



中华人民共和国国家标准

GB 31604.62—2025

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 N -亚硝胺类化合物 迁移量和释放量的测定

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

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 N-亚硝胺类化合物 迁移量和释放量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品中 N-亚硝胺类化合物和 N-亚硝胺可生成物的迁移量及释放量的测定方法。

本标准第一部分适用于食品接触用橡胶材料及制品中 N-二甲基亚硝胺、N-亚硝基-N-甲基乙胺、N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二异丙胺、N-亚硝基二正丙胺、N-亚硝基二异丁胺、N-亚硝基二正丁胺、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基吡咯烷、N-亚硝基吗啉、N-亚硝基-N-乙基苯胺、N-亚硝基-N-甲基苯胺、N-亚硝基二异壬胺、N-亚硝基二环己基胺、N-亚硝基二苄胺等 15 种 N-亚硝胺类化合物迁移量的测定,并且适用于食品接触用橡胶材料及制品中上述 15 种 N-亚硝胺可生成物迁移量的测定。本标准第二部分适用于奶嘴中上述 15 种 N-亚硝胺类化合物释放量的测定,并且适用于奶嘴中上述 15 种 N-亚硝胺可生成物释放量的测定。

第一部分 N-亚硝胺类化合物和 N-亚硝胺可生成物迁移量的测定

第一法 气相色谱-质谱法

2 原理

迁移试验所得浸泡液中 N-亚硝胺类化合物在碱性条件下经二氯甲烷萃取、浓缩后,采用气相色谱-质谱仪(GC-MS)测定,外标法定量,获得直接迁移出的 N-亚硝胺类化合物迁移量。

迁移试验所得浸泡液中 N-亚硝胺可生成物,在酸性条件下与人工唾液中的亚硝酸盐反应生成 N-亚硝胺类化合物,反应生成的 N-亚硝胺类化合物和直接迁移出的 N-亚硝胺类化合物按上述步骤同步测定,获得 N-亚硝胺可生成物和直接迁移出的 N-亚硝胺类化合物二者迁移量之和。单种 N-亚硝胺可生成物的迁移量由测得的二者迁移量之和减去直接迁移出的相应 N-亚硝胺迁移量计算获得。

3 试剂与材料

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 二氯甲烷(CH_2Cl_2):色谱纯。

3.1.2 浓盐酸(HCl)。

3.1.3 氢氧化钠(NaOH)。

3.1.4 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$):色谱纯。

3.1.5 冰醋酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):优级纯。

3.1.6 碳酸氢钠(NaHCO_3)。

3.1.7 氯化钠(NaCl)。

3.1.8 碳酸钾(K_2CO_3)。

3.1.9 亚硝酸钠(NaNO_2)。

3.2 试剂配制

3.2.1 食品模拟物:按 GB 5009.156 配制。

3.2.2 0.1 mol/L 盐酸溶液:按 GB 5009.156 配制。

3.2.3 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液:按 GB 5009.156 配制。

3.2.4 1 mol/L 盐酸溶液:量取盐酸 83 mL 缓慢加入 500 mL 水中,待溶液冷却至室温后,转移至 1 L 容量瓶中,用水定容至刻度后,混匀。

3.2.5 5 mol/L 氢氧化钠溶液:称取 5.0 g 氢氧化钠于聚乙烯或聚四氟乙烯塑料烧杯中,加 250 mL 水溶解。冷却后,转移至塑料(PET 除外)瓶中,待用。

3.2.6 人工唾液:按 GB 5009.156 配制,或采购市售人工唾液。

3.3 标准品/物质

15 种 *N*-亚硝胺类化合物标准物质:纯度均 $>98\%$,具体信息见附录 A 中表 A.1,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 15 种 *N*-亚硝胺类化合物混合标准储备液(100 mg/L):准确称取 15 种 *N*-亚硝胺类化合物标准物质各 25 mg(精确至 0.1 mg),用无水乙醇溶解后转移至 250 mL 棕色容量瓶中,用乙醇定容至刻度,混匀。将溶液转移至棕色玻璃容器内, $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存,保存期 6 个月。

3.4.2 *N*-亚硝胺类化合物混合标准中间液(1.00 mg/L):准确移取 15 种 *N*-亚硝胺类化合物混合标准储备液(100 mg/L)1.00 mL 于 100 mL 棕色容量瓶中,用无水乙醇定容至刻度,混匀。将溶液转移至棕色玻璃容器内, $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存,保存期 3 个月。

3.4.3 混合标准系列工作液:分别移取 *N*-亚硝胺类化合物混合标准中间液(1.00 mg/L)0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 于 6 个 10 mL 棕色容量瓶中,用无水乙醇定容至刻度,混匀。15 种 *N*-亚硝胺类化合物的质量浓度分别为 0.050 0 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.300 mg/L、0.400 mg/L、0.500 mg/L 的混合标准系列工作溶液。临用现配。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪-质谱仪(GC-MS):配电子轰击源(EI 源)。

4.2 电子天平:感量分别为 0.1 g、0.1 mg。

4.3 电热鼓风干燥箱。

4.4 旋转蒸发器:负压装置以及水冷设备。

4.5 氮吹仪。

4.6 pH 计:精度 0.1。

4.7 微孔滤膜:尼龙,孔径 0.22 μm 。

4.8 分液漏斗:150 mL,配聚四氟乙烯塞。

5 分析步骤

5.1 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。迁移试验中应避免使用橡胶材质的耗材和工具,如密封圈、手套、切割工具等。迁移试验所得浸泡液恢复至室温后应尽快进行测试。

