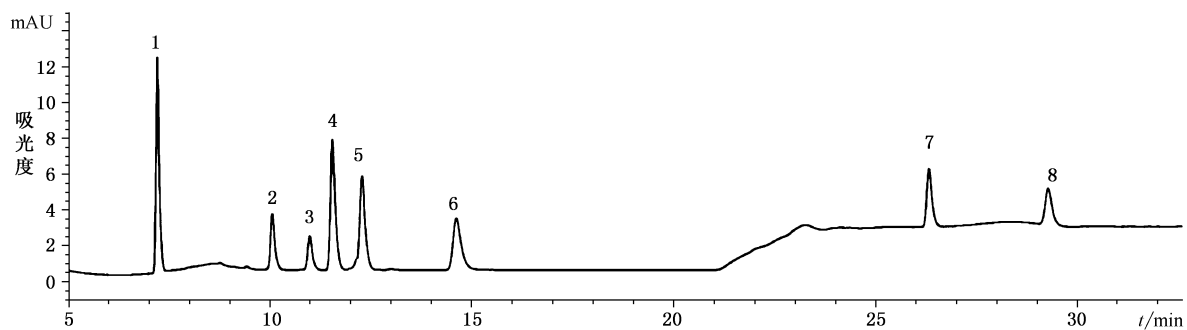


c) 10%乙醇(体积分数)模拟物中 8 种二苯甲酮类物质标准溶液(0.20 mg/L)液相色谱图

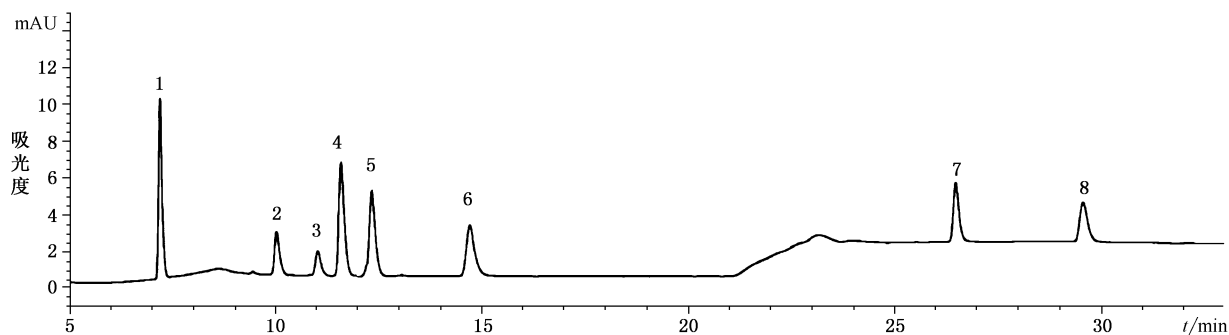
图 A.1 8 种二苯甲酮类物质标准溶液液相色谱图



d) 20%乙醇(体积分数)模拟物中8种二苯甲酮类物质标准溶液(0.20 mg/L)液相色谱图

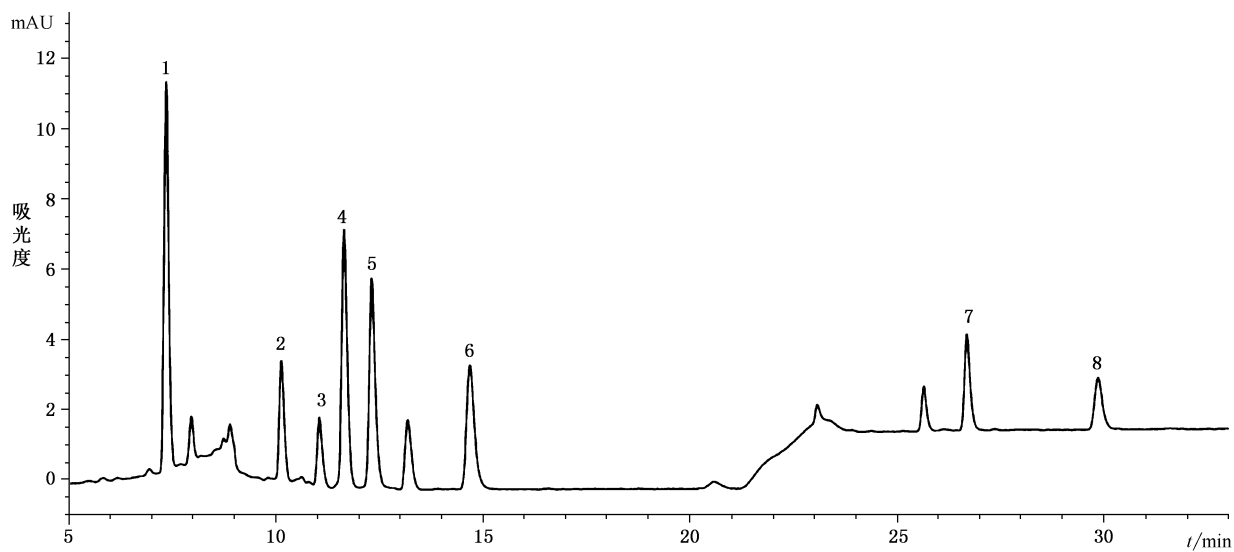


e) 50%乙醇(体积分数)模拟物中8种二苯甲酮类物质标准溶液(0.20 mg/L)液相色谱图



f) 95%乙醇(体积分数)中8种二苯甲酮类物质标准溶液(0.20 mg/L)液相色谱图

图 A.1 8种二苯甲酮类物质标准溶液相色谱图(续)



g) 异辛烷中 8 种二苯甲酮类物质标准溶液(0.20 mg/L)液相色谱图

说明：

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 1——4,4'-二羟基二苯甲酮； | 5——4,4'-二氟二苯甲酮； |
| 2——2,4-二羟基二苯甲酮； | 6——(2-羟基-4-甲氧基苯基)苯基甲酮； |
| 3——(2-羟基-4-甲氧基苯基)(2-羟苯基)甲酮； | 7——2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮； |
| 4——二苯甲酮； | 8——2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮。 |

图 A.1 8 种二苯甲酮类物质标准溶液相色谱图 (续)

附 录 B
