



中华人民共和国国家标准

GB 31604.46—2023

食品安全国家标准 食品接触材料及制品 游离酚的测定和迁移量的测定

2023-09-06 发布

2024-03-06 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 GB 31604.46—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品 游离酚的测定和迁移量的测定》。

本标准与 GB 31604.46—2016 相比,主要变化如下:

- 修改了范围;
- 修改了第一部分中检出限和定量限;
- 修改了第二部分中分析步骤和结果表述;
- 增加了第三部分 苯酚迁移量的测定。

食品安全国家标准

食品接触材料及制品

游离酚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游离酚的测定和迁移量的测定方法。

本标准第一部分适用于食品接触用环氧酚醛树脂涂料中游离酚的测定；第二部分适用于食品接触材料及制品中游离酚迁移量的测定；第三部分适用于食品接触材料及制品中苯酚迁移量的测定。

第一部分 游离酚的测定

2 原理

试样中游离酚与溴反应生成溴代苯酚，剩余的溴与碘化钾作用，析出的碘用硫代硫酸钠滴定，根据硫代硫酸钠溶液消耗量计算出游离酚的含量。

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 盐酸(HCl)：质量分数 36%~38%。

3.1.2 三氯甲烷(CHCl_3)。

3.1.3 乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)。

3.1.4 碘化钾(KI)。

3.1.5 可溶性淀粉[($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) $_n$]。

3.1.6 溴水(Br_2)：含量 $\geq 3\%$ 。

3.1.7 无水碳酸钠(Na_2CO_3)。

3.1.8 溴化钾(KBr)。

3.2 试剂配制

3.2.1 碘化钾溶液(100 g/L)：称取 1.00 g 碘化钾，用水溶解并稀释至 10 mL。

3.2.2 淀粉指示液(10 g/L)：称取 1.0 g 可溶性淀粉，加 5 mL 水调至糊状，在搅拌下将糊状物加到 90 mL 沸腾的水中，煮沸 1 min~2 min，冷却，稀释至 100 mL，使用期为 2 周。

3.3 标准品

3.3.1 五水合硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CAS 号:10102-17-7)：工作基准试剂，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.2 溴酸钾(KBrO₃,CAS号:7758-01-2):工作基准试剂,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

3.3.3 溴容量分析用标准溶液: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 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}]$

称取 26 g 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃ · 5H₂O),加 0.2 g 无水碳酸钠,溶于 1 000 mL 水中,缓缓煮沸 10 min,冷却,置于棕色试剂瓶中,避光保存 2 周后过滤,使用前按照 GB/T 5009.1 标定。也可用相同浓度的硫代硫酸钠容量分析用标准滴定溶液。

3.4.2 溴标准溶液 $[c(\frac{1}{2}\text{Br}_2) = 0.1 \text{ mol/L}]$

称取 3.0 g 溴酸钾及 25.0 g 溴化钾,溶于 1 000 mL 水中,摇匀,使用前按照 GB/T 5009.1 标定。也可用相同浓度的溴容量分析用标准溶液。

4 仪器和设备

4.1 天平:感量分别为 0.01 g 和 0.1 mg。

4.2 水蒸气蒸馏装置:示意图见附录 A,或自动水蒸气蒸馏仪。

5 分析步骤

5.1 试样蒸馏

称取 1.0 g(精确到 0.01 g)食品接触用环氧酚醛树脂涂料试样,放入蒸馏瓶内,加入 20 mL 乙醇溶解(水基改性环氧树脂涂料,则加入 20 mL 水),再加入 50 mL 水,然后用水蒸气蒸馏出游离酚,馏出溶液收集于 500 mL 锥形瓶中,在 40 min~50 min 内馏出蒸馏液 300 mL~400 mL,最后取 5 滴新蒸出样液,加 1 滴~2 滴溴水,如无白色沉淀,证明酚已蒸完,即可停止蒸馏,蒸馏液全部转入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,充分摇匀,备用。

5.2 滴定

移取 100 mL 蒸馏液,置于 500 mL 具塞锥形瓶中,加入 25 mL 溴标准溶液、5 mL 盐酸,在室温下盖上塞子避光反应 15 min,取出后加入 10 mL 碘化钾溶液,再立即避光放置 10 min,取出后加入 1 mL 三氯甲烷,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉指示液,继续滴定至蓝色消退为终点。