5.2 试液的制备

5.2.1 N-亚硝胺类化合物迁移量试液的制备

5.2.1.1 浸泡液的处理

按表 1 要求依次将规定体积的浸泡液、5 mol/L 氢氧化钠溶液加入分液漏斗中,混匀;再加入表 1 中规定体积的水和乙醇,混匀。

表 1 N-亚硝胺类化合物迁移量试液相关试剂用量表

浸泡液种类	移取体积/mL			
	浸泡液	5 mol/L 氢氧化钠溶液	乙醇	水
水	40.0	1.0	20.0	39.0
4%(体积分数)乙酸	40.0	6.5	20.0	33.5
10%(体积分数)乙醇	40.0	1.0	16.0	43.0
20%(体积分数)乙醇	40.0	1.0	12.0	47.0
50%(体积分数)乙醇	40.0	1.0	0.0	59.0
95%(体积分数)乙醇	20.0	0.5	1.0	78.5

5.2.1.2 N-亚硝胺类化合物的萃取和浓缩

向分液漏斗中加入二氯甲烷 30.0 mL,逆时针轻微摇晃漏斗,盖上盖子,剧烈振荡 15 s(必要时放气),打开盖子,静置分层,收集下层提取液。再用二氯甲烷 30.0 mL 重复提取 2 次,合并提取液,摇匀。将提取液于 18℃~25℃水浴温度下,减压旋转蒸发浓缩至约 5 mL,氮吹至 0.8 mL~0.9 mL,转移至 1.0 mL 棕色容量瓶中,用无水乙醇定容,经微孔滤膜过滤后待测。

5.2.2 N-亚硝胺类化合物和 N-亚硝胺可生成物的迁移量之和试液的制备

5.2.2.1 浸泡液中 N-亚硝胺可生成物的亚硝化反应及处理

按表 2 要求移取规定体积的各浸泡液、溶剂和试剂。将迁移试验所得浸泡液置于 150 mL 的具塞锥形瓶中,加入人工唾液。将锥形瓶置于电热鼓风干燥箱中,40℃恒温 30 min 后取出,加入 1 mol/L 盐酸溶液,混匀。将锥形瓶重新置于电热鼓风干燥箱中,40℃反应 30 min 后取出;加入 5 mol/L 氢氧化钠溶液,混匀。待试液冷却至室温后,转移至分液漏斗中,加入表 2 中规定体积的水和乙醇,混匀。

表 2 *N*-亚硝胺可生成物迁移量试液相关试剂用量表

浸泡液种类	移取体积/mL					
	浸泡液	人工唾液	1 mol/L 盐酸溶液	5 mol/L 氢氧化钠溶液	乙醇	水
水	40.0	40.0	5.0	2.0	20.0	0.0
4%(体积分数)乙酸	40.0	40.0	5.0	7.5	20.0	0.0
10%(体积分数)乙醇	40.0	40.0	5.0	2.0	16.0	0.0
20%(体积分数)乙醇	40.0	40.0	5.0	2.0	12.0	0.0
50%(体积分数)乙醇	40.0	40.0	5.0	2.0	0.0	13.0
95%(体积分数)乙醇	20.0	20.0	2.5	1.0	1.0	55.5

5.2.2.2 *N*-亚硝胺类化合物的萃取和浓缩

同 5.2.1.2。

5.2.3 空白试液的制备

按 5.1、5.2.1 和 5.2.2 处理未与食品接触材料及制品接触的食品模拟物。

5.3 仪器参考条件

5.3.1 气相色谱参考条件

气相色谱参考条件如下：

- 色谱柱：改性聚乙二醇色谱柱，30 m×0.25 mm(内径)×0.32 μm(膜厚)或性能相当者；
- 进样口温度：240 ℃；
- 程序升温条件：初始温度 60 ℃，保留 2 min，以 15 ℃/min 升至 82 ℃，以 1 ℃/min 升至 88 ℃，以 15 ℃/min 升至 110 ℃，保留 7 min，再以 15 ℃/min 升至 240 ℃，保留 7 min；
- 载气：氦气(纯度≥99.999%)；
- 流速：1.2 mL/min；
- 进样方式：不分流进样；
- 进样体积：1 μL。

5.3.2 质谱参考条件

质谱参考条件如下：

- 接口温度：250 ℃；
- 离子源温度：250 ℃；
- 电离方式：电子轰击源(EI 源)；
- 溶剂延迟：5 min；
- 扫描模式：选择离子扫描(SIM)，离子参数见附录 B 中表 B.1。

5.4 标准曲线的绘制

按照 5.3 所列仪器参考条件，对混合标准系列工作液依次进样测定。以混合标准系列工作液中 *N*-亚硝胺类化合物的质量浓度为横坐标，以对应的定量离子峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。15 种 *N*-亚硝胺类化合物标准工作溶液的色谱图见图 B.1。

5.5 试样溶液的测定

5.5.1 定性测定

按照所列的仪器参考条件,测定试样溶液和混合标准系列工作液,若试液与标准溶液中待测物的质量色谱峰保留时间的偏差在±0.5%范围内,并且在扣除背景后的试样质谱图中,所有定性离子均出现且信噪比≥3,而且定性离子的相对丰度与浓度相当的标准工作溶液中对应物质的相对丰度偏差不超过表3规定,则可判断试样中存在相应的待测物。

表3 定性时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	<20%~50%	<10%~20%	≤10%
最大允许偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

5.5.2 定量测定

将试液和空白试液注入GC-MS中,得到各N-亚硝胺类化合物的峰面积,根据标准曲线得到试液中各N-亚硝胺类化合物的浓度。若各N-亚硝胺类化合物的含量超出标准曲线范围,试液可适当稀释后,重新测定。