质谱参考条件

质谱参考条件如下：

- a) 碰撞气： 3×10^{-3} mbar (1 bar = 1×10^5 Pa)。
- b) 喷雾电压：3 000 V。
- c) 辅助气温度：400 ℃。
- d) 辅助气流速：800 L/h。
- e) 其他质谱参数见表 B.1。

表 B.1 8 种二苯甲酮类物质的参考质谱参数

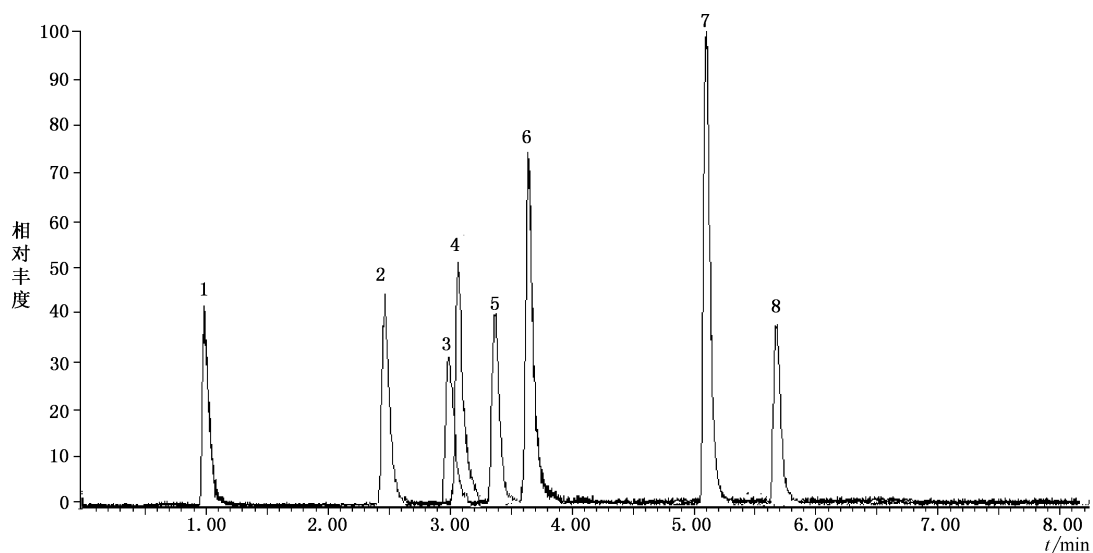
序号	化合物	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碎裂电压/V	碰撞能量/eV
1	4,4'-二羟基二苯甲酮	215.1	121.1 ^a	35	20
			93.2		35
2	2,4-二羟基二苯甲酮	215.1	137.0 ^a	30	25
			105.0		25
3	(2-羟基-4-甲氧基苯基) (2-羟苯基)甲酮	245.2	121.1 ^a	30	20
			93.2		35
4	二苯甲酮	182.7	105.0 ^a	30	20
			51.2		40
5	4,4'-二氟二苯甲酮	219.0	123.1 ^a	25	24
			95.1		35
6	(2-羟基-4-甲氧基苯基) 苯基甲酮	229.0	151.0 ^a	35	20
			105.0		20
7	2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮	299.0	137.0 ^a	35	36
			105.1		35
8	2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	327.0	137.0 ^a	30	30
			104.9		30

