



中华人民共和国国家标准

GB 31604.12—2016

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 1,3-丁二烯的测定 和迁移量的测定

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 23296.2—2009《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中 1,3-丁二烯的测定 气相色谱法》和 GB/T 23296.3—2009《食品接触材料 塑料中 1,3-丁二烯含量的测定 气相色谱法》。

本标准与 GB/T 23296.3—2009 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 1,3-丁二烯的测定和迁移量的测定”;
- 增加了食品接触材料及其制品中 1,3-丁二烯迁移量的测定。

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 1,3-丁二烯的测定 和迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品中 1,3-丁二烯的测定方法和迁移量的测定方法。
本标准适用于食品接触材料及制品中 1,3-丁二烯的测定和迁移量的测定。

1,3-丁二烯的测定

2 原理

食品接触材料及制品经 *N,N*-二甲基甲酰胺溶解或分散于顶空瓶中,加热使待测成分达到气液平衡,然后定量吸取顶空气进行气相色谱测定。根据保留时间定性,*n*-戊烷作为内标物,以内标法定量。

3 试剂和材料

本方法所用水为 GB/T 6682 规定的一级水。试验中容器及转移器具应避免使用塑料材质。

3.1 试剂

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,在 1,3-丁二烯和 *n*-戊烷保留时间处无干扰峰。

3.2 标准品

3.2.1 1,3-丁二烯(C_4H_6 ,CAS 号:106-99-0):2 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.2.2 *n*-戊烷(C_5H_{12} ,CAS 号:106-66-0):纯度大于 99.5%,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3 1,3-丁二烯标准溶液配制

3.3.1 1,3-丁二烯标准储备液:吸取 1,3-丁二烯标准品 1.0 mL 移入 10 mL 容量瓶中,加入 *N,N*-二甲基甲酰胺稀释至刻度,混匀,此溶液中 1,3-丁二烯浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$,避光保存,于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 保存,有效期 3 个月,或于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存,有效期为一周。

3.3.2 1,3-丁二烯标准使用液:吸取 1,3-丁二烯标准储备液 0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、0.5 mL,分别移入 10 mL 容量瓶中,各加入 *N,N*-二甲基甲酰胺稀释至刻度,混匀(每毫升相当于 1,3-丁二烯 2 μg 、4 μg 、6 μg 、8 μg 、10 μg),使用当天配制。

3.4 *n*-戊烷标准溶液配制

按照与 3.3 相似的过程用 *N,N*-二甲基甲酰胺配制一份浓度约为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 *n*-戊烷标准溶液。

4 仪器和设备

- 4.1 气相色谱仪(带氢火焰检测器)。
- 4.2 顶空自动进样器。
- 4.3 20 mL 顶空气测定瓶,配有表层涂聚氟乙烯硅橡胶盖及铝帽。
- 4.4 分析天平:感量 0.1 mg。
- 4.5 10 mL 容量瓶。
- 4.6 100 μ L 微量注射器。

5 分析步骤

5.1 试样制备

取食品接触材料 10 g,用粉碎机粉碎或用剪刀剪成粒径小于或等于 0.2 cm 的碎片,混匀,装入洁净的容器内。

5.2 试液制备

称取 0.5 g(精确至 0.01 g)样品装入顶空瓶中,加入 5.0 mL *N,N*-二甲基甲酰胺,立即加盖密封,用 100 μ L 微量注射器在顶空瓶中加入 100 μ L *n*-戊烷标准溶液,充分振摇,使瓶中试样完全溶解或充分分散,待测,同时做空白试验。

5.3 仪器参考条件

5.3.1 顶空进样器条件

顶空进样器条件列出如下:

- a) 平衡时间:30 min;
- b) 炉温:80 $^{\circ}$ C;
- c) 压力:138 kPa;
- d) 加压时间:2 min;
- e) 进样时间:0.04 min;
- f) 传输线温度:85 $^{\circ}$ C。

5.3.2 气相色谱条件

气相色谱条件列出如下:

- a) 色谱柱:聚苯乙烯-二乙烯基苯石英毛细管柱,柱长 30 m,内径 0.32 mm,膜厚 10 μ m,或等效柱;
- b) 柱温度程序:80 $^{\circ}$ C 保持 12 min,10 $^{\circ}$ C/min 升至 120 $^{\circ}$ C 保持 10 min;
- c) 进样口温度:220 $^{\circ}$ C;
- d) 检测器温度:250 $^{\circ}$ C;
- e) 载气氮气流速:50 mL/min;
- f) 氢气流速:10 mL/min;
- g) 空气流速:400 mL/min;
- h) 进样口恒压进样:100 kPa。

