



中华人民共和国国家标准

GB 31604.31—2025

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 氯乙烯、1,1- 二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的残留量和 迁移量的测定

2025-03-16 发布

2025-09-16 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

前 言

本标准代替 GB 31604.31—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 氯乙烯的测定和迁移量的测定》。

本标准与 GB 31604.31—2016 相比,主要变化如下:

- 更改了标准名称;
- 更改了适用范围;
- 检测目标物增加了 1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷;
- 更改了气相色谱法,将原来的 GC-FID 法改为 GC-ECD 法,并将其作为第一法;
- 增加了气相色谱-质谱法,并将其作为第二法。

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的残留量和迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及其制品中氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷的残留量和迁移量的测定方法。

本标准适用于塑料、涂层、粘合剂、纸和纸制品、油墨类食品接触材料及制品中氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷的残留量和迁移量的测定。

第一篇 氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷残留量的测定

第一法 气相色谱法

2 原理

样品置于顶空瓶中,经 *N,N*-二甲基乙酰胺溶解或充分分散,经加热使待测组分氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷达到气-液平衡。定量吸取液上气体注入气相色谱仪进行组分分离,用电子俘获检测器(ECD)检测,根据保留时间定性,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

N,N-二甲基乙酰胺:纯度大于 99%。

3.2 标准品

3.2.1 氯乙烯(C_2H_3Cl , CAS 号:75-01-4):经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液,浓度为 1 000 mg/L,用甲醇作溶剂。

3.2.2 1,1-二氯乙烯($C_2H_2Cl_2$, CAS 号:75-35-4):纯度 $\geq 99.5\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.2.3 1,1-二氯乙烷($C_2H_4Cl_2$, CAS 号:75-34-3):纯度 $\geq 99.5\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

注意:以上 3 种物质均具有较强挥发性,标准品应在冷藏和避光条件下密封保存。封装于安瓿瓶的标准品一经开启,应立即使用,不可再次熔封后作为标准品使用。在使用标准品时应注意个人防护,避免吸

入或与皮肤接触。

3.3 标准溶液配制

3.3.1 1,1-二氯乙烯标准储备溶液 (1 000 mg/L):准确称取 10 mg (精确至 0.1 mg) 1,1-二氯乙烯标准品,用 *N,N*-二甲基乙酰胺溶解后转移至 10 mL 棕色容量瓶中,定容至刻度后摇匀。转移至棕色储液瓶中,于 4 °C 冰箱中避光密闭保存,保存期为 3 个月。

3.3.2 1,1-二氯乙烷标准储备溶液 (1 000 mg/L):准确称取 10 mg (精确至 0.1 mg) 1,1-二氯乙烷标准品,用 *N,N*-二甲基乙酰胺溶解后转移至 10 mL 棕色容量瓶中,定容至刻度后摇匀。转移至棕色储液瓶中,于 4 °C 冰箱中避光密闭保存,保存期为 3 个月。

3.3.3 混合标准中间溶液 (10 mg/L):分别准确移取氯乙烯标准溶液(3.2.1)、1,1-二氯乙烯标准储备溶液(3.3.1)和 1,1-二氯乙烷标准储备溶液(3.3.2)各 0.10 mL 到同一个 10 mL 棕色容量瓶中,加入 *N,N*-二甲基乙酰胺定容至刻度线后摇匀,得到质量浓度均为 10 mg/L 的氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷混合标准中间溶液。转移至棕色储液瓶中,于 4 °C 冰箱中避光密闭保存,保存期为 1 个月。

3.3.4 标准工作溶液系列:在 5 个顶空瓶中分别加入 10.0 mL *N,N*-二甲基乙酰胺,再用微量移液器分别吸取 50.0 μ L、75.0 μ L、100 μ L、150 μ L、200 μ L 混合标准中间溶液缓慢注射至顶空瓶中,立即加盖密封,混合均匀,得到 *N,N*-二甲基乙酰胺中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的混合标准工作溶液,3 种目标物质量浓度分别为 0.050 mg/L、0.075 mg/L、0.10 mg/L、0.15 mg/L、0.20 mg/L。现配现用。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪:配备电子俘获检测器(ECD)。

4.2 顶空自动进样器。

4.3 顶空瓶:20 mL,瓶盖带硅橡胶或丁基橡胶密封垫。

4.4 微量移液器:200 μ L。

4.5 电子天平:感量分别为 0.0001 g 和 0.1 g。

5 分析步骤

5.1 试样和空白样品溶液制备

5.1.1 试样溶液制备

对于塑料样品、纸和纸制品,将样品剪切或破碎至最大直径不大于 0.5 cm;对于涂层、粘合剂、油墨类食品接触材料及制品,需刮取干燥后的涂层、粘合剂和油墨层,研碎至最大直径不大于 0.5 cm。

称取 1 g(精确至 0.1 g)破碎后的样品于顶空瓶中,加入 10.0 mL *N,N*-二甲基乙酰胺,立即加盖密封,振荡使试样溶解或充分分散,置于顶空自动进样器内待测。

5.1.2 空白样品溶液制备

除不加样品外,其余步骤按 5.1.1 步骤同样处理,制得空白样品溶液,置于顶空自动进样器内待测。

注意:由于目标物具有较强挥发性,应避免在无冷冻装置的常温粉碎设备中进行长时间粉碎而造成样品发热,导致目标物挥发损失。

5.2 仪器参考条件

5.2.1 顶空参考条件如下:

- a) 定量环:1 mL 或 3 mL;
- b) 平衡温度:80 ℃;
- c) 定量环温度:90 ℃;
- d) 传输线温度:100 ℃;
- e) 平衡时间:30 min;
- f) 加压时间:0.20 min;
- g) 定量环填充时间:0.10 min;
- h) 定量环平衡时间:0.10 min;
- i) 进样时间:1.50 min。

注:可等效采用手动顶空进样方式分析。

5.2.2 气相色谱参考条件如下:

- a) 色谱柱:6%氰基苯基-聚甲基硅氧烷毛细管气相色谱柱,长 60 m,内径 250 μm,膜厚 1.4 μm,或等效柱;
- b) 升温程序:起始 35 ℃,保持 3 min;以 5 ℃/min 的速率升至 60 ℃,保持 0 min;再以 30 ℃/min 升至 255 ℃,保持 1.0 min。
- c) 载气:氮气,流速 1.5 mL/min;
- d) 进样方式:分流进样,分流比 20:1;
- e) 进样量:1 mL;
- f) 进样口温度:200 ℃;
- g) 检测器温度:300 ℃;
- h) 尾吹气(N₂)流量:30 mL/min。

5.3 标准工作曲线的制作

按照 5.2 所列仪器参考条件,将标准工作溶液按浓度从低到高的顺序分别注入气相色谱仪中,测定各待测目标物氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷相应的峰面积,以待测目标物的浓度为横坐标、对应的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线,得到线性回归方程。标准工作溶液气相色谱图参见附录 A 中图 A.1。

5.4 试样溶液的测定

5.4.1 定性测定

按照 5.2 所列仪器参考条件,分别测定试样溶液和标准工作溶液,如果试样溶液与标准工作溶液中相对应的色谱峰保留时间偏差在±0.5%范围以内,则可判断样品中存在相应的待测目标物。

5.4.2 定量测定

按照 5.2 所列仪器参考条件,将试样溶液和空白样品溶液分别注入气相色谱仪中,得到各待测目标物的色谱峰峰面积,根据标准工作曲线计算得到试样溶液和空白样品溶液中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的浓度。

6 分析结果的表述

样品中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的残留量按式(1)计算:

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——样品中氯乙烯、1,1-二氯乙烯或 1,1-二氯乙烷的残留量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——试样溶液中氯乙烯、1,1-二氯乙烯或 1,1-二氯乙烷的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——空白样品溶液中氯乙烯、1,1-二氯乙烯或 1,1-二氯乙烷的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试样溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留 2 位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

8 其他

当取样量为 1 g 时,氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的残留量检出限均为 0.1 mg/kg,定量限均为 0.5 mg/kg。

第二法 气相色谱-质谱法

9 原理

样品置于顶空瓶中,经 N,N -二甲基乙酰胺溶解或充分分散,经加热使待测组分氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷达到气-液平衡。定量吸取液上气体注入气相色谱-质谱仪进行分析,峰面积外标法定量。

10 试剂和材料

同第 3 章。

11 仪器和设备

11.1 气相色谱-质谱联用仪:配备 EI 源。

11.2 顶空自动进样器。

11.3 顶空瓶:20 mL,瓶盖带硅橡胶或丁基橡胶密封垫。

11.4 微量移液器:200 μ L。

11.5 电子天平:感量分别为 0.000 1 g 和 0.1 g。

12 分析步骤

12.1 试样溶液和空白样品溶液制备

同 5.1。

12.2 仪器参考条件

12.2.1 顶空自动进样器参考条件:同 5.2.1。

12.2.2 气相色谱-质谱条件如下:

- a) 色谱柱:6%氰基苯基-聚甲基硅氧烷毛细管气相色谱柱,长 60 m,内径 250 μm,膜厚 1.4 μm,或等效柱;
- b) 升温程序:起始 35 ℃,保持 3 min;以 5 ℃/min 的速率升至 60 ℃,保持 0 min;再以 30 ℃/min 升至 255 ℃,保持 1.0 min;
- c) 进样口温度:250 ℃;
- d) 进样方式:分流进样,分流比 20 : 1;
- e) 载气:氦气,流速为 1.5 mL/min;
- f) 进样量:1 mL;
- g) 离子源温度:230 ℃;
- h) 四极杆温度:150 ℃;
- i) 离子源:EI;
- j) 溶剂延迟:3.0 min;检测器关闭:11 min;
- k) 质谱扫描方式:选择离子监测(SIM)模式,定性和定量离子如表 1 所示。

表 1 氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的选择离子和参考相对丰度

氯乙烯	选择离子/(m/z)	62(定量)	64	61
	相对丰度/%	100	31.2	8.7
1,1-二氯乙烯	选择离子/(m/z)	61(定量)	96	98
	相对丰度/%	100	64.2	40.7
1,1-二氯乙烷	选择离子/(m/z)	63(定量)	65	83
	相对丰度/%	100	32.5	13.0

12.3 标准工作曲线的制作

按照 12.2 所列仪器参考条件,将标准工作溶液按浓度从低到高的顺序分别注入气相色谱-质谱仪中,测定各待测目标物氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷相应的峰面积,以待测目标物的浓度为横坐标、对应的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线,得到线性回归方程。标准工作溶液总离子流图参见图 A.2,3 种目标物的质谱图参见附录 B。

12.4 试样溶液的测定

将试样溶液按 12.2 所列仪器参考条件操作后注入气相色谱-质谱联用仪中,得到待测溶液中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷相应的峰面积,再根据标准工作曲线得到待测液中目标物的浓度。

12.4.1 定性测定

按照 12.2 所列仪器参考条件,分别测定试样溶液和标准工作溶液。如果试样溶液与标准工作溶液中相对应的色谱峰保留时间偏差在±0.5%范围以内,并且在扣除背景后的试样溶液质谱图中,所选择的离子均出现、且信噪比不小于 3,将试样溶液质谱图中定性离子的相对丰度与浓度接近的标准工作溶液谱图对应的定性离子的相对丰度进行比较,偏差不超过表 2 规定的范围,则可判断试样溶液中存在相

应的待测目标物。

表 2 离子相对丰度比最大允许偏差

相对离子丰度, $K/\%$	$K \geq 50$	$20 < K < 50$	$10 < K \leq 20$	$K \leq 10$
允许的最大偏差/ $\%$	± 10	± 15	± 20	± 50

12.4.2 定量测定

按照 12.2 所列仪器参考条件,将试样溶液和空白样品溶液分别注入气相色谱-质谱仪中,得到各待测目标物的色谱峰峰面积,根据标准工作曲线计算得到试样溶液和空白样品溶液中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的含量。

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 2 次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

15 其他

当取样量为 1 g 时,氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的残留量检出限均为 0.1 mg/kg,定量限均为 0.5 mg/kg。

第二篇 氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷迁移量的测定

第一法 气相色谱法

16 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,将迁移试验所得浸泡液置于顶空瓶中密封,经加热使待测组分氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷达到气-液平衡。定量吸取液上气体注入气相色谱仪进行组分分离,用电子俘获检测器(ECD)检测,峰面积外标法定量。