5.5.3 N-亚硝胺类化合物的定性确证

- 如果N-亚硝胺类化合物迁移总量超过产品标准的限量要求,应通过以下途径之一予以确认。
- a) 利用N-亚硝胺类化合物受紫外线照射分解的性质,将剩余的测试溶液转入透明进样瓶中,置于365 nm紫外线下,距离灯管约24 cm的位置照射3 h后,重新采用GC-MS测定。若照射后试液检出的N-亚硝胺类化合物对应色谱峰峰面积降低至原来峰面积的60%以下,则可确认为检出物质为相应的N-亚硝胺类化合物,否则可确定所检出化合物为假阳性。此方法不适用于N-亚硝基-N-甲基苯胺和N-亚硝基-N-乙基苯胺。
 - b) 参照5.5.3.a)的方法,采用气相色谱-热能分析法(GC-TEA)确认。

6 分析结果的表述

6.1 N-亚硝胺类化合物迁移量的计算

6.1.1 食品接触材料及制品中单种N-亚硝胺特定迁移量的计算(以mg/kg表示)

食品接触材料及制品中单种N-亚硝胺特定迁移量以mg/kg表示时,按式(1)进行计算。

$$X_{a1} = \frac{(c_a - c_{a0}) \times V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{S_1} \times F \dots\dots\dots (1)$$

- 式中:
- X_{a1} ——单种N-亚硝胺的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 - c_a ——迁移量试液中单种N-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);
 - c_{a0} ——迁移量空白试液中单种N-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);
 - V_1 ——迁移量试液的定容体积,单位为升(L);
 - V_2 ——检测时浸泡液的移取体积,单位为升(L);

V_3 ——迁移试验中试样浸泡液的体积,单位为升(L);

S_1 ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积,单位为平方分米(dm²);

F ——食品接触材料及制品在可预见使用情形下实际的接触面积与食品体积(质量)比(以下简称实际 S/V),单位为平方分米每千克(dm²/kg)。各种液态食品通常密度以 1 kg/L 计将其体积换算为质量来计算实际 S/V 。当实际 S/V 已知时, F 即为可预见使用情形下的最大 S/V ;当实际 S/V 未知时, F 采用 6 dm²/kg,即 6 dm² 食品接触材料及制品接触 1 kg 食品。

结果保留 3 位有效数字。

6.1.2 密封制品类食品接触材料及制品中单种 N-亚硝胺特定迁移量的计算(以 mg/件表示)

对盖子、密封圈、连接件等密封制品(以下简称密封制品)类食品接触材料及制品中单种 N-亚硝胺特定迁移量以 mg/件表示时,按式(2)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。

$$X_{a2} = \frac{(c_a - c_{a0}) \times V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{n} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X_{a2} ——单种 N-亚硝胺的特定迁移量,单位为毫克每件(mg/件);

c_a ——迁移量试液中单种 N-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);

c_{a0} ——迁移量空白试液中单种 N-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——迁移量试液的定容体积,单位为升(L);

V_2 ——检测时浸泡液的移取体积,单位为升(L);

V_3 ——迁移试验中试样浸泡液的体积,单位为升(L);

n ——浸泡用密封制品的数量,单位为件。

结果保留 3 位有效数字。

6.2 单种 N-亚硝胺可生成物迁移量(以相应的 N-亚硝胺计)的计算

6.2.1 食品接触材料及制品中单种 N-亚硝胺可生成物迁移量的计算(以 mg/kg 表示)

6.2.1.1 食品接触材料及制品单种 N-亚硝胺及其可生成物特定迁移量之和以 mg/kg 表示时,按式(3)进行计算。

$$X_{b1} = \frac{(c_b - c_{b0}) \times V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{S_1} \times F \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X_{b1} ——单种 N-亚硝胺及其可生成物的特定迁移量之和,单位为毫克每千克(mg/kg);

c_b ——5.2.2 所得试液中单种 N-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);

c_{b0} ——5.2.2 所得空白试液中单种 N-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——5.2.2 所得试液的定容体积,单位为升(L);

V_2 ——检测时浸泡液的移取体积,单位为升(L);

V_3 ——迁移试验中试样浸泡液的体积,单位为升(L);

S_1 ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积,单位为平方分米(dm²);

F ——实际 S/V ,单位为平方分米每千克(dm²/kg)。各种液态食品通常密度以 1 kg/L 计将其体积换算为质量来计算实际 S/V 。当实际 S/V 已知时, F 即为可预见使用情形下的最大 S/V ;当实际 S/V 未知时, F 采用 6 dm²/kg,即 6 dm² 食品接触材料及制品接触 1 kg 食品。

6.2.1.2 食品接触材料及制品单种 *N*-亚硝胺可生成物特定迁移量以 mg/kg 表示时,按式(4)进行计算。

$$X_{c1} = X_{b1} - X_{a1} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

X_{c1} ——单种 *N*-亚硝胺可生成物的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);

X_{b1} ——单种 *N*-亚硝胺及其可生成物的特定迁移总量,单位为毫克每千克(mg/kg);

X_{a1} ——单种 *N*-亚硝胺的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

结果保留 3 位有效数字。

6.2.2 密封制品类食品接触材料及制品中单种 *N*-亚硝胺可生成物迁移量的计算(以 mg/件表示)

6.2.2.1 当密封制品类食品接触材料及制品中单种 *N*-亚硝胺及其可生成物特定迁移之和以 mg/件表示时,按式(5)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。

$$X_{b2} = \frac{(c_b - c_{b0}) \times V_1}{V_2} \times \frac{V_3}{n} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X_{b2} ——单种 *N*-亚硝胺及其可生成物的特定迁移之和,单位为毫克每件(mg/件);

c_b ——5.2.2 所得试液中单种 *N*-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);

c_{b0} ——5.2.2 所得试液空白试液中单种 *N*-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);

V_1 ——5.2.2 所得试液的定容体积,单位为升(L);