5.3 空白试验

取 20 mL 乙醇并加水稀释至 500 mL,然后移取 100 mL 稀释后的溶液(水基改性环氧树脂涂料,则移取 100 mL 水),按照 5.2 的方法进行测定。

6 分析结果的表述

样品中游离酚的含量按式(1)计算。

$$X = \frac{15.68 \times (V_1 - V_2) \times c \times V_3}{m \times V_4} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- X ——试样中游离酚的含量,单位为克每千克(g/kg);
- 15.68 ——与 1.0 L 硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$]相当的苯酚的质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- V_1 ——试剂空白滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——滴定试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_3 ——蒸馏液定容的体积,单位为毫升(mL);
- m ——样品的质量,单位为克(g);
- V_4 ——滴定时移取蒸馏液的体积,单位为毫升(mL)。

结果保留 2 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 5%。

8 其他

本方法的检出限为 0.4 g/kg,定量限为 2.0 g/kg。

第二部分 游离酚迁移量的测定

9 原理

在碱性条件(pH 9.0~10.5)下,游离酚在铁氰化钾催化下与 4-氨基安替吡啉反应,形成安替吡啉染料,水中安替吡啉染料经三氯甲烷萃取后,用分光光度计在 460 nm 下测定试液的吸光度值,与标准系列比较得出浸泡液中游离酚含量,进而计算得出游离酚迁移量。其他食品模拟物、替代溶剂中安替吡啉染料,用分光光度计在 500 nm 下测定试液的吸光度值,与标准系列比较得出浸泡液中游离酚含量,进而计算得出游离酚迁移量。

10 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。

10.1 试剂

- 10.1.1 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)。
- 10.1.2 冰乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)。
- 10.1.3 异辛烷(C_8H_{18})。
- 10.1.4 95%乙醇。
- 10.1.5 4-氨基安替吡啉($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$)。
- 10.1.6 铁氰化钾[$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$]。
- 10.1.7 氯化铵(NH_4Cl)。
- 10.1.8 碳酸钠(Na_2CO_3)。

10.1.9 三氯甲烷(CHCl_3)。

10.1.10 无水硫酸钠(Na_2SO_4)。

10.1.11 氢氧化钠(NaOH)。

10.1.12 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):体积分数 28%~30%。

10.2 试剂配制

10.2.1 水基食品模拟物:按 GB 5009.156 的规定进行配制。

10.2.2 4-氨基安替吡啉溶液:准确称取 1.0 g 4-氨基安替吡啉,用水溶解并稀释至 50 mL,4 °C 保存,一周内使用。

10.2.3 氯化铵缓冲液:称取 20.0 g 氯化铵溶解于 100 mL 氨水中,密封,4 °C 保存。

10.2.4 铁氰化钾溶液:称取 4.0 g 铁氰化钾,用水溶解并稀释至 50 mL。

10.2.5 氢氧化钠溶液:称取 0.4 g 氢氧化钠,用水溶解并稀释至 100 mL。

10.3 标准品

苯酚($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$,CAS 号:108-95-2):纯度>99%,或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

10.4 标准溶液配制

10.4.1 标准储备液(1 000 mg/L)

取苯酚于具有空气冷凝管的蒸馏瓶中,加热蒸馏,收集 182 °C~184 °C 的馏出部分,馏分冷却后应为白色,贮于棕色瓶中,于冷暗处密闭保存。准确称取 1.0 g(精确到 0.1 mg)精制的白色苯酚于 1 L 容量瓶中,用水定容至刻度,混匀。按 GB 8538—2016 标准进行标定。

10.4.2 标准中间液(100 mg/L)

将经过标定的标准储备液(1 000 mg/L)用适量的乙醇稀释到 100 mg/L。置于 4 °C 冰箱避光保存,有效期 1 个月。

10.4.3 标准中间液(10 mg/L)

将经过标定的标准储备液(1 000 mg/L)用适量的水稀释到 10 mg/L。临用现配。

10.4.4 水溶液中系列标准工作液

分别准确移取 0 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、10.0 mL 标准中间液(10 mg/L)于 6 个 200 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,混匀。标准系列工作液中苯酚的浓度分别为 0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L。