^a为定量离子。

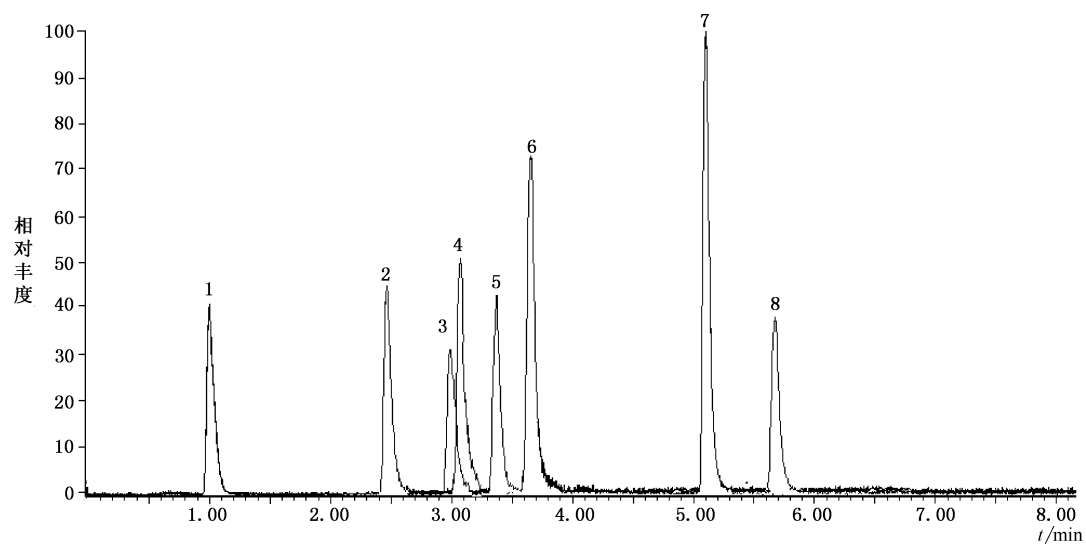
附录 C

8 种二苯甲酮类物质液相色谱-串联质谱总离子流(TIC)色谱图

8 种二苯甲酮类物质标准溶液液相色谱-串联质谱总离子流(TIC)色谱图见图 C.1。

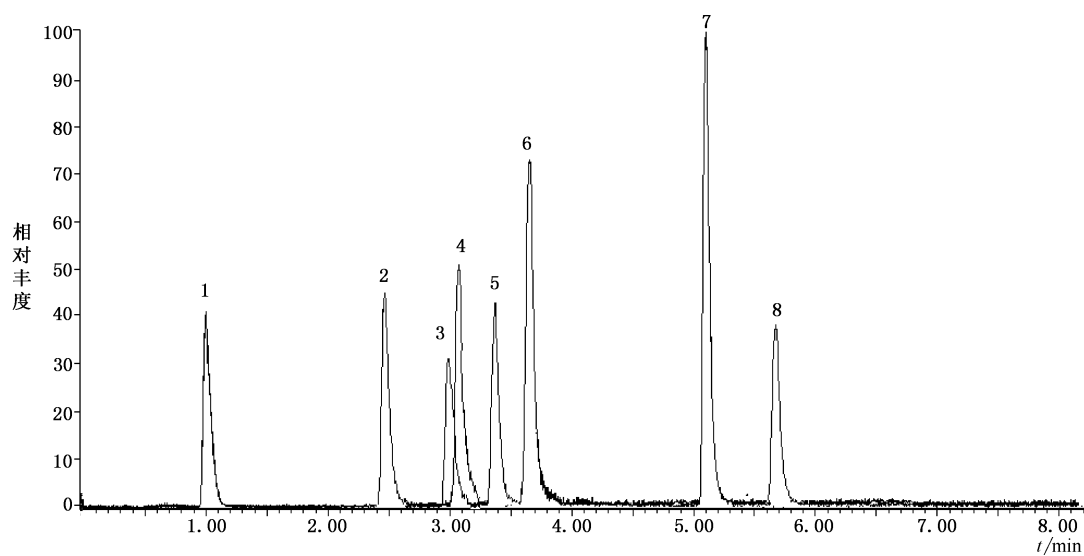


