SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2894—2011

出口食品接触材料　高分子材料 食品模拟物中甲基丙烯酸甲酯的测定 气相色谱-质谱法

Food contact materials for export—Polymers—Determination of methyl methacrylate in food simulants—Gas chromatography-mass spectrometry

2011-05-31 发布　　2011-12-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国厦门出入境检验检疫局、中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：董清木、林睿、普旭力、钟怀宁、赖莺、易蓉、葛秀秀、黄龙、林伟靖。

出口食品接触材料　高分子材料
食品模拟物中甲基丙烯酸甲酯的测定
气相色谱-质谱法

1　范围

本标准规定了食品模拟物中甲基丙烯酸甲酯的气相色谱-质谱测定方法。

本标准适用于水、3%(质量浓度)乙酸水溶液、10%(体积分数)乙醇水溶液、20%(体积分数)乙醇水溶液、葵花籽油和异辛烷六种食品模拟物中甲基丙烯酸甲酯含量的测定。

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

GB/T 23296.1—2009　食品接触材料　塑料中受限物质　塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验和含量测定方法以及食品模拟物暴露条件选择的指南

3　原理

水基模拟物中的甲基丙烯酸甲酯用乙酸乙酯提取，葵花籽油模拟物用乙醇提取后，提取液用质谱法检测；异辛烷食品模拟物直接进样，采用外标法定量。

4　试剂和材料

除非另有说明，仅使用认可的分析纯及以上纯度试剂。水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1　甲基丙烯酸甲酯(MMA，CAS 编号：80-62-6)：纯度大于 99.0%。

4.2　冰醋酸。

4.3　无水乙醇：色谱纯。

4.4　精制葵花籽油。

4.5　异辛烷。

4.6　乙酸乙酯：色谱纯。

4.7　无水硫酸钠。

4.8　3%(质量浓度)乙酸水溶液：称取 30 g(精确至 0.1 g)冰醋酸(4.2)于 1 L 容量瓶中，用水定容。

4.9　10%(体积分数)乙醇水溶液：量取 100 mL 无水乙醇(4.3)于 1 L 容量瓶中，用水定容。

4.10　20%(体积分数)乙醇水溶液：量取 200 mL 无水乙醇(4.3)于 1 L 容量瓶中，用水定容。

4.11　甲基丙烯酸甲酯标准储备液(1 000 mg/L)：准确称取甲基丙烯酸甲酯(4.1)0.1 g(精确至 0.1 mg)于 100 mL 容量瓶中，用乙醇(4.3)定容至刻度，在 4 ℃密封避光保存，此溶液可保存二周。

4.12　甲基丙烯酸甲酯标准中间液(200 mg/L)：准确移取 10 mL 甲基丙烯酸甲酯标准储备液(4.11)于

50 mL 容量瓶中，用乙醇(4.3)定容至刻度，保存方式同 4.11。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪，配有质谱检测器。
5.2 旋涡混合仪。
5.3 电子天平：感量 0.1 mg。
5.4 离心机：4 000 r/min。
5.5 容量瓶：50 mL，100 mL。
5.6 有机滤膜：0.45 μm。
5.7 单标移液管：2 mL，5 mL，10 mL。
5.8 具塞离心管：10 mL，20 mL。
5.9 可调式移液器。

6 标准溶液及试液的制备

6.1 食品模拟物试液的制备

6.1.1 迁移试验

可根据需要按以下方式之一进行迁移试验：

a) 按照 GB/T 23296.1 的要求进行；

b) 将试样按每平方厘米接触面积 2 mL 的比例与 20%乙醇接触，在 60 ℃下浸泡 30 min。

注 1：a)适用于出口欧盟的食品接触材料；b)适用于出口日本的食品接触材料。

注 2：如果迁移试验后的模拟液不能马上进行下一步试验，应将模拟液于 4 ℃冰箱中避光保存。

6.1.2 水基食品模拟物试液的制备

移取 2.0 mL 从迁移试验(6.1.1)中获得的水基食品模拟物于 10 mL 具塞离心管(5.8)中，向离心管中加入 2 mL 乙酸乙酯(4.6)，经旋涡提取(1 500 r/min)1.5 min 后，静置 2 min，移取上层清液，用无水硫酸钠(4.7)进行干燥，经 0.45 μm 滤膜(5.6)过滤后供气相色谱质谱测定。每份试液至少做两个平行。