17 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。

17.1 试剂

17.1.1 酸性、含乙醇、含油脂食品模拟物及化学替代溶剂:所用试剂需满足 GB 5009.156 的要求,所用

食品模拟物需满足 GB 31604.1 及相关产品标准的规定。

17.1.2 *N,N*-二甲基乙酰胺:纯度>99%。

17.2 试剂配制

水、酸性、含乙醇食品模拟物和 95%乙醇:按 GB 5009.156 的要求配制。

17.3 标准品

同 3.2。

17.4 标准溶液配制

17.4.1 1,1-二氯乙烯标准储备溶液 (1 000 mg/L):同 3.3.1。

17.4.2 1,1-二氯乙烷标准储备溶液 (1 000 mg/L):同 3.3.2。

17.4.3 氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷混合标准中间溶液:在 5 个 10 mL 容量瓶中依次加入 25.0 μ L、50.0 μ L、100 μ L、150 μ L、250 μ L 质量浓度为 1 000 mg/L 氯乙烯标准溶液(3.2.1)、1,1-二氯乙烯标准储备溶液(3.3.1)和 1,1-二氯乙烷标准储备溶液(3.3.2),用 *N,N*-二甲基乙酰胺溶解后定容至刻度,摇匀,得到氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷混合标准中间溶液系列,其所含目标物的质量浓度依次为 2.5 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、15.0 mg/L、25.0 mg/L。将该系列溶液转移至棕色储液瓶后置于 4 $^{\circ}$ C 冰箱中避光、密闭保存,保存期为 1 个月。

17.4.4 水、酸性、含乙醇食品模拟物和化学替代溶剂标准工作溶液:在 5 个顶空瓶中分别加入 10.0 mL 10%(体积分数)乙醇溶液,向每个顶空瓶中依次加入不同浓度的氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷混合标准中间溶液各 20 μ L,立即加盖密封,混合均匀,得到 10%(体积分数)乙醇溶液中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的混合标准工作溶液系列,溶液中目标物质量浓度依次为 0.005 0 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.030 mg/L、0.050 mg/L。临用前现配。

按照同样步骤分别配制水、4%乙酸、20%(体积分数)乙醇、50%(体积分数)乙醇、化学替代溶剂 95%乙醇和异辛烷中混合标准工作溶液。

17.4.5 含油脂食品模拟物标准工作溶液:分别称取 10 g(精确至 0.1 g)橄榄油于 5 个顶空瓶中,然后向每个顶空瓶中依次加入不同浓度的氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷混合标准中间溶液各 20 μ L,立即加盖密封,混合均匀,得到橄榄油中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的混合标准工作溶液系列,溶液中目标物质量浓度依次为 0.005 0 mg/kg、0.010 mg/kg、0.020 mg/kg、0.030 mg/kg、0.050 mg/kg。临用前现配。

18 仪器和设备

同第 4 章。

19 分析步骤

19.1 迁移试验

食品接触材料及制品按照 GB 31604.1 和 GB 5009.156 的规定进行迁移试验。迁移试验所得浸泡液若不能立即测试,应置于 4 $^{\circ}$ C 下避光、密封保存,不超过 48 h。若进行下一步试验,应将浸泡液恢复至室温后再使用。

注意:由于目标物具有较强挥发性,迁移试验中使用的试验装置应具有良好的密封性;对迁移试验后的浸泡液进行转移时应尽量快速转移且避免剧烈晃动而造成目标物挥发损失。

19.2 试样制备

19.2.1 水性、酸性、含乙醇食品模拟物和化学替代溶剂

准确量取迁移试验后得到的浸泡液 10.0 mL,置于 20 mL 顶空瓶中,立即加盖密封,待测定。

19.2.2 含油脂食品模拟物

准确称取迁移试验后得到的橄榄油浸泡液 10 g(精确至 0.1 g),加入 20 mL 顶空瓶中,立即加盖密封,待测定。

19.3 空白样品溶液

取未与食品接触材料及制品接触的食品模拟物和化学替代溶剂,分别按 19.2.1 和 19.2.2 所述步骤处理,制得空白样品溶液,待测定。

19.4 仪器参考条件

19.4.1 顶空参考条件如下:

- a) 橄榄油平衡温度:110 °C,定量环温度:120 °C,传输线温度:130 °C;
- b) 95%乙醇和异辛烷平衡温度:60 °C;
- c) 其余参考条件同 5.2.1。

19.4.2 气相色谱参考条件:同 5.2.2。

19.5 标准工作曲线的制作

按照 19.4 所列仪器参考条件,将标准工作液按浓度从低到高的顺序分别注入气相色谱仪中,测定各待测目标物氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷相应的峰面积,以待测目标物的浓度为横坐标、对应的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线,得到线性回归方程。标准工作溶液气相色谱图参见图 A.3~图 A.10。

19.6 试样溶液的测定

将试样溶液按 19.4 所列仪器参考条件,注入气相色谱仪中,得到待测溶液中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷相应的峰面积,根据标准工作曲线得到待测液中目标物的浓度。

19.6.1 定性测定

按照 19.4 所列仪器参考条件,分别测定试样溶液和标准工作溶液,如果试样溶液与标准工作溶液中相对应的色谱峰保留时间偏差在 $\pm 0.5\%$ 范围以内,则可判断样品中存在相应的待测目标物。

19.6.2 定量测定

按照 19.4 所列仪器参考条件,将试样溶液和空白样品溶液分别注入气相色谱仪中,得到各待测目标物的色谱峰峰面积,根据标准工作曲线计算得到试样溶液和空白样品溶液中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的浓度。

20 分析结果的表述

20.1 食品接触材料及制品中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷特定迁移量的计算(以 mg/kg 表示)

