



中华人民共和国国家标准

GB 31604.39—2016

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 食品接触用纸中 多氯联苯的测定

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 2200—2008《食品接触材料 纸浆、纸和纸板 7 种指定的多氯联苯的测定》。

本标准与 SN/T 2200—2008 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 食品接触用纸中多氯联苯的测定”。
- 增加了多氯联苯的测定种类(增加了 PCB 118)。
- 修改了前处理过程。

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 食品接触用纸中 多氯联苯的测定

1 范围

本标准规定了食品接触用纸中多氯联苯的气相色谱测定方法及气相色谱-质谱测定方法。

本标准第一法为气相色谱法,第二法为气相色谱-质谱法,均适用于各类食品接触用纸中 8 种多氯联苯的测定。

第一法 气相色谱法

2 原理

单层食品接触用纸中的多氯联苯采用正己烷-二氯甲烷混合溶液水浴振荡提取或快速溶剂萃取仪提取;复合食品接触用纸中的多氯联苯采用快速溶剂萃取仪提取。提取液经浓缩,浓硫酸磺化处理,用配有电子捕获检测器的气相色谱仪进行检测,内标法定量。

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

3.1.1 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

3.1.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

3.1.3 乙腈(CH_3CN):色谱纯。

3.1.4 浓硫酸(H_2SO_4):优级纯。

3.2 试剂配制

3.2.1 正己烷-二氯甲烷混合液(1+1):量取 100 mL 正己烷和 100 mL 二氯甲烷,混匀。

3.3 标准品

2,2',5-三氯联苯(PCB 18)、2,4,4'-三氯联苯(PCB 28)、2,2',5,5'-四氯联苯(PCB 52)、2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB 101)、2,3',4,4',5-五氯联苯(PCB 118)、2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB 138)、2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB 153)、2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB 180)、内标物 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯(PCB 209):标准品的纯度均 $\geq 98\%$ 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。8 种多氯联苯及内标物的相关信息见表 A.1。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 多氯联苯及内标物标准储备溶液:准确称取适量的多氯联苯标准品,分别用正己烷配制成浓度

为 200 mg/L 的溶液；-18 °C 密封保存，保存期 12 个月。

3.4.2 混合标准工作溶液：分别准确吸取适量 8 种多氯联苯标准储备溶液，用正己烷逐级稀释成 1.00 mg/L 的混合标准工作溶液；-18 °C 密封保存，保存期 3 个月。

3.4.3 内标物工作液：准确吸取适量的内标物（PCB 209）标准储备溶液，用正己烷配制成浓度为 1.00 mg/L 的溶液；-18 °C 密封保存，保存期 3 个月。

3.4.4 混合标准系列溶液：吸取适量的混合标准工作溶液和内标物工作液，用正己烷配成浓度为 0.005 0 mg/L、0.010 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L 和 0.200 mg/L 的混合标准系列溶液（内标物浓度均为 0.050 mg/L）。现配现用。

3.5 材料

3.5.1 尼龙滤膜：0.22 μm。

3.5.2 硅藻土担体 G：优级，CAS 号 68855-54-9，使用前在 400 °C 马弗炉中加热 4 h，备用。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪（GC）：配有电子捕获检测器。

4.2 水浴振荡器。

4.3 快速溶剂萃取仪（ASE）。

4.4 天平：感量 0.01 g 和 0.000 01 g。

4.5 离心机：转速 $\geq 5\ 000$ r/min。

4.6 旋转蒸发器。

4.7 氮吹浓缩仪。

4.8 涡旋振荡器。

5 分析步骤

5.1 取样

按照 GB/T 450 或 GB/T 740 取样。取样后应用铝箔包裹样品，以防止样品在测试前发生任何改变。

5.2 试样的制备

取一份代表性样品（约 100 g），剪成 5 mm×5 mm 以下的碎片，混合均匀。取样后用铝箔包裹，确保试样不受污染。

5.3 试样的提取

5.3.1 水浴振荡提取（适用于单层食品接触用纸）

称取约 2 g（精确至 0.01 g）样品于 50 mL 具塞玻璃离心管中，加入 PCB 209 定量内标物工作液（1.00 mg/L）100 μL，振荡混匀。加入 25 mL 正己烷-二氯甲烷溶液，40 °C 水浴振荡提取 1 h，振荡速度为 200 r/min。转移提取液至 100 mL 鸡心瓶中。残渣中再加入 20 mL 正己烷-二氯甲烷溶液，重复水浴振荡提取 1 h。合并所有提取液，40 °C 水浴旋转蒸发浓缩至近干。

