



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 39183—2020

---

## 消费品中亚硝胺迁移量的测定 气相色谱-串联质谱法

Determination of the migration quantity of nitrosamines in consumer products—  
Gas chromatography-tandem mass spectrometry

2020-10-21 发布

2020-10-21 实施

国家市场监督管理总局 发布  
国家标准化管理委员会

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由全国消费品安全标准化技术委员会(SAC/TC 508)提出并归口。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院、中国标准化研究院、山东省产品质量检验研究院、青岛海关技术中心。

本标准主要起草人：张庆、吕庆、王志娟、刘霞、高翠玲、李海玉、王婉、陈倩雯、罗忻、刘晖、李丕、裴飞、乔枫。

## 消费品中亚硝胺迁移量的测定 气相色谱-串联质谱法

### 1 范围

本标准规定了消费品中 N-亚硝胺及可亚硝化物质迁移量的气相色谱-串联质谱测定方法。  
本标准适用于消费品中可经口接触的乳胶、橡胶、PVC 等弹性体材质。

### 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

### 3 原理

试样用人工唾液迁移提取,迁移溶液经固相萃取净化浓缩,气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(GC-MS/MS)进行测定,采用多反应监测模式(MRM)进行定性和外标法定量。

### 4 试剂或材料

除另有规定外,仅使用分析纯试剂,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 碳酸氢钠。

4.2 氯化钠。

4.3 碳酸钾。

4.4 亚硝酸钠。

4.5 无水硫酸钠。

4.6 甲醇:色谱纯。

4.7 乙酸乙酯:色谱纯。

4.8 N-亚硝胺标准品:纯度均大于 95%,见附录 A。

4.9 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液。

4.10 0.1 mol/L 的盐酸溶液。

4.11 人工唾液:称取 4.2 g 碳酸氢钠(4.1),0.5 g 氯化钠(4.2),0.2 g 碳酸钾(4.3),30 mg 亚硝酸钠(4.4),溶解于 900 mL 水中。用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液(4.9)或 0.1 mol/L 的盐酸溶液(4.10)调节 pH 为 9.0,用水定容到 1 L。该人工唾液现用现配。

4.12 1 mol/L 的氢氧化钠溶液。

4.13 1 mol/L 的盐酸溶液。

4.14 单标储备溶液:分别准确称取适量标准物质(4.8),以甲醇(4.6)配制成浓度为 500 mg/L 的单标储备溶液。将溶液于 $(-18\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 避光保存,有效期 6 个月。

4.15 混标储备溶液:准确移取适量各标准储备液于容量瓶中,以甲醇(4.6)配制成浓度为 20 mg/L 的

混标储备溶液。将溶液于 $(-18\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 避光保存,有效期 3 个月。

4.16 标准工作溶液:准确移取适量混标储备溶液,根据需要以乙酸乙酯(4.7)配制一系列质量浓度的标准工作溶液,有效期 1 个月。

注:由于 N-亚硝胺类物质易被紫外线分解,标准溶液避光以避免其暴露于日光或荧光灯等光源下。

## 5 仪器设备

5.1 气相色谱-三重四极杆质谱仪,配有电子轰击电离源(EI 源)。

5.2 氮吹仪。

5.3 分析天平:精度为 0.1 mg、0.01 g。

5.4 恒温水浴锅:温度为 $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

5.5 固相萃取装置:配有真空泵。

5.6 固相萃取柱:多孔聚苯乙烯-二乙烯苯共聚物小柱(规格 500 mg,6 mL),或相当者。若采用其他固相萃取柱,应保证目标物质具有良好的回收率。

注:经实验验证,多孔聚苯乙烯-二乙烯苯共聚物小柱类型固相萃取柱适合用于本标准中涉及的 15 种 N-亚硝胺的富集净化,仅供参考。

5.7 有机滤膜:孔径为  $0.22\ \mu\text{m}$ 。

5.8 棕色容量瓶:容量为 10 mL、50 mL、100 mL。

5.9 具塞棕色锥形瓶:容量为 50 mL、100 mL。

5.10 玻璃珠:直径为 5 mm~7 mm。



## 6 样品

### 6.1 避光要求

整个样品处理及分析过程应在避光条件下进行,防止 N-亚硝胺光降解。

### 6.2 样品制备

#### 6.2.1 经口接触时间较短的样品

对于经口接触时间较短的样品(如气球),将待测样品剪切后称取 5 g(精确至 0.01 g)于 100 mL 具塞锥形瓶中,加入 45 mL 人工唾液,玻璃珠若干,盖上盖子,轻轻摇匀,保证样品完全被模拟唾液浸润,于 $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 恒温 $(60\pm 3)\text{min}$ 。其中人工唾液和玻璃珠(5.10)预先加热到  $40^{\circ}\text{C}$ 。迁移完成后,立即将锥形瓶中的迁移溶液转移至 50 mL 棕色容量瓶,用适量人工唾液洗涤样品,与上述迁移溶液合并,以人工唾液定容至 50 mL。