对于密封制品类和非密封制品类食品接触材料及制品,待测目标物氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷特定迁移量以 mg/kg 表示时,按式(2)进行计算:

$$X_1 = \frac{(c - c_0) \times V}{S} \times \frac{S_0}{m_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_1 ——待测目标物的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——试样浸泡液中待测目标物的浓度,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

c_0 ——空白浸泡液中待测目标物的浓度,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

V ——试样浸泡液体积或质量,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 ——样品实际使用中与食品接触的面积,单位为平方分米(dm²);

m_1 ——对于非密封制品,指食品接触材料及制品实际使用时接触固态食品质量或液体食品体积对应的质量,单位为千克(kg);对于密封制品,指食品接触材料及制品实际配套使用容器盛装固态食品质量或液体食品体积对应的质量,单位为千克(kg);各种液态食品按密度为 1 kg/L 将体积换算为对应的质量。

当实际使用情形下的 $\frac{S_0}{m_1}$ 未知或无法估算时, $\frac{S_0}{m_1}$ 按 6 dm²/kg 计,即 6 dm² 食品接触材料及制品接触 1 kg 食品或食品模拟物。

计算结果以重复性条件下获得的 2 次独立测定的算术平均值表示,结果保留 2 位有效数字。

20.2 密封制品类食品接触材料及制品中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷特定迁移量的计算(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中待测目标物氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的特定迁移量以 mg/件表示时,按式(3)计算,此时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。

$$X_2 = \frac{(c - c_0) \times V}{n} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X_2 ——待测目标物的特定迁移量,单位为毫克每件(mg/件);

c ——试样浸泡液中待测目标物的浓度,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

c_0 ——空白浸泡液中待测目标物的浓度,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

V ——试样浸泡液体积或质量,单位为升(L)或千克(kg);

n ——浸泡时所用密封制品的数量,单位为件。

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 2 位有效数字。

21 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

22 其他

当迁移试验中的面积/体积与实际使用情形下的面积/体积相同时,本方法对各食品模拟物、化学替代溶剂中氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷迁移量的检出限均为 0.001 mg/kg,定量限均为 0.005 mg/kg。

当迁移试验中面积/体积与样品在实际使用情形下的面积/体积不同时,本方法对食品模拟物、化学替代溶剂中氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷迁移量的检出限和定量限需分别按式(2)和式(3)进行换算。

第二法 气相色谱-质谱法

23 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,将迁移试验所得浸泡液置于顶空瓶中密封,经加热使待测组分氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷达到气-液平衡。定量吸取液上气体注入气相色谱-质谱仪进行分析,峰面积外标法定量。

24 试剂和材料

同第 17 章。

25 仪器和设备

同第 11 章。

26 分析步骤

26.1 迁移试验

同 19.1。

26.2 试样制备

同 19.2。

26.3 空白样品溶液的制备

同 19.3。

26.4 仪器参考条件

26.4.1 顶空参考条件

同 19.4.1。

26.4.2 气相色谱-质谱条件

同 12.2.2。

26.5 标准工作曲线绘制

按照 26.4 所列仪器参考条件,将标准工作液按浓度从低到高的顺序分别注入气相色谱-质谱仪中,测定各待测目标物氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷相应的峰面积,以待测目标物的浓度为横坐标、对应的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线,得到线性回归方程。标准工作溶液气相色谱图参见图 A.11~图 A.18,3 种目标物的质谱图参见附录 B。

26.6 试样溶液的测定

将试样溶液按 26.4 所列仪器参考条件,注入气相色谱-质谱仪中,得到待测溶液中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷相应的峰面积,根据标准工作曲线得到待测液中目标物的浓度。

26.6.1 定性测定

按照 26.4 所列仪器参考条件,分别测定试样溶液和标准工作溶液。如果试样溶液与标准工作溶液中相对应的色谱峰保留时间偏差在 $\pm 0.5\%$ 范围以内,并且在扣除背景后的试样溶液质谱图中,所选择的离子均出现且信噪比不小于 3,将试样溶液质谱图中定性离子的相对丰度与浓度接近的标准溶液谱图对应的定性离子的相对丰度进行比较,偏差不超过表 2 规定的范围,则可判断试样溶液中存在相应的待测目标物。

26.6.2 定量测定

按照 26.4 所列仪器参考条件,将试样溶液和空白样品溶液分别注入气相色谱-质谱仪中,得到各待测目标物的色谱峰峰面积,根据标准工作曲线计算得到试样溶液和空白样品溶液中氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷的浓度。

27 分析结果的表述

同第 20 章。

28 精密度

在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

29 其他

同第 22 章。

附 录 A
氯乙烯、1,1-二氯乙烯和 1,1-二氯乙烷参考色谱图

三种目标物的 *N,N*-二甲基乙酰胺标准溶液在 GC-ECD 和 GC-MS 上的参考色谱图分别见图 A.1 和图 A.2。不同食品模拟物中三种目标物标准溶液的 GC-ECD 法参考色谱图分别见图 A.3~图 A.10。不同食品模拟物中三种目标物的 GC-MS 法参考总离子流色谱图分别见图 A.11~图 A.18。