V_2 ——检测时浸泡液的移取体积,单位为升(L);

V_3 ——迁移试验中试样浸泡液的体积,单位为升(L);

n ——浸泡用密封制品的数量,单位为件。

6.2.2.2 密封制品类食品接触材料及制品单种 *N*-亚硝胺可生成物特定迁移量以 mg/件表示时,按式(6)进行计算。

$$X_{c2} = X_{b2} - X_{a2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

X_{c2} ——单种 *N*-亚硝胺可生成物的特定迁移量,单位为毫克每件(mg/件);

X_{b2} ——单种 *N*-亚硝胺及其可生成物的特定迁移量之和,单位为毫克每件(mg/件);

X_{a2} ——单种 *N*-亚硝胺的特定迁移量,单位为毫克每件(mg/件)。

结果保留 3 位有效数字。

6.3 *N*-亚硝胺类化合物迁移总量的计算

N-亚硝胺类化合物迁移总量为各种 *N*-亚硝胺的迁移量之和。若某种 *N*-亚硝胺迁移量低于其检出限,应记录为“未检出”或“ND”,其值以零处理。

6.4 *N*-亚硝胺可生成物迁移总量(以相应的 *N*-亚硝胺类化合物计)的计算

N-亚硝胺可生成物迁移总量为各种 *N*-亚硝胺可生成物迁移量之和。若某种 *N*-亚硝胺可生成物迁移量低于其检出限,应记录为“未检出”或“ND”,其值以零处理。

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应超过算术平均值的 20%。

8 检出限和定量限

本方法对 95%(体积分数)乙醇浸泡液中单种 *N*-亚硝胺含量的检出限均为 1.3 $\mu\text{g/L}$,定量限均为 2.50 $\mu\text{g/L}$,其他浸泡液中单种 *N*-亚硝胺含量的检出限均为 0.7 $\mu\text{g/L}$,定量限均为 1.25 $\mu\text{g/L}$ 。在同种浸泡液中、指定的亚硝化条件下,若直接迁出的单种 *N*-亚硝胺未检出时,单种 *N*-亚硝胺可生成物(以相应的 *N*-亚硝胺计)含量检出限和定量限与相应的 *N*-亚硝胺类化合物含量的检出限和定量限相同。各 *N*-亚硝胺类化合物和 *N*-亚硝胺可生成物迁移量的检出限和定量限按第 6 章计算。

9 其他

试验过程中应遵循以下注意事项:

- 分析所用二氯甲烷和无水乙醇浓缩 60 倍后,不应检出任意一种 *N*-亚硝胺类化合物(即信噪比 $S/N < 3$);
- 各标准溶液配制时需在通风良好的环境下进行;
- 混合标准系列工作液按 5.5.3 的要求处理至少 14 h 后废弃,其他高浓度标准溶液用水稀释至 0.5 mg/L 以下,按 5.5.3 的要求处理至少 14 h 后废弃;
- 试验过程中应避免橡胶材质的物品(如手套、密封垫、切割工具等)带来的污染。

第二法 气相色谱-热能分析法

10 原理

迁移试验所得浸泡液中 *N*-亚硝胺类化合物在碱性条件下经二氯甲烷萃取、浓缩后,采用气相色谱-热能分析仪(GC-TEA)测定,外标法定量,获得直接迁移出的 *N*-亚硝胺类化合物迁移量。

迁移试验所得浸泡液中 *N*-亚硝胺可生成物,在酸性条件下与人工唾液中的亚硝酸盐反应生成 *N*-亚硝胺类化合物,反应生成的 *N*-亚硝胺类化合物和直接迁移出的 *N*-亚硝胺类化合物按上述步骤同步测定,获得 *N*-亚硝胺可生成物和直接迁移出的 *N*-亚硝胺类化合物二者迁移量之和。单种 *N*-亚硝胺可生成物的迁移量由测得的二者迁移量之和减去直接迁移出的相应 *N*-亚硝胺类化合物迁移量计算获得。

11 试剂与材料

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。

11.1 试剂

同 3.1。

11.2 试剂配制

同 3.2。

11.3 标准品/物质

同 3.3。

11.4 标准溶液配制

11.4.1 15种N-亚硝胺类化合物混合标准储备液(100 mg/L):同3.4.1。

11.4.2 N-亚硝胺类化合物混合标准中间液(1.00 mg/L):同3.4.2。

11.4.3 混合标准系列工作液:分别移取N-亚硝胺类化合物混合标准中间液(1.00 mg/L)0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL于5个10 mL棕色容量瓶中,用无水乙醇定容至刻度,混匀。得到15种N-亚硝胺类化合物的质量浓度分别为0.025 0 mg/L、0.050 0 mg/L、0.100 mg/L、0.250 mg/L、0.500 mg/L的混合标准工作溶液。临用现配。

12 仪器和设备

12.1 气相色谱-热能分析仪(GC-TEA)。

12.2 其他同4.2~4.7。

13 分析步骤

13.1 迁移试验

同5.1。

13.2 试液的制备

同5.2。

13.3 仪器参考条件

13.3.1 气相色谱条件

气相色谱参考条件如下:

- a) 色谱柱:改性聚乙二醇色谱柱,30 m×0.25 mm(内径)×0.32 μm(膜厚)或性能相当者;
- b) 进样口温度:170 °C;
- c) 程序升温条件:初始温度60 °C,保留2 min,以15 °C/min升至82 °C,以1 °C/min升至88 °C,以15 °C/min升至140 °C,保留7 min,再以15 °C/min升至240 °C,保留7 min;
- d) 载气:氮气(纯度≥99.999%);
- e) 流速:1.2 mL/min;
- f) 进样方式:不分流进样;
- g) 进样体积:2 μL。

13.3.2 热能分析仪条件

热能分析仪参考条件如下:

- a) 接口温度:250 °C;
- b) 热解室温度:500 °C;
- c) 真空度:59.8 Pa~66.5 Pa;
- d) 氧气压力:13.79 kPa;
- e) 臭氧水平:244。

13.4 标准曲线的绘制

按照 13.3 所列的仪器参考条件,对混合标准系列工作液依次进样测定。以混合标准系列工作液中 *N*-亚硝胺类化合物的质量浓度为横坐标,以对应的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。15 种 *N*-亚硝胺类化合物标准工作溶液的色谱图见附录 C 中图 C.1。

13.5 试样溶液的测定

13.5.1 定性测定

按照 13.3 所列的仪器参考条件,测定试样溶液和混合标准系列工作液,若试液与标准溶液中待测物色谱峰保留时间的偏差在 $\pm 0.5\%$ 范围内,则可判断试样中存在相应的待测物。

13.5.2 定量测定

将试液和空白试液注入 GC-TEA 中,得到各 *N*-亚硝胺类化合物的峰面积,根据标准曲线得到试液中各 *N*-亚硝胺类化合物的浓度。若各 *N*-亚硝胺类化合物的含量超出标准曲线范围,试液可适当稀释后,重新测定。

13.5.3 *N*-亚硝胺类化合物的定性确证

同 5.5.3b)。

14 分析结果的表述

同第 6 章。

15 精密度

同第 7 章。

16 检出限和定量限

本方法对 95%(体积分数)乙醇浸泡液中单种 *N*-亚硝胺的检出限均为 $0.7\ \mu\text{g/L}$,定量限均为 $1.25\ \mu\text{g/L}$,其他浸泡液中单种 *N*-亚硝胺的检出限均为 $0.4\ \mu\text{g/L}$,定量限均为 $0.625\ \mu\text{g/L}$ 。在同种浸泡液中、指定的亚硝化条件下,若直接迁出的单种 *N*-亚硝胺未检出时,单种 *N*-亚硝胺可生成物(以相应的 *N*-亚硝胺计)含量检出限和定量限与相应的 *N*-亚硝胺含量的检出限和定量限相同。各 *N*-亚硝胺类化合物迁移量的检出限和定量限按第 6 章进行计算。

17 其他

同第 9 章。

第二部分 奶嘴中 *N*-亚硝胺类化合物及 *N*-亚硝胺可生成物释放量的测定

第一法 气相色谱-质谱法

18 原理

释放量试液中 *N*-亚硝胺类化合物在碱性条件下经二氯甲烷萃取、浓缩后,采用 GC-MS 测定,外标法定量,获得直接释放出的 *N*-亚硝胺类化合物释放量。

释放量试液中 *N*-亚硝胺可生成物,在酸性条件下与人工唾液中的亚硝酸盐反应生成 *N*-亚硝胺类化合物,反应生成的 *N*-亚硝胺类化合物和直接释放出的 *N*-亚硝胺类化合物按上述步骤同步测定,获得 *N*-亚硝胺可生成物及 *N*-亚硝胺类化合物的释放量之和。单种 *N*-亚硝胺可生成物的释放量由二者释放量之和减去直接释放出的相应 *N*-亚硝胺释放量计算获得。

19 试剂与材料

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。

19.1 试剂

同 3.1。

19.2 试剂配制

同 3.2。

19.3 标准品/物质

同 3.3。

19.4 标准溶液配制

同 3.4。

20 仪器和设备

同第 4 章。

21 分析步骤

21.1 试样的预处理

使用前有清洗或特殊处理要求的试样,按照标签或说明书上的要求进行清洗或处理。选择同一批次的奶嘴,制备 2 份试样,1 份用于 *N*-亚硝胺类化合物释放量的检测,另 1 份用于 *N*-亚硝胺可生成物释放量的检测。每份试样均沿着主轴裁切切成近似对称的小块,称取 10 g(精确至 0.1 g)试样加入至烧杯中,加入 300 mL 水,确保每片试样均完全浸入水中,煮沸 10 min。用镊子将试样从水中取出,并摇落多余的水,立即转入 50 mL 磨口锥形瓶。

21.2 试液的制备

21.2.1 *N*-亚硝胺类化合物释放量试液的制备

21.2.1.1 浸泡液的制备与处理

加入 40 mL 人工唾液于磨口锥形瓶中,轻轻摇晃以确保每片试样均完全浸没在溶液中。将锥形瓶置于 40 °C 电热鼓风干燥箱中,释放 24 h 后取出,摇动 3 次,打开瓶塞,用镊子取出试样。加入 1.0 mL 5 mol/L 氢氧化钠溶液,摇匀。待试液冷却至室温之后转移至分液漏斗中,加入 39 mL 水和 20 mL 无水乙醇,摇匀静置。

21.2.1.2 *N*-亚硝胺类化合物的萃取和浓缩

同 5.2.1.2。

21.2.2 *N*-亚硝胺类化合物和 *N*-亚硝胺可生成物的释放量之和试液的制备

21.2.2.1 浸泡液的处理

加入 40.0 mL 人工唾液于磨口锥形瓶中,轻轻摇晃以确保每片试样均完全浸没在溶液中。将锥形瓶置于 40 °C 电热鼓风干燥箱中,释放 24 h 后取出,摇动 3 次,打开瓶塞,用镊子取出试样。加入 5.0 mL 1 mol/L 盐酸溶液,摇动 3 次混匀。将锥形瓶重新置于电热鼓风干燥箱中,40 °C 反应 30 min 后取出;加入 2.0 mL 5 mol/L 氢氧化钠溶液混匀,终止反应。待试液冷却至室温后转移至分液漏斗中,加入 33.0 mL 水、20.0 mL 无水乙醇,摇匀静置。

