



中华人民共和国国家标准

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

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 GB/T 5009.122—2003《食品容器、包装材料用聚氯乙烯树脂及成型品中残留 1,1-二氯乙烷的测定》、GB/T 5009.67—2003《食品包装用聚氯乙烯成型品卫生标准的分析方法》和 GB/T 5009.68—2003《食品容器内壁过氯乙烯涂料卫生标准的分析方法》中氯乙烯单体的测定、GB/T 23296.14—2009《食品接触材料 塑料中氯乙烯单体的测定 气相色谱法》、GB/T 23296.13—2009《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中氯乙烯的测定 气相色谱法》、SN/T 2898—2011《出口食品接触材料 金属材料表面涂层中氯乙烯迁移量的测定 气相色谱质谱法》。

本标准与 GB/T 5009.122—2003、GB/T 5009.67—2003、GB/T 5009.68—2003、GB/T 23296.14—2009、GB/T 23296.13—2009、SN/T 2898—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 氯乙烯的测定和迁移量的测定”;
- 修改了适用范围;
- 检测方法统一为气相色谱法。

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

1 范围

本标准规定了食品接触材料用塑料及其制品中氯乙烯的测定和氯乙烯迁移量的测定方法。
本标准适用于聚氯乙烯或氯乙烯共聚物中氯乙烯的测定和迁移量的测定。
本标准也适用于聚氯乙烯或氯乙烯共聚物中1,1-二氯乙烯的测定。

氯乙烯的测定

2 原理

将试样放入密封平衡瓶中,用*N,N*-二甲基乙酰胺溶解。在一定温度下,氯乙烯扩散,当达到气液平衡时,取液上气体注入气相色谱仪,氢火焰离子化检测器测定,外标法定量。

3 试剂与材料

除非另有说明,所有试剂均为分析纯。

3.1 试剂

N,N-二甲基乙酰胺:纯度大于99%。

3.2 标准品

氯乙烯基准溶液:5 000 mg/L,丙酮或甲醇作溶剂。

3.3 标准溶液配制

3.3.1 氯乙烯储备液的配制(10 mg/L):在10 mL棕色玻璃瓶中加入10 mL *N,N*-二甲基乙酰胺,用微量注射器吸取20 μ L氯乙烯基准溶液到玻璃瓶中,立即用瓶盖密封,平衡2 h后,保存在4 $^{\circ}$ C冰箱中。

3.3.2 氯乙烯标准工作溶液的配制:在7个顶空瓶中分别加入10 mL *N,N*-二甲基乙酰胺,用微量注射器分别吸取0 μ L、50 μ L、75 μ L、100 μ L、125 μ L、150 μ L、200 μ L氯乙烯储备液缓慢注射到顶空瓶中,立即加盖密封,混合均匀,得到*N,N*-二甲基乙酰胺中氯乙烯浓度分别为0 mg/L、0.050 mg/L、0.075 mg/L、0.100 mg/L、0.125 mg/L、0.150 mg/L、0.200 mg/L。

4 仪器与设备

4.1 气相色谱仪:配置自动顶空进样器和氢火焰离子化检测器。

4.2 玻璃瓶:10 mL,瓶盖带硅橡胶或者丁基橡胶密封垫。

- 4.3 顶空瓶:20 mL,瓶盖带硅橡胶或者丁基橡胶密封垫。
- 4.4 微量注射器:25 μL 、100 μL 、200 μL 。
- 4.5 分析天平:感量 0.000 1 g 和 0.01 g。

5 分析步骤

5.1 试液制备

称取 1 g(精确到 0.01 g)剪碎后的试样(面积不大于 1 cm \times 1 cm)于顶空瓶中,加入 10 mL 的 *N,N*-二甲基乙酰胺,立即加盖密封,振荡溶解(如果溶解困难,可适当升温),待完全溶解后放入自动顶空进样器待测。

5.2 测定

5.2.1 仪器参考条件

5.2.1.1 自动顶空进样器条件

- a) 定量环:1 mL 或 3 mL;
- b) 平衡温度:70 $^{\circ}\text{C}$;
- c) 定量环温度:90 $^{\circ}\text{C}$;
- d) 传输线温度:120 $^{\circ}\text{C}$;
- 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:如采用手动顶空进样,参考方法见附录 A。