a) 水模拟物中 8 种二苯甲酮类物质标准溶液(0.020 mg/L)总离子流色谱图

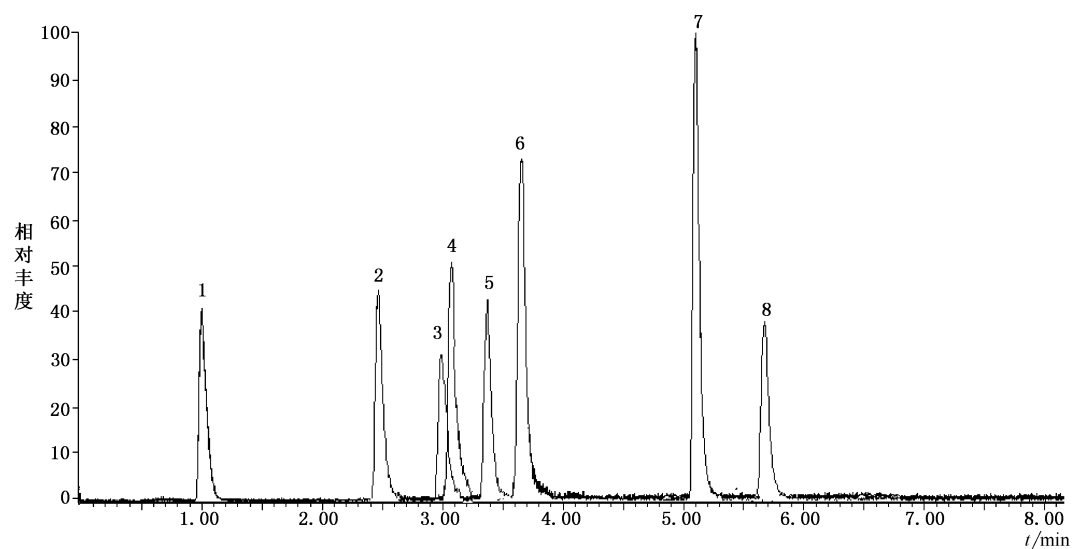


b) 4%乙酸(体积分数)模拟物中 8 种二苯甲酮类物质标准溶液(0.020 mg/L)总离子流色谱图

图 C.1 8 种二苯甲酮类物质液相色谱-串联质谱总离子流(TIC)色谱图

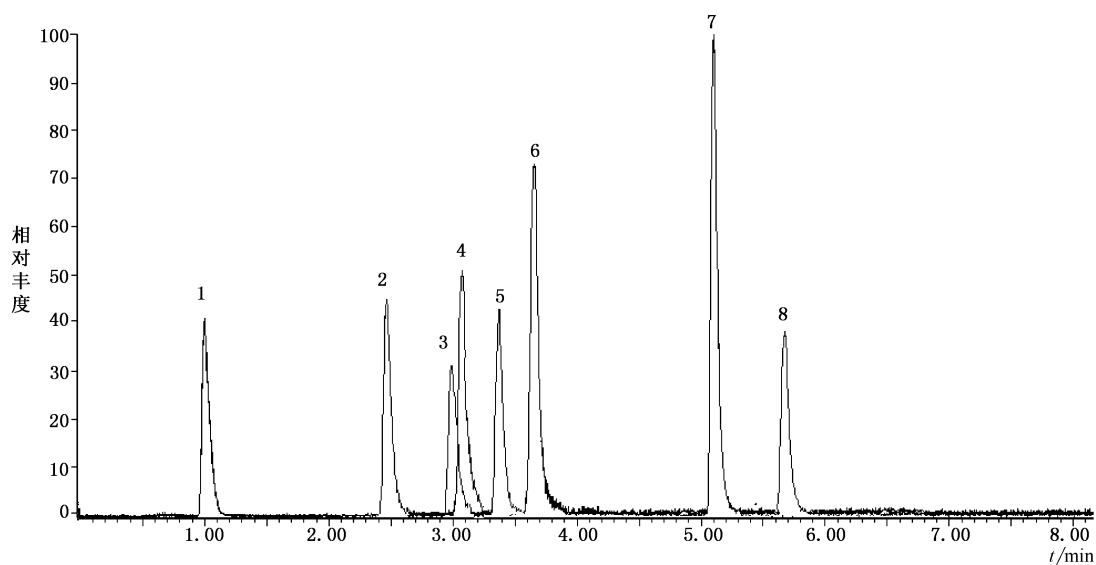