5.3.2 快速溶剂萃取（适用于单层食品接触用纸和复合食品接触用纸）

称取约 2 g（精确至 0.01 g）样品，加入 PCB 209 定量内标物工作液（1.00 mg/L）100 μL 后，与 4 g 硅藻

土拌匀,装入底部放有玻璃纤维滤纸片的不锈钢萃取池中(装样前萃取池底部先装入一层约 2 g 的硅藻土),再装入硅藻土充满不锈钢萃取池,拧上盖子,放置快速溶剂萃取仪萃取池托盘上进行萃取。快速溶剂萃取条件见表 1。萃取完成后,将萃取液转入 100 mL 鸡心瓶中,40 °C 水浴旋转蒸发浓缩至近干。

表 1 快速溶剂萃取条件

| 萃取溶剂 | 萃取温度 °C | 静态萃取时间 min | 静态萃取次数 | 冲洗体积 % | 氮气吹扫时间 s |
|------|------------|---------------|--------|-----------|-------------|
| 乙腈 | 80 | 5 | 2 | 60 | 60 |

5.4 净化

吸取 3 mL 正己烷超声洗涤鸡心瓶,洗涤液转移至 15 mL 带刻度离心管中,40 °C 水浴氮吹浓缩至约 1 mL,用正己烷定容为 2.00 mL,再加入 3 mL 水,涡旋振荡 30 s,以 5 000 r/min 的转速离心 5 min。吸取上清液至干净的 15 mL 离心管中,加入 1 mL 浓硫酸,涡旋振荡 30 s,以 5 000 r/min 的转速离心 5 min。吸取上清液至干净的 15 mL 离心管中,加入 3 mL 水,涡旋振荡 30 s,以 5 000 r/min 的转速离心 5 min。吸取上清液上机测定。

5.5 测定

5.5.1 气相色谱参考条件

- 色谱柱:5%苯基-甲基聚硅烷填料毛细管柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm。
- 进样口温度:280 °C。
- 升温程序:开始温度 90 °C;以 15 °C/min 升温至 200 °C,保持 5 min;以 2.5 °C/min 升温至 250 °C,保持 2 min;以 20 °C/min 升温至 290 °C,保持 5 min。
- 检测器温度:300 °C。
- 载气:高纯氮气(纯度≥99.999%),1.0 mL/min。
- 进样量:不分流模式,1.0 μL。

5.5.2 试样测定

在仪器最佳工作条件下,对待测溶液进样。标准系列溶液和试样溶液中被测物的响应值应在仪器检测的线性范围内。色谱峰保留时间定性,内标法定量,必要时采用气相色谱-质谱法进行确证。8 种多氯联苯的标准溶液的气相色谱图参见图 B.1。除不加试样外,采用完全相同的分析步骤、试剂和用量,进行试剂空白试验。

6 分析结果的表述

试样中 8 种多氯联苯的含量按式(1)计算:

$$X_i = \rho_i \times \frac{V}{m} \times \frac{1\ 000}{1\ 000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X_i ——试样中各被测组分的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 ρ_i ——从校正曲线得到的被测组分溶液浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 V ——试样溶液定容体积,单位为毫升(mL);

m ——试样称样量,单位为克(g);

1 000 ——换算系数。

计算结果需扣除试剂空白测定值。

7 精密度

在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

8 其他

本方法中食品接触用纸中 8 种多氯联苯(PCB 18、PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153 和 PCB 180)的定量限均为 0.010 mg/kg。

第二法 气相色谱-质谱法

9 原理

单层食品接触用纸中的多氯联苯采用正己烷-二氯甲烷混合溶液水浴振荡提取或快速溶剂萃取仪提取;复合食品接触用纸中的多氯联苯采用快速溶剂萃取仪提取。提取液经浓缩,浓硫酸磺化处理,用气相色谱-质谱仪进行检测,内标法定量。