21.2.2.2 *N*-亚硝胺类化合物的萃取和浓缩

同 5.2.1.2。

21.2.3 空白试液的制备

按 21.2.1 和 21.2.2 处理未与奶嘴接触的人工唾液。

21.3 仪器参考条件

同 5.3。

21.4 标准曲线的绘制

同 5.4。

21.5 试样溶液的测定

同 5.5。

22 分析结果的表述

22.1 试样中单种 *N*-亚硝胺释放量的计算

试样中单种 *N*-亚硝胺的释放量,按式(7)进行计算:

$$M_d = \frac{(c_d - c_{d0}) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (7)$$

M_d —— 单种 *N*-亚硝胺的释放量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 c_d —— 释放量试液中单种 *N*-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);
 c_{d0} —— 释放量空白试液中单种 *N*-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);
 V —— 释放量试液的定容体积,单位为毫升(mL);
 1 000 —— 单位换算系数;
 m —— 取样的质量,单位为克(g)。
 结果保留 3 位有效数字。

22.2 试样中单种 *N*-亚硝胺可生成物释放量(以相应的 *N*-亚硝胺计)的计算

22.2.1 试样中单种 *N*-亚硝胺及其可生成物释放量之和以 mg/kg 表示时,按式(8)进行计算。

$$M_e = \frac{(c_e - c_{e0}) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (8)$$

M_e —— 单种 *N*-亚硝胺及其可生成物的释放量之和,单位为毫克每千克(mg/kg);
 c_e —— 释放量之和试液中单种 *N*-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);
 c_{e0} —— 释放量之和空白试液中单种 *N*-亚硝胺的含量,单位为毫克每升(mg/L);
 V —— 释放量之和试液的定容体积,单位为毫升(mL);
 1 000 —— 单位换算系数;
 m —— 取样的质量,单位为克(g)。

22.2.2 试样中单种 *N*-亚硝胺可生成物释放量以 mg/kg 表示时,按式(9)进行计算。

$$M_f = M_e - M_d \dots\dots\dots (9)$$

式中:

M_f —— 单种 *N*-亚硝胺可生成物的释放量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 M_e —— 单种 *N*-亚硝胺及其可生成物的释放量之和,单位为毫克每千克(mg/kg);
 M_d —— 单种 *N*-亚硝胺的释放量,单位为毫克每千克(mg/kg)。
 结果保留 3 位有效数字。

22.3 *N*-亚硝胺类化合物释放量总量的计算

N-亚硝胺类化合物释放总量为各种 *N*-亚硝胺的释放量之和。若某种 *N*-亚硝胺释放量低于其检出限,应记录为“未检出”或“ND”,其值以零处理。

22.4 *N*-亚硝胺可生成物释放量总量(以相应的 *N*-亚硝胺类化合物计)的计算

N-亚硝胺可生成物释放总量为各种 *N*-亚硝胺可生成物释放量之和。若某种 *N*-亚硝胺可生成物释放量低于其检出限,应记录为“未检出”或“ND”,其值以零处理。

23 精密度

同第 7 章。

24 检出限和定量限

当取样量为 10 g、定容体积为 1.0 mL 时,本方法对 15 种 *N*-亚硝胺类化合物释放量的检出限均为 2.5 μg/kg,定量限均为 5.00 μg/kg。在指定的亚硝化条件下,若直接释放出的单种 *N*-亚硝胺未检出时,单种的 *N*-亚硝胺可生成物(以相应的 *N*-亚硝胺计)的释放量检出限均为 2.5 μg/kg,定量限均为 5.00 μg/kg。

25 其他

同第 9 章。

第二法 气相色谱-热能分析法

26 原理

释放量试液中 *N*-亚硝胺类化合物在碱性条件下经二氯甲烷萃取、浓缩后,采用 GC-TEA 测定,外标法定量,获得直接释放出的 *N*-亚硝胺类化合物释放量。

释放量试液中 *N*-亚硝胺可生成物,在酸性条件下与人工唾液中的亚硝酸盐反应生成 *N*-亚硝胺类化合物,反应生成的 *N*-亚硝胺类化合物和直接释放出的 *N*-亚硝胺类化合物按上述步骤同步测定,获得 *N*-亚硝胺可生成物及 *N*-亚硝胺类化合物的释放量之和。单种 *N*-亚硝胺可生成物的释放量由二者释放量之和减去直接释放出的相应 *N*-亚硝胺释放量计算获得。

27 试剂与材料

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。

27.1 试剂

同 3.1。

27.2 试剂配制

同 3.2。

27.3 标准品/物质

同 3.3。

27.4 标准溶液配制

同 11.4。

28 仪器和设备

同第 12 章。

29 分析步骤

29.1 试样的预处理

同 21.1。

29.2 试液的制备

同 21.2。

29.3 仪器参考条件

同 13.3。

29.4 标准曲线的绘制

同 13.4。

29.5 试样溶液的测定

同 13.5。

30 分析结果的表述

同第 22 章。

31 精密度

同第 7 章。

32 检出限和定量限

当取样量为 10 g、定容体积为 1.0 mL 时,本方法对 15 种 *N*-亚硝胺类化合物释放量的检出限均为 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限均为 2.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在指定的亚硝化条件下,若直接释放出的单种 *N*-亚硝胺未检出时,单种的 *N*-亚硝胺可生成物(以相应的 *N*-亚硝胺计)的释放量检出限均为 1.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限均为 2.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