10.4.5 4%(体积分数)乙酸溶液中系列标准工作液

分别准确移取 0 mL、0.125 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、3.00 mL 标准中间液(100 mg/L)于 6 个 50 mL 容量瓶中,用 4%(体积分数)乙酸溶液定容至刻度,混匀。标准系列工作液中苯酚的浓度分别为 0.00 mg/L、0.25 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、6.00 mg/L。

10.4.6 10%(体积分数)乙醇溶液中系列标准工作液

分别准确移取 0 mL、0.125 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、3.00 mL 标准中间液(100 mg/L)于 6 个 50 mL 容量瓶中,用 10%(体积分数)乙醇溶液定容至刻度,混匀。标准系列工作液中苯酚的浓度

分别为 0.00 mg/L、0.25 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、6.00 mg/L。

10.4.7 异辛烷中系列标准工作液

分别准确移取 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、3.00 mL 标准中间液(100 mg/L)于 6 个 50 mL 容量瓶中,用异辛烷定容至刻度,混匀。标准系列工作液中苯酚的浓度分别为 0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、6.00 mg/L。

10.5 材料

尼龙滤膜:孔径 0.45 μm 。

11 仪器和设备

11.1 可见分光光度计。

11.2 天平:感量分别为 0.01 g 和 0.1 mg。

11.3 蒸馏装置。

12 分析步骤

12.1 迁移试验

食品接触材料及制品按照 GB 31604.1 和 GB 5009.156 的要求进行迁移试验。迁移试验所得浸泡液如不能立即测试,可置于室温避光中保存,保存期不超过 3 d。若进行下一步试验,应将浸泡液恢复至室温后使用。

12.2 浸泡液前处理

12.2.1 水浸泡液的处理

移取 200 mL 浸泡液置于分液漏斗中,依次加入 1.0 mL 氯化铵缓冲溶液、1.0 mL 4-氨基安替吡啉溶液、1.0 mL 铁氰化钾溶液,每加入一种试剂,要充分摇匀,放置 10 min,加入 10.0 mL 三氯甲烷,振摇 2 min,静置分层后将三氯甲烷层经无水硫酸钠过滤到具塞比色管中待测。

若浸泡液有颜色或出现浑浊,取 200 mL 浸泡液于蒸馏瓶中,加入数粒玻璃珠,加热蒸馏,待蒸馏出总体积的 90%左右停止蒸馏,稍冷后,向蒸馏瓶中加入 25 mL 水,继续蒸馏,直到收集 200 mL 的馏出液为止。移取全部蒸馏液置于分液漏斗中,按上段“依次加入 1.0 mL 氯化铵缓冲溶液”之后的操作进行处理得到待测液。

12.2.2 4%(体积分数)乙酸浸泡液的处理

移取 50.0 mL 浸泡液置于三角瓶中,加入 7.20 g 碳酸钠,轻摇至完全溶解,依次加入 1.0 mL 4-氨基安替吡啉溶液、1.0 mL 铁氰化钾溶液,每加入一种试剂,要充分摇匀,放置 10 min,待测。

若浸泡液有颜色或出现浑浊,取 50.0 mL 浸泡液于蒸馏瓶中,加入数粒玻璃珠,加热蒸馏,待蒸馏出总体积的 90%左右停止蒸馏,稍冷后,向蒸馏瓶中加入 10 mL 水,继续蒸馏,直到收集 50 mL 的馏出液为止。移取全部蒸馏液置于三角瓶中,按上段“加入 7.20 g 碳酸钠”之后的操作进行处理得到待测液。

12.2.3 10%(体积分数)乙醇浸泡液、20%(体积分数)乙醇浸泡液的处理

移取 50.0 mL 浸泡液置于三角瓶中,依次加入 1.0 mL 氯化铵缓冲溶液、1.0 mL 4-氨基安替吡啉溶

液、1.0 mL 铁氰化钾溶液,每加入一种试剂,要充分摇匀,放置 10 min,待测。

若浸泡液有颜色或出现浑浊,取 50.0 mL 浸泡液于蒸馏瓶中,加入数粒玻璃珠,加热蒸馏,待蒸馏出总体积的 90%左右停止蒸馏,稍冷后,向蒸馏瓶中加入 10 mL 水,继续蒸馏,直到收集 50 mL 的馏出液为止。移取全部蒸馏液置于三角瓶中,按上段“依次加入 1.0 mL 氯化铵缓冲溶液”之后的操作进行处理得到待测液。

