SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 2197—2008

食品接触材料　高分子材料 食品和食品模拟物中丙烯腈的测定 气相色谱法

Food contact materials—Polymer materials—Determination of acrylonitrile in food and food simulants—Gas chromatography

2008-11-18 发布　　2009-06-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局　发布

前　言

本标准等同采用欧洲标准 BS EN 13130-3:2004《食品接触材料及制品　限制塑料物质　第3部分:食品和食品模拟物中丙烯腈含量的测定》(英文版)。

本标准的技术性要求完全等同于 BS EN 13130-3:2004。

为了适应我国国情,本标准在采用 BS EN 13130-3:2004 时进行了编辑性修改,主要差异如下:

——删除了 BS EN 13130-3:2004 中目次、前言、绪论、7.1.1 条注、第 10 章、参考文献。

——第 2 章根据标准编写要求改为规范性引用文件。

——增加附录 D 用以说明使用毛细管柱时所建议的色谱条件。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 均为规范性附录,附录 D 为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准由中华人民共和国宁波出入境检验检疫局负责起草。

本标准主要起草人:林振兴、邬蓓蕾、袁丽凤、奚中威、王豪、叶海雷。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

食品接触材料　高分子材料
食品和食品模拟物中丙烯腈的测定
气相色谱法

1　范围

本标准规定了食品和食品模拟物中丙烯腈单体的测定方法。

本标准适用于水性食品模拟物、脂肪性食品模拟物橄榄油、其他脂肪性食品模拟物、模拟物D(如：合成甘油三酯混合物、葵花籽油和玉米油)以及液体和固体食品(如饮料和软黄油)。

本标准中丙烯腈单体的含量表示为每千克食品或食品模拟物中含有丙烯腈的毫克数。

根据应用的检测条件(见8.2.3中注)，本标准适用于食品模拟物中丙烯腈单体最低含量为0.005 mg/kg～0.010 mg/kg或者更低含量的定量测定。对于所提及的食品中丙烯腈单体测定，一般可以达到0.020 mg/kg的测定低限。

注：本标准适用于15%(体积分数)酒精溶液中丙烯腈的检测，同时也适用于10%(体积分数)的酒精溶液。

2　规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

SN/T 2280—2009　食品接触材料　塑料中受限物质　塑料中物质向食品及食品模拟物特定迁移试验方法和含量测定以及食品模拟物暴露条件选择的指南

3　原理

用带顶空自动进样器和氮选择性检测器的气相色谱仪检测食品或食品模拟物中的丙烯腈含量。丙腈作内标物，在空白样品中加入丙烯腈进行校准来获得定量结果。如果无法获得空白样品，则可以采用附录A中的标准加入法。

如果内标法存在干扰，则可以采用附录B中的外标法进行校准。

如果无法利用顶空自动进样器进行操作，则可以应用附录C中的手动进样法。

丙烯腈含量的进一步确证，可以采用气相色谱/质谱联用(GC/MS)法或者用另一根极性不同的色谱柱进行再分析。

4　试剂

4.1　丙烯腈($CH_2=CH\text{-}CN$)：纯度大于99%(质量分数)。

4.2　丙腈($CH_3\text{-}CH_2\text{-}CN$)：与丙烯腈具有相同保留时间的杂质峰面积不能大于1%。

4.3　1,2-丙二醇碳酸酯($CH_3\text{-}CH\text{-}OCOO\text{-}CH_2$)：标准大气压下的沸点为240 ℃～243 ℃，与丙烯腈或丙腈具有相同保留时间的杂质峰面积应小于1%。

4.4　氮气：纯度达到99.999%。

4.5　丙烯腈标准溶液

4.5.1　按照下列步骤配制约12.5 mg/mL的丙烯腈标准储备溶液：

a)　在100 mL容量瓶中加入50 mL 1,2-丙二醇碳酸酯(4.3)，盖上塞子，准确称量(精确到

0.2 mg)，滴加约 1.5 mL(1.25 g)丙烯腈(4.1)到 1,2-丙二醇碳酸酯中，摇匀，再准确称量(精确到 0.2 mg)，取两次称量差作为丙烯腈加入量，用 1,2-丙二醇碳酸酯定容到 100 mL；

b) 重复 a)的步骤配制另一份丙烯腈标准储备溶液。

4.5.2 按照下列步骤将丙烯腈标准储备溶液稀释成标准溶液

a) 用精度为 0.1 mL 的移液管，将 4.5.1 中配制的其中一份丙烯腈标准储备溶液分两步稀释 100 倍，每步取 10 mL 的丙烯腈标准储备溶液与 90 mL 1,2-丙二醇碳酸酯相混合，得到约 125 μg/mL 的中间标准溶液。分别将 48 mL、45 mL 和 40 mL 的 1,2-丙二醇碳酸酯准确加入至三个 55 mL 的玻璃小瓶中，再分别在三个小瓶中准确加入 2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 的中间标准溶液，用内表层覆盖有聚四氟乙烯膜的盖子封住小瓶，摇匀；