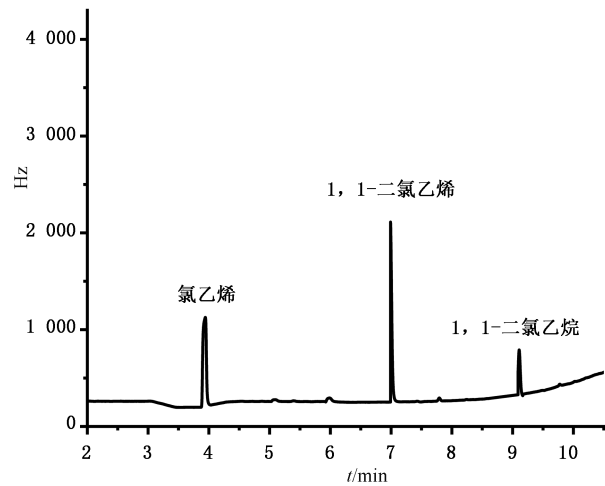


图 A.1 标准溶液(0.01 mg/L)在 GC-ECD 上的气相色谱图

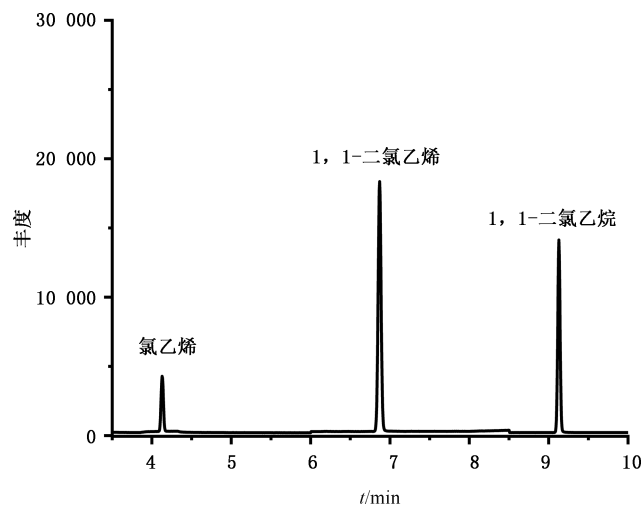


图 A.2 标准溶液(0.01 mg/L)在 GC-MS 上的总离子流色谱图

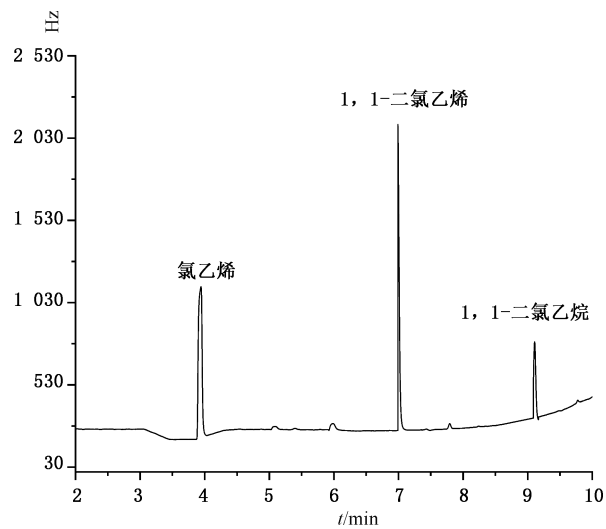


图 A.3 水模拟物(0.05 mg/L)在 GC-ECD 上的气相色谱图

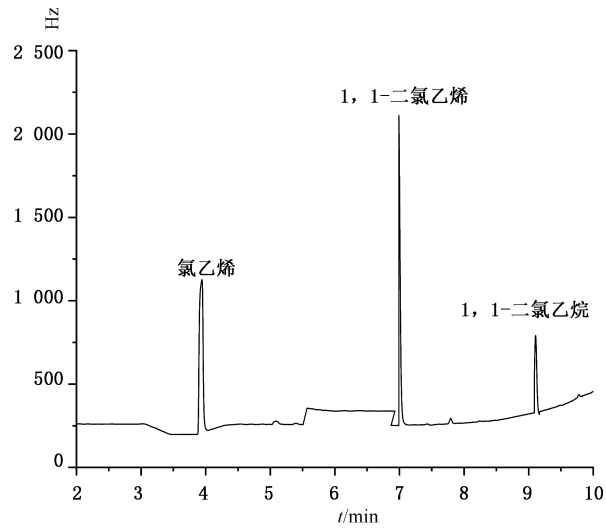


图 A.4 4%乙酸模拟物(0.05 mg/L)在 GC-ECD 上的气相色谱图

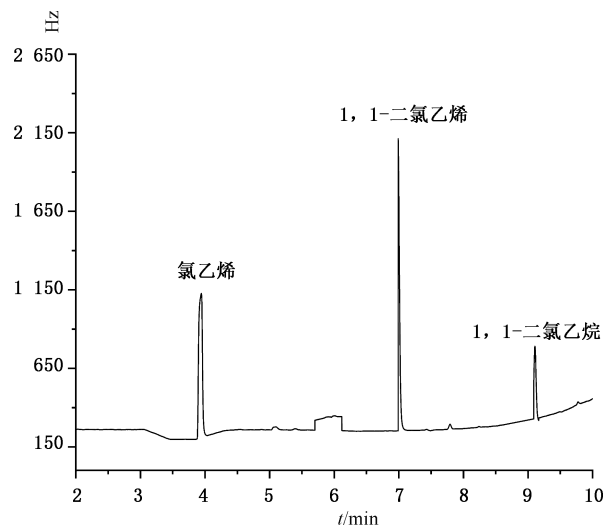


图 A.5 10%乙醇模拟物(0.05 mg/L)在 GC-ECD 上的气相色谱图

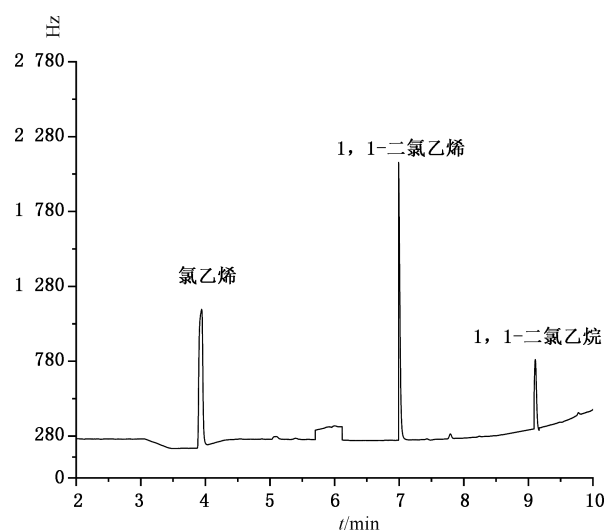