10 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。

10.1 试剂

10.1.1 正己烷(C_6H_{14}):色谱纯。

10.1.2 二氯甲烷(CH_2Cl_2)。

10.1.3 乙腈(C_6H_{14}):色谱纯。

10.1.4 浓硫酸(H_2SO_4):优级纯。

10.2 试剂配制

10.2.1 正己烷-二氯甲烷混合液(1+1,体积比):量取 100 mL 正己烷和 100 mL 二氯甲烷,混匀。

10.3 标准品

2,2',5-三氯联苯(PCB 18)、2,4,4'-三氯联苯(PCB 28)、2,2',5,5'-四氯联苯(PCB 52)、2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB 101)、2,3',4,4',5-五氯联苯(PCB 118)、2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB 138)、2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB 153)、2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB 180)、内标物($^{13}C_{12}$ -PCB 209):标准品的纯度均 $\geq 98\%$ 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质;8 种多氯联苯及内标物的相关信息见表 A.1。

10.4 标准溶液配制

10.4.1 多氯联苯及内标物标准储备溶液:准确称取适量的多氯联苯标准品,分别用正己烷配制成浓度

为 200 mg/L 的溶液；-18 °C 密封保存，保存期 12 个月。

10.4.2 混合标准工作溶液：分别准确吸取适量 8 种多氯联苯标准储备溶液，用正己烷逐级稀释成 1.00 mg/L 的混合标准工作溶液；-18 °C 密封保存，保存期 3 个月。

10.4.3 内标物工作液：准确吸取适量的内标物(¹³C₁₂-PCB 209)标准储备溶液，用正己烷配制成浓度为 1.00 mg/L 的溶液；-18 °C 密封保存，保存期 3 个月。

10.4.4 混合标准系列溶液：吸取适量的混合标准工作溶液和内标物工作液，用正己烷配成浓度为 0.005 0 mg/L、0.010 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L 和 0.200 mg/L 的混合标准系列溶液(内标物浓度均为 0.050 mg/L)。现配现用。

10.5 材料

同 3.5。

11 仪器和设备

11.1 气相色谱-质谱仪(GC-MS)。

11.2 水浴振荡器。

11.3 快速溶剂萃取仪(ASE)。

11.4 天平：感量 0.01 g 和 0.000 01 g。

11.5 离心机：转速 \geq 5 000 r/min。

11.6 旋转蒸发器。

11.7 氮吹浓缩仪。

11.8 涡旋振荡器。

12 分析步骤

12.1 取样

操作同 5.1。

12.2 试样的制备

操作同 5.2。

12.3 提取

12.3.1 水浴振荡提取(适用于单层食品接触用纸)

称取约 2 g(精确至 0.01 g)样品于 50 mL 具塞玻璃离心管中，加入¹³C₁₂-PCB 209 内标物工作液(1.00 mg/L)100 μ L 后，操作同 5.3.1。

12.3.2 快速溶剂萃取(适用于单层食品接触用纸和复合食品接触用纸)

称取约 2 g(精确至 0.01 g)样品，加入¹³C₁₂-PCB 209 内标物工作液(1.00 mg/L)100 μ L 后，操作同 5.3.2。

12.4 净化

操作同 5.4。

12.5 测定

12.5.1 气相色谱-质谱参考条件

- a) 色谱柱:5%苯基-甲基聚硅烷填料毛细管柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm 。
- b) 进样口温度:280 $^{\circ}\text{C}$ 。
- c) 升温程序:开始温度 90 $^{\circ}\text{C}$;以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;以 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。
- d) 离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$ 。
- e) 离子源电压:70 eV。
- f) 载气:高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$),1.0 mL/min。
- g) 进样量:不分流模式,1.0 μL 。
- h) 8 种多氯联苯及内标物($^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 209)的特征离子见表 C.1。

12.5.2 试样测定

标准系列溶液和试样溶液中的被测物的响应值应在仪器检测的线性范围内。8 种多氯联苯及内标物的标准溶液的气相色谱-质谱总离子流图参见图 D.1。除不加试样外,采用完全相同的分析步骤、试剂和用量,进行试剂空白试验。

13 分析结果的表述

同 6。

14 精密度

在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

15 其他

本标准中食品接触用纸中 8 种多氯联苯(PCB 18、PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153 和 PCB 180)的定量限均为 0.010 mg/kg。