b) 重复 a)步骤将 4.5.1 中配制的另一份丙烯腈标准储备溶液稀释成同样的三份丙烯腈标准溶液。

注：经上述步骤配制的丙烯腈标准溶液浓度分别约为 5 μg/mL、12.5 μg/mL、25 μg/mL，此系列标准溶液可以在 4 ℃条件下贮存 4 周。

4.6 按照与 4.5 相似的过程用 1,2-丙二醇碳酸酯配制一份浓度约 25 μg/mL 的丙腈标准溶液。

5 仪器

5.1 气相色谱仪：配有氮选择性检测器和顶空自动进样器。

5.2 气相色谱柱：要求能将 1,2-丙二醇碳酸酯与丙烯腈和丙腈分离，丙烯腈和丙腈的峰面积与其他化合物的峰面积重叠应小于 1%。

注：推荐以下色谱柱用于丙烯腈的检测：

a) 不锈钢填充柱(2 m×3 mm)：固定液为 15%聚乙二醇 1 500，载体为硅藻土(60 目～100 目)；

b) 不锈钢填充柱(1.8 m×2 mm)：固定液为 0.2%聚乙二醇 1 500，载体为石墨化炭黑 USP(S7)(80 目～100 目)；

c) 玻璃填充柱(3 m×2 mm)：固定液为 20%聚乙二醇 20，载体为熔融-煅烧硅藻土(60 目～80 目)；

d) 毛细管色谱柱(25 m×0.32 mm×1.2 μm)：硅胶键合 100%二甲基硅氧烷固定相；

e) 毛细管色谱柱(12 m×0.20 mm×0.33 μm)：硅胶键合改性的聚乙二醇脂肪酸固定相。

5.3 样品瓶：25 mL 或其他适合于自动进样的规格，配有丁基橡胶隔垫和金属密封盖。

注：丁基橡胶隔垫对丙烯腈的检测不能产生干扰，内表层最好覆盖有聚四氟乙烯(PTFE)膜。

5.4 50 μL 微量注射器和 5 mL 注射器。

6 样品

6.1 实验室样品

用于本标准的食品或食品模拟物的实验室样品根据 SN/T 2280—2009 获得，不含丙烯腈的同类空白样品用于校准，将样品在 4 ℃条件下用密闭容器避光保存。

注：丙烯腈一般不会在取样过程中损失，也不会在运输和 4 周内的贮存过程中损失。

6.2 试样的制备

6.2.1 概要

由于食品或食品模拟物中丙烯腈的含量基本上接近测定低限，因此应该格外注意在样品制备过程中可能引入的外来污染。以下几点需要引起注意：

a) 在装入食品或食品模拟物样品之前，预先用高纯氮气吹扫样品瓶(5.3)；

b) 为了避免由于挥发而造成的交叉污染，迁移测试过程及食品或食品模拟物的子样制备过程应避免在存放丙烯腈或丙腈的实验室内进行；

c) 为了避免标准溶液加入时残留在隔垫内，特别是内表层覆盖有聚四氟乙烯膜时，建议直接将标准溶液加入到装食品或食品模拟物的小瓶中，而不要通过隔垫注入。

6.2.2 试液的制备

对于液体食品，用 5 mL 的注射器(5.4)移取 5.0 mL±0.1 mL 的食品或水性食品模拟物装入样品瓶中(5.3)。对于固体食品(如软黄油)、橄榄油和模拟物 D，称取 5.0 g±0.1 g 食品或食品模拟物装入样品瓶中。用 50 μL 进样器(5.4)在装食品或食品模拟物的小瓶中加入 20 μL 1,2-丙二醇碳酸酯(4.3)和 20 μL 丙腈标准溶液(4.6)，然后用隔垫和盖子封住小瓶。

