



中华人民共和国国家标准

GB 31604.21—2016

食品安全国家标准 食品接触材料及制品 对苯二甲酸迁移量的测定

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 23296.10—2009《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中对苯二甲酸的测定 高效液相色谱法》和 SN/T 2184—2008《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中对苯二酸的测定 高效液相色谱法》。

本标准与 GB/T 23296.10—2009 和 SN/T 2184—2008 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 对苯二甲酸迁移量的测定”;
- 修改了食品模拟物试液的制备;
- 修改了分析结果的表述;
- 修改了检出限和定量限。

食品安全国家标准

食品接触材料及制品

对苯二甲酸迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品中对苯二甲酸迁移量的测定方法。
本标准适用于食品接触材料及制品中对苯二甲酸迁移量的测定。

2 原理

食品模拟物中的对苯二甲酸通过高效液相色谱进行分离,采用紫外检测器进行检测。水基、酸性、酒精类食品模拟物直接进样测定,橄榄油介质食品模拟物通过稀碳酸氢钠溶液提取后进样测定。以邻苯二甲酸作内标,采用内标法定量。

3 试剂和材料

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

3.1 试剂

- 3.1.1 三水合乙酸钠($C_2H_3O_2Na \cdot 3H_2O$)。
- 3.1.2 碳酸氢钠($NaHCO_3$)。
- 3.1.3 正庚烷($n-C_7H_{16}$)。
- 3.1.4 甲醇(CH_3OH):色谱纯。
- 3.1.5 异丙醇(C_3H_8O)。
- 3.1.6 磷酸(H_3PO_4)。
- 3.1.7 冰乙酸(CH_3COOH)。
- 3.1.8 水基、酸性、酒精类、油基食品模拟物:所用试剂依据 GB 31604.1 的规定。

3.2 试剂配制

- 3.2.1 水基、酸性、酒精类、油基食品模拟物:按 GB 5009.156 操作。
- 3.2.2 1 g/L 碳酸氢钠水溶液:称取 1 g(精确至 0.1 g)碳酸氢钠,用水溶解并定容于 1 L 容量瓶中。
- 3.2.3 乙酸钠缓冲液(pH=3.6):称取 25.0 g 三水合乙酸钠溶于 350 mL 水中,加入 5.0 mL 磷酸,用约 50 mL 冰乙酸调节 pH 至 3.6,加水定容至 500 mL。
- 3.2.4 50%乙酸溶液:量取 50 mL 冰乙酸于 100 mL 容量瓶中,用水定容。

3.3 标准品

- 3.3.1 对苯二甲酸($C_8H_6O_4$, CAS 号:100-21-0),纯度 $\geq 99\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.2 邻苯二甲酸($C_8H_6O_4$, CAS号:88-99-3),纯度 $\geq 99\%$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 对苯二甲酸标准储备溶液(500 mg/L):准确称取 50 mg(精确至 0.1 mg)对苯二甲酸标准品,加入 90 mL 甲醇使其溶解,将溶液加热至 50 °C,持续 1 h,使对苯二甲酸充分溶解。待溶液冷却后转移至 100 mL 容量瓶,用甲醇定容。有效期为 6 个月。

3.4.2 对苯二甲酸标准中间溶液:分别于 6 只 25 mL 容量瓶中加入 0 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL、20.0 mL 对苯二甲酸标准储备溶液,再分别加入 5 mL 邻苯二甲酸内标储备溶液,用甲醇定容。对苯二甲酸标准中间溶液的浓度分别为 0.0 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L。内标邻苯二甲酸的浓度均为 200 mg/L。应当天配制。

3.4.3 水基、酸性、酒精类食品模拟物介质标准工作溶液:分别移取 2.0 mL 对苯二甲酸标准中间溶液于 6 个 50 mL 容量瓶中,用对应的食品模拟物定容。水基、酸性、酒精类食品模拟物中对苯二甲酸标准工作液浓度分别为 0.0 mg/L、0.8 mg/L、1.6 mg/L、4.0 mg/L、8.0 mg/L、16.0 mg/L;内标浓度均为 8.0 mg/L。

3.4.4 橄榄油介质标准工作溶液:分别称取橄榄油 50 g 于 6 个 250 mL 分液漏斗中,准确移入 2.0 mL 对苯二甲酸标准中间溶液,混合均匀后加入 50 mL 正庚烷,再混匀。再加入 20 mL 碳酸氢钠溶液,充分振荡 1 min,静置 15 min 分层。用 100 mL 烧杯收集下层水相,然后加入 20 mL 碳酸氢钠溶液重新提取上层油相。摇匀后静置,待两相分离后,用烧杯收集下层水相,合并两次水相提取溶液。用注射器或真空泵(流速 10 mL/min~20 mL/min)使提取液通过固相萃取 C_{18} 柱。收集滤液于 50 mL 容量瓶中,加入 1.0 mL 50%乙酸溶液,用水定容。取 1 mL~2 mL 滤液用滤膜过滤。对苯二甲酸的标准工作液浓度分别为 0.0 mg/kg、0.8 mg/kg、1.6 mg/kg、4.0 mg/kg、8.0 mg/kg、16.0 mg/kg;内标浓度均为 8.0 mg/kg。