该迁移溶液分别用于 N-亚硝胺及可亚硝化物质的测定。准确移取 10 mL 迁移溶液进行亚硝化反应(7.1),用于可亚硝化物质的测定;剩余 40 mL 迁移溶液加入 1 mL 的 1 mol/L 氢氧化钠溶液(4.12),记作溶液 A,用于 N-亚硝胺的测定。

#### 6.2.2 经口接触时间较长的样品

对于经口接触时间较长的样品(如婴儿奶嘴、牙胶),选取弹性体样品的表面部分,尽量减少剪切边缘,并使剪切边缘平滑。取样面积 $(10\pm 1)\text{cm}^2$ ,称重(精确至 0.01 g)。若弹性体部分表面积不足  $10\text{cm}^2$ ,或剪切步骤会影响实验结果时,该样品不需要剪切,直接进行迁移提取。于 $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 恒温 $(240\pm 3)\text{min}$ ,其余步骤同 6.2.1。

## 7 分析步骤

### 7.1 亚硝化过程

将恒温迁移后定容得到的 50 mL 迁移溶液,准确移取 10 mL 至 50 mL 具塞锥形瓶,加入 1 mol/L 盐酸溶液 1 mL(4.13),混匀,于 $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下避光反应 $(30\pm 1)\text{min}$ 。反应结束后,加入 1 mol/L 氢氧化钠溶液 2 mL(4.12),此为溶液 B,用于可亚硝化物质的测定。

注:可亚硝化物质包括亚硝酸盐、氮氧化物、胺类物质等,难以直接测定。本标准使迁移溶液中的可亚硝化物质在一定条件下发生亚硝化反应,转化成相应的亚硝胺,以亚硝胺测定结果间接表示可亚硝化物质的含量。

### 7.2 固相萃取浓缩

将固相萃取柱依次用 6 mL 乙酸乙酯(4.7)、6 mL 甲醇(4.6)活化,用 10 mL 水平衡。溶液 A(或溶液 B)以 1 mL/min 左右的流速过柱。上样完成后,抽干 5 min。用 6 mL 乙酸乙酯(4.7)分两次洗脱(每次 3 mL),收集洗脱液,用无水硫酸钠(4.5)除去洗脱液中水分,将上清液用缓慢的氮气流吹至近干,以乙酸乙酯(4.7)定容至 1 mL,样液摇匀后经 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜(5.7)过滤,装入棕色进样小瓶,立即上机检测。如不能及时检测,应于冷冻避光条件下保存,并于两天内尽快测试完成。

### 7.3 气相色谱-串联质谱测定条件

测试结果取决于所使用的仪器,不可能给出色谱分析的通用参数。下列给出的参数已被证明是可行的:

- 色谱柱:5%苯基和 95%二甲基聚硅氧烷的低流失石英毛细管柱( $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ),或相当者。
- 柱温:柱初温为  $50^{\circ}\text{C}$ ,保持 3 min,以  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $80^{\circ}\text{C}$  并保持 7 min;以  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $130^{\circ}\text{C}$ ;以  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $210^{\circ}\text{C}$ ,以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $240^{\circ}\text{C}$  并保持 5 min。
- 进样口温度: $260^{\circ}\text{C}$ 。
- 离子源温度: $180^{\circ}\text{C}$ 。
- 传输线温度: $250^{\circ}\text{C}$ 。
- 载气:氦气(纯度 $\geq 99.999\%$ ),流速: $1.0\text{ mL}/\text{min}$ 。
- 电离方式:EI 电离。
- 电离能量: $70\text{ eV}$ 。
- 进样方式:不分流进样。
- 进样量: $1\text{ }\mu\text{L}$ 。
- 碰撞气:氩气(纯度 $\geq 99.999\%$ )。
- 数据采集模式:多反应监测(MRM),各物质的分析参数见附录 A。
- 溶剂延迟: $3\text{ min}$ 。