图 A.6 20%乙醇模拟物(0.05 mg/L)在 GC-ECD 上的气相色谱图

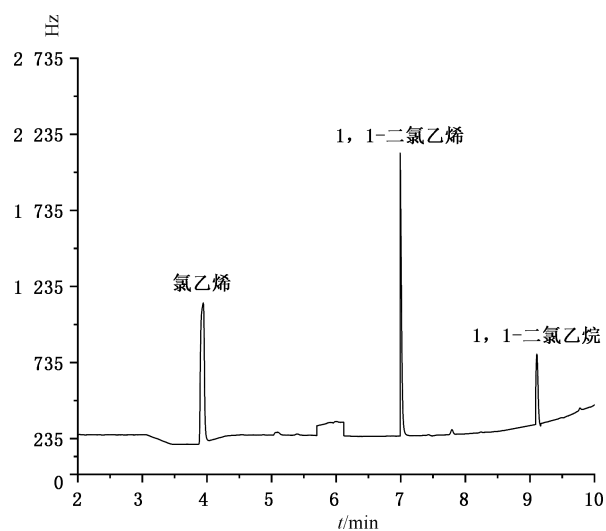


图 A.7 50%乙醇模拟物(0.05 mg/L)在 GC-ECD 上的气相色谱图

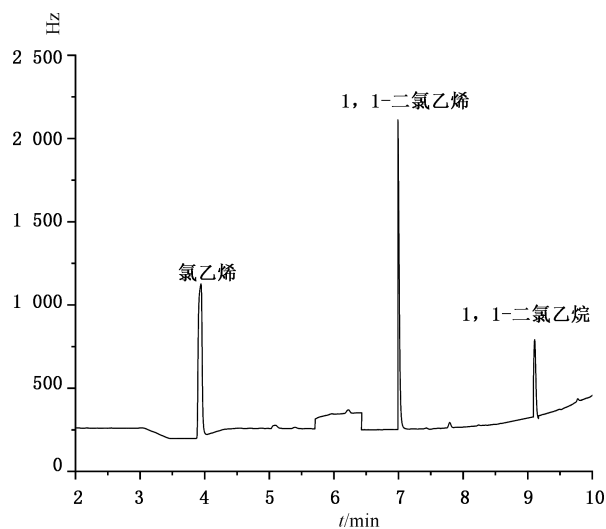


图 A.8 化学替代溶剂 95%乙醇(0.05 mg/L)在 GC-ECD 上的气相色谱图

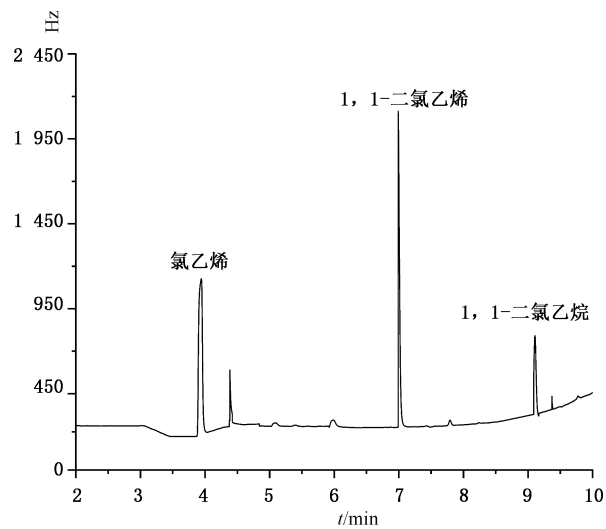


图 A.9 化学替代溶剂异辛烷(0.05 mg/L)在 GC-ECD 上的气相色谱图

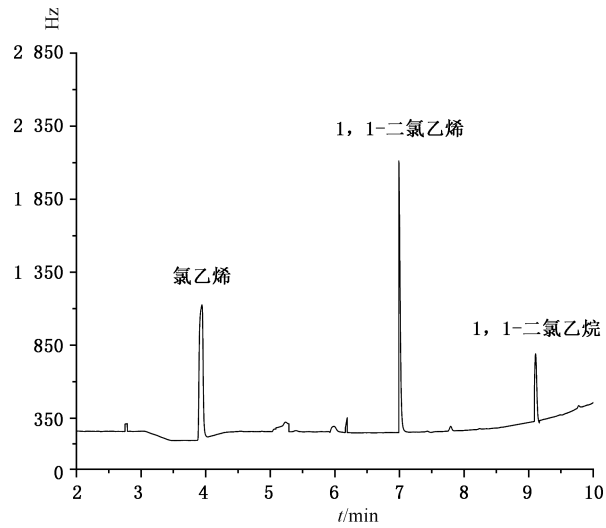


图 A.10 橄榄油模拟物(0.05 mg/kg)在 GC-ECD 上的气相色谱图

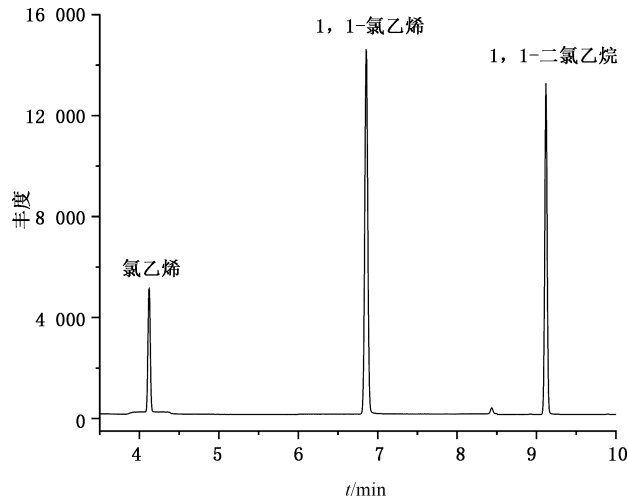


图 A.11 水模拟物(0.05 mg/L)在 GC-MS 上的总离子流图

