

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

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

Food contact materials—Pulp, paper and board—
Determination of 7 specified polychlorinated biphenyls(PCBs)

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 EN ISO 15318:1999《纸浆、纸和纸板中七种指定的多氯联苯的测定》(英文版)。为了便于使用,本标准按 GB/T 1.1—2000 及 GB/T 20001.4—2001 的规定做出以下编辑性修改:
——删去欧洲标准引言中“就常规分析而言,若分析结果低于现行限量的 50%,则可略去 4.10.5 和 7.3.4 中的步骤,并对 7.4 中的分析步骤进行修改。在测定报告中应对分析步骤的修改进行说明。若产生争议时,则应使用完整的方法”这部分文字。原因为欧洲标准中未说明如何判断“分析结果低于现行限量的 50%”,此部分语意不明且对标准的使用无影响;
——本标准第 1 章至第 5 章分别对应 EN ISO 15138:1999 的第 1 章至第 5 章;本标准第 7 章对应 EN ISO 15138:1999 的第 7 章和第 8 章,本标准第 8 章至第 11 章分别对应 EN ISO 15138:1999 的第 9 章至第 12 章。进行以上调整是为了保证标准结构的合理性;
——删除了 EN ISO 15138:1999 中“4.1 常规实验室仪器”和“5.6 比对样品”;
——删除“4 试剂”中“甲醇可代替乙醇”这一说明;
——增加“七种被测的指定多氯联苯标准样品色谱图”作为本标准附录 D,为资料性附录,以帮助具体操作人员使用本标准。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C、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。

本标准起草单位:中华人民共和国上海出入境检验检疫局、中华人民共和国北京出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:周宇艳、杨勇、马明、卢晓宇。

本标准系首次发布的出入境检验检疫行业标准。

引　　言

在 1971 年停止使用多氯联苯(PCB)之前,PCB 作为一种原料存在于无碳复写纸中。由于一些废纸中含有这些复写纸,所以回收使用带有 PCB 的纸浆、纸及纸板可能会导致污染。

有一些 PCB 污染物是在更早的无碳复写纸中使用的 PCB 同系物,这也可看作是 PCB 污染源。

本标准中,对七种指定 PCB 同系物(PCB 18,28,52,101,138,153 及 180)进行了单独的测定。由于 PCB 同系物均可以认为是 PCB 污染源,可以通过这七种同系物含量估算纸中 PCB 总含量。

食品接触材料 纸浆、纸和纸板

7 种指定的多氯联苯的测定

1 范围

本标准规定了与食品接触纸浆、纸张和纸板中七种指定的多氯联苯(PCBs)的测定方法。

本标准适用于与食品接触纸浆、纸张和纸板中七种指定的多氯联苯(PCBs)的测定。

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标准的本标准的条款。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,鼓励根据本标准达与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,其最新版本适用于标准。

GB/T 450 纸和纸板试样的采取及试样纵横向、正反面的测定(GB/T 450—2008,ISO 186:2002,MOD)

GB/T 740 纸浆试样的采取(GB/T 740—2003,ISO 7213:1981, IDT)

3 原理

用煮沸的氢氧化钾乙醇溶液将待测 PCBs 从纸中提取出来。提取液与水混合后,通过一次性液-固分配 C₁₈ 固相萃取柱,然后用正己烷或异辛烷洗脱。

正己烷相中含有的 PCBs 使用带电子捕获检测器(ECD)或质谱检测器(MSD)的毛细管气相色谱定量。将七种 PCB 同系物峰形与标准 PCB 的峰形相比较,若峰形一致,则 PCB 总含量可由 PCB 同系物含量估算得到。

4 仪器与设备

4.1 萃取装置的实例参见附录 A,其中包含一根长约 200 mm,内径为 30 mm 玻璃管。玻璃管末端逐渐变细,以确保与一次性固相萃取柱连接的气密性,并在其顶端形成液滴。

