



# 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4895—2017

---

## 食品接触材料 纸和纸板 食品模拟物中矿物油的测定 气相色谱法

Food contact materials—Paper and paperboard—  
Determination of mineral oil in food simulants—  
Gas chromatography

2017-08-29 发布

2018-04-01 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。

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：中华人民共和国广东出入境检验检疫局、中华人民共和国广州出入境检验检疫局、暨南大学。

本标准主要起草人：钟怀宁、余裕娟、吴兆凤、陈燕芬、胡长鹰、林勤保、曾广丰、司菲斐、冼丽英。

# 食品接触材料 纸和纸板 食品模拟物中矿物油的测定 气相色谱法

## 1 范围

本标准规定了食品模拟物中矿物油含量的气相色谱测定方法。

本标准适用于与食品接触纸和纸板接触的食品模拟物(水、3%乙酸、10%乙醇和异辛烷)中矿物油含量的测定。

## 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以及食品模拟物暴露条件选择的指南

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**矿物油饱和烃 mineral oil saturated hydrocarbons; MOSH**

饱和的开链烷烃和环烷烃,包括直链、支链饱和烷烃和烷基取代的环状饱和烷烃等。

### 3.2

**矿物油芳香烃 mineral oil aromatic hydrocarbons; MOAH**

高度烷基化的单环芳香烃或多环芳香烃。

## 4 原理

经迁移试验获得的食品模拟物,经正己烷萃取富集,用固相萃取柱洗脱分离矿物油 MOSH 部分和 MOAH 部分,浓缩定容后,采用气相色谱火焰离子检测器(FID)测定,用内标物定量计算。

## 5 试剂和材料

除另有规定外,所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

### 5.1 试剂

5.1.1 硅胶:0.060 mm~0.200 mm,马弗炉 400 °C 烘烤 24 h。

- 5.1.2 硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )。
- 5.1.3 正己烷( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ):色谱纯。
- 5.1.4 二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):色谱纯。
- 5.1.5 无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):色谱纯。
- 5.1.6 乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )。
- 5.1.7 无水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。

## 5.2 标准品

- 5.2.1 石蜡油:高纯度标准品,CAS号:8012-95-1。
- 5.2.2 16种多环芳烃混标(EPA8100:610/8100 PAHs),浓度2 000 mg/L。
- 5.2.3 正构烷烃( $\text{C}_7\sim\text{C}_{40}$ )混合标准溶液,浓度1 000 mg/L。
- 5.2.4 双环己烷(bicyclohexyl)Cycy,CAS号:92-51-3,纯度>99%。
- 5.2.5 胆甾烷( $5\alpha$ -cholestane)Cho,CAS号:481-21-0,纯度>98%。
- 5.2.6 1-甲基萘(1-methylnaphthalene)1-MN,CAS:90-12-0,纯度>98%。
- 5.2.7 1,3,5-三叔丁基苯(1,3,5-tri-tert-butylbenzene)TBB,CAS号:1460-02-2,纯度>98.0%。

## 5.3 试剂配制

### 5.3.1 1%硝酸银硅胶

称取0.50 g硝酸银(精确到0.01 g)(5.1.2),加入50 mL去离子水溶解均匀,缓慢倒入49.50 g烘烤过的硅胶(5.1.1),用玻棒搅拌均匀。铝箔包裹避光,放入恒温烘箱,70℃干燥1 h,跟着80℃干燥1 h,最后90℃干燥12 h。取出放入干燥器中,冷却后存放于棕色瓶中,避光干燥保存。

### 5.3.2 0.3%硝酸银硅胶

按(1:2)比例称取10.0 g 1%硝酸银硅胶(精确到0.01 g)(5.3.1)和20.0 g(精确到0.01 g)400℃烘烤过的硅胶(5.1.1)混合,铝箔包裹避光,在旋转蒸发仪(或相当者)上旋转混合12 h,充分混合均匀,存放于棕色瓶中,避光干燥保存,建议2周内用完。