33 其他

同第 9 章。

附 录 A

15 种 *N*-亚硝胺类化合物标准物质信息

15 种 *N*-亚硝胺类化合物标准物质信息见表 A.1。

表 A.1 15 种 *N*-亚硝胺类化合物的中英文名称、英文缩写、CAS 号和分子式

序号	名称	英文名称	英文缩写	CAS 号	分子式
1	<i>N</i> -二甲基亚硝胺	<i>N</i> -Nitrosodimethylamine	NDMA	62-75-9	C ₂ H ₆ N ₂ O
2	<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -甲基乙胺	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -nitrosoethylamin	NMEA	10595-95-6	C ₃ H ₈ N ₂ O
3	<i>N</i> -亚硝基二乙胺	<i>N</i> -Nitrosodiethylamine	NDEA	55-18-5	C ₄ H ₁₀ N ₂ O
4	<i>N</i> -亚硝基二异丙胺	<i>N</i> -Nitrodiisopropylamine	NDiPA	601-77-4	C ₆ H ₁₄ N ₂ O
5	<i>N</i> -亚硝基二正丙胺	<i>N</i> -Nitrosodipropylamine	NDPA	621-64-7	C ₆ H ₁₄ N ₂ O
6	<i>N</i> -亚硝基二异丁胺	<i>N</i> -nitrosodiisobutylamine	NDiBA	997-95-5	C ₈ H ₁₈ N ₂ O
7	<i>N</i> -亚硝基二正丁胺	<i>N</i> -Nitrosodibutylamine	NDBA	924-16-3	C ₈ H ₁₈ N ₂ O
8	<i>N</i> -亚硝基哌啶	<i>N</i> -Nitrosopiperidine	NPIP	100-75-4	C ₅ H ₁₀ N ₂ O
9	<i>N</i> -亚硝基吡咯烷	<i>N</i> -Nitrosopyrrolidine	NPYR	930-55-2	C ₄ H ₈ N ₂ O
10	<i>N</i> -亚硝基吗啉	<i>N</i> -Nitrosomorpholine	NMOR	59-89-2	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂
11	<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -乙基苯胺	<i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -phenylnitrous amide	NEPhA	612-64-6	C ₈ H ₁₀ N ₂ O
12	<i>N</i> -亚硝基- <i>N</i> -甲基苯胺	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenylnitrous amide	NMPhA	614-00-6	C ₇ H ₈ N ₂ O
13	<i>N</i> -亚硝基二异壬胺	<i>N</i> -nitrosodiisononylamine	NDiNA	1207995-62-7	C ₁₈ H ₃₈ N ₂ O
14	<i>N</i> -亚硝基二环己基胺	<i>N</i> -nitrosodicyclohexylamine	NDCHA	947-92-2	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O
15	<i>N</i> -亚硝基二苄胺	<i>N</i> -Nitrosodibenzylamine	NDBzA	5336-53-8	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O

附 录 B

N-亚硝胺类化合物的选择离子信息及典型 GC-MS 谱图

B.1 15 种 N-亚硝胺类化合物 GC-MS 法选择离子信息见表 B.1。

表 B.1 15 种 N-亚硝胺类化合物定性和定量离子信息汇总表

序号	名称	英文缩写	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
1	N-二甲基亚硝胺	NDMA	74	42、43、75
2	N-亚硝基-N-甲基乙胺	NMEA	88	42、43、56、57
3	N-亚硝基二乙胺	NDEA	102	42、44、56、57
4	N-亚硝基二异丙胺	NDiPA	130	43、58、70、88
5	N-亚硝基二正丙胺	NDPA	130	43、58、70、113
6	N-亚硝基二异丁胺	NDiBA	84	43、57、115、158
7	N-亚硝基二正丁胺	NDBA	84	43、57、116、158
8	N-亚硝基哌啶	NPIP	114	42、55、56、84
9	N-亚硝基吡咯烷	NPYR	100	41、43、69、70
10	N-亚硝基吗啉	NMOR	116	42、56、57、86
11	N-亚硝基-N-乙基苯胺	NEPhA	121	77、79、106、107
12	N-亚硝基-N-甲基苯胺	NMPhA	106	51、77、79、107
13	N-亚硝基二异壬胺	NDiNA	169	44、57、113、225
14	N-亚硝基二环己基胺	NDCHA	83	55、98、129、210
15	N-亚硝基二苄胺	NDBzA	91	65、181、226