6.2.3 食品或食品模拟物校准溶液的制备

注：如果无法获得不含丙烯腈的食品或食品模拟物，则可以采用附录 A 中的标准加入法。

按照试液的制备过程(6.2.2)，只将加入的 20 μL 1,2-丙二醇碳酸酯溶剂(4.3)换成加入 20 μL 其中的一种标准溶液(4.5.2)。

6.2.4 空白样品的制备

在不含丙烯腈的食品或食品模拟物中，按照试液的制备过程(6.2.2)，只将加入的 20 μL 丙腈内标，换成 20 μL 1,2-丙二醇碳酸酯。

7 分析步骤

7.1 气相色谱仪准备

7.1.1 气相色谱条件

根据所使用的气相色谱仪和色谱柱类型，建立合适的气相色谱条件，典型的色谱条件参见附录 D。

7.1.2 氮选择性检测器的优化

根据操作指导书优化空气和氢气的流量。

注：由于载气流量(7.1.1)对检测器灵敏度的影响比较小，在大多数情况下，当更换新的铷珠时，可以不再调节氢气和空气的流量。一般可以调节检测器的电压改变检测器灵敏度。当丙烯腈含量为 20 μg/L 的试液在检测器上所产生信号的信噪比小于 3 时，如没有其他故障存在，应考虑更换检测器的铷珠。

7.1.3 校准

每个样品应进行平行试验。

通过在不含丙烯腈的食品或食品模拟物中分别加入三个丙烯腈标准溶液(4.5.2)来建立校准曲线。用于校准的食品或食品模拟物应与被分析的食品或食品模拟物为同一类型。

由独立的两个标准储备溶液分别配制两套校准溶液，建立两条校准曲线，进行相互核对，两套校准溶液的峰面积偏差不能超过±5%。

标准溶液的信号应该明显高于在同一保留时间的空白样品的信号。另一方面，由于氮选择性检测器可能存在的非线性响应，标准溶液中丙烯腈和丙腈的浓度应尽量相近。考虑到上述两个原因，校准时使用的丙烯腈标准溶液不要高于本标准提供的浓度。

7.2 气相色谱检测

注：本标准中校正因子主要取决于两个因素，一个是氮选择性检测器的响应，一个是丙烯腈和丙腈的挥发系数。因此，要求试样(6.2)的制备过程在相同的条件下进行。

当开始检测时，应该对基线的稳定性和检测器的线性响应进行检查，特别是利用附录 A 中的标准加入法进行检测时更需要做到这一点。检测器对丙烯腈和丙腈的响应灵敏度会随时间发生变化，因此应该在对一系列样品进行检测之前和之后分别检测三个校准溶液，另外，在分析完五个样品之后应该分别检测中间浓度的校准溶液(6.2.3)和空白样品(6.2.4)。

将试样(6.2)在顶空进样器的加热器中于 70 ℃±1 ℃温度下平衡 2 h。

根据保留时间对丙烯腈和丙腈进行定性，并测量其相应的峰高或峰面积。

8 结果表示

8.1 概要

假定所有的检测都应取相同体积或质量的食品或食品模拟物，如果使用内标法，则也应该加入同样体积的内标物和标准溶液。

8.2 计算方法

8.2.1 干扰情况下的计算法

如果不含有丙腈的空白监控样品在丙腈色谱峰范围内的干扰超过校准溶液中丙腈峰面积的10%或者空白样品的检测显示这种干扰的绝对值超过±20%时，可以采用附录B中的外标法进行检测。同样，如果按照8.2.2或8.2.3的方法进行检测时，发现不含丙烯腈的空白样品含有超过0.010 mg/kg的干扰峰时，可以采用附录A的标准加入法进行检测。

8.2.2 校准曲线法

根据不同浓度校准溶液的丙烯腈和丙腈的峰高或者峰面积比值，绘制比值与丙烯腈浓度的双对数校准曲线，丙烯腈浓度采用毫克每升或毫克每千克表示。按7.2操作得到试样中丙烯腈和丙腈的峰高或峰面积的比值，在校准曲线上查得试样的丙烯腈浓度(6.2.2)。

丙烯腈浓度在液体食品和水性食品中以毫克每升表示，在固体食品、油性食品或食品模拟物D中以毫克每千克表示。

8.2.3 计算法

按式(1)计算校正因子：

$$f_{is} = c_{AN,cal} \times \frac{Y_{PN,cal} - Y_{PN,ctrl}}{Y_{AN,cal} - Y_{AN,ctrl}} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

f_{is}——校正因子；

$c_{AN,cal}$——校准溶液(6.2.3)中的丙烯腈浓度，以毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg)表示；