### 5.3.3 0.3%硝酸银硅胶固相萃取小柱

于10 mL玻璃注射器底部放入尺寸合适的玻璃纤维膜,关闭流速调节阀旋塞,加入6 mL正己烷,称取3.00 g(精确至0.001 g)0.3%硝酸银硅胶(5.3.2),缓慢倒入玻璃注射器中,边倒边在垂直面上轻敲,排除气泡,使填料结实。浸泡2 min~3 min后,排干正己烷,在柱顶覆上另外一层玻璃纤维膜,将小柱置于固相萃取装置上,另加入6 mL正己烷活化平衡柱子,在正己烷流至上层玻璃纤维膜时,关闭阀门,等待加载样品。加载样品前,应始终保持柱子湿润,防止干涸。

### 5.3.4 模拟物

模拟液A:蒸馏水(GB/T 6682中规定的一级水)。

模拟液B:3%(体积分数)乙酸溶液:量取30 mL乙酸(5.1.6)于1 000 mL容量瓶中,用水定容。

模拟液C:10%(体积分数)乙醇溶液:量取100 mL无水乙醇(5.1.5)于1 L容量瓶中,用水定容。

模拟液D:异辛烷( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ):色谱纯。

### 5.3.5 正己烷/二氯甲烷混合洗脱溶液(8:2,体积比)

分别用量筒量取正己烷80 mL、二氯甲烷20 mL,混合均匀,配成体积比为8:2的正己烷/二氯甲

烷洗脱溶液(此溶液需当日配制)。

## 5.4 标准溶液配制

### 5.4.1 一般要求

所有标准溶液均应存放于 $\leq -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷冻冰柜中,以防止溶剂蒸发。

### 5.4.2 内标储备溶液

准确称取各内标物 Cicy, Cho, TBB 和 1-MN 0.12 g(精确至 0.1 mg)至 20 mL 容量瓶中,分别用正己烷溶解,定容,充分摇匀,配成最终浓度约为 6 000 mg/L 的内标储备溶液。

### 5.4.3 混合内标中间溶液

准确移取适量各内标储备溶液(5.4.2)至 20 mL 容量瓶,正己烷稀释定容,充分摇匀,配成 Cicy, Cho, TBB, 1-MN 浓度为 100 mg/L 的混合内标中间溶液。

### 5.4.4 正构烷烃( $C_7 \sim C_{40}$ )混合标准工作溶液

准确移取 1.00 mL  $C_7 \sim C_{40}$  正构烷烃混合标准溶液(5.2.3)于 50 mL 容量瓶中,用正己烷稀释定容,充分摇匀,配成 20 mg/L 的矿物油保留时间检查标准工作溶液。

注:该溶液在开始分析矿物油前用来确定气相色谱分析条件以及确定矿物油保留时间窗口的正确设置。

### 5.4.5 石蜡油标准储备溶液

准确称取 0.10 g 液体石蜡油(精确至 0.1 mg) (5.2.1),至 25 mL 容量瓶,用正己烷定容至刻度,充分摇匀,配成浓度约为 4 000 mg/L 的标准储备溶液。

### 5.4.6 石蜡油标准中间溶液

准确移取适量的石蜡油标准储备溶液(5.4.5),用正己烷定容,充分摇匀,配成 500 mg/L 的标准中间溶液。

### 5.4.7 16 种多环芳烃混合标准中间溶液

准确移取 1.00 mL 16 种多环芳烃混标母液(5.2.2)至 100 mL 容量瓶中,用正己烷稀释定容,充分摇匀,配成 20 mg/L 的 16 种多环芳烃混合标准中间溶液。

### 5.4.8 质控样品

准确移取 0.20 mL 石蜡油标准中间溶液(5.4.6)、60  $\mu\text{L}$  16 种多环芳烃混标中间溶液(5.4.7)以及 60  $\mu\text{L}$  混合内标中间溶液(5.4.3)于 5 mL 正己烷中,混匀,按试样做法经氮吹浓缩成 1 mL,制成质控样品。其中 MOSH 部分石蜡油浓度为 100 mg/L, MOAH 部分 16 种多环芳烃 PAHs 总浓度为 19.2 mg/L。

## 6 仪器与设备

6.1 气相色谱仪:配 FID 检测器。

6.2 气相色谱/质谱仪:配 EI 离子源。

6.3 高温低流失毛细管色谱柱 5HT 或相当者。

6.4 分析天平:感量 0.001 g, 0.000 1 g。



- 6.5 玻璃注射器:10 mL。
- 6.6 玻璃纤维膜。
- 6.7 旋转蒸发仪。
- 6.8 氮吹浓缩仪。
- 6.9 移液器:100  $\mu$ L,250  $\mu$ L,1 000  $\mu$ L,10 mL。
- 6.10 具塞玻璃量筒:50 mL,100 mL。
- 6.11 玻璃刻度试管:10 mL,15 mL。
- 6.12 固相萃取装置。
- 6.13 流速调节阀(尼龙材质)。