6.1.3 葵花籽油模拟物试液的制备

称取 2 g(精确至 0.1 mg)从迁移试验(6.1.1)获得的葵花籽油食品模拟物，于 10 mL 的具塞离心管(5.8)中，向离心管中加入 2 mL 无水乙醇(4.3)，经旋涡提取(1 500 r/min)1 min 后，静置 2 min，离心机(5.4)高速离心(4 000 r/min)5 min，立刻移取上层清液，经 0.45 μm 滤膜(5.6)过滤后供气相色谱质谱测定。每份试液至少做两个平行。

6.1.4 异辛烷替代食品模拟物试液的制备

移取从迁移试验(6.1.1)中获得的异辛烷模拟物，经 0.45 μm 滤膜(5.6)过滤后供气相色谱质谱进行测定。每份试液至少做两个平行。

6.2 空白溶液的制备

按照 6.1.2、6.1.3 或 6.1.4 所述方法处理没有与食品接触材料接触的食品模拟物。

6.3 标准工作溶液的制备

6.3.1 水基食品模拟物标准工作溶液

分别移取250 μL、500 μL、2 500 μL、5 000 μL、10 000 μL甲基丙烯酸甲酯标准中间液(4.12)于100 mL容量瓶中，用水基模拟物(水、3%乙酸溶液、10%或20%乙醇溶液)稀释成浓度分别为0.5 mg/L、1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L的甲基丙烯酸甲酯水基标准工作溶液。然后按6.1.2步骤进行提取操作。

6.3.2 葵花籽油模拟物标准工作溶液

分别称取2 g(精确至0.1 mg)葵花籽油(4.4)模拟物于6根10 mL的具塞离心管(5.8)中，用可调式移液器(5.9)分别移取0 μL、7 μL、10 μL、20 μL、50 μL、100 μL甲基丙烯酸甲酯标准中间液(4.12)加入至离心管中，用旋涡混合仪(5.2)混合均匀。葵花籽油模拟物标准工作溶液浓度为：0.0 mg/kg、0.7 mg/kg、1 mg/kg、2 mg/kg、5 mg/kg、10 mg/kg，按6.1.3步骤进行提取操作。

6.3.3 异辛烷模拟物标准工作溶液

分别称取10 g(精确至0.1 mg)异辛烷(4.5)模拟物于5根20 mL的具塞离心管(5.8)中，用可调式移液器(5.9)分别移取0 μL、75 μL、100 μL、250 μL、500μL甲基丙烯酸甲酯标准中间液(4.12)加入离心管中，用旋涡混合仪(5.2)混合均匀。异辛烷模拟物标准工作溶液浓度为：0.0 mg/kg、1.5 mg/kg、2 mg/kg、5 mg/kg、10 mg/kg。异辛烷模拟物标准工作溶液经0.45 μm滤膜(5.6)过滤后供气相色谱质谱测定。

7 测定

7.1 气相色谱质谱测定参考条件

7.1.1 由于测试结果取决于所用仪器，因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列参数已被证明对测试是合适的。

7.1.2 色谱柱：DB-WAX 30.0 m×0.25 mm×0.25 μm毛细管柱或性能类似的分析柱。

7.1.3 程序升温：初始温度45 ℃，保持8 min，40 ℃/min升至100 ℃，保持5 min，40 ℃/min升至180 ℃，保持4 min。

7.1.4 进样口温度：180 ℃。

7.1.5 质谱接口温度：250 ℃。

7.1.6 离子源温度：230 ℃。

7.1.7 四极杆温度：150 ℃。

7.1.8 载气：He(纯度>99.999%)，1.0 mL/min恒流。

7.1.9 进样量：0.2 μL。

7.1.10 进样方式：分流进样，分流比10∶1。

7.1.11 电离方式：EI。

7.1.12 溶剂延迟：5 min。

7.1.13 质谱扫描方式：同时采集全扫描(SCAN)和选择离子模式(SIM)数据。

7.1.14 全扫描(SCAN)范围：10～150 m/z。

7.1.15 选择离子模式(SIM)采集参数：定量离子m/z 69，定性离子m/z 100、41，丰度比为100∶44∶117.6。

7.2 绘制标准工作曲线

按照7.1所列测定条件，对标准工作溶液(6.3)依次进样测定。以标准工作溶液中甲基丙烯酸甲酯浓度为横坐标，单位以毫克每升或毫克每千克(mg/L或mg/kg)表示，以对应的峰面积为纵坐标，分别绘制标准工作曲线，得到线性方程。标准溶液色谱图参见附录A。

