



中华人民共和国国家标准

GB 31604.36—2016

食品安全国家标准 食品接触材料及制品 软木中杂酚油的测定

2016-10-19 发布

2017-04-19 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本标准代替 SN/T 2828—2011《食品接触材料 木质材料 软木中杂酚油的溶出测定 气相色谱-质谱法》。

本标准与 SN/T 2828—2011 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品接触材料及制品 软木中杂酚油的测定”;
- 定量方法采用标准曲线法代替单点法。

食品安全国家标准

食品接触材料及制品

软木中杂酚油的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料软木中杂酚油的气相色谱-质谱测定方法。
本标准适用于食品接触材料软木中杂酚油的测定。

2 原理

试样中的杂酚油用无水乙醇在索氏(Soxhlet)抽提器中进行提取,浓缩提取液并定容。提取液用 $0.45\ \mu\text{m}$ 有机系微孔滤膜过滤后,用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定,以保留时间定性,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

无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)。

3.2 标准品

杂酚油标准品:纯度均不低于 98%,见附录 A。

3.3 标准溶液的配制

3.3.1 标准储备液的配制

分别准确称取适量的杂酚油标准品,用无水乙醇配制成浓度为 $100\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。

3.3.2 标准工作液的配制

取标准储备液,用无水乙醇逐级稀释成浓度为 $0.01\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.02\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.05\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.1\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.2\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准工作液,或根据需要配制成适用浓度的标准工作液。

注:标准储备液在 $0\sim 4\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中保存有效期 6 个月。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱-质谱联用仪。

4.2 索氏抽提器:150 mL。

- 4.3 旋转蒸发器。
 4.4 切割研磨机。
 4.5 有机系微孔滤膜:孔径 0.45 μm 。

5 分析步骤

5.1 试样制备

取适量软木样品,用切割研磨机将样品切割并研磨成粒径不超过 1 mm 的粉末,充分混匀并贮存于密闭容器中,避光保存。

5.2 试样的提取

准确称取 2 g(精确至 1 mg)试样于 150 mL 索氏抽提器的纸筒中,在圆底烧瓶中加入 80 mL 无水乙醇,80 $^{\circ}\text{C}$ ~95 $^{\circ}\text{C}$ 进行 4 h 提取,1 h 内回流次数不少于 4 次。冷却后,用旋转蒸发器 50 $^{\circ}\text{C}$ 旋转蒸发,直到剩下约 5 mL,用无水乙醇转移定容至 10 mL,试液经有机系滤膜过滤后,待气相色谱-质谱测定。

5.3 测定

5.3.1 仪器参考条件

5.3.1.1 气相色谱-质谱参考条件

以下参数可供参考,具体实例可参见附录 B。

- 色谱柱:石英毛细管柱;
- 载气:He,纯度为 $\geq 99.999\%$;
- 程序升温;
- 进样方式:不分流进样;
- 离子化方式:EI;
- 电子能量:70eV;
- 测定方式:选择离子监测(SIM)。

5.3.1.2 气相色谱-质谱检测及确证

进行样品测定时,如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相一致,并且在扣除背景后的样品质谱图中,所选离子均出现,并且其丰度比与标准品的丰度比值在允许范围内(允许范围见表 1),则可判定样品中存在相应的目标物。

表 1 气相色谱-质谱定性确证相对离子丰度最大容许误差

相对丰度(基峰)	>50%	>20%~50%	>10%~20%	$\leq 10\%$
GC-MS 相对离子丰度最大允许误差	$\pm 10\%$	$\pm 15\%$	$\pm 20\%$	$\pm 50\%$

注:在上述气相色谱-质谱条件下,9 种杂酚油标准物的气相色谱-质谱选择离子色谱图参见附录 B。

5.3.2 标准曲线的制作

将标准系列工作液分别注入气相色谱-质谱联用仪,测定相应的峰高或峰面积。以标准工作液的浓

度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

6 分析结果的表述

样品中每种杂酚油的含量按式(1)计算:

$$X_i = \frac{\rho_{i,s} \times V}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X_i ——试样中杂酚油 i 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$\rho_{i,s}$ ——由标准曲线求得试样溶液中杂酚油 i 的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——样液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g)。

