



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3943—2014

食品接触材料 纸、再生纤维材料 纸和纸板 食品模拟物中亚甲基 双硫氰酸酯的测定 高效液相色谱法

Food contact materials—Paper and regenerated fiber materials—Paper and
paperboard—Determination of methylene dithiocyanate in food simulants—
High performance liquid chromatography

2014-04-09 发布

2014-11-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

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：中国检验检疫科学研究院。

本标准主要起草人：马强、丁岚、白桦、孟宪双、陈云霞、马会娟、李晶瑞。

食品接触材料 纸、再生纤维材料 纸和纸板 食品模拟物中亚甲基 双硫氰酸酯的测定 高效液相色谱法

1 范围

本标准规定了食品模拟物中亚甲基双硫氰酸酯的高效液相色谱测定方法。

本标准适用于水、3%(质量浓度)乙酸溶液、10%(体积分数)乙醇溶液、20%(体积分数)乙醇溶液、50%(体积分数)乙醇溶液和橄榄油六种食品模拟物中亚甲基双硫氰酸酯的测定。

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。

GB/T 23296.1 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和含量测定方法及食品模拟物暴露条件选择的指南。

3 原理

食品模拟物中的亚甲基双硫氰酸酯通过高效液相色谱法进行分离,采用紫外或二极管阵列检测器进行检测。水基食品模拟物直接进样,橄榄油模拟物通过乙腈提取后进样,外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 中规定的一级水。

4.1 冰乙酸。

4.2 无水乙醇。

4.3 橄榄油。

4.4 甲醇:HPLC 级。

4.5 乙腈:HPLC 级。

4.6 乙腈-水(2+1)混合液:量取乙腈 100 mL 和水 50 mL,混匀。

4.7 3%(质量浓度)乙酸溶液:称取 30 g(精确至 0.1 g)冰乙酸(4.1)置于 1 L 容量瓶中,用水溶解并定容至刻度。

4.8 10%(体积分数)乙醇溶液:量取 100 mL 无水乙醇(4.2)置于 1 L 容量瓶中,用水溶解并定容至刻度。

4.9 20%(体积分数)乙醇溶液:量取 200 mL 无水乙醇(4.2)置于 1 L 容量瓶中,用水溶解并定容至刻度。

4.10 50%(体积分数)乙醇溶液:量取 500 mL 无水乙醇(4.2)置于 1 L 容量瓶中,用水溶解并定容至

刻度。

4.11 亚甲基双硫氰酸酯标准物质: $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (CAS 6317-18-6), 纯度大于或等于 99%。

4.12 水基食品模拟物所用的亚甲基双硫氰酸酯标准储备溶液: 准确称取 50 mg (精确至 0.000 1 g) 亚甲基双硫氰酸酯标准物质, 置于 50 mL 容量瓶中, 用乙腈-水混合液(4.6)溶解并定容至刻度, 混匀, 配制浓度为 1 000 mg/L 的标准储备溶液, 于 40 °C 密封避光保存, 有效期 3 个月。

4.13 橄榄油模拟物所用的亚甲基双硫氰酸酯标准储备溶液: 准确称取 50 mg (精确至 0.000 1 g) 亚甲基双硫氰酸酯标准物质, 置于 50 mL 容量瓶中, 然后向容量瓶中加入一定量橄榄油(4.3), 使溶液总质量达 50 g (精确至 0.000 1 g), 于 4 °C 密封避光保存, 有效期 3 个月。

4.14 微孔滤膜: 0.45 μm , 聚四氟乙烯材质。

5 仪器和设备

5.1 高效液相色谱仪: 配有紫外检测器或二极管阵列检测器。

5.2 涡旋混合仪。

5.3 离心机: 转速不低于 5 000 r/min。

5.4 分析天平: 感量为 0.1 g 和 0.000 1 g。

5.5 具塞离心管: 10 mL。

6 试液的制备

6.1 标准工作溶液

6.1.1 水基食品模拟物的标准工作溶液

准确移取适量的亚甲基双硫氰酸酯标准储备溶液(4.12), 用水逐级稀释成浓度分别为 0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 的亚甲基双硫氰酸酯标准工作溶液。采用同样的方式, 分别用 3% (质量浓度) 乙酸溶液、10% (体积分数) 乙醇溶液、20% (体积分数) 乙醇溶液和 50% (体积分数) 乙醇溶液配制同样浓度系列的标准工作溶液, 经微孔滤膜(4.14)过滤后, 供高效液相色谱测定。