5.4 校准溶液配制与校准曲线制作

取 5 只顶空瓶分别加入 100 μL n -戊烷标准溶液,再依次加入 1,3-丁二烯系列标准溶液,此时校准溶液中的 1,3-丁二烯含量分别相当于 0.2 μg 、0.4 μg 、0.6 μg 、0.8 μg 、1.0 μg 。气相色谱调至最佳工作状态,将装有标准系列的顶空瓶置于顶空进样器中,取液上气进气相色谱,进行测定,得到相应 n -戊烷和 1,3-丁二烯色谱峰。以 1,3-丁二烯含量为横坐标,1,3-丁二烯峰面积与 n -戊烷峰面积的比值为纵坐标绘制校准曲线。

1,3-丁二烯气相色谱图参见图 A.1。

5.5 试样溶液的测定

气相色谱调至最佳工作状态,将装有待测试液的顶空瓶置于顶空进样器中,取液上气进气相色谱,进行测定,得到相应 1,3-丁二烯与 n -戊烷的色谱峰,根据保留时间定性,根据试样中 1,3-丁二烯与内标物 n -戊烷峰面积比值计算定量。

6 分析结果的表述

试样中 1,3-丁二烯的含量按式(1)计算:

$$X = \frac{c \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

X ——试样中 1,3-丁二烯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——由标准曲线求得试样溶液中 1,3-丁二烯的含量,单位为微克(μg);

1 000——换算系数;

m ——试样的称样量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

7 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%。

8 其他

方法检出限为 0.1 mg/kg ,定量限为 0.2 mg/kg 。

1,3-丁二烯迁移量的测定

9 原理

食品接触材料及制品采用食品模拟物浸泡,1,3-丁二烯迁移到浸泡液中,取一定量模拟物浸泡液加入顶空瓶中,加热使待测成分达到气液平衡,然后定量吸取顶空气进行气相色谱测定。根据保留时间定性, n -戊烷作为内标物,以内标法定量。

10 试剂和材料

本方法所用水为 GB/T 6682 规定的一级水。试验中容器及转移器具应避免使用塑料材质。

10.1 试剂

10.1.1 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,在 1,3-丁二烯和 *n*-戊烷保留时间处无干扰峰。

10.1.2 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。

10.2 试剂配制

水基、酸性、酒精类、油基食品模拟物:按 GB 5009.156 操作。

10.3 标准品

10.3.1 1,3-丁二烯(C_4H_6 ,CAS 号:106-99-0):2 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

10.3.2 *n*-戊烷(C_5H_{12} ,CAS 号:106-66-0):纯度大于 99.5%,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

10.4 1,3-丁二烯标准溶液配制

10.4.1 1,3-丁二烯标准贮备液:吸取 1,3-丁二烯标准品 1.0 mL 移入 10 mL 容量瓶中,加入 *N,N*-二甲基甲酰胺稀释至刻度,混匀,此溶液中 1,3-丁二烯浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$,避光保存,于 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 保存,有效期 3 个月,或于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 保存,有效期为一周。

10.4.2 1,3-丁二烯标准使用液:吸取 1,3-丁二烯标准贮备液 0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、0.5 mL,分别移入 10 mL 容量瓶中,各加入 *N,N*-二甲基甲酰胺稀释至刻度,混匀(每毫升相当于 1,3-丁二烯 2 μg 、4 μg 、6 μg 、8 μg 、10 μg),使用当天配制。

10.5 *n*-戊烷标准溶液配制

按照与 3.3 相似的过程用 *N,N*-二甲基甲酰胺配制一份浓度约为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 *n*-戊烷标准溶液。

11 仪器和设备

11.1 气相色谱仪(带氢火焰检测器)。

11.2 顶空自动进样器。

11.3 20 mL 顶空气测定瓶,配有表层涂聚氟乙烯硅橡胶盖及铝帽。

11.4 涡旋振荡器。

11.5 分析天平:感量 0.1 mg。

11.6 10 mL 容量瓶。

11.7 50 μL 微量注射器。

12 分析步骤

12.1 试液制备

12.1.1 水基、酸性、酒精类、油基食品模拟物

本标准食品模拟试验采用水基、酸性、酒精类、油基食品模拟物,所需试液通过迁移试验获取,可在

4℃冰箱中避光保存1周。

12.1.2 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℃冰箱中保存。所得食品模拟物试液应冷却或恢复至室温后进行下一步试验。

12.1.3 浸泡液的处理

食品模拟物配制过程参照 GB 5009.156 用 5 mL 移液器移取 5.0 mL 食品模拟物装入顶空瓶中,准确称量移入液体质量,立即加盖密封,用 50 μL 微量注射器在顶空瓶中加入 50 μL *N,N*-二甲基甲酰胺和 50 μL *n*-戊烷标准溶液,混合均匀,待测。同时做空白试验。

12.2 仪器参考条件

12.2.1 顶空进样器条件

顶空进样器条件列出如下:

- a) 平衡时间:30 min;
- b) 炉温:80℃;
- c) 压力:138 kPa;
- d) 加压时间:2 min;
- e) 进样时间:0.04 min;
- f) 传输线温度:85℃。

12.2.2 气相色谱条件

气相色谱条件列出如下:

- a) 色谱柱:聚苯乙烯-二乙烯基苯石英毛细管柱,柱长 30 m,内径 0.32 mm,膜厚 10 μm ,或等效柱;
- b) 柱温度程序:80℃保持 12 min,10℃/min 升至 120℃保持 10 min;
- c) 进样口温度:220℃;
- d) 检测器温度:250℃;
- e) 载气氮气流速:50 mL/min;
- f) 氢气流速:10 mL/min;
- g) 空气流速:400 mL/min;
- h) 进样口恒压进样:100 kPa。

12.3 校准溶液配制与校准曲线制作

5只顶空瓶分别按照 12.1.3 的试液制备过程统一加入不含 1,3-丁二烯的食品模拟物,只将 12.1.3 过程中加入的 50 μL *N,N*-二甲基甲酰胺换成加入 50 μL 1,3-丁二烯系列标准溶液,此时校准溶液中的 1,3-丁二烯含量分别相当于 0.1 μg 、0.2 μg 、0.3 μg 、0.4 μg 、0.5 μg 。同试样测定,顶空法注入色谱仪,计算 1,3-丁二烯与 *n*-戊烷峰面积比值。以 1,3-丁二烯质量为横坐标,1,3-丁二烯与 *n*-戊烷峰面积比值为纵坐标绘制校准曲线,根据试样中 1,3-丁二烯与内标物 *n*-戊烷峰面积比值计算定量。

1,3-丁二烯气相色谱图参见图 A.1。

12.4 试样溶液的测定

气相色谱调至最佳工作状态,将装有待测试液的顶空瓶置于顶空进样器中,取液上气进气相色谱,进行测定,得到相应 1,3-丁二烯与 *n*-戊烷的色谱峰,根据保留时间定性,并测量其相应的峰面积。

13 分析结果的表述

由标准曲线得到试样溶液中 1,3-丁二烯的含量,按 GB 5009.156 进行迁移量计算,得到食品接触材料及制品中 1,3-丁二烯的迁移量。计算结果保留两位有效数字。

14 精密度

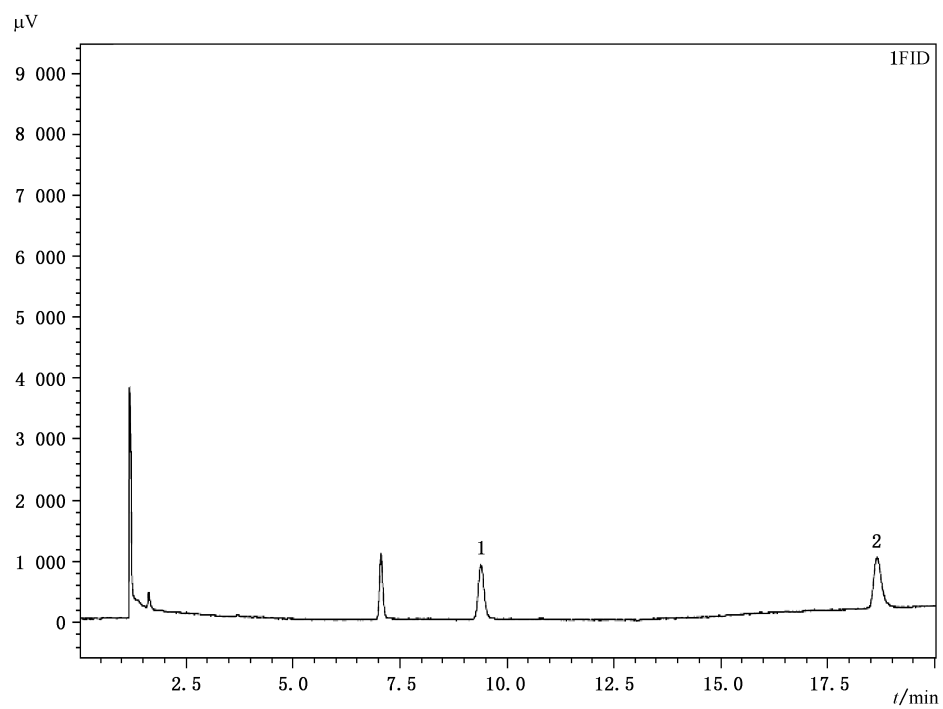
在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

15 其他

方法检出限 0.01 mg/kg,定量限为 0.02 mg/kg。

附录 A
1,3-丁二烯气相色谱图

1,3-丁二烯气相色谱图见图 A.1。



说明：

1——1,3-丁二烯；

2——*n*-戊烷。

图 A.1 1,3-丁二烯气相色谱图