5.2.1.2 色谱条件

- a) 色谱柱:聚乙二醇毛细管色谱柱,长 30 m,内径 0.32 mm,膜厚 1 μm ,或等效柱;
- b) 柱温程序:起始 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 20 $^{\circ}\text{C}$ 速率升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;
- c) 载气:氮气,流速 1 mL/min;
- d) 进样模式:分流,分流比 1:1;
- e) 进样口温度:200 $^{\circ}\text{C}$;
- f) 检测器温度:200 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.2.2 标准工作曲线的制作

对 3.3.2 中制备的标准工作溶液在 5.2 所列仪器参数下进行检测,以氯乙烯标准工作溶液质量浓度为横坐标,以对应的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线,得到线性方程。标准溶液色谱图见附录 B。

5.2.3 定量测定

对 5.1 中制备的样品在 5.2 所列仪器参数下进行检测,根据氯乙烯色谱峰峰面积,由标准曲线计算出样液中氯乙烯单体量。

6 分析结果的表述

试样中的氯乙烯按式(1)计算:

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

式中:

X ——试样中氯乙烯单体的量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ ——样液中氯乙烯的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——样品溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

结果保留两位有效数字。

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得超过算术平均值的10%。

8 其他

本标准中氯乙烯的检出限0.1 mg/kg,定量限为0.5 mg/kg。

氯乙烯迁移量的测定

9 原理

将食品模拟物放入密封平衡瓶中,在一定温度下,氯乙烯扩散,当达到气液平衡时,取液上气体注入气相色谱仪,氢火焰离子化检测器测定,外标法定量。

10 试剂与材料

除非另有说明,所有试剂均为分析纯。

10.1 试剂

10.1.1 水性、酸性、酒精类、油脂类食品模拟物:按GB 31604.1的规定。

10.1.2 N,N -二甲基乙酰胺:纯度大于99%。

10.2 试剂配制

水性、酸性、酒精类、油脂类食品模拟物:按GB 5009.156配制。

10.3 标准品

氯乙烯基准溶液:5 000 mg/L,丙酮或甲醇作溶剂。

10.4 标准溶液配制

10.4.1 氯乙烯储备液:在6个10 mL玻璃瓶中分别加入10 mL N,N -二甲基乙酰胺,在每个瓶中依次

加入 5 μL 、10 μL 、20 μL 、30 μL 、40 μL 、50 μL 氯乙烯基准溶液,立即密封玻璃瓶,混合均匀,得到氯乙烯浓度依次为 2.5 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、15.0 mg/L、20.0 mg/L、25.0 mg/L。保存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中。

10.4.2 水性食品模拟物标准工作溶液:在 6 个顶空瓶中分别加入 10 mL 水,向每个顶空瓶中依次加入不同浓度的氯乙烯储备液 20 μL ,立即加盖密封,混合均匀,得到水中氯乙烯浓度依次为 0.005 0 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.030 mg/L、0.040 mg/L 和 0.050 mg/L。采用同样方式,分别用酸性、酒精类食品模拟物配制同样浓度系列的氯乙烯标准工作溶液。

10.4.3 油脂类食品模拟物标准工作溶液:分别称取 10 g(精确至 0.1 g)油脂类食品模拟物于 6 个顶空瓶中,向每个顶空瓶中依次加入不同浓度的氯乙烯储备液 20 μL ,立即加盖密封,混合均匀,得到油脂类食品模拟物中氯乙烯浓度依次为 0.005 0 mg/kg、0.010 mg/kg、0.020 mg/kg、0.030 mg/kg、0.040 mg/kg 和 0.050 mg/kg。

注:标准溶液配制前,食品模拟物需提前在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中充分冷却,标准溶液配制过程中操作应快速。

11 仪器与设备

11.1 气相色谱仪:配置自动顶空进样器和氢火焰离子化检测器。

11.2 分析天平:感量 0.000 1 g,0.01 g。

11.3 玻璃瓶:10 mL,瓶盖带硅橡胶或者丁基橡胶密封垫。

11.4 顶空瓶:20 mL,瓶盖带硅橡胶或者丁基橡胶密封垫。

11.5 微量注射器:10 μL 、25 μL 、50 μL 。

12 分析步骤

12.1 食品模拟物试液的制备

12.1.1 总则

本标准食品模拟试验采用水性、酸性、酒精类、油脂类食品模拟物,可以包括水性食品、酸性食品、含酒精类饮料和脂肪类食品。所需试液通过迁移试验获取,可在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存 1 周。