### 7.4 标准曲线的绘制

将标准工作溶液(4.16)按照上述分析条件(7.3)进行测定,以定量离子的峰面积为纵坐标,与其对应的浓度为横坐标,绘制标准工作曲线。在上述分析条件下各标准物的 MRM 色谱图参见附录 B。

### 7.5 定性分析

将样品溶液(7.2)按照上述分析条件(7.3)进行测定,如果检出的色谱峰的保留时间与标准样品相

一致(允差 $\pm 0.5\%$ ),并且在扣除背景后的样品质谱图中,所有选择离子对均出现,且所选择的定性离子相对丰度与浓度相当标准工作溶液的定性离子的相对丰度进行比较时,偏差不超过规定允许范围,见表1,则可判定样品中存在该物质。

表1 定性确定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	允许相对偏差
$>50\%$	$\pm 20\%$
$>20\% \sim 50\%$	$\pm 25\%$
$>10\% \sim 20\%$	$\pm 30\%$
$\leq 10\%$	$\pm 50\%$



## 7.6 定量分析

采用外标标准曲线法定量,将样品溶液中待测物的色谱峰面积代入标准曲线,得到待测物的浓度。样液中待测物的响应值应在标准曲线的线性范围内,超过线性范围则应稀释后再进样分析。

## 7.7 空白试验

除了不加样品外,采用与样品测试相同的测试程序。空白试验的结果可用来评估测试过程受到的污染。空白试验结果应小于方法定量限(见第9章)。

## 8 数据处理

样品中每种N-亚硝胺的含量,按式(1)计算:

$$\omega_{\text{NA}} = \frac{5 \times (c_{\text{A}} - c_0) \times V_{\text{A}} \times 10^6 \times f}{4 \times m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\omega_{\text{NA}}$ ——样品中N-亚硝胺的质量浓度,单位为微克每千克( $\mu\text{g}/\text{kg}$ );

$c_{\text{A}}$ ——溶液A最终得到的上样溶液(7.2)中N-亚硝胺的质量浓度,单位为毫克每升( $\text{mg}/\text{L}$ );

$c_0$ ——空白试验中溶液A最终得到的样品溶液(7.2)中N-亚硝胺的质量浓度,单位为毫克每升( $\text{mg}/\text{L}$ );

$V_{\text{A}}$ ——溶液A最终得到的样品溶液(7.2)体积0.001,单位为升(L);

$f$ ——稀释倍数;

$m$ ——样品称样量(6.2),单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后一位,当结果超过 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 时,表示到个位。

样品中可亚硝化物质的含量,按式(2)计算:

$$\omega_{\text{NSA}} = \frac{5 \times (c_{\text{B}} - c_0) \times V_{\text{B}} \times 10^6 \times f}{m} - \omega_{\text{NA}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\omega_{\text{NSA}}$ ——样品中可亚硝化物质的质量浓度,单位为微克每千克( $\mu\text{g}/\text{kg}$ );

$c_{\text{B}}$ ——溶液B最终得到的样品溶液(7.2)中N-亚硝胺的质量浓度,单位为毫克每升( $\text{mg}/\text{L}$ );

$c_0$ ——空白试验中溶液A最终得到的样品溶液(7.2)中N-亚硝胺的质量浓度,单位为毫克每升( $\text{mg}/\text{L}$ );

$V_B$  ——溶液 B 最终得到的样品溶液(7.2)体积 0.001,单位为升(L);  
 $f$  ——稀释倍数;  
 $m$  ——样品称样量(6.2),单位为克(g);  
 $w_{NA}$  ——样品中 N-亚硝胺的质量浓度[式(1)],单位为微克每千克( $\mu\text{g/kg}$ )。  
计算结果表示到小数点后一位,当结果超过 100  $\mu\text{g/kg}$  时,表示到个位。

9 方法定量限

本方法对 N-亚硝基甲基乙基胺和 N-亚硝基二异丙胺的定量限为 0.025  $\mu\text{g/kg}$ ,对 N-亚硝基-N-甲基苯胺、N-亚硝基二异丁基胺、N-亚硝基二环己胺和 N-亚硝基二苄基胺的定量限为 0.125  $\mu\text{g/kg}$ ,对其余待测物的定量限均为 0.05  $\mu\text{g/kg}$ 。

10 回收率和精密度

10.1 回收率

在添加浓度 0.1  $\mu\text{g/kg}$ ~50  $\mu\text{g/kg}$  内,对 N-亚硝基二甲基胺的回收率为 55%~85%,对其余 N-亚硝胺回收率为 80%~110%。