c) 10%乙醇(体积分数)模拟物中8种二苯甲酮类物质标准溶液(0.020 mg/L)总离子流色谱图

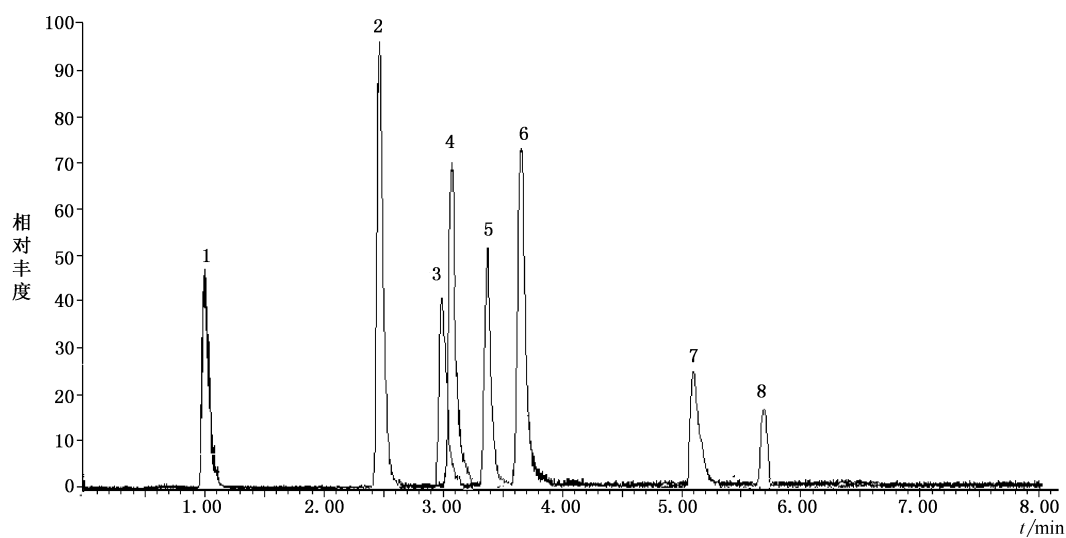


d) 20%乙醇(体积分数)模拟物中8种二苯甲酮类物质标准溶液(0.020 mg/L)总离子流色谱图

图 C.1 8种二苯甲酮类物质液相色谱-串联质谱总离子流(TIC)色谱图(续)