注:为防止引入污染,所有玻璃器皿均依次用使用肥皂水、丙酮、正己烷超声清洗,再放在铝箔垫上烘干备用。操作过程中防止因乳胶手套、油性笔、润肤霜,以及色谱进样小瓶瓶盖引起的污染。

## 7 分析步骤

### 7.1 洗脱液体积的确定

矿物油 MOSH 与 MOAH 在硝酸银硅胶固相萃取柱上的分离效果直接影响结果的准确定量,每新制一批 0.3%硝酸银硅胶(5.3.2)在使用前都应确定洗脱液正己烷(5.1.3)和正己烷/二氯甲烷混合液(5.3.5)的洗脱体积。

将制备好的 1 mL 质控标样(5.4.8)加载到 0.3%硝酸银硅胶固相萃取小柱(5.3.3)上,用 10 mL 玻璃刻度试管收集矿物油 MOSH 部分,分 2 次共加 5.5 mL 正己烷洗脱,当第二次正己烷流至上玻璃纤维滤膜时,关闭阀门。将收集到的溶液氮吹浓缩至约 1 mL(防止吹干),定容至 1.0 mL 上气相色谱测定,计算 MOSH 部分石蜡油 PO 的回收率为 90%~110%时,可确定洗脱 MOSH 部分的正己烷体积为 5.5 mL,如不在范围内,可增加 0.5 mL 或减少 0.5 mL 调整洗脱液体积,直至达到上述条件。确定 MOSH 部分洗脱完毕,把收集管更换成 15 mL 的玻璃刻度试管,收集矿物油 MOAH 部分,分 2 次共加 15.0 mL 正己烷/二氯甲烷混合洗脱溶液(5.3.5),洗脱 MOAH 部分。将收集到的矿物油 MOAH 部分氮吹浓缩至约 1 mL(防止吹干),最后用正己烷定容至 1.0 mL 上气相色谱测定,当 MOAH 部分 PAHs 的回收率为 90%~105%时,可确定 MOAH 部分的洗脱液体积为 15.0 mL,如不在范围内,可增加 0.5 mL 或减少 0.5 mL 调整洗脱液体积,直至达到上述条件。

应控制好上固相萃取柱试样的体积约为 1 mL;增加的 0.5 mL 洗脱液可直接收集上 GC 测定,观察分析谱图中 4 种内标物以及多环芳烃 PAHs 的出现情况来确定 MOSH 与 MOAH 的分离情况。

### 7.2 测试试样的制备

#### 7.2.1 一般要求

测试试样按照 GB/T 23296.1 的要求从迁移实验中获取。迁移液在 0℃~4℃条件下避光保存。

#### 7.2.2 水基模拟物试样制备

准确移取 40 mL 经迁移试验得到的水基模拟物 A、B、C 至 100 mL 具塞玻璃量筒中,其中模拟迁移物 A、B 中加入 10 mL 乙醇,模拟物 C 中加入 5 mL 乙醇,摇匀后加入 60  $\mu$ L 混合内标中间溶液(5.4.3)和 10 mL 正己烷,上下振荡 30 s,静置 5 min,取上清液于玻璃刻度试管中(如乳化,可加入几滴无水乙醇),加入少量无水硫酸钠(5.1.7),室温下氮吹浓缩 0.5 mL~1 mL(注意防止吹干,以免造成挥发性矿物油损失)。全部转移至 0.3%硝酸银硅胶固相萃取小柱(5.3.3)上,用 10 mL 玻璃刻度试管开始收集矿物油 MOSH 部分,分 2 次共加 5.5 mL 正己烷洗脱 MOSH 部分,当第二次正己烷流至上玻璃纤维滤膜

时,关闭阀门,更换成 15 mL 的玻璃刻度试管,收集矿物油 MOAH 部分,分 2 次共加 15.0 mL 正己烷/二氯甲烷混合洗脱溶液(5.3.5),洗脱 MOAH 部分。将收集的矿物油 MOSH 部分和 MOAH 部分氮吹浓缩至约 1 mL,防止吹干,最后用正己烷定容至 1.0 mL,供 GC、GC/MS 进样测定。