按式(1)计算回归参数：

$$y = a \times x + b \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

y ——食品模拟物标准工作溶液中甲基丙烯酸甲酯的峰面积；

a ——回归曲线的斜率；

x ——食品模拟物标准工作溶液中甲基丙烯酸甲酯的浓度，单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L或mg/kg)；

b ——回归曲线的截距。

7.3 试液测定

对空白溶液(6.2)和食品模拟物试液(6.1)依次进样，扣除空白值，得到甲基丙烯酸甲酯的峰面积。

8 结果计算

8.1 食品模拟物试液中甲基丙烯酸甲酯浓度的计算

食品模拟物试液中甲基丙烯酸甲酯的浓度 c 按式(2)计算。

$$c = \frac{y - b}{a} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：

c ——食品模拟物试液中甲基丙烯酸甲酯的浓度，单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L或mg/kg)；

y ——食品模拟物中甲基丙烯酸甲酯的峰面积；

a ——回归曲线的斜率；

b ——回归曲线的截距。

8.2 甲基丙烯酸甲酯特定迁移量的转换计算

由8.1得到的食品模拟物试液中甲基丙烯酸甲酯浓度，根据迁移试验中使用的食品模拟物的体积和测试样品与食品模拟物接触面积，按GB/T 23296.1—2009的第13章内容要求进行特定迁移量的转换计算，单位以毫克每千克或毫克每平方分米(mg/kg或mg/dm^2)表示。计算结果以平行测定值的算术平均值表示，保留两位有效数字。

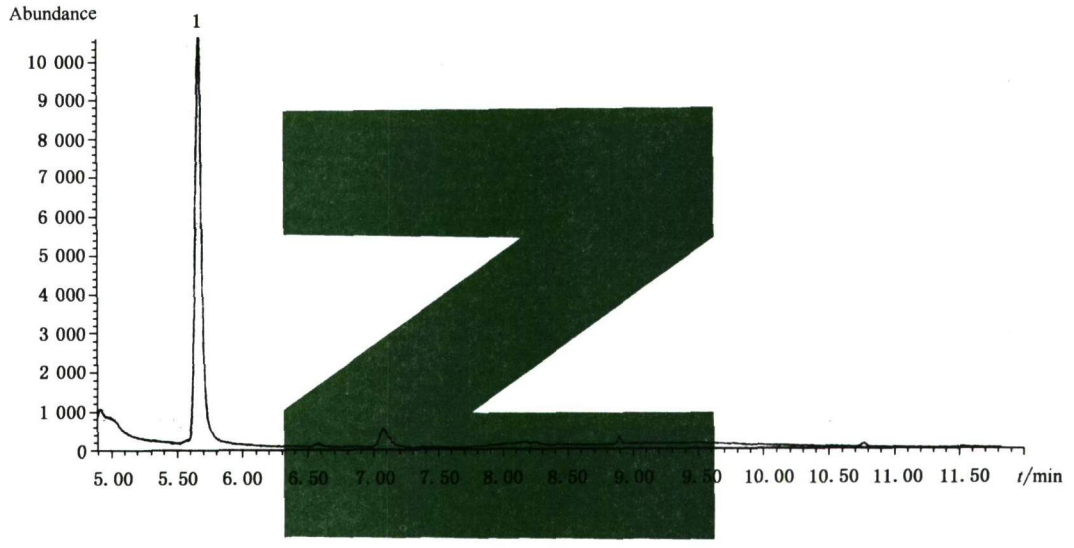
9 测定低限

四种水基食品模拟物中甲基丙烯酸甲酯测定低限为0.5 mg/L，葵花籽油中甲基丙烯酸甲酯测定低限为0.7 mg/kg，异辛烷中甲基丙烯酸甲酯测定低限为1.5 mg/kg。

10 重复性

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10%。

附 录 A
（资料性附录）
食品模拟物中甲基丙烯酸甲酯选择离子监测图



1——甲基丙烯酸甲酯。

图 A.1 甲基丙烯酸甲酯选择离子监测图