12.2.4 50%(体积分数)乙醇浸泡液、95%(体积分数)乙醇(化学替代溶剂)浸泡液的处理

移取 10.0 mL 浸泡液于三角瓶中加入 40.0 mL 水混匀,按 12.2.3 进行处理得到待测液。

若浸泡液有颜色或出现浑浊,取 10.0 mL 浸泡液于蒸馏瓶中,加入 40.0 mL 水,加入数粒玻璃珠,加热蒸馏,待蒸馏出总体积的 90%左右停止蒸馏,稍冷后,向蒸馏瓶中加入 10 mL 水,继续蒸馏,直到收集 50 mL 的馏出液为止。移取全部蒸馏液置于三角瓶中,按 12.2.3“依次加入 1.0 mL 氯化铵缓冲溶液”之后的操作进行处理得到待测液。

12.2.5 异辛烷(化学替代溶剂)浸泡液的处理

移取 50.0 mL 浸泡液置于分液漏斗中,加入 50.0 mL 水混匀,振摇 2 min,静置分层,按 12.2.3 进行处理,取水层(下层)溶液经尼龙滤膜过滤后,待测。

12.3 空白试验

按 12.1 和 12.2 处理未与食品接触材料及制品接触的食品模拟物、化学替代溶剂。

12.4 标准曲线制作

各食品模拟物、化学替代溶剂中系列标准工作液按相应的浸泡液进行相同的处理后,按表 1 规定的条件测定各食品模拟物中系列标准工作液的吸光度。以标准工作液的吸光度为纵坐标,以相应的标准工作液中苯酚质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。其中 10%(体积分数)乙醇溶液中标准曲线可用于 20%(体积分数)乙醇浸泡液、50%(体积分数)乙醇浸泡液、95%(体积分数)乙醇浸泡液中游离酚迁移量的测定。

表 1 各食品模拟物和化学替代溶剂中检测条件汇总

食品模拟物名称	比色皿规格/cm	检测波长/nm
水	2	460
10%(体积分数)乙醇溶液 [适用于 20%(体积分数)乙醇溶液、50%(体积分数)乙醇溶液、95%(体积分数)乙醇溶液]	1	500
4%(体积分数)乙酸溶液	1	500
异辛烷	1	500

12.5 试样溶液的测定

按表 1 规定的条件测定各待测液(12.2)、空白试液(12.3)的吸光度,从标准曲线查出各试样浸泡液、空白浸泡液中游离酚(以苯酚计)的含量。

13 分析结果的表述

13.1 非密封制品类食品接触材料及制品游离酚(以苯酚计)的迁移量的计算(以 mg/kg 表示)

非密封制品类食品接触材料及制品游离酚(以苯酚计)迁移量以 mg/kg 表示时,按式(2)进行计算。

$$X_1 = \frac{(c - c_0) \times V}{S} \times k \times F \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X_1 —— 游离酚(以苯酚计)的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 试样浸泡液中游离酚(以苯酚计)的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- c_0 —— 空白浸泡液中游离酚(以苯酚计)的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- V —— 试样浸泡液体积,单位为升(L);
- S —— 迁移试验中试样与浸泡液接触的面积,单位为平方分米(dm²);
- k —— 显色反应前浸泡液的稀释倍数,其中 50%(体积分数)乙醇溶液、95%(体积分数)乙醇溶液稀释倍数均为 5,其他食品模拟物浸泡液、化学替代溶剂浸泡液中稀释倍数均为 1;
- F —— 食品接触材料及制品在可预见使用情形下实际的接触面积与食品体积(质量)之间的比值(S/V),各种液态食品密度通常以 1 kg/L 计,单位为平方分米每千克(dm²/kg)。当实际 S/V 已知时, F 即为可预见使用情形下的最大 S/V ;当实际 S/V 未知时, F 采用 6 dm²/kg,即 6 dm²食品接触材料及制品接触 1 kg 食品。

结果保留 2 位有效数字。

13.2 密封制品类食品接触材料及制品游离酚(以苯酚计)迁移量的计算(以 mg/kg 表示)