3.4.5 邻苯二甲酸内标储备溶液(1 000 mg/L):准确称取 0.1 g(精确至 0.1 mg)邻苯二甲酸标准品,用 10 mL 异丙醇溶解,然后将溶液转移至 100 mL 容量瓶中并以异丙醇定容。有效期为 6 个月。

3.4.6 邻苯二甲酸内标中间溶液(200 mg/L):取 5 mL 邻苯二甲酸内标储备溶液于 25 mL 容量瓶中,用甲醇定容。

4 仪器设备

4.1 高效液相色谱仪:配紫外检测器和 10 μ L 定量环。

4.2 分析天平:感量 0.1 mg、0.1 g。

4.3 pH 计。

4.4 固相萃取 C_{18} 柱:十八烷基硅烷(ODS)400 mg。

4.5 水系微孔滤膜:0.45 μ m。

5 分析步骤

5.1 样品迁移试验

按照 GB 5009.156 及 GB 31604.1 的要求,对样品进行迁移试验,得到食品模拟物试液。如果得到的食品模拟物试液不能马上进行下一步试验,应将食品模拟物试液于 4 °C 冰箱中避光保存。

应将所得食品模拟物试液冷却或恢复至室温后进行下一步试验。

5.2 试液制备

5.2.1 水基、酸性、酒精类食品模拟物试液的制备

移取 50.0 mL 从迁移试验中得到的水基食品模拟物于预先盛有 2.0 mL 邻苯二甲酸内标中间溶液的 100 mL 锥形瓶中,混合均匀,取 1 mL~2 mL 用滤膜过滤待测。

5.2.2 橄榄油模拟物试液的制备

称取 50.0 g 从迁移试验中得到的橄榄油介质食品模拟物于 250 mL 分液漏斗中,加入 2.0 mL 内标中间溶液,混合均匀后量取 50 mL 的正庚烷于分液漏斗中。再按 3.4.4“再加入 20 mL 碳酸氢钠溶液……取 1 mL~2 mL 滤液用滤膜过滤”步骤操作,溶液待测。

5.3 空白试液的制备

按照 5.2 所述步骤处理没有与食品接触材料接触的食品模拟物。

5.4 测定

5.4.1 液相色谱测定参考条件

液相色谱测定参考条件列出如下:

- a) 色谱柱: C₁₈ 柱,柱长 250 mm,内径 4.6 mm,粒径 5 μm,或相当者;
- b) 流动相: A: 150 mL 乙酸钠缓冲液(3.2.5)+750 mL 水; B: 甲醇;
测定水基、酸性、酒精类模拟物试液时: 流动相为 A+B=80+20(体积比); 测定橄榄油模拟物试液时: 流动相为 A+B=85+15(体积比);
- c) 流速: 1.5 mL/min;
- d) 柱温: 室温;
- e) 进样量: 10 μL;
- f) 紫外检测器: 波长 242 nm。

5.4.2 绘制标准工作曲线

按照 5.4.1 所列测定条件,对标准工作溶液依次进样测定。以标准工作溶液中对苯二甲酸浓度为横坐标,单位以“mg/L 或 mg/kg”表示,以对苯二甲酸/邻苯二甲酸的峰面积比值为纵坐标,分别绘制标准工作曲线。标准溶液色谱图参见附录 A。