附录 A

8 种多氯联苯及内标物的相关信息

8 种多氯联苯及内标物的相关信息见表 A.1。

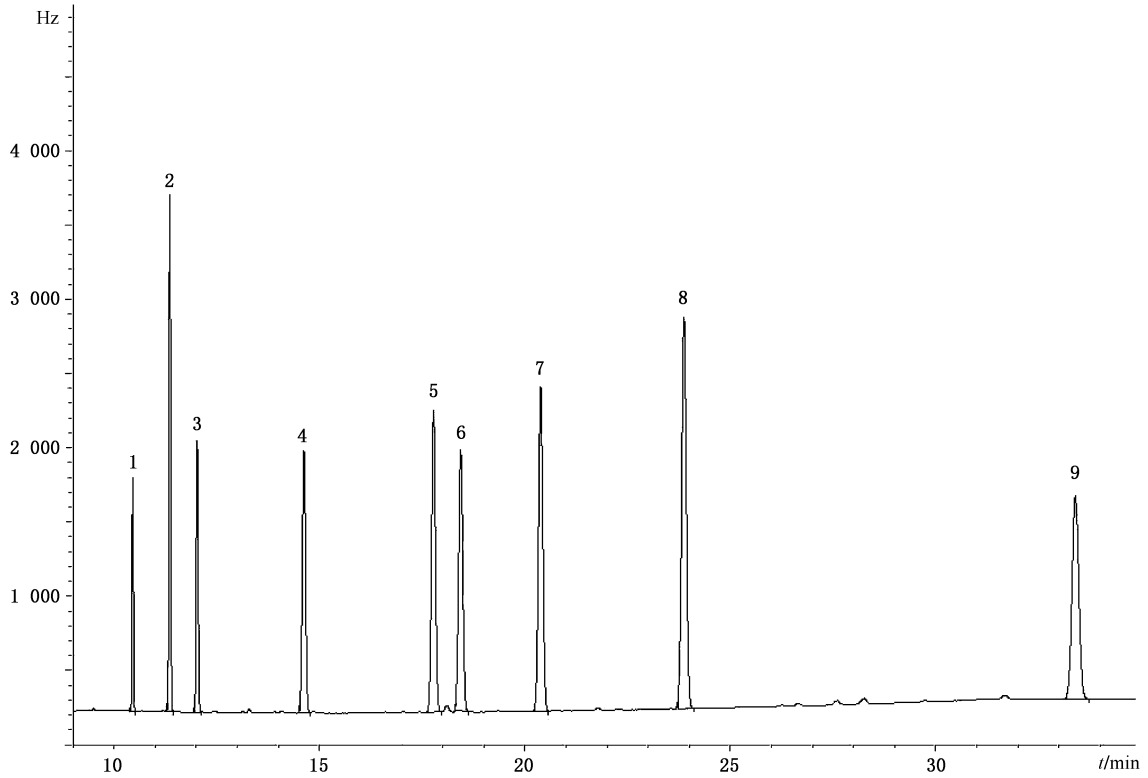
表 A.1 8 种多氯联苯及内标物的相关信息

| 化合物名称 | IUPAC 编号 | 分子式 | CAS No. | 相对分子质量 |
|--|--|--|------------|--------|
| 2,2',5-三氯联苯 | PCB 18 | C ₁₂ H ₇ Cl ₃ | 37680-65-2 | 257.54 |
| 2,4,4'-三氯联苯 | PCB 28 | C ₁₂ H ₇ Cl ₃ | 7012-37-5 | 257.54 |
| 2,2',5,5'-四氯联苯 | PCB 52 | C ₁₂ H ₆ Cl ₄ | 35693-99-3 | 291.99 |
| 2,2',4,5,5'-五氯联苯 | PCB 101 | C ₁₂ H ₅ Cl ₅ | 37680-73-2 | 326.43 |
| 2,3',4,4',5-五氯联苯 | PCB 118 | C ₁₂ H ₅ Cl ₅ | 31508-00-6 | 326.43 |
| 2,2',3,4,4',5'-六氯联苯 | PCB 138 | C ₁₂ H ₄ Cl ₆ | 35065-28-2 | 360.88 |
| 2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 | PCB 153 | C ₁₂ H ₄ Cl ₆ | 35065-27-1 | 360.88 |
| 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 | PCB 180 | C ₁₂ H ₃ Cl ₇ | 35065-29-3 | 395.32 |
| 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯 | PCB 209 | C ₁₂ Cl ₁₀ | 2051-24-3 | 498.66 |
| ¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯 | ¹³ C ₁₂ -PCB 209 | ¹³ C ₁₂ Cl ₁₀ | — | 511 |