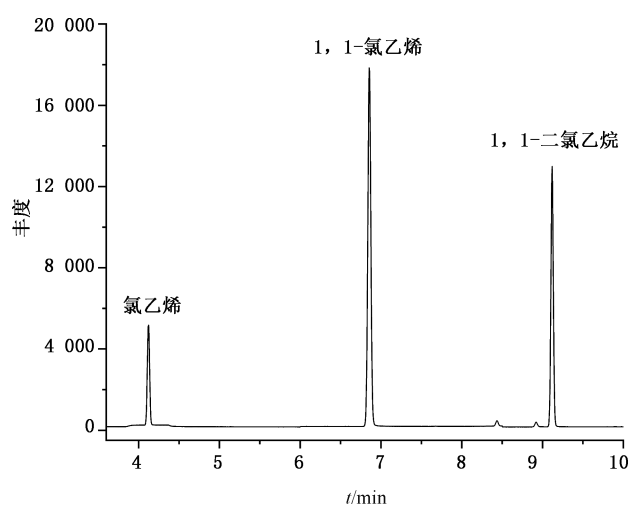


图 A.12 4%乙酸模拟物(0.05 mg/L)在 GC-MS 上的总离子流图

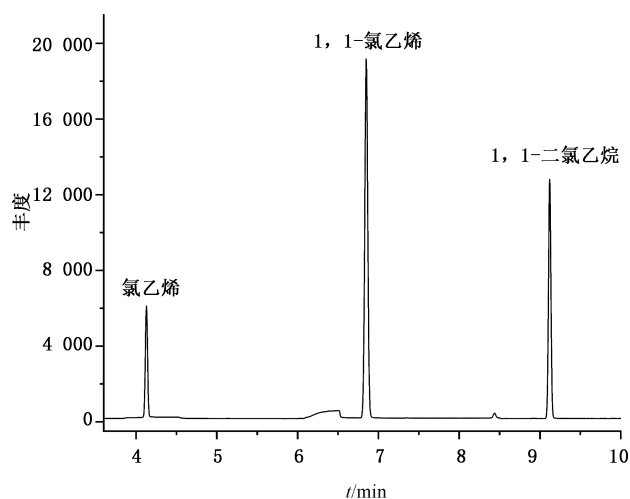


图 A.13 10%乙醇模拟物(0.05 mg/L)在 GC-MS 上的总离子流图

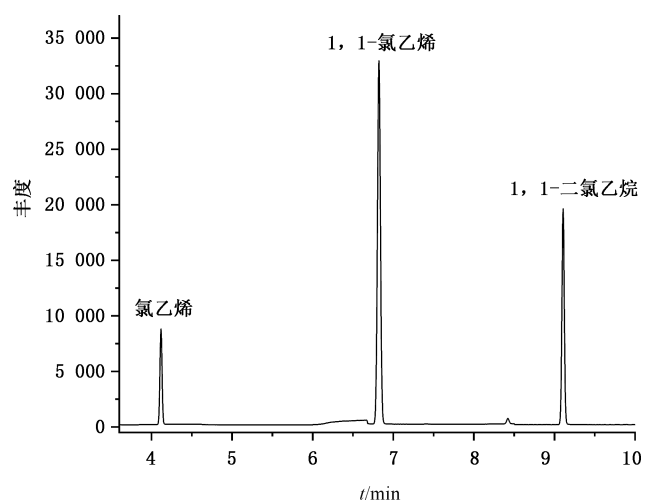


图 A.14 20%乙醇模拟物(0.05 mg/L)在 GC-MS 上的总离子流图

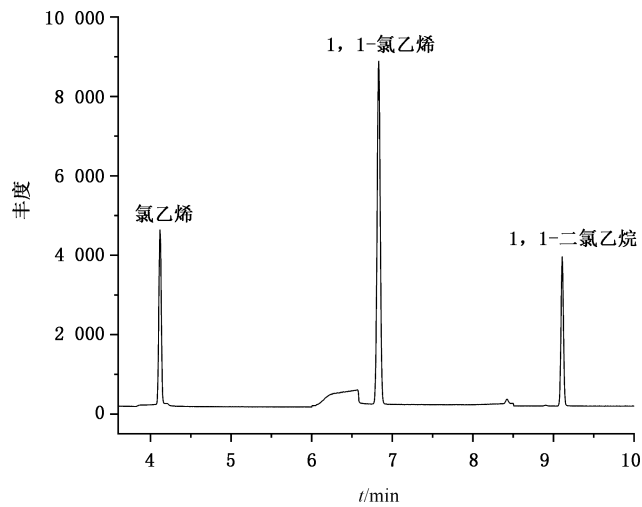


图 A.15 50%乙醇模拟物(0.05 mg/L)在 GC-MS 上的总离子流图

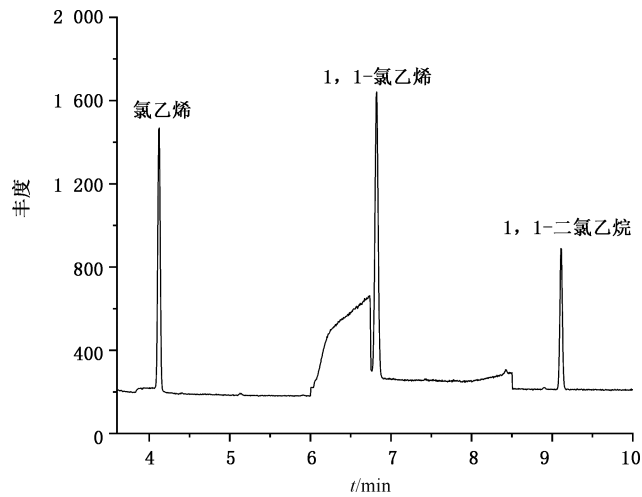


图 A.16 化学替代溶剂 95%乙醇(0.05 mg/L)在 GC-MS 上的总离子流图

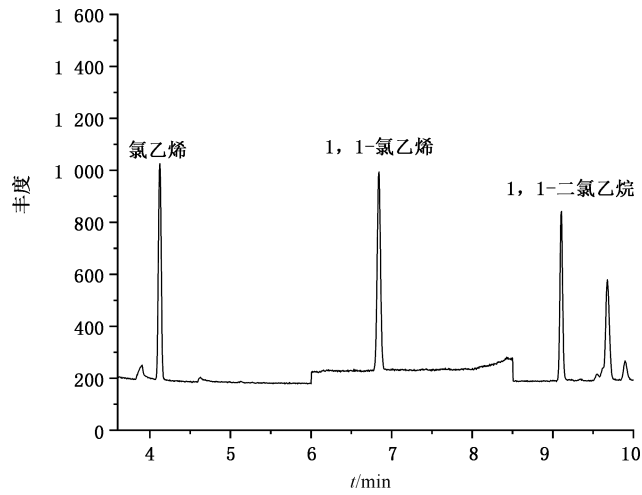