B.2 15 种 N-亚硝胺类化合物混合标准工作液的典型 GC-MS 总离子流图见图 B.1。

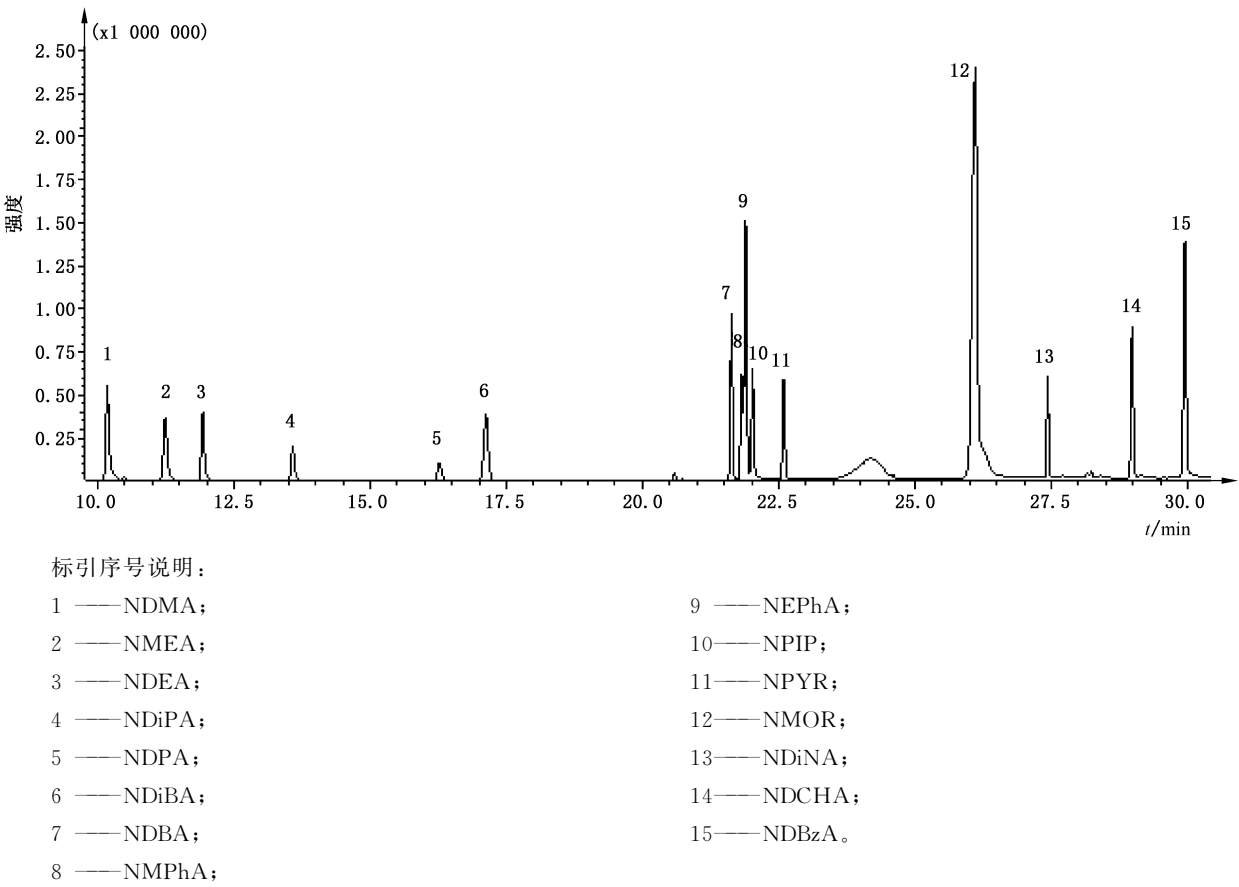


图 B.1 乙醇中 15 种 *N*-亚硝胺类化合物混合标准工作液的 GC-MS 总离子流色谱图(5.00 mg/L)

附录 C
气相色谱-热能分析色谱图

15 种 *N*-亚硝胺类化合物混合标准工作液的典型 GC-TEA 色谱图见图 C.1。

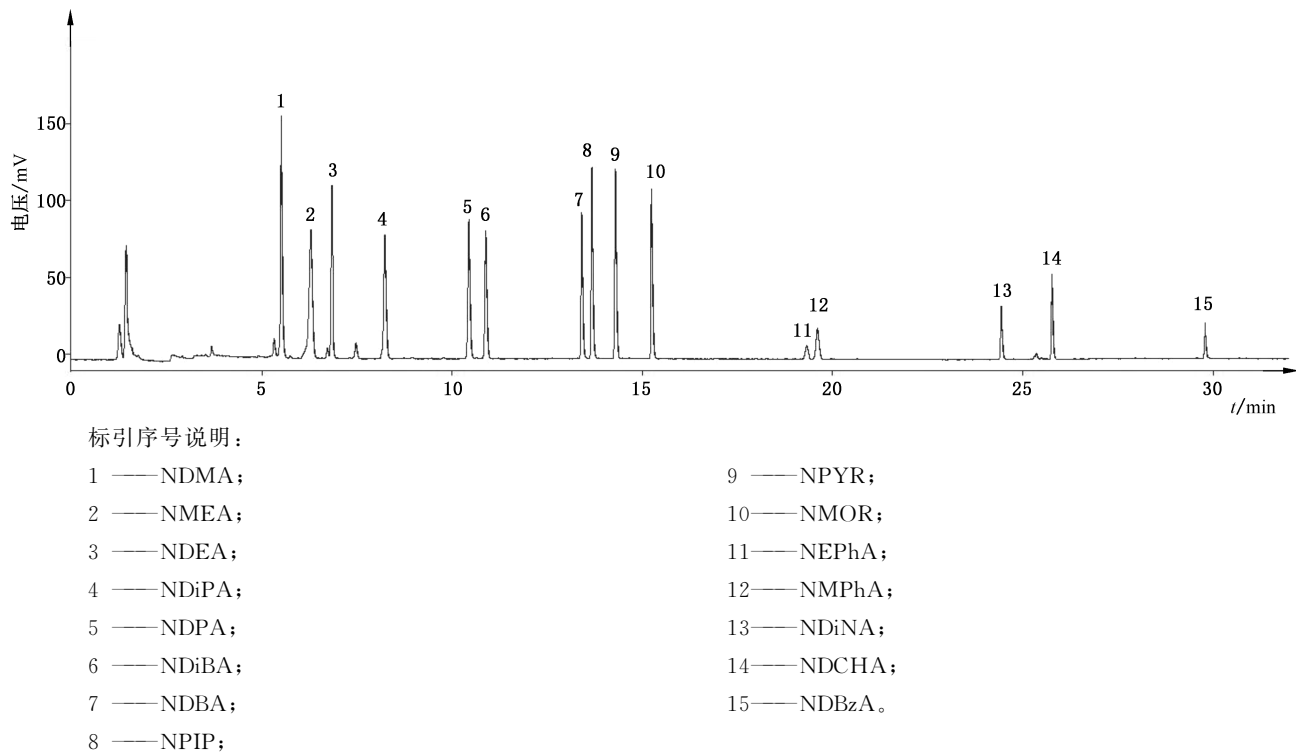


图 C.1 乙醇中 *N*-亚硝胺类化合物混合标准工作液的 GC-TEA 色谱图(0.25 mg/L)