12.1.2 迁移实验

按照 GB 31604.1 和 GB 5009.156 的规定进行。

12.1.3 浸泡液的处理

12.1.3.1 水性、酸性、酒精类食品模拟物

准确量取迁移实验中得到的食品模拟物 10 mL,加入 20 mL 顶空瓶中,立即加盖密封,待测。

12.1.3.2 油脂类食品模拟物

准确称取迁移实验中得到的油脂类食品模拟物 10 g(精确至 0.1 g),加入 20 mL 顶空瓶中,立即加盖密封,待测。

12.2 空白试液的制备

按照 12.1.3 操作程序处理未与食品接触材料接触的食品模拟物。

12.3 测定

12.3.1 仪器参考条件

同 5.2。

12.3.2 标准工作曲线的制作

按照 12.3.1 所列测定条件,对标准工作溶液进行检测。以食品模拟物标准工作溶液中氯乙烯浓度为横坐标,以对应的峰面积为纵坐标,绘制标准工作曲线。

12.3.3 定量测定

对食品模拟物试液和空白试液依次进样,得到氯乙烯色谱峰峰面积,计算过程中扣除空白值。根据氯乙烯色谱峰峰面积,由标准曲线计算出样液中氯乙烯的浓度。

13 分析结果的表述

由标准曲线得到试样溶液中氯乙烯的浓度,按 GB 5009.156 进行迁移量计算,得到食品接触材料及制品中氯乙烯的迁移量。计算保留两位有效数字。

14 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得超过算术平均值的 10%。

15 其他

水性、酸性和酒精类食品模拟物中氯乙烯的检出限为 0.001 mg/L,定量限为 0.005 mg/L。油脂类食品模拟物中氯乙烯的检出限为 0.001 mg/kg,定量限为 0.005 mg/kg。

附 录 A
手动进样方法

- A.1 如果自动顶空进样无法实现时,可以采用手动进样。
- A.2 手动进样宜采用内标法定量,内标物可为乙醚或者其他合适的化合物。
- A.3 进样操作:将盛有待测液的顶空瓶放入 $70\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中,平衡 30 min;用预热过的气密性玻璃注射器反复抽取顶空气体 3 次~5 次,然后准确抽取顶空气体 1 mL 快速注入到气相色谱仪中;整个操作中保持样品恒温。

附录 B
氯乙烯标准溶液气相色谱图

氯乙烯标准溶液气相色谱图(0.1 mg/L)见图 B.1。

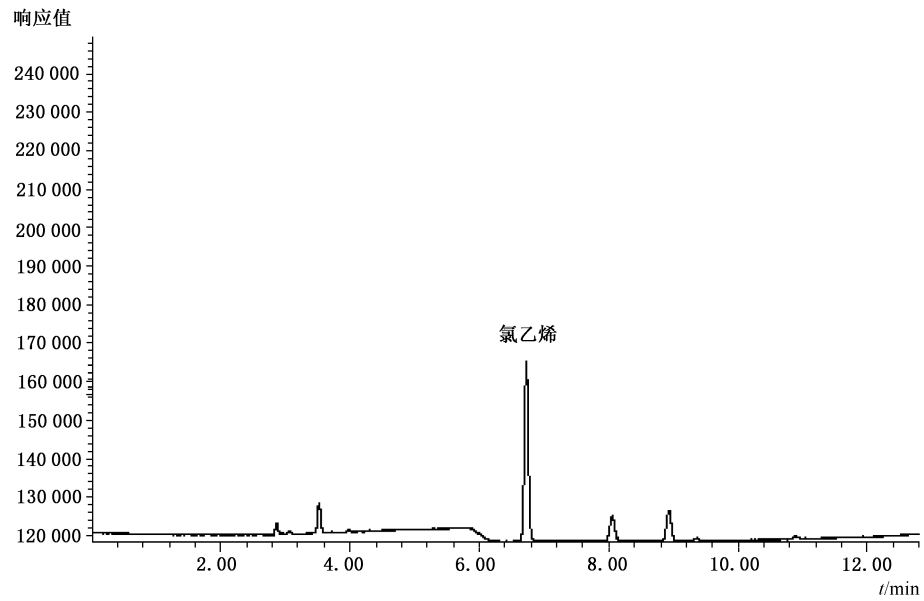


图 B.1 氯乙烯标准溶液气相色谱图(0.1 mg/L)