附录 B

8 种多氯联苯及内标物的标准溶液的气相色谱图

8 种多氯联苯及内标物的标准溶液的气相色谱图见图 B.1。



说明：

- 1——PCB 18；
- 2——PCB 28；
- 3——PCB 52；
- 4——PCB 101；
- 5——PCB 118；
- 6——PCB 153；
- 7——PCB 138；
- 8——PCB 180；
- 9——PCB 209。

图 B.1 8 种多氯联苯及内标物的标准溶液的气相色谱图

附录 C

8 种多氯联苯及内标物的特征离子

8 种多氯联苯及内标物的特征离子见表 C.1。

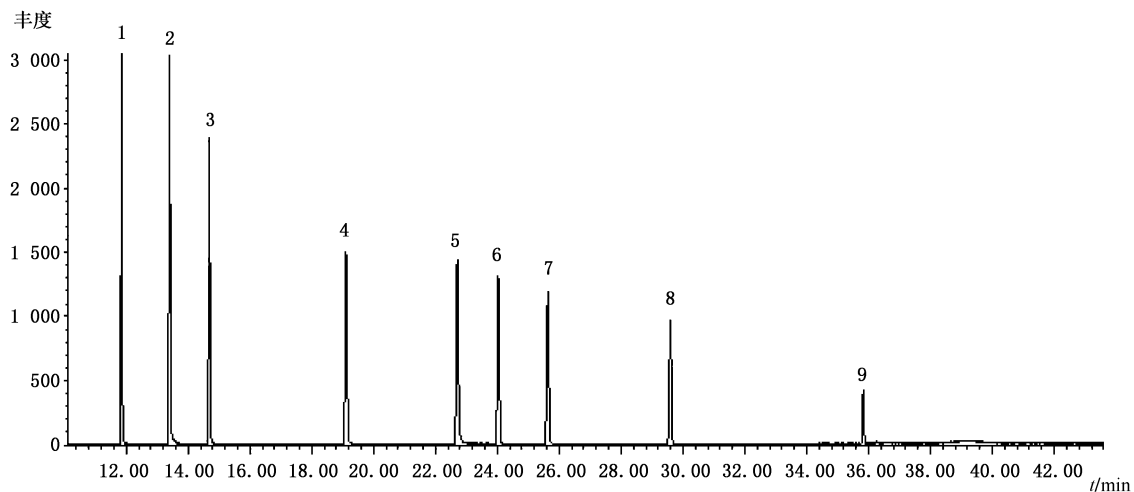
表 C.1 8 种多氯联苯及内标物的特征离子

| 化合物名称 | 特征离子(m/z) | |
|-------------------------------|---------------|-------------|
| | 定量离子 | 定性离子 |
| PCB 18 | 256 | 256 258 186 |
| PCB 28 | 256 | 256 258 186 |
| PCB 52 | 292 | 292 290 220 |
| PCB 101 | 326 | 326 328 254 |
| PCB 118 | 326 | 326 328 254 |
| PCB 138 | 360 | 360 362 290 |
| PCB 153 | 360 | 360 362 290 |
| PCB 180 | 394 | 394 396 324 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 209 | 440 | 440 438 |

附录 D

8 种多氯联苯及内标物的标准溶液的气相色谱-质谱总离子流图

8 种多氯联苯及内标物的标准溶液的气相色谱-质谱总离子流图见图 D.1。



说明:

- 1——PCB 18;
- 2——PCB 28;
- 3——PCB 52;
- 4——PCB 101;
- 5——PCB 118;
- 6——PCB 153;
- 7——PCB 138;
- 8——PCB 180;
- 9—— $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 209。

图 D.1 8 种多氯联苯及内标物的标准溶液的气相色谱-质谱总离子流图