$Y_{PN,cal}$——校准溶液中丙腈的峰高或峰面积；

$Y_{PN,ctrl}$——空白样品(6.2.4)中丙腈的峰高或峰面积；

$Y_{AN,cal}$——校准溶液中丙烯腈的峰高或峰面积；

$Y_{AN,ctrl}$——空白样品中丙烯腈的峰高或峰面积。

按式(2)计算样品中丙烯腈的浓度：

$$c_{AN} = f_{is} \times \frac{Y_{AN} - Y_{AN,ctrl}}{Y_{PN} - Y_{PN,ctrl}} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：

c_{AN}——样品中丙烯腈的浓度，以毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg)表示；

f_{is}——取6.2.3中的多个校准溶液所获得的校正因子的平均值；

Y_{PN}——样品中丙腈的峰高或者峰面积；

$Y_{PN,ctrl}$——空白样品中丙腈的峰高或者峰面积；

Y_{AN}——样品中丙烯腈的峰高或者峰面积；

$Y_{AN,ctrl}$——空白样品中丙烯腈的峰高或者峰面积。

注：2002/72/EC指令假定所有模拟物的相对密度为“1”。因此，相对于82/711/EEC指令中以毫克每千克表示的迁移量，本标准中以毫克每升表示的迁移量相当于以毫克每千克表示的迁移量。

由以上公式获得的迁移量可以表示为毫克每千克或毫克每升。

8.2.4 特定迁移量的计算

实验室样品的丙烯腈浓度按照第7章进行检测，然后再根据浸泡样品的体积和样品表面积与模拟物的比值将结果进行数学转换，以便换算成特定的迁移量与限量相比对，具体的换算过程参见SN/T 2280—2009中第13章。

8.3 精密度和测定低限

8.3.1 方法验证

采用水果汁、葡萄酒和葵花籽油样品的协同试验，对方法进行验证。每个参与实验室获得了三种空

白样品及在上述三种空白样品中分别加入了丙烯腈浓度约为 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L 的样品。由于使用了具有可比浓度的校准溶液，测定的空白监控样品的值能被修正。

8.3.2 重复性和再现性

对于浓度为 0.020 mg/L 的样品，在 95%置信区间内每个实验室结果的重复性 r 为 0.005 mg/L，再现性 R 为 0.011 mg/L。

无论采用内标法还是外标法，都不影响本标准的重复性 r 和再现性 R 值。

8.3.3 测定低限

按 3 倍信噪比或空白样品的 6 倍标准偏差，得到方法的测定低限范围为 0.005 mg/kg～0.020 mg/kg。因此，本标准可用于食品中丙烯腈含量为 0.020 mg/kg 的定量分析。

注：对于测定低限很难达到 0.005 mg/kg～0.010 mg/kg 的实验室，可以采取以下措施：由于丙烯腈在所有食品模拟物中都具有很好的溶解性，因此在迁移试验时可以通过减少食品模拟物体积与接触面积的比率来获得更低的测定低限。如通过将比率从 1 000 mL/6 dm^2 减少到 500 mL/6 dm^2，实验室的迁移量的测定低限可以达到 0.010 mg/kg，进一步减少食品模拟物体积与接触面积的比率可实现更低的测定低限。

对于测定低限可以达到 0.005 mg/kg～0.010 mg/kg 范围的实验室，通过上述方法，迁移量的测定低限可以达到 0.005 mg/kg，甚至更低。

9 确证

9.1 确证的必要性

当从材料中迁移到食品或食品模拟物中的丙烯腈浓度按照 8.2 检测超过限量值 0.020 mg/kg 时，则应该按照 9.2 或 9.3 对结果进行进一步的确证。

9.2 气相色谱-质谱法确证

在选择离子模式状态下，对试液(6.2.2)、校准溶液(6.2.3)和空白样品(6.2.4)进行重新检测。丙烯腈和丙腈目标离子分别选择 53 m/z 和 55 m/z。丙烯腈和丙腈的峰都应取半峰宽(峰高的两分之一处)或者绝对保留时间的 2%范围内的最大值。对于标准溶液，则要求在更小的范围内取最大值。按照第 8 章，利用得到的峰面积比对食品或食品模拟物中的丙烯腈的浓度进行计算，此计算值被认为是真实值。

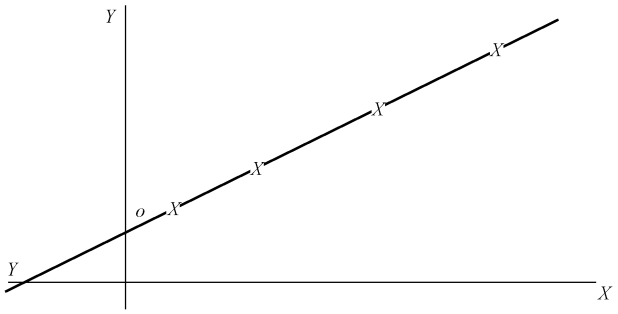
9.3 用不同极性色谱柱确证

用另一根不同极性的色谱柱(如：弱极性的含 5%苯基和 95%甲基硅氧烷柱或类似的柱子代替极性的 Carbowax 20M 柱或类似的柱子)对试液(6.2.2)、校准溶液(6.2.3)和空白样品(6.2.4)进行重新检测。对于每一根色谱柱，丙烯腈和丙腈的峰都应取半峰宽或者绝对保留时间的 2%范围内的最大值，对于标准溶液，则要求在更小的范围内取最大值。如果丙烯腈浓度在两根柱子上的分析结果偏差小于 10%，则两次结果的平均值被认为是真实值。如果不能达到此要求，则应按照 9.2 进行确证。