图 A.17 化学替代溶剂异辛烷(0.05 mg/L)在 GC-MS 上的总离子流图

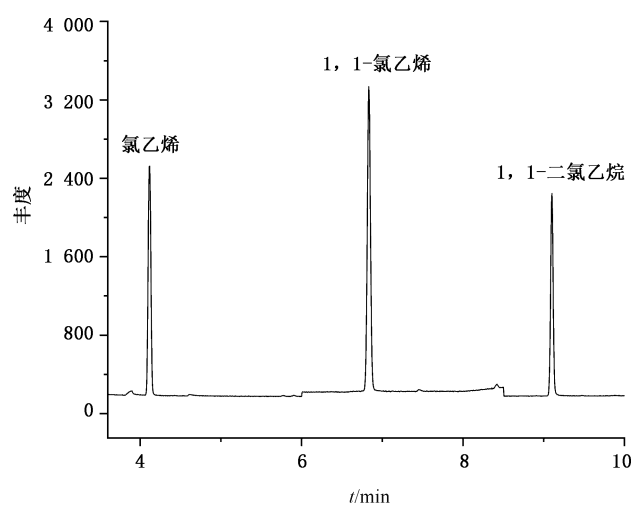


图 A.18 橄榄油模拟物(0.05 mg/kg)在 GC-MS 上的总离子流图

附 录 B

氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷标准溶液的参考质谱图

氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,1-二氯乙烷标准溶液的参考质谱图见图 B.1～图 B.3。

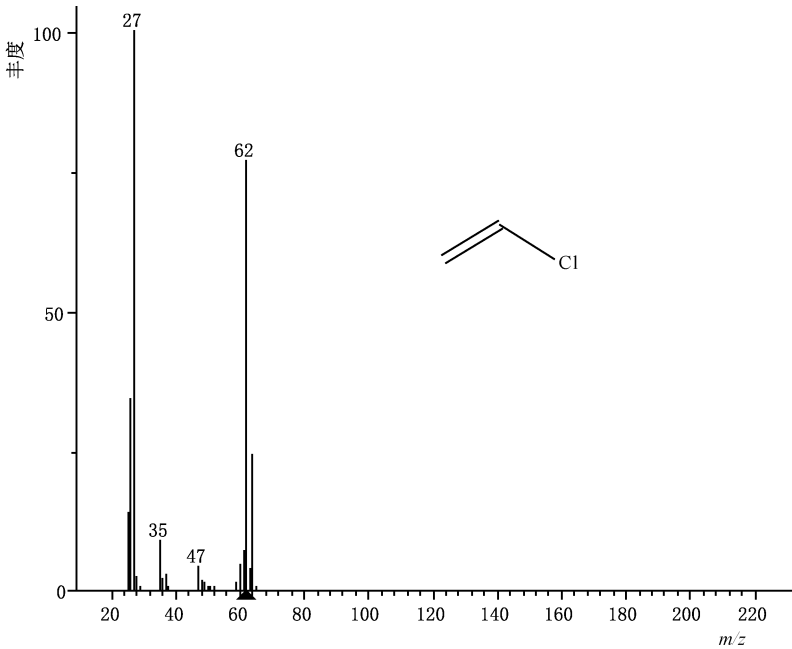


图 B.1 氯乙烯的参考质谱图

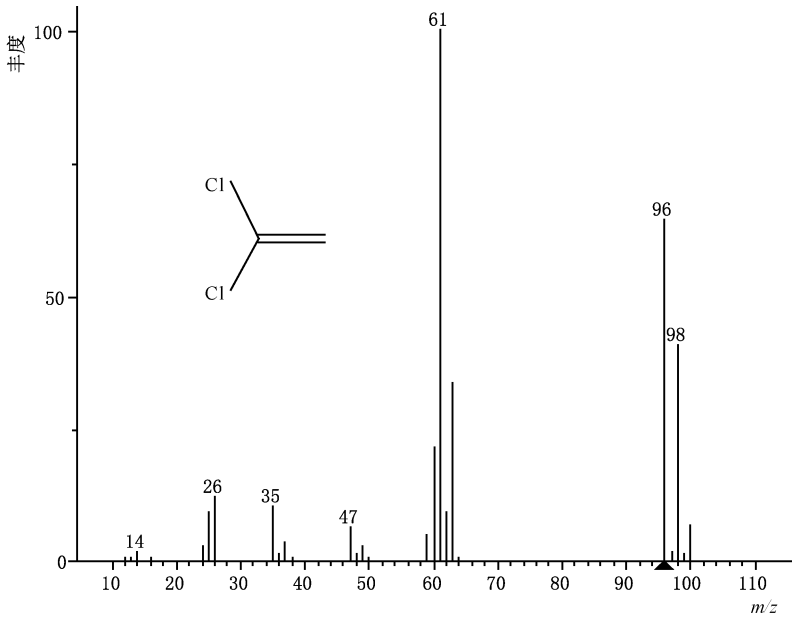


图 B.2 1,1-二氯乙烯的参考质谱图

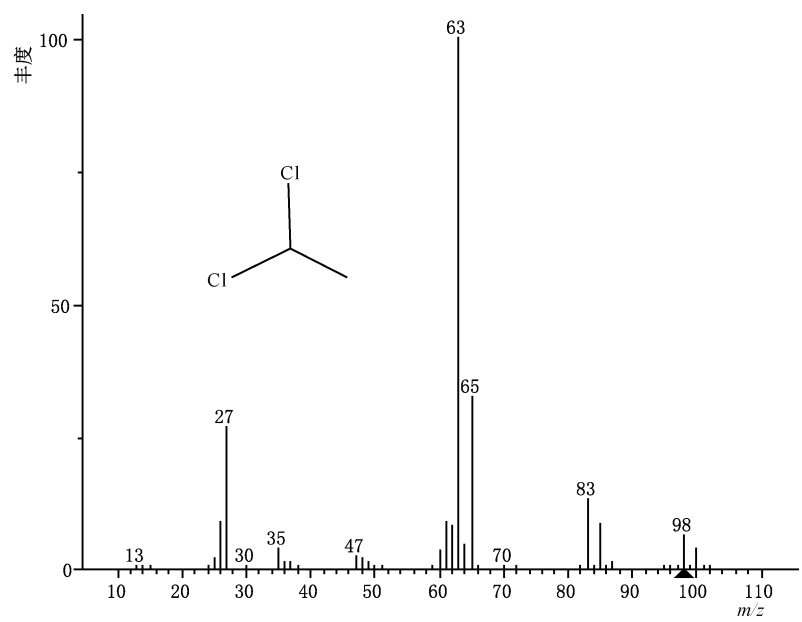


图 B.3 1,1-二氯乙烷的参考质谱图