### 7.2.3 异辛烷模拟物试样制备

准确移取 5.0 mL 经迁移试验获得的异辛烷模拟物到玻璃刻度试管中,加入 60  $\mu$ L 混合内标中间溶液(5.4.3),室温下氮吹浓缩至 0.5 mL~1 mL(注意防止吹干,以免造成挥发性矿物油损失)。全部转移至 0.3%硝酸银硅胶固相萃取小柱上,用 10 mL 玻璃刻度试管开始收集矿物油 MOSH 部分,分 2 次共加 5.5 mL 正己烷洗脱 MOSH 部分,当第二次正己烷流至上玻璃纤维滤膜时,关闭阀门,更换成 15 mL 的玻璃刻度试管,收集矿物油 MOAH 部分,分 2 次共加 15.0 mL 正己烷/二氯甲烷混合洗脱溶液(5.3.5),洗脱 MOAH 部分。将收集的矿物油 MOSH 部分和 MOAH 部分氮吹浓缩至约 1 mL,防止吹干,最后用正己烷定容至 1.0 mL,供 GC、GC/MS 进样测定。

注:以上洗脱溶液的体积仅供参考。

### 7.3 试样空白

取没有与食品包装材料接触的食品模拟物,按照以上对应模拟物规定程序进行处理,制备试样空白待测液。

### 7.4 方法空白

取 1.0 mL 正己烷,不加内标物,直接加载到固相萃取柱上,按照以上程序进行洗脱分离矿物油 MOSH 部分和 MOAH 部分,制备方法空白待测液。用于确定基线位置和扣减由硝酸银硅胶萃取小柱引进的本底空白。

### 7.5 测定

#### 7.5.1 气相色谱工作条件

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通用参数,设定的参数应保证色谱测定时, $C_7 \sim C_{40}$ 正构烷烃混合标准工作溶液能够得到有效的分离。以下参数可供参考。

- a) 色谱柱:CD-5HT,30 m(长度) $\times$ 0.25 mm(内径) $\times$ 0.1  $\mu$ m(膜厚)。
- b) 柱温:50  $^{\circ}$ C  $\xrightarrow{2.5\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$  60  $^{\circ}$ C  $\xrightarrow{22\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$  280  $^{\circ}$ C  $\xrightarrow{30\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$  325  $^{\circ}$ C(12 min)。
- c) 进样口温度:275  $^{\circ}$ C。
- d) FID 检测器温度:340  $^{\circ}$ C。
- e) 载气:氮气。
- f) 柱流量:1.5 mL/min。
- g) 进样体积:2  $\mu$ L。
- h) 进样方式:不分流。

#### 7.5.2 试样测定

##### 7.5.2.1 一般要求

按上述分析条件对制备好的待测样液依次进样测定。扣除空白值,手动积分 MOSH 和 MOAH 峰面积,用内标法对试样进行定量。

如果试样空白矿物油含量太高,应检查排除污染原因,重新制作。

### 7.5.2.2 矿物油 MOSH 部分谱图分析

内标物质双环己烷(Cycy)和胆甾烷(Cho)在饱和矿物油 MOSH 部分,其中 Cycy 是定量内标,Cho 主要用于验证矿物油 MOSH 和 MOAH 的分离。在 MOSH 部分的谱图中,1-MN 和 TBB 的量不能超过其各自总量的 10%,否则需重新调整洗脱液正己烷(5.1.3)和正己烷/二氯甲烷混合溶液(5.3.5)的洗脱体积,色谱图参见附录 A。

### 7.5.2.3 矿物油 MOAH 部分谱图分析

内标物质 1-甲基萘(1-MN)和 1,3,5-三叔丁基苯(TBB)在矿物油芳香烃 MOAH 部分,其中 1-MN 是定量内标,TBB 保证 MOSH 与 MOAH 分离,TBB 的出现表明 MOAH 部分开始从固相萃取柱上洗脱出来。谱图中 Cycy 和 Cho 的量不能超过其各自总量的 10%,否则应重新调整洗脱液正己烷(5.1.3)和正己烷/二氯甲烷混合溶液(5.3.5)的洗脱体积,色谱图参见附录 A。

### 7.5.3 谱图积分

基线的定位和非矿物油色谱尖峰的扣除通过手动方式进行,步骤如下:

- 以方法空白(7.4)为基线,在样品谱图中扣除(用适当的软件进行)。一般情况下,扣除方法空白后可以得到一个平稳的水平基线(应尽量使基线水平,如果不能,需重复测试方法空白)。
- 按正构烷烃( $C_7 \sim C_{40}$ )混合标准工作溶液确定各质量碳数的矿物油保留时间,分别把 MOSH 部分和 MOAH 部分谱图分割成从  $C_{10} \sim C_{35}$ (或自定义区间),按质量数积分总面积。
- 排除不属于 MOSH 部分或 MOAH 部分的非矿物油尖峰(如硅化合物,邻苯二甲酸酯 DIBP,二异丙基萘 DIPN,聚烯烃,酰胺类,角鲨烯,脂肪醇、甾醇、蜡酯等)。

通常 MOAH 部分上的尖峰不属于 MOAH,需扣除。

- 从总面积中扣除内标物面积和不属于 MOSH 部分或 MOAH 部分的尖峰面积。

## 7.6 试样确证

当对矿物油气相谱图上的尖峰不能确定是否属于矿物油时,可采用气相色谱-质谱方法进行定性确认。

### 7.6.1 气相色谱-质谱工作条件

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通用参数,设定的参数应保证色谱测定时,被测组分能够得到有效的分离。以下参数可供参考。

- 色谱柱:Rtx-5MS,30 m(长度) $\times$ 0.25 mm(内径) $\times$ 0.25  $\mu$ m(膜厚)。
- 色谱柱温度:50  $^{\circ}$ C(1 min) $\xrightarrow{25\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 200  $^{\circ}$ C $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 315  $^{\circ}$ C(20 min)。
- 进样口温度:275  $^{\circ}$ C。
- 色谱-质谱接口温度:280  $^{\circ}$ C。
- 离子源温度(EI):200  $^{\circ}$ C。
- 柱流量:1.00 mL/min。
- 进样量:2  $\mu$ L。
- 质量扫描范围: $m/z$  42~550。
- 进样方式:不分流。

### 7.6.2 定性分析

按上述分析条件对制备好的待测样液进行分析。利用质谱的定性功能,对有疑问的尖锐色谱峰进



行定性分析,根据矿物油 MOSH 和 MOAH 的定义,确定是否属于矿物油 MOSH 或 MOAH。

8 结果计算

食品模拟物试样中矿物油的含量按式(1)计算:

$$c = \frac{m_i \times A}{V \times A_i} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- $c$  ——试样中  $C_{10} \sim C_{35}$  矿物油 MOSH 或 MOAH 的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- $m_i$  ——定量内标 Cycy 或 1-MN 的质量,单位为微克( $\mu g$ );
- $A$  ——试样中 MOSH 或 MOAH 色谱峰的总加和面积;
- $V$  ——试样取样体积,单位为毫升(mL);
- $A_i$  ——定量内标 Cycy 或 1-MN 的峰面积;
- $f$  ——稀释因子。

结果以  $C_{10} \sim C_{35}$  间的矿物油 MOSH 和 MOAH 两部分分别表示,计算结果应扣除试样空白值,结果保留 3 位有效数字。

9 方法检测低限和精密度

9.1 检测低限

水基模拟物的方法检出限为 0.08 mg/L,定量限为 0.25 mg/L。  
异辛烷模拟物的方法检出限为 0.7 mg/L,定量限为 2.0 mg/L。

9.2 精密度

在重复条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不超过算术平均值的 20%。

附录 A

(资料性附录)