7 精密度

在重复性条件下,获得两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

8 其他

当取样量 2.00 g,定容至 10.00 mL 时,定量限均为 0.5 mg/kg。

附录 A

9 种杂酚油化合物的名称、CAS 号、化学结构式及分子式

本标准检测的杂酚油的名称、CAS 号、化学结构式及分子式见表 A.1。

表 A.1 本标准检测的 9 种杂酚油化合物

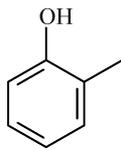
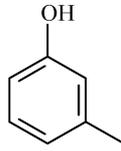
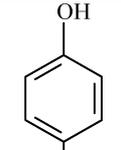
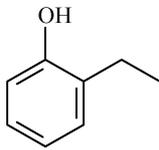
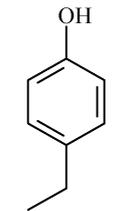
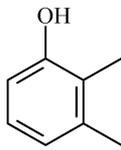
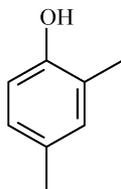
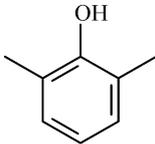
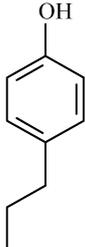
序号	杂酚油名称	英文名称	CAS NO.	化学结构式	化学分子式
1	邻甲基苯酚	o-Methylphenol	95-48-7		C_7H_8O
2	间甲基苯酚	m-Methylphenol	108-39-4		C_7H_8O
3	对甲基苯酚	p-Methylphenol	106-44-5		C_7H_8O
4	2-乙基苯酚	2-Ethylphenol	90-00-6		$C_8H_{10}O$
5	4-乙基苯酚	4-Ethylphenol	123-07-9		$C_8H_{10}O$
6	2,3-二甲基苯酚	2,3-Dimethylphenol	526-75-0		$C_8H_{10}O$
7	2,4-二甲基苯酚	2,4-Dimethylphenol	105-67-9		$C_8H_{10}O$

表 A.1 (续)

序号	杂酚油名称	英文名称	CAS NO.	化学结构式	化学分子式
8	2,6-二甲基苯酚	2,6-Dimethylphenol	576-26-1		$C_8H_{10}O$
9	4-丙基苯酚	4-Propylphenol	645-56-7		$C_9H_{12}O$

附录 B

9 种杂酚油化合物的测定示例

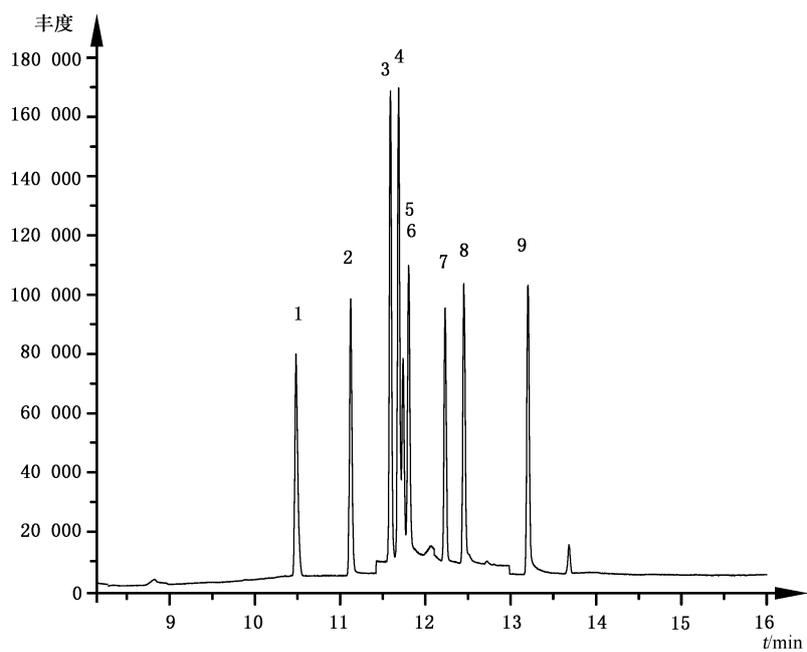
由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出色谱分析的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离,在下述测定工作条件下 GC-MS 色谱图见图 B.1。

- a) 色谱柱:HP-INNOWax 石英毛细管柱,或等效柱;柱长:30 m;内径:0.25 mm;膜厚:0.25 μm ;
- b) 载气:He,纯度为 $\geq 99.999\%$;
- c) 程序升温:初温 80 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 15 min;
- d) 进样口温度:260 $^{\circ}\text{C}$;
- e) 进样方式:不分流进样,1 min 后开阀;
- f) 离子化方式:电子电离源(EI);离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;
- g) 电子能量:70 eV;
- h) 测定方式:选择离子监测(SIM),见表 B.1。

表 B.1 9 种杂酚油化合物的保留时间和特征离子

序号	名称	保留时间 min	选择离子 m/z	丰度比
1	2,3-二甲基苯酚	10.48	<u>107</u> ,122,77,121	100 : 80 : 29 : 27
2	邻甲基苯酚	11.12	<u>108</u> ,107,79,77	100 : 92 : 44 : 42
3	2-乙基苯酚	11.59	<u>107</u> ,122,77,79	100 : 39 : 18 : 9
4	2,4-二甲基苯酚	11.69	<u>107</u> ,122,121,77	100 : 88 : 50 : 29
5	对甲基苯酚	11.74	<u>107</u> ,108,77,79	100 : 86 : 27 : 20
6	间甲基苯酚	11.80	<u>108</u> ,107,79,77	100 : 95 : 35 : 32
7	2,6-二甲基苯酚	12.23	<u>122</u> ,107,121,77	100 : 92 : 33 : 29
8	4-乙基苯酚	12.45	<u>107</u> ,122,77,108	100 : 25 : 23 : 7
9	4-丙基苯酚	13.20	<u>107</u> ,136,77,108	100 : 24 : 8 : 7

注:选择离子中的数字带下划线的为定量离子。



说明：

- 1——2,3-二甲基苯酚；
- 2——邻甲基苯酚；
- 3——2-乙基苯酚；
- 4——2,4-二甲基苯酚；
- 5——对甲基苯酚；
- 6——间甲基苯酚；
- 7——2,6-二甲基苯酚；
- 8——4-乙基苯酚；
- 9——4-丙基苯酚。

图 B.1 9 种杂酚油化合物的选择离子监测色谱图