5.4.3 试液测定

对空白溶液和食品模拟物试液依次进样,扣除空白值,得到对苯二甲酸/邻苯二甲酸的峰面积比值。

6 分析结果的表述

由标准曲线得到试样溶液中对苯二甲酸的浓度,按 GB 5009.156 进行迁移量计算,得到食品接触材料及制品中对苯二甲酸的迁移量。计算结果保留两位有效数字。

7 确证

当上述结果超过特定迁移限量值(SML)时,用液相色谱-串联质谱法或其他有效方法确证。液相色谱

谱-串联质谱法分析参考条件及色谱图参见附录 B 和附录 C。

8 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%。

9 其他

水基、酸性、酒精类模拟物中对苯二甲酸的方法检出限为 0.3 mg/L；橄榄油模拟物中对苯二甲酸的方法检出限为 0.3 mg/kg。

水基、酸性、酒精类模拟物中对苯二甲酸的方法定量限为 1.0 mg/L；橄榄油模拟物中对苯二甲酸的方法定量限为 1.0 mg/kg。

附录 A
对苯二甲酸标准品色谱图

对苯二甲酸标准品色谱图见图 A.1。

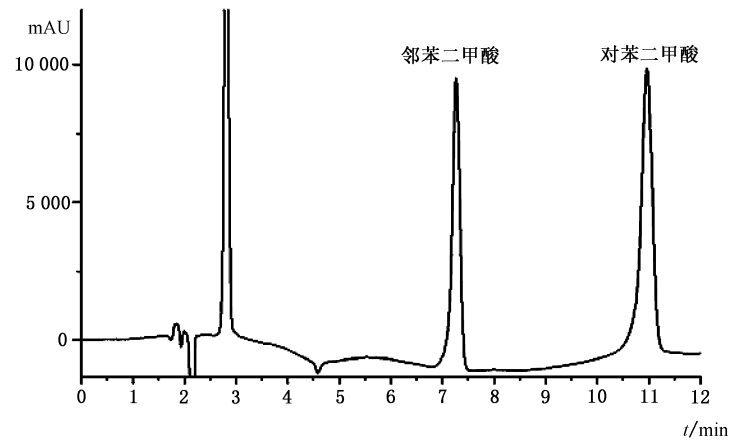


图 A.1 对苯二甲酸标准品色谱图

附录 B
液相色谱-串联质谱法确证参考条件

B.1 液相色谱条件

液相色谱条件列出如下：

- a) 色谱柱：C₁₈柱，柱长 150 mm，内径 4.6 mm，粒径 5 μm，或同等性能色谱柱；
- b) 流动相：甲醇+0.2%甲酸溶液(60+40)，洗脱 6 min；
- c) 流速：0.6 mL/min；
- d) 进样量：10 μL；
- e) 柱温：35 °C。

B.2 质谱条件

质谱条件列出如下：

- a) 离子源：ESI⁻；
- b) 电离电压：-4 000 V；
- c) 离子源温度：550 °C；
- d) 雾化气：50.0 psi；
- e) 加热辅助气：50.0 psi；
- f) 气帘气：25.0 psi；
- g) 多反应监测(MRM)参数(见表 B.1)。

表 B.1 对苯二甲酸的液相色谱-串联质谱 MRM 参数

监测离子对	去簇电压(DP)/V	入口电压(EP)/V	碰撞池出口电压(CXP)/V	碰撞能量(CE)/eV	驻留时间/ms
164.9/120.9	-40	-12	-8	-19.1	100
164.9/76.9				-26.5	

B.3 定性测定

进行试样测定时，将样液适当稀释，按液相色谱-串联质谱条件测定样液和标准工作溶液，如果检出色谱峰的保留时间与标准物质相一致，并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的离子均出现，而且所选择的离子比与标准物质的相对丰度一致，相对丰度允许偏差不超过表 B.2 规定的范围，则可判断样品中存在对苯二甲酸。

表 B.2 定性确证时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	20~50	10~20	≤10
允许的相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

附录 C
对苯二甲酸多反应监测(MRM)色谱图

对苯二甲酸多反应监测(MRM)色谱图见图 C.1。

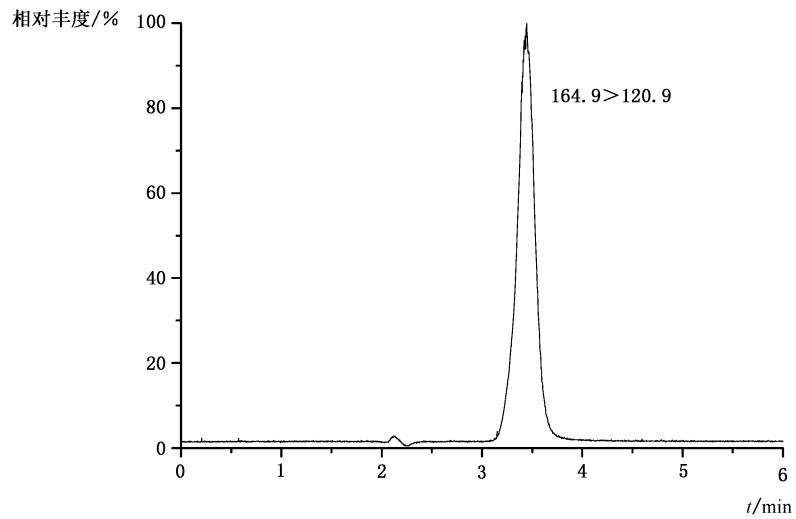


图 C.1 对苯二甲酸多反应监测(MRM)色谱图