相关色谱图

相关色谱图见图 A.1~图 A.3。

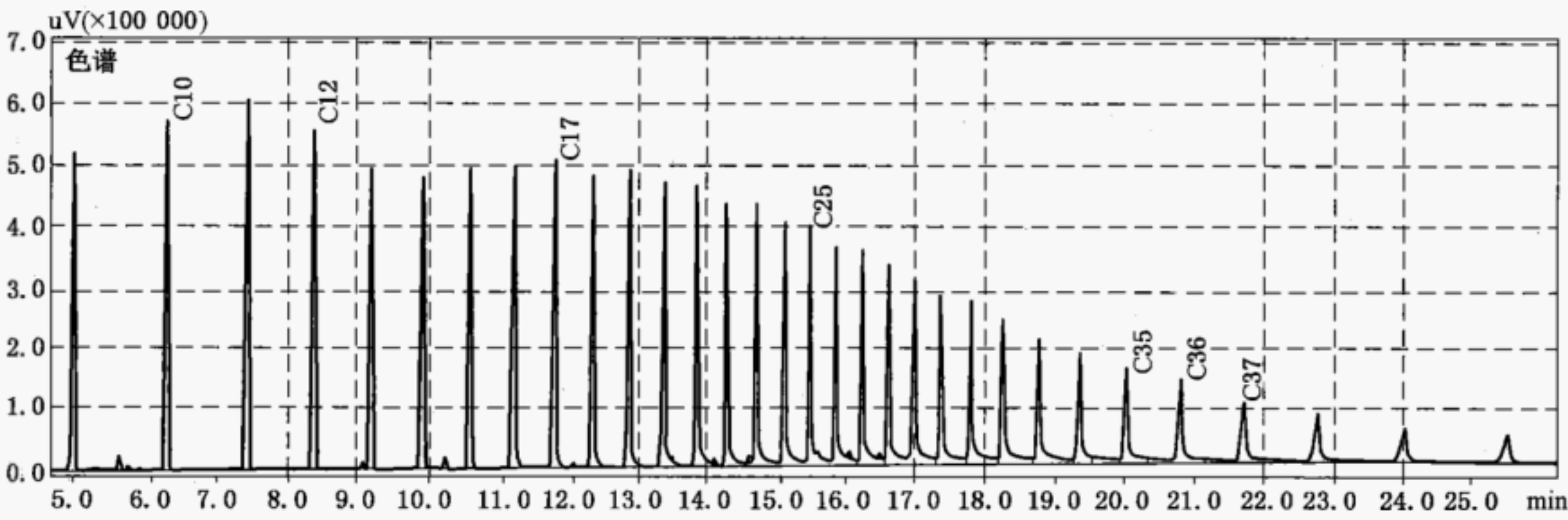


图 A.1 C<sub>7</sub>~C<sub>40</sub>正构烷烃混和标准品气相色谱图

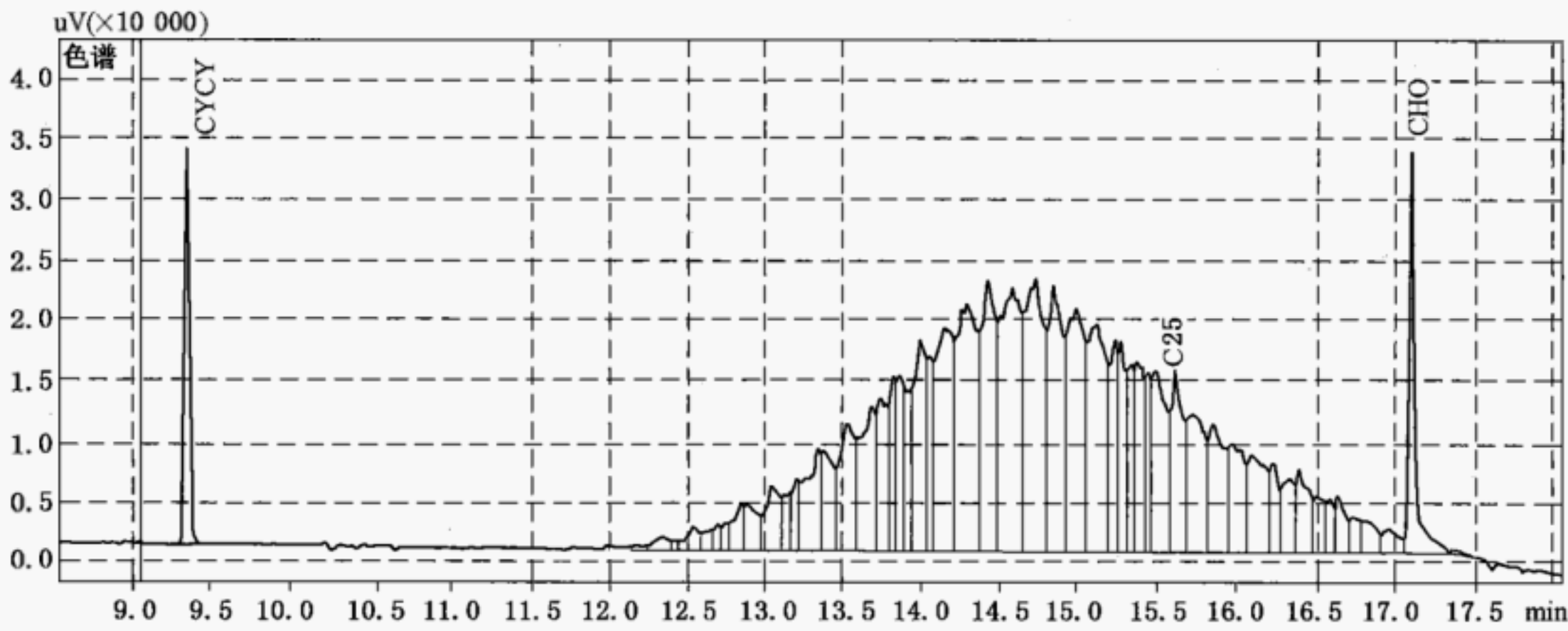


图 A.2 质控样品矿物油 MOSH 部分典型添加回收气相色谱图

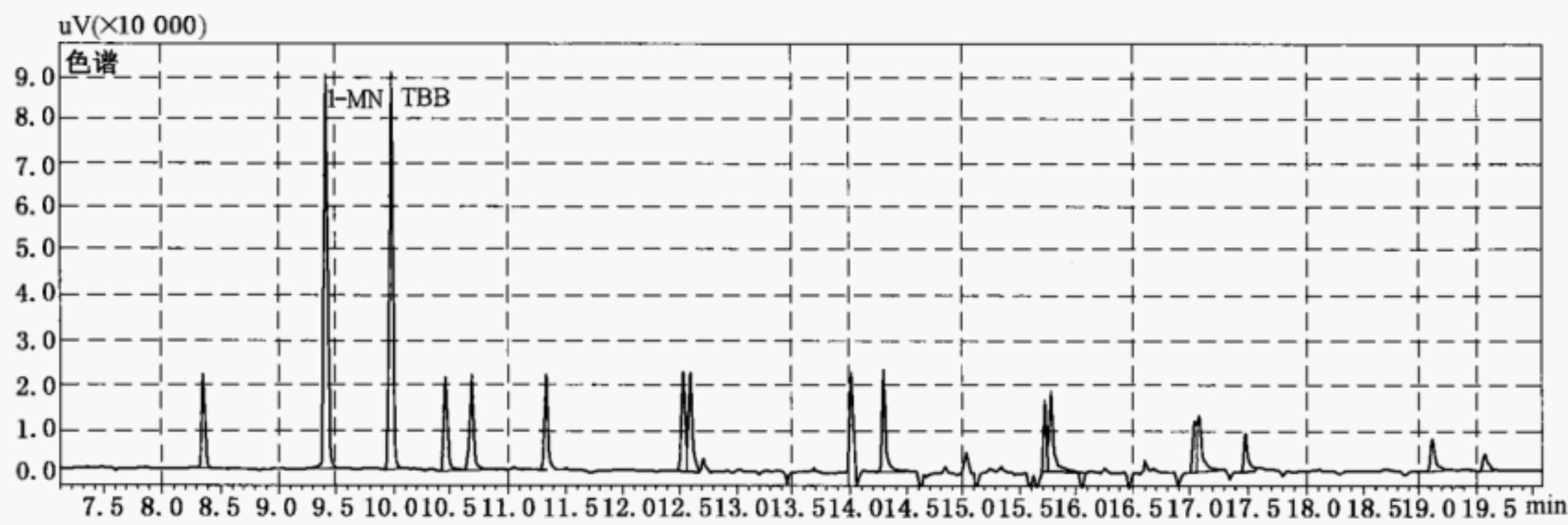


图 A.3 质控样品矿物油 MOAH 部分典型添加回收气相色谱图

中华人民共和国出入境检验检疫  
行 业 标 准  
食品接触材料 纸和纸板  
食品模拟物中矿物油的测定  
气相色谱法

SN/T 4895—2017

\*

中国标准出版社出版  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)  
总编室:(010)68533533

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

\*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 20 千字  
2018年5月第一版 2018年5月第一次印刷  
印数 1—500

\*

书号: 155066·2-32875 定价 18.00 元



SN/T 4895-2017