对于密封制品类食品接触材料及制品,游离酚(以苯酚计)迁移量以 mg/kg 表示时,按式(3)进行计算。

$$X_2 = \frac{(c - c_0) \times V}{S} \times k \times \frac{S_0}{V_3} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- X_2 —— 游离酚(以苯酚计)的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 试样浸泡液中游离酚(以苯酚计)的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- c_0 —— 空白浸泡液中游离酚(以苯酚计)的含量,单位为毫克每升(mg/L);
- V —— 试样浸泡液的体积,单位为升(L);
- S —— 迁移试验中试样与浸泡液接触的面积,单位为平方分米(dm²);
- k —— 显色反应前浸泡液的稀释倍数,其中 50%(体积分数)乙醇溶液、95%(体积分数)乙醇溶液稀释倍数均为 5,其他食品模拟物浸泡液、化学替代溶剂浸泡液中稀释倍数均为 1;
- S_0 —— 密封制品实际使用中与食品接触的面积,单位为平方分米(dm²);
- V_3 —— 密封制品实际使用容器盛装食品的质量,单位为千克(kg),各种液态食品按密度为 1 kg/L 将其体积换算为相应的质量。

结果保留 2 位有效数字。

13.3 密封制品类食品接触材料及制品游离酚(以苯酚计)迁移量的计算(以 mg/件表示)

密封制品类食品接触材料及制品游离酚(以苯酚计)迁移量以 mg/件表示时,按式(4)计算,需注明采用的迁移试验方法、迁移试验中单个密封制品与食品模拟物接触的面积。

$$X_3 = \frac{(c - c_0) \times V}{n} \times k \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

- X_3 —— 游离酚(以苯酚计)特定迁移量,单位为毫克每件(mg/件)；
 - c —— 试样浸泡液中游离酚(以苯酚计)的含量,单位为毫克每升(mg/L)；
 - c_0 —— 空白浸泡液中游离酚(以苯酚计)的含量,单位为毫克每升(mg/L)；
 - V —— 试样浸泡液的体积,单位为升(L)；
 - n —— 浸泡用密封制品的数量,单位为件；
 - k —— 显色反应前浸泡液的稀释倍数,其中 50%(体积分数)乙醇溶液、95%(体积分数)乙醇溶液稀释倍数均为 5,其他食品模拟物浸泡液、化学替代溶剂浸泡液中稀释倍数均为 1。
- 结果保留 2 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

本方法对各浸泡液中游离酚(以苯酚计)的检出限和定量限见表 2。游离酚(以苯酚计)迁移量的检出限和定量限根据第 13 章进行计算。

表 2 各浸泡液中游离酚(以苯酚计)的检出限和定量限汇总

食品模拟物	检出限	定量限
水	0.010 mg/L	0.033 mg/L
4%(体积分数)乙酸溶液	0.10 mg/L	0.25 mg/L
10%(体积分数)乙醇溶液	0.10 mg/L	0.25 mg/L
20%(体积分数)乙醇溶液	0.10 mg/L	0.25 mg/L
50%(体积分数)乙醇溶液	0.50 mg/L	1.3 mg/L
95%(体积分数)乙醇溶液	0.50 mg/L	1.3 mg/L
异辛烷	0.20 mg/L	0.50 mg/L

第三部分 苯酚迁移量的测定

16 原理

水、4%(体积分数)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)乙醇溶液浸泡液直接进样测定；95%(体积分数)乙醇溶液浸泡液经水稀释后进样测定；橄榄油、异辛烷浸泡液经 80%甲醇溶液萃取后进样测定。各待测液中的苯酚经液相色谱柱分离，荧光检测器测定，外标法定量。

17 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。

17.1 试剂

17.1.1 冰乙酸($C_2H_4O_2$)。

17.1.2 无水乙醇(C_2H_6O)。

17.1.3 95%乙醇。

17.1.4 异辛烷(C_8H_{18})。

17.1.5 橄榄油:化学纯,符合 GB 5009.156 的要求。

17.1.6 甲醇(CH_4O):色谱纯。

17.1.7 乙腈(C_2H_3N):色谱纯。

17.2 试剂配制

17.2.1 水基食品模拟物:按 GB 5009.156 的规定进行配制。

17.2.2 80%甲醇溶液:量取 80 mL 甲醇和 20 mL 水,混匀。

17.3 标准品

同 10.3。

17.4 标准溶液配制

17.4.1 标准储备液(1 000 mg/L)

同 10.4.1。

17.4.2 标准中间液(100 mg/L)