4.2 一次性固相萃取柱,C₁₈ 键合相(尺寸为 3.0 mL,200 mg)。

4.3 气相色谱仪:配有电子捕获检测器(ECD)或质谱选择性检测器(MSD)。

5 试剂

除另有规定外,所有试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水或同等纯度的水。

5.1 乙醇:纯度≥99.5%。

5.2 甲醇:纯度≥99.8%。

5.3 正己烷:纯度≥98.0%。

5.4 浓硫酸:密度约为 1.84。

5.5 氢氧化钾。

5.6 标准样品:纯度≥99.5%。

5.6.1 2,2',5-三氯联苯(PCB 18,Ballschmit Nomenclature 编码)。

5.6.2 2,4,4'-三氯联苯(PCB 28,Ballschmit Nomenclature 编码)。

5.6.3 2,2',5,5'-四氯联苯(PCB 52,Ballschmit Nomenclature 编码)。

5.6.4 2,2',4,5,5'-五氯联苯(PCB 101,Ballschmit Nomenclature 编码)。

5.6.5 2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(PCB 138,Ballschmit Nomenclature 编码)。

5.6.6 2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB 153,Ballschmit Nomenclature 编码)。

5.6.7 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(PCB 180,Ballschmit Nomenclature 编码)。

5.7 气相色谱(GC)分离度确认样品:2,4',5-三氯联苯(TCBP,PCB 31,Ballschmit Nomenclature 编码)。

5.8 内标物:

5.8.1 2,4,6-三氯联苯(TCBP,PCB30,Ballschmit Nomenclature 编码);

5.8.2 2,4,4'-三溴联苯(TBBP)。

5.9 氢氧化钾-乙醇溶液(2% 质量浓度):将 30.0 g 氢氧化钾溶解在 1 500 mL 乙醇水溶液(19 : 1 体积比)中。静置 24 h, 将上层澄清部分溶液转移至另一干净烧杯中备用。

5.10 标准溶液:

5.10.1 中间标准溶液 A(200 μg/mL)

称取待测物 PCB 18 标准样品(5.6.1)约 10.0 mg(精确至 0.1 mg), 定量转移至 50.0 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解并稀释至刻度。按同样方法配制待测物 PCB 28、52、101、138、153、180(5.6.2 ~ 5.6.7), 气相色谱分离度确认样品 PCB 31(5.7)及内标物 TCBP 或 TBBP(5.8)的中间标准溶液 A。

5.10.2 中间标准溶液 B(20 μg/mL)

准确移取待测物 PCB 18 的中间标准溶液 A(5.10.1)5.00 mL 于 50.0 mL 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度。按同样方法配制待测物 PCB 28、52、101、138、153、180, 气相色谱分离度确认样品 PCB 31 及内标物 TCBP 或 TBBP 的中间标准溶液 B。

5.10.3 气相色谱用单个标准样品溶液(0.1 μg/mL)

准确移取待测物 PCB 18 的中间标准溶液 B(5.10.2)1.00 mL 于 200.0 mL 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度。按同样方法配制待测物 PCB 28、52、101、138、153、180, 气相色谱分离度确认样品 PCB 31 及内标物 TCBP 或 TBBP 的气相色谱用单个标准样品溶液, 用于确定气相色谱保留时间(7.7.2)。

5.10.4 气相色谱用混合标准溶液(0.1 μg/mL)

分别准确移取待测物 PCB 18、28、52、101、138、153、180, 和内标物质 TCBP 或 TBBP 的中间标准溶液 B(5.10.2)1.00 mL 于 200.0 mL 容量瓶中, 用正己烷稀释至刻度。此为气相色谱用混合标准溶液, 用于评价保留时间重现性(7.7.3)。

5.10.5 待测物标准工作溶液(0.1 μg/mL)

称取待测物 PCB 18、28、52、101、138、153、180(5.6)各 10.0 mg(精确至 0.1 mg), 定量地转移至 100.0 mL 容量瓶中, 用乙醇溶解并稀释至刻度。准确移取该溶液 5.00 mL 至 100.0 mL 容量瓶中, 用乙醇稀释至刻度。准确移取该二次稀释液 5.00 mL 至 250.0 mL 容量瓶中, 用氢氧化钾-乙醇溶液(5.9)稀释至刻度。此为待测物标准工作溶液, 用于制备校正样 C1 至 C4(7.3.4)。

5.10.6 内标溶液(0.1 μg/mL)