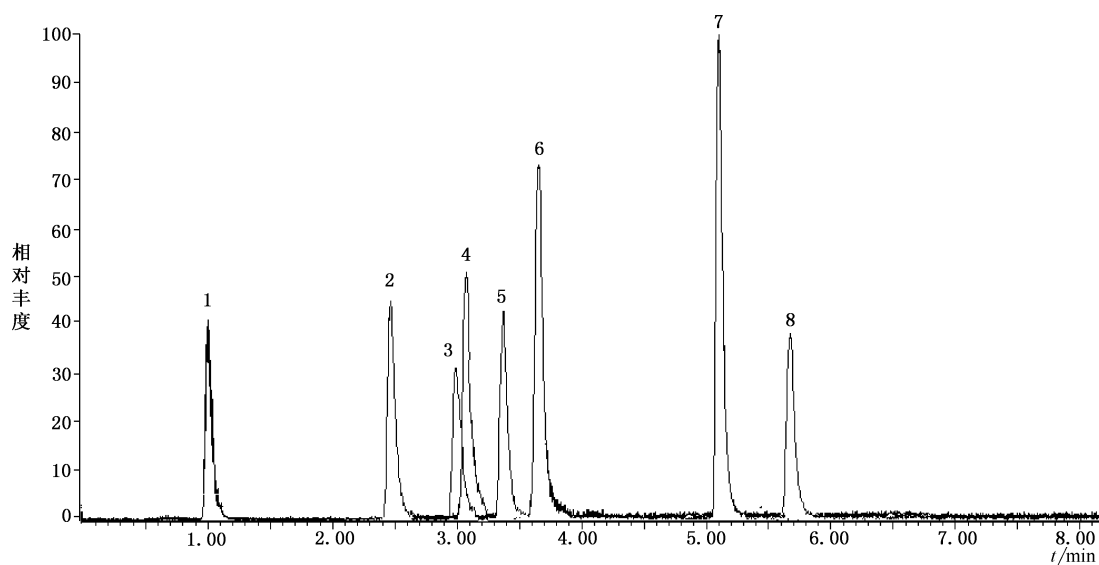


e) 50%乙醇(体积分数)模拟物中8种二苯甲酮类物质标准溶液(0.020 mg/L)总离子流色谱图

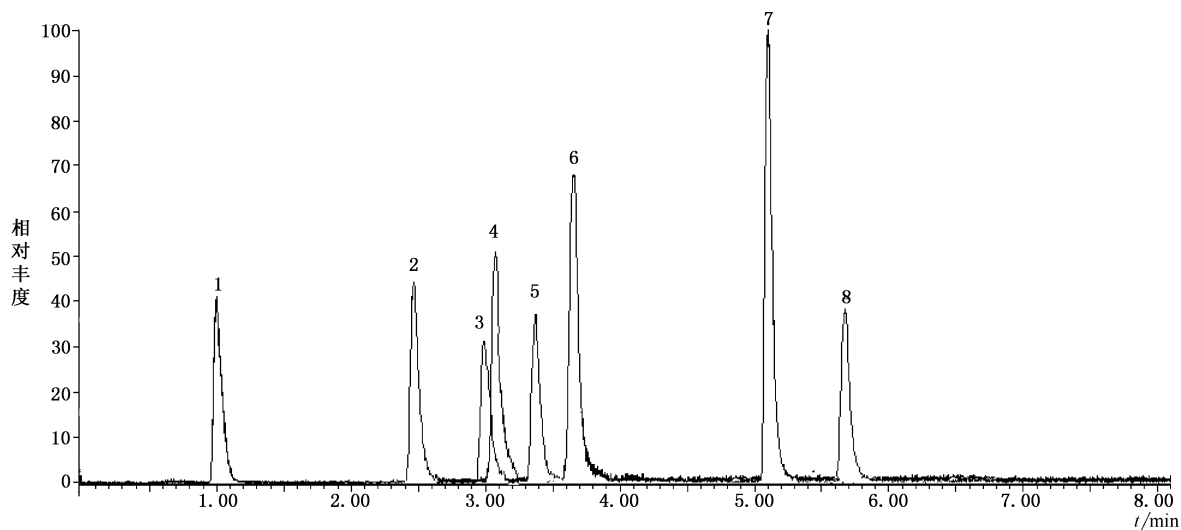


f) 橄榄油模拟物中8种二苯甲酮类物质标准溶液(0.30 mg/L)总离子流色谱图

图 C.1 8种二苯甲酮类物质液相色谱-串联质谱总离子流(TIC)色谱图(续)



g) 95%乙醇(体积分数)中8种二苯甲酮类物质标准溶液(0.025 mg/L)总离子流色谱图



h) 异辛烷中8种二苯甲酮类物质标准溶液(0.025 mg/L)总离子流色谱图

说明:

1——4,4'-二羟基二苯甲酮;

5——4,4'-二氟二苯甲酮;

2——2,4-二羟基二苯甲酮;

6——(2-羟基-4-甲氧基苯基)苯基甲酮;

3——(2-羟基-4-甲氧基苯基)(2-羟基苯基)甲酮;

7——2-羟基-4-正己氧基二苯甲酮;

4——二苯甲酮;

8——2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮。

图 C.1 8种二苯甲酮类物质液相色谱-串联质谱总离子流(TIC)色谱图(续)