10.2 精密度

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按照相同的测试方法,对同一个样品进行相互独立的测试,获得的两次独立测定结果的绝对差值应不大于这两个测定值的算术平均值的 15%,以大于这两个测定值的算术平均值的 15%的情况不超过 5%为前提。从实验室得到的精密度试验的统计数据参见附录 C。

11 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

- a) 试样描述;
- b) 使用的标准(包括发布或出版年号);
- c) 试验结果;
- d) 与规定的分析步骤的差异;
- e) 在试验中观察到的异常现象;
- f) 试验日期。

附 录 A  
(规范性附录)

N-亚硝胺的色谱质谱分析参数

15 种 N-亚硝胺的色谱质谱分析参数见表 A.1。

表 A.1 15 种 N-亚硝胺的色谱质谱分析参数

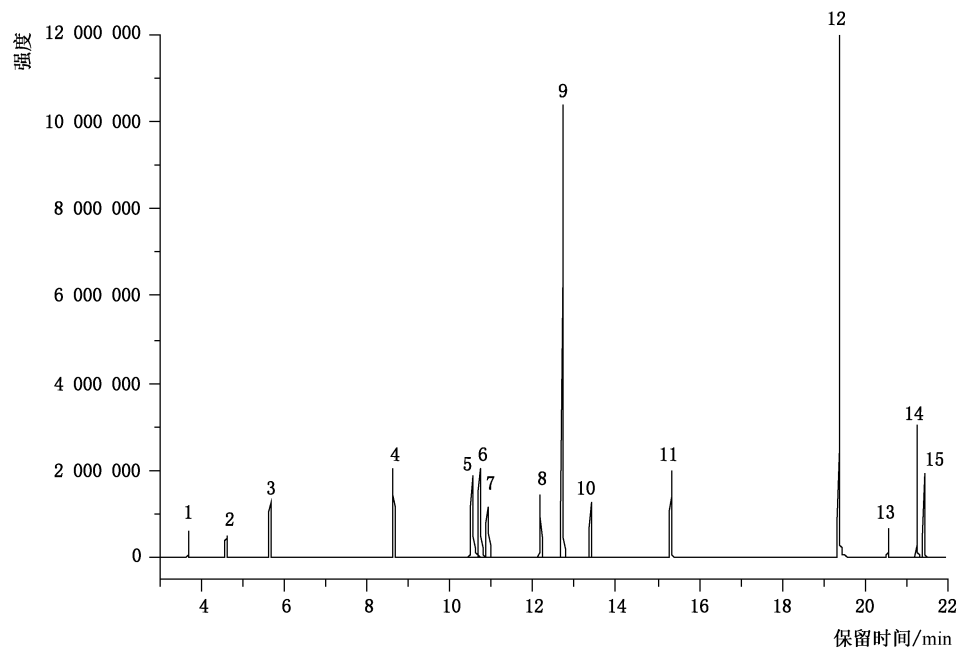
序号	化合物	英文名称及缩写	CAS 号	保留时间 min	监测离子对, $m/z$ 碰撞能量/eV
1	N-亚硝基二甲基胺	N-nitrosodimethylamine NDMA	62-75-9	3.67	74.0>44.0(3) * 74.0>42.1(10)
2	N-亚硝基甲基乙基胺	N-Nitroso-methyl-ethylamine NEMA	10595-95-6	4.60	88.1>71.1(3) * 88.1>57.1(7)
3	N-亚硝基二乙基胺	N-nitrosodiethylamine NDEA	55-18-5	5.65	102.1>85.1(3) * 102.1>56.1(11)
4	N-亚硝基二异丙胺	N-nitrosodiisopropylamine NDiPA	601-77-4	8.62	130.1>88.1(4) * 130.1>71.1(10)
5	N-亚硝基-N-甲基苯胺	N-nitroso-N-methyl-N-phenylamine NMPHA	614-00-6	10.51	106.0>77.0(14) * 106.0>51.1(25)
6	N-亚硝基吗啉	N-nitrosomorpholine NMOR	59-89-2	10.70	116.0>86.1(2) * 116.0>56.1(9)
7	N-亚硝基二丙基胺	N-nitrosodipropylamine NDPA	621-64-7	10.90	130.1>113.2(3) * 130.1>71.1(12)
8	N-亚硝基哌啶	N-nitropiperidine NPIP	100-75-4	12.17	114.1>84.1(5) * 114.1>97.1(5)
9	N-亚硝基-N-乙基苯胺	N-nitroso-N-ethyl-N-phenylamine NEPhA	612-64-6	12.71	121.1>106.1(13) * 121.1>77.1(26)
10	N-亚硝基二异丁基胺	N-nitrosodiisobutylamine NDiBA	997-95-5	13.39	115.1>84.1(2) * 141.1>85.1(7)
11	N-亚硝基二丁基胺	N-nitrosodibutylamine NDBA	924-16-3	15.32	116.1>99.1(2) * 158.2>99.1(9)
12	N-亚硝基二苯基胺	N-nitrosodiphenylamine NDPhA	86-30-6	19.38	169.1>168.2(10) * 169.1>167.2(15)
13	N-亚硝基二环己胺	N-Nitrosodicyclohexylamine NDCHA	947-92-2	20.57	129.0>83.2(7) * 210.0>128.2(7)
14	N-亚硝基二苄基胺	N-nitrosodibenzylamine NDBzA	5336-53-8	21.27	181.1>103.1(16) * 181.1>165.2(16)
15	N-亚硝基二异壬胺	N-nitrosodiisononylamine NDiNA	1207995-62-7	21.43	169.2>99.1(9) * 169.2>113.2(5)
注：带* 为定量离子对。					