称取内标物 TCBP 或 TBBP(5.8)约 10.0 mg(精确至 0.1 mg), 定量地转移至 100.0 mL 容量瓶中, 用乙醇溶解并稀释至刻度。准确移取该溶液 5.00 mL 至 100.0 mL 容量瓶中, 用乙醇稀释至刻度。准确移取该二次稀释液 5.00 mL~250.0 mL 容量瓶中, 用氢氧化钾-乙醇溶液(5.9)稀释至刻度。此为内标溶液。

注: 5.10.1~5.10.4 的标准溶液可直接通过购买获得。

6 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。

7 分析步骤

7.1 固相萃取柱的活化

将一次性固相萃取柱(4.2)置于固相萃取装置(4.1)上,依次用两份甲醇($2 \times 3.0 \text{ mL}$)、两份蒸馏水($2 \times 3.0 \text{ mL}$)对柱进行活化。

7.2 试样制备

取一份纸浆、纸或纸板的代表性样品(约 100 g),切成约 1 cm^2 的碎片,在一个大玻璃烧杯中振摇以达到随机混合。

7.3 试料制备

取九个 100 mL 烧瓶。称取经烘干的纸、纸板 $2.00 \text{ g} \pm 0.02 \text{ g}$ 或纸浆 $1.80 \text{ g} \pm 0.02 \text{ g}$ (7.2)添加入其中的八个烧瓶中。对此九个烧瓶做以下处理:

7.3.1 方法空白

准确移取内标溶液(5.10.6)2.00 mL 至无添加纸样的烧瓶中,此为方法空白。

7.3.2 样品空白

在一称有纸样的烧瓶中,不添加任何试剂,此为样品空白。

7.3.3 平行样 S1 至 S3(一组三个平行样)

分别准确移取内标溶液(5.10.6)2.00 mL 至三个添加有纸样的烧瓶中,此为一组三个平行样 S1 至 S3。

7.3.4 校正样 C1 至 C4

分别准确移取内标溶液(5.10.6)2.00 mL 至四个添加有纸样的烧瓶中,再分别准确移取待测物标准工作溶液(5.10.5)1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 至此四个烧瓶中,此为校正样 C1 至 C4。

7.4 提取试验

将氢氧化钾乙醇溶液(5.9)分别加入到上述九个烧瓶中,使瓶中液体总体积为 50.0 mL。将此九个烧瓶置于电加热板上,回流 60 min 后取下,冷却至室温。准确移取烧瓶中提取液 25.0 mL 至装有 50.0 mL 蒸馏水的锥形瓶中,迅速混合 5 s。

7.5 固相萃取

迅速将混合后溶液通过经活化的固相萃取柱(7.1),采用加压或抽真空使流速达到每分钟 50 滴~100 滴。弃去流出液。当混合液完全通过固相萃取柱后,在保持压力或真空的状态下抽干萃取柱约 10 min。

7.6 洗脱

放置一个洁净的离心管或试管在固相萃取柱出口处,并移取 0.5 mL 正己烷(5.3)至柱中,在常压下将柱放置 5 min~10 min,以使正己烷缓慢渗透入柱填充物中。接着再往柱中加入 0.5 mL 正己烷,并采用加压或抽真空小心地将正己烷洗脱液收集至离心管或试管中。再次往柱中加入 1.0 mL 正己烷,并加压将洗脱液收集至同一离心管或试管中。用 2.0 mL 浓硫酸(5.4)连续洗涤正己烷洗脱液,直至硫酸洗涤液呈无色。将正己烷洗脱液转移至 2.0 mL 容量瓶中,并用正己烷稀释至刻度。该正己烷相备用于气相色谱分析。

7.7 气相色谱测定

7.7.1 气相色谱工作条件

应考虑到灵敏度、线性及重现性,根据仪器制造商的建议,对带有电子捕获检测器或选择性质谱检测器的气相色谱进行优化。

注:由于测试结果取决于所使用仪器,因此不可能给出色谱分析的通用参数。设定的参数应保证色谱测定时被测组分与其他组分能够得到有效的分离,下面给出的参数证明是可行的。

7.7.1.1 毛细管柱:5%苯甲基硅氧烷熔融石英交联固定相,(50 m~60 m)×[0.2 mm~0.35 mm(内径)]×(0.1 μm~0.3 μm),或相当者。