6.1.2 橄榄油模拟物的标准工作溶液

准确称取适量的亚甲基双硫氰酸酯标准储备液(4.13), 用橄榄油(4.3)逐级稀释成浓度分别为 1.0 mg/kg、2.0 mg/kg、5.0 mg/kg、10.0 mg/kg、20.0 mg/kg 的亚甲基双硫氰酸酯标准工作溶液。分别准确称取 2 g (精确至 0.000 1 g) 亚甲基双硫氰酸酯标准工作溶液于 10 mL 的具塞离心管(5.5)中, 共 5 份, 向每个离心管中加入 2 mL 乙腈, 涡旋混合 5 min 后, 离心 6 min, 移取上清液, 经微孔滤膜(4.14)过滤后, 供高效液相色谱测定。

6.2 食品模拟物试液的制备

6.2.1 总则

食品模拟物试液按照 GB/T 23296.1 的要求从迁移试验中获取, 于 4 °C 避光保存。

6.2.2 水基食品模拟物

移取迁移试验(6.1.1)中得到的水基食品模拟物约 1 mL, 经微孔滤膜(4.14)过滤后, 供高效液相色谱测定。平行制样两份。

6.2.3 橄榄油模拟物

准确称取迁移试验(6.1.2)中得到的橄榄油模拟物 2 g(精确至 0.000 1 g)于 10 mL 的具塞离心管中,向离心管中加入 2 mL 乙腈,涡旋混合 5 min,离心 6 min,移取上清液,经微孔滤膜(4.14)过滤后,供高效液相色谱测定。平行制样两份。

6.3 空白试液的制备

按 6.2 所述方法处理没有与食品接触材料接触的食品模拟物。

7 测定

7.1 高效液相色谱参考条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列操作条件已被证明对测试是合适的:

- a) 色谱柱: C₁₈ 柱, 250 mm×4.6 mm(内径), 5 μm(粒径), 或相当者;
- b) 流动相: 甲醇-水(25+75);
- c) 流速: 1.0 mL/min;
- d) 柱温: 30 ℃;
- e) 进样量: 20 μL;
- f) 检测波长: 254 nm。

7.2 标准工作曲线的制定

按照 7.1 所列测定条件,对标准工作溶液(6.1)进行测定。以食品模拟物标准工作溶液中亚甲基双硫氰酸酯浓度为横坐标,以对应的色谱峰面积为纵坐标,分别绘制标准工作曲线,得到线性方程。标准溶液色谱图参见附录 A。

按式(1)计算回归参数:

$$y_s = a \times x_s + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

y_s ——标准工作溶液中亚甲基双硫氰酸酯的色谱峰面积;

a ——回归曲线的斜率;

x_s ——标准工作溶液亚甲基双硫氰酸酯的浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或 mg/kg);

b ——回归曲线的截距。

标准曲线的相关系数要求不小于 0.996。

7.3 试液的测定

将空白试液(6.2)和食品模拟试液(6.1)按 7.1 测定条件依次进样测定,分别得到空白试液和测试液的色谱信号值。

8 结果计算

食品模拟物中亚甲基双硫氰酸酯的浓度按式(2)计算:

$$c = \frac{(y_x - y_b) - b}{a} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- c ——食品模拟物中亚甲基双硫氰酸酯的浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或 mg/kg);
- y_x ——食品模拟物中亚甲基双硫氰酸酯的色谱峰面积;
- y_b ——空白试液中亚甲基双硫氰酸酯的色谱峰面积;
- b ——回归曲线的截距;
- a ——回归曲线的斜率。