附 录 A
（规范性附录）
标准加入法

A.1 当很难获得不含丙烯腈的空白食品或食品模拟物时，可以采用标准加入法。在此情况下，为了提高精密度，先检测一下样品中丙烯腈的大致浓度，然后参照此浓度加入相应量的丙烯腈，二级校准中加入3倍～4倍的丙烯腈。

A.2 监控样品中固有的丙烯腈含量难以验证，会导致误差的可能来源。同样，校正因子难以在长时间内保持稳定，因此，在使用标准加入法时，应按照7.2过程进行操作。



X 轴——加入到样品中的丙烯腈量(mg/L)；

Y 轴——丙烯腈/丙腈的峰面积比；

o——试液(6.2.2)中丙烯腈/丙腈的峰面积比；

X——校准溶液(6.2.3)中丙烯腈/丙腈的峰面积比；

Y——校准曲线和 X 轴的交点，此过程的交叉点 Y 直接得到了样品中丙烯腈的浓度，以毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg)表示。

注：当标准加入法得到的结果与第8章中得到的结果存在差异时，一般会比第8章中得到的结果高。

图 A.1 标准加入法结果的估算

附 录 B
（规范性附录）
外 标 法

B.1 当内标法存在干扰时，需要用外标法进行校准。在此情况下，要求校准溶液中丙烯腈浓度与被分析样品溶液中丙烯腈浓度相当。

B.2 倘若所使用的检测器的灵敏度比较稳定，则按式(B.1)计算校正因子：

$$f_{es} = \frac{c_{AN,cal}}{Y_{AN,cal} - Y_{AN,ctrl}} \qquad \cdots\cdots(B.1)$$

式中：

f_{es}——校正因子；

$c_{AN,cal}$——校准溶液(6.2.3)中丙烯腈浓度，以毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg)表示；

$Y_{AN,cal}$——$c_{AN,cal}$所对应的峰高或者峰面积；

$Y_{AN,ctrl}$——空白样品(6.2.4)所对应的峰高或者峰面积。

按式(B.2)计算试液(6.2.2)中丙烯腈浓度：

$$c_{AN} = f_{es} \times (Y_{AN} - Y_{AN,ctrl}) \qquad \cdots\cdots(B.2)$$

式中：

c_{AN}——试样中丙烯腈浓度，以毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg)表示；

f_{es}——取多组校准溶液(6.2.3)所获得校正因子的平均值；

Y_{AN}——c_{AN}对应的峰高或者峰面积；

$Y_{AN,ctrl}$——空白样品(6.2.4)所对应的峰高或者峰面积。

考虑 7.2 中注，当发现校正因子 f_{es}随浓度发生改变时，可以用丙烯腈峰高或峰面积与丙烯腈浓度绘制一条类似于图 A.1 的校准曲线。

附 录 C
（规范性附录）
手动进样法

C.1 当无法获得自动进样器时，在确保满足 8.3.2 所规定的精密度时，可以使用手动进样。

C.2 进样操作步骤如下：

将试样(6.2)在 55 ℃±1 ℃～70 ℃±1 ℃的水浴中平衡 2 h，用 100 ℃保温套保温或加热过的进样针插入隔垫上下移动活塞多次，抽取 1 mL 或 2 mL 的顶空气注入气相色谱仪，在此过程中应保证样品瓶温度的稳定性。

SN/T 2197—2008

附 录 D
（资料性附录）
典型的色谱条件

使用毛细管色谱柱进行分析时，建议使用以下的色谱条件：

a） 色谱柱：毛细管色谱柱(30 m×0.53 mm×1.0 μm)，100%二甲基硅氧烷固定相；

b） 进样量：1 mL；

c） 进样模式：分流进样，分流比 5∶1；

d） 进样口温度：180 ℃；

e） 柱温：70 ℃(恒温)；

f） 检测器温度：320 ℃；

g） 载气流量：5 mL/min；

h） 氢气流量：30 mL/min；

i） 空气流量：60 mL/min。