准确移取 1.00 mL 标准溶液(1 000 mg/L)于 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释并定容,混匀。置于 4 °C 冰箱避光保存,有效期 1 个月。

17.4.3 标准中间液(10 mg/L)

准确移取 0.50 mL 标准溶液(1 000 mg/L)于 50 mL 容量瓶中,用甲醇稀释并定容,混匀。临用现配。

17.4.4 水基食品模拟物系列标准工作溶液

分别准确移取 0.01 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.30 mL、0.60 mL 标准中间液(100 mg/L)于 5 个 10 mL 容量瓶中,用 4%(体积分数)乙酸溶液定容。得到质量浓度分别为 0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、6.00 mg/L 标准工作溶液。

水、10%(体积分数)乙醇溶液、20%(体积分数)乙醇溶液、50%(体积分数)乙醇溶液标准工作溶液的配制参照 4%(体积分数)乙酸溶液标准工作溶液的配制方法进行。

17.4.5 油脂类食品模拟物系列标准工作溶液

分别准确称取 5.0 g(精确到 0.01 g)橄榄油于 5 个具塞玻璃离心管中,分别加入 0.015 mL、

0.05 mL、0.10 mL、0.15 mL、0.30 mL 标准中间液(100 mg/L), 涡旋混匀, 得到分别为 0.30 mg/kg、1.00 mg/kg、2.00 mg/kg、3.00 mg/kg、6.00 mg/kg 标准工作溶液。

17.4.6 异辛烷系列标准工作溶液

分别准确移取 0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、6.00 mL 标准中间液(10 mg/L)于 5 个 10 mL 容量瓶, 用 80% 甲醇溶液定容, 得到质量浓度分别为 0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、3.00 mg/L、6.00 mg/L 标准工作溶液。

17.4.7 95%(体积分数)乙醇系列标准工作溶液

分别准确移取 0.02 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL 标准中间液(100 mg/L)于 5 个 10 mL 容量瓶中, 用 95%(体积分数)乙醇溶液定容。得到质量浓度分别为 0.20 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L 标准工作溶液。

17.5 材料

17.5.1 亲水 PTFE 滤膜: 聚四氟乙烯(PTFE), 孔径 0.45 μm 。

17.5.2 尼龙滤膜: 孔径 0.45 μm 。

18 仪器和设备

18.1 液相色谱仪: 配荧光检测器。

18.2 涡旋振荡器。

18.3 分析天平: 感量分别为 0.01 g 和 0.1 mg。

18.4 离心机: 转速 $\geq 4\ 000$ r/min。

18.5 移液器: 量程分别为 100 μL 、1 mL 和 5 mL。

19 分析步骤

19.1 试液的制备

19.1.1 迁移试验

食品接触材料及制品按照 GB 31604.1 和 GB 5009.156 的要求进行迁移试验。迁移试验所得浸泡液如不能立即测试, 可置于室温或 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存, 保存期不超过 3 d。若进行下一步试验, 应将浸泡液恢复至室温后使用。

19.1.2 浸泡液的处理

19.1.2.1 水基食品模拟物试验的制备

移取 1 mL~2 mL 迁移试验所得浸泡液, 经亲水 PTFE 滤膜过滤后, 待测。

19.1.2.2 油脂类食品模拟物试液的制备

准确称取 5.0 g(精确至 0.01 g)迁移试验所得橄榄油浸泡液至具塞玻璃离心管中, 准确移取 10.0 mL 80% 甲醇溶液至离心管中, 2 500 r/min 涡旋振荡 5 min, 4 000 r/min 离心 5 min, 取上层溶液经尼龙滤膜过滤后, 待测。

19.1.2.3 异辛烷(化学替代溶剂)浸泡液的处理

准确移取 5.00 mL 迁移试验所得异辛烷浸泡液于具塞玻璃离心管中,准确移取 5.00 mL 80% 甲醇溶液至离心管中,1 500 r/min 涡旋振荡 1 min,4 000 r/min 离心 5 min,取下层溶液经尼龙滤膜过滤后,待测。

19.1.2.4 95%(体积分数)乙醇(化学替代溶剂)浸泡液的处理

准确移取 5.00 mL 迁移试验所得 95%(体积分数)乙醇浸泡液于具塞玻璃离心管中,准确移取 5.00 mL 水至离心管中,混匀,经亲水 PTFE 滤膜过滤后