7.7.1.2 分流/不分流进样口温度:250 °C~270 °C。

7.7.1.3 ECD 检测器温度:300 °C~350 °C。

7.7.1.4 柱温:程序升温 100 °C(保持 2 min) $\xrightarrow{25\text{ °C/min}}$ 160 °C(保持 10 min) $\xrightarrow{5\text{ °C/min}}$ 280 °C(保持 10 min),或 130 °C $\xrightarrow{2.5\text{ °C/min}}$ 290 °C(保持 5 min)。

7.7.2 确定气相色谱保留时间

按顺序分析气相色谱用单个标准样品溶液(5.10.3)以确定内标、PCB 同系物的保留时间。

7.7.3 保留时间重现性评价

平行三次注射气相色谱用混合标准溶液(5.10.4)并确定每一个组分保留时间的变异系数(标准偏差)不应超过 3 s 或保留时间的 0.5%。

7.7.4 气相色谱分离度评价

PCB 28 及 PCB 31 峰之间的分离度可用于评估气相色谱性能,分离度应达到 0.5 以上。

7.7.5 气相色谱测定

随机注射九个最终样品提取液(7.6)。

7.7.6 方法空白评价

方法空白(7.3.1)色谱图中应出现一个内标峰,但在七个待测 PCB 同系物保留时间的位置(7.7.2)不应出现任何明显的峰。

7.7.7 内标物适用性评价

样品空白(7.3.2)色谱图中,在内标物的保留时间处不应出现大于平行样 S1 至 S3 中内标物峰高 5% 的干扰物峰。若在两个内标物(5.8)峰的位置都出现了干扰峰,则应重新选择一个内标物。这一改变应在测试报告中体现。异艾氏剂、1,2,3,4-四氯萘或六溴苯都已成功用作内标替代物。

7.7.8 通过保留时间辨识 PCB 同系物

采用 7.7.2 中确定的保留时间辨识 C1 到 C4 色谱图中的内标物(5.6)和 7 个 PCB 同系物(5.8)。计算每一个 PCB 同系物和内标物的保留时间重现性(采用%变异系数)。同样地,辨识样品 S1 到 S3 中可能存在的 PCB 同系物峰。S1 到 S3 中推定的 PCB 同系物峰的保留时间应与被测物标准工作溶液(5.10.5)中相应峰的保留时间相对应(允许误差±2% t)。

7.7.9 回收率评价

方法中内标物和七种 PCB 同系物中每种物质的回收率应在 75%~115% 之间。测试报告中纸浆、纸和纸板样品中存在的每一种同系物回收率也应符合这一数值。回收率通过比较校正样 C2 和样品空白以及 GC 标准样品溶液的气相色谱检测结果来评估。

7.8 结果计算

将每一种辨识的同系物与内标物的保留时间和峰面积(或峰高)制表。计算每一种辨识的同系物的峰面积与该同系物保留时间最接近的内标物的峰面积比(PAR)。根据 C1 到 C4 以及 S1 到 S3,绘制每一种 PCB 同系物的数据表(参见附录 B)。保留时间(7.7.3)和回收率(7.7.9)都满足要求时,在标准加入曲线 X 轴上确定纸浆、纸、或纸板中检测到的每一种 PCB 同系物的水平。估算纸浆、纸、或纸板中 PCB 总量的方法参见附录 C。七种 PCB 同系物标准色谱图参见图 D.1。

8 确证

8.1 一般规定

若结果超过了任何一个相关的评估标准,应按照以下程序对结果进行确证。

8.2 通过在不同极性气相色谱柱上进行重新分析确证

从步骤 7.7.1 开始重复测定,采用一个固定相与之前所使用固定相极性不同的毛细管柱。获得的定量结果应与之前所得结果相符合(在±15%之内)。

8.3 通过气相色谱-质谱法(GC-MS)确证

使用 7.7.1 中同样的气相色谱条件,采用质谱扫描($120\sim450\text{ m/z}$ 质量单位)重复分析 S1 到 S3。每一种推断的同系物峰中的 $[\text{M}]^+$, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$,和 $[\text{M}-2x\text{Cl}]^+$ 离子相对比应与同样辨识条件下标准物质的离子相对比相一致(±15%)。应不存在标准物质谱图中未出现的,强度大于样品色谱基峰 10% 的额外离子。