计算结果以平行测定值的算术平均值表示,保留两位有效数字。

9 测定低限

六种食品模拟物中亚甲基双硫氰酸酯的测定低限见表 1。

表 1 六种食品模拟物的测定低限

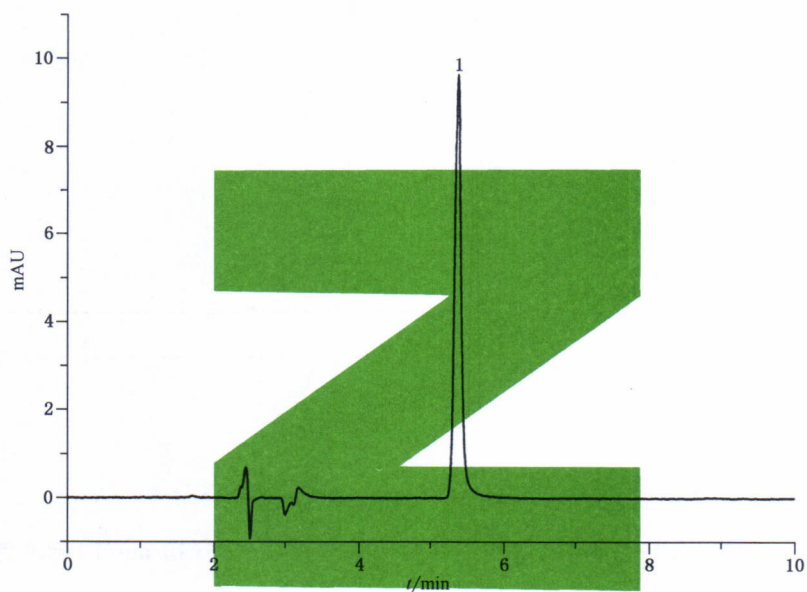
食品模拟物	水	3%(质量浓度)乙酸溶液	10%(体积分数)乙醇溶液	20%(体积分数)乙醇溶液	50%(体积分数)乙醇溶液	橄榄油
测定低限	0.5 mg/L	0.5 mg/L	0.5 mg/L	0.5 mg/L	1.0 mg/L	1.0 mg/kg

10 精密度

在重复性条件下获得两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

附录 A
(资料性附录)

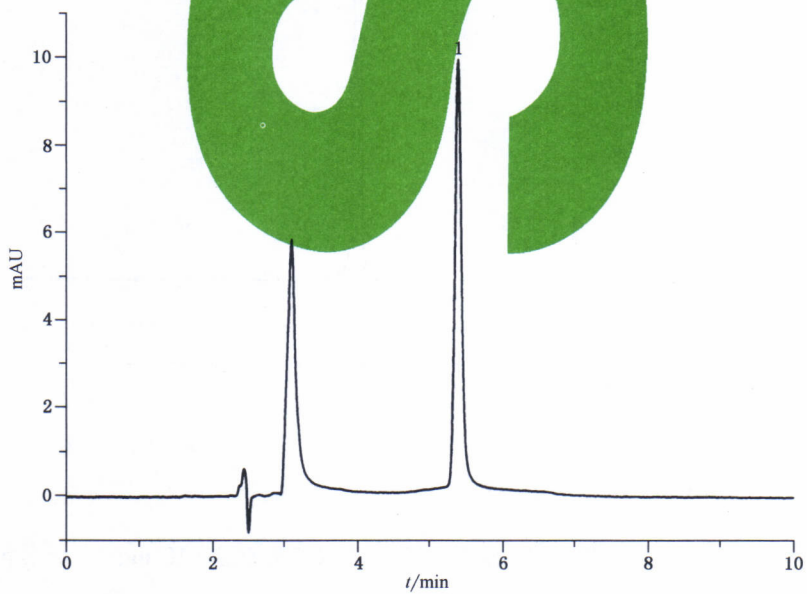
食品模拟物中亚甲基双硫氰酸酯的标准色谱图



说明:

1——亚甲基双硫氰酸酯(保留时间为 5.359 min)。

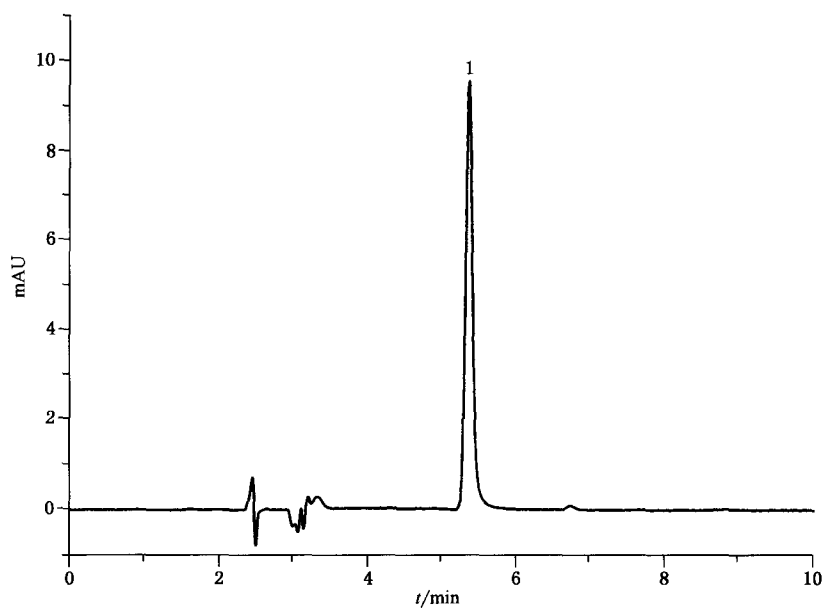
图 A.1 水中亚甲基双硫氰酸酯(10 mg/L)标准色谱图



说明:

1——亚甲基双硫氰酸酯(保留时间为 5.387 min)。

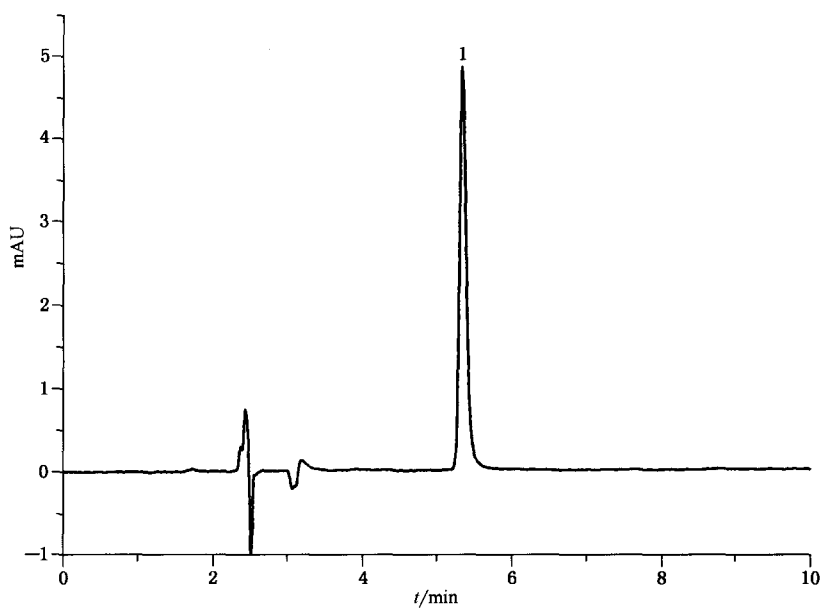
图 A.2 3%(质量浓度)乙酸溶液中亚甲基双硫氰酸酯(10 mg/L)标准色谱图



说明:

1——亚甲基双硫氰酸酯(保留时间为 5.352 min)。

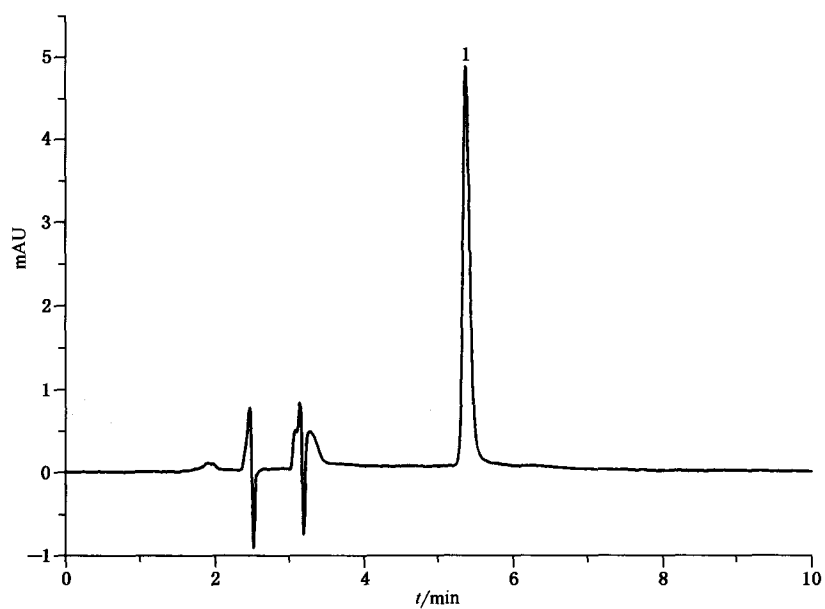
图 A.3 10%(体积分数)乙醇溶液中亚甲基双硫氰酸酯(10 mg/L)标准色谱图



说明:

1——亚甲基双硫氰酸酯(保留时间为 5.290 min)。

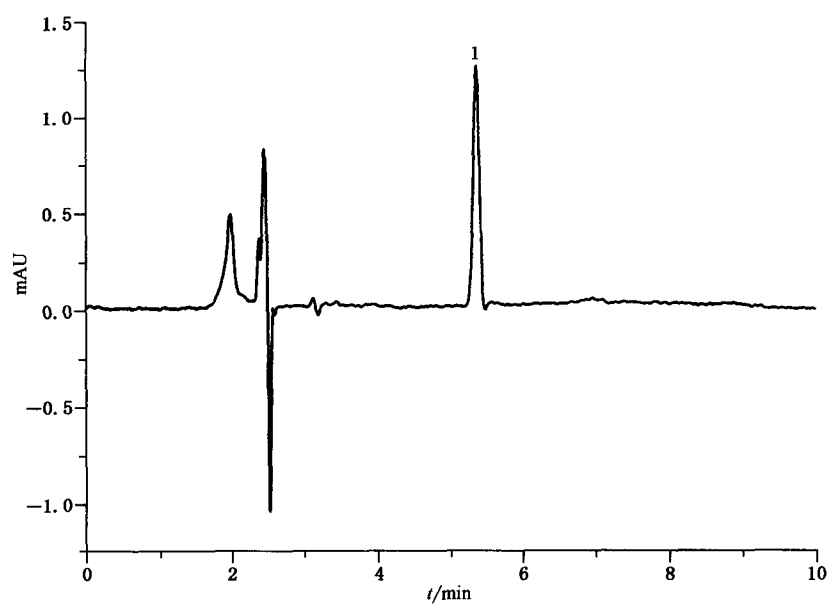
图 A.4 20%(体积分数)乙醇溶液中亚甲基双硫氰酸酯(10 mg/L)标准色谱图



说明:

1——亚甲基双硫氰酸酯(保留时间为 5.367 min)。

图 A.5 50%(体积分数)乙醇溶液中亚甲基双硫氰酸酯(10 mg/L)标准色谱图



说明:

1——亚甲基双硫氰酸酯(保留时间为 5.358 min)。

图 A.6 橄榄油中亚甲基双硫氰酸酯(5 mg/kg)标准色谱图