附 录 B  
(资料性附录)

N-亚硝酸标准物质的 MRM 色谱图

15 种 N-亚硝酸标准物质的 MRM 色谱见图 B.1。



说明：

- 1 ——N-亚硝基二甲基胺；
- 2 ——N-亚硝基甲基乙基胺；
- 3 ——N-亚硝基二乙基胺；
- 4 ——N-亚硝基二异丙胺；
- 5 ——N-亚硝基-N-甲基苯胺；
- 6 ——N-亚硝基吗啉；
- 7 ——N-亚硝基二丙基胺；
- 8 ——N-亚硝基哌啶；
- 9 ——N-亚硝基-N-乙基苯胺；
- 10——N-亚硝基二异丁基胺；
- 11——N-亚硝基二丁基胺；
- 12——N-亚硝基二苯基胺；
- 13——N-亚硝基二环己胺；
- 14——N-亚硝基二苄基胺；
- 15——N-亚硝基二异壬胺。

图 B.1 15 种 N-亚硝酸标准物质的 MRM 色谱图



附 录 C  
(资料性附录)

从实验室得到的精密度试验的统计数据

8 家实验室完成的经口接触时间较短的典型样品(气球)和经口接触时间较长的典型样品(奶嘴)中亚硝胺及其前体物质测定的方法验证试验,统计数据见表 C.1。

表 C.1 样品中亚硝胺和可亚硝化物质的方法验证数据统计

样品	目标物		$L$	$O$ %	$M$ $\mu\text{g/kg}$	$S_r$ $\mu\text{g/kg}$	$CV_r$ %	$r$ $\mu\text{g/kg}$	$S_R$ $\mu\text{g/kg}$	$CV_R$ %	$R$ $\mu\text{g/kg}$
奶嘴	可亚硝化物质	N-亚硝基二甲基胺	8	0	72.2	8.2	11.4	23.1	7.7	10.6	21.4
		N-亚硝基二异壬胺	8	0	72.0	7.3	10.1	20.4	6.8	9.4	18.9
气球	亚硝胺	N-亚硝基二乙基胺	8	0	17.5	2.4	13.5	6.6	2.2	12.5	6.1
		N-亚硝基-N-乙基苯胺	8	0	40.1	4.2	10.4	11.6	3.8	9.6	10.7
		N-亚硝基二异基丁胺	8	0	30.9	4.2	13.7	11.9	4.1	13.3	11.5
	可亚硝化物质	N-亚硝基二甲基胺	8	0	251	31.4	12.5	87.9	28.7	11.4	80.4
		N-亚硝基二乙基胺	8	0	5 048	369	7.3	1 032	339	6.7	949
		N-亚硝基-N-乙基苯胺	8	0	27.1	3.1	11.3	8.6	2.8	10.5	7.9
		N-亚硝基二丁基胺	8	0	100	12.7	12.7	35.5	11.8	11.7	32.9

$L$  ——剔除离群值后的实验室数；

$O$  ——离群值的比例；

$M$  ——结论平均值；

$S_r$  ——重复性标准差；

$CV_r$  ——重复性变异系数；

$r$  ——重复性限, $r=2.8\times S_r$ ；

$S_R$  ——再现性标准差；

$CV_R$  ——再现性变异系数；

$R$  ——再现性限, $R=2.8\times S_R$ 。