8.4 通过 GC-MS 选择性离子模式确证

从 7.7.2 步骤开始重新对一系列样品进行分析,采用 GC-MS-SIM 代替 GC-ECD,对表 1 指定的每一种同系物以及内标物离子进行检测。计算时应根据 7.8 采用来自 GC-MS-SIM 的峰面积(或峰高)比。

表 1 PCBs 定性选择离子

类 别	编 码	m/z
三氯联苯	18, 28, 30	256 或 186
四氯联苯	52	292 或 220
五氯联苯	101	326 或 254
六氯联苯	138, 153	360 或 290
七氯联苯	180	394 或 324
三溴联苯	TBBP	390 或 230

9 结果的表示

用平行测定的平均值计算每一种同系物的结果。纸浆、纸、和纸板测试结果用毫克每千克(mg/kg)表示。高于 $1\text{ mg}/\text{kg}$ 结果精确至 $0.1\text{ mg}/\text{kg}$,低于 $1\text{ mg}/\text{kg}$ 的结果精确至 $0.01\text{ mg}/\text{kg}$,将低于 $0.01\text{ mg}/\text{kg}$ 的结果报告为小于 $0.01\text{ mg}/\text{kg}$ 。

如必要,根据附录 C 计算纸浆、纸或纸板中 PCB 总量,结果精确至 $0.1\text{ mg}/\text{kg}$,将低于 $0.1\text{ mg}/\text{kg}$ 的结果报告为小于 $0.1\text{ mg}/\text{kg}$ 。

10 精密度

对于实验室间测试,测试方法给出待测同系物重复性(r)值和重现性(R)值,见表 2。

表 2 实验室间测试的重复性和重现性

水平(质量分数)	r $n=3$	R $n=5$
0.2 mg/kg	<10%	<25%
3.0 mg/kg	<10%	<20%

11 实验报告

实验报告应包括下列内容:

- a) 取样的时间和地点;
- b) 测试时间和地点;

- c) 测试物质鉴别；
- d) 检测结果；
- e) 是否进行确证实验,若进行,给出其结果；
- f) 作为参考的 PCB 标准样品；
- g) 作为参考的修改的分析程序(若相关)；
- h) 任何对具体程序的修改,或可能影响结果的其他环境。

附录 A
(资料性附录)
萃取装置图

单位为毫米

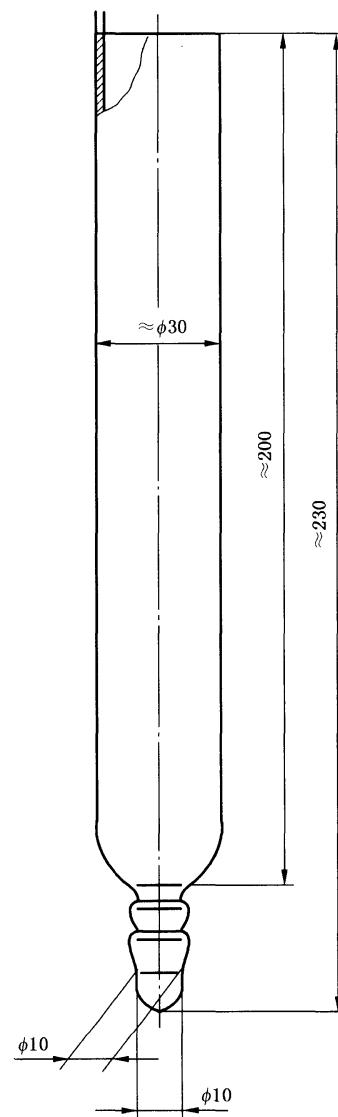
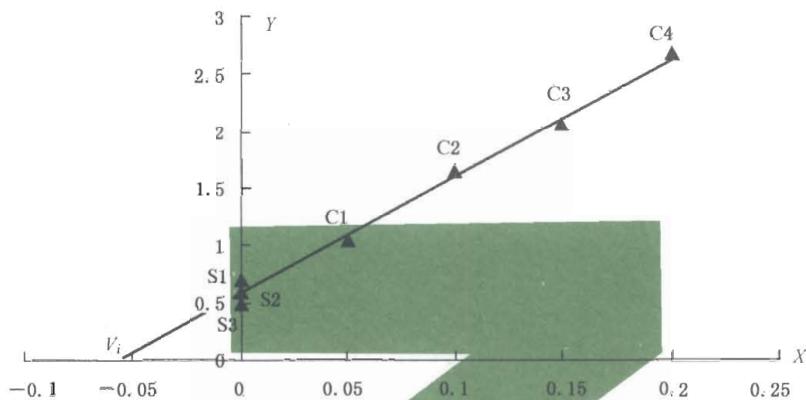


图 A.1 萃取装置图

附录 B
(资料性附录)
标准加入法测定纸浆、纸、和纸板中七种 PCB 同系物水平



Y 轴:PCB 同系物峰面积/内标峰面积(PAR);

X 轴:PCB 同系物加入到纸样中的添加水平(mg/kg);

C1-C4:校正样(7.3.4);

S1-S3:纸浆、纸、和纸板平行样(7.3.3);

当 $y=0$, x 轴上的截距 V_i 即为纸浆、纸、和纸板中 PCB 同系物水平(mg/kg);

注:实际标准添加的浓度水平(C1-C4)根据待测物标准工作溶液(5.10.5)的实际浓度而定。

图 B.1 标准加入法测定纸浆、纸、和纸板中七种 PCB 同系物水平的图表计算法



附录 C
(资料性附录)
总 PCB 含量估算方法

若七种同系物的峰形与标准 PCB 混合物的峰形接近,那么可以对总 PCB 含量进行估算。样品的色谱图与比对样品(4.6)的色谱图进行比较。最接近样品色谱图峰形的技术性混合物被选作参考。通过估计和比对样品中与选作参比的技术性混合物中相同七种同系物峰的峰面积或峰高来进行定量。无论何时出具 PCB 总量报告,被选作参比的技术性混合物应附与该报告一起说明。

附录 D
(资料性附录)
七种 PCB 同系物标准色谱图

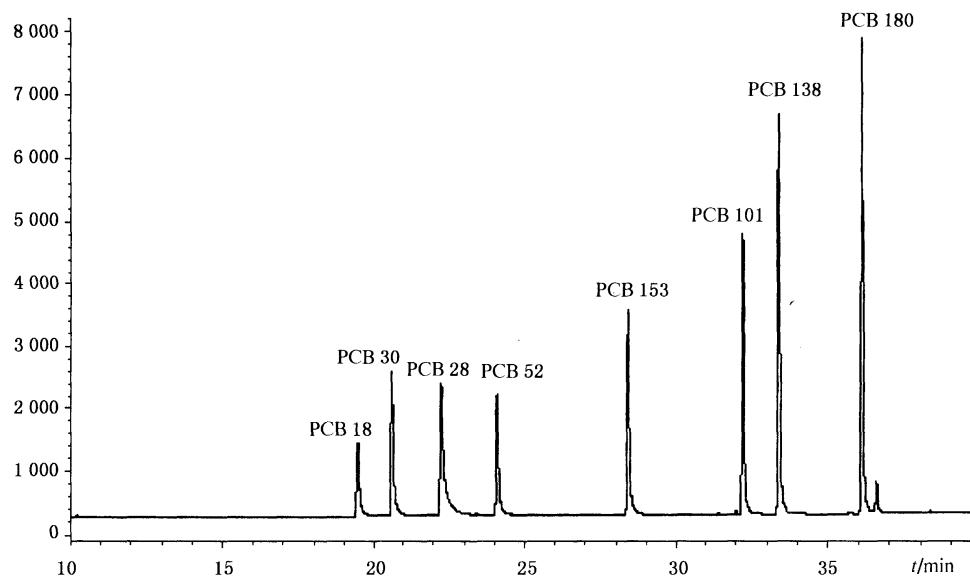


图 D.1 七种 PCB 同系物(PCB 18、28、52、101、138、153、180)标准色谱图(色谱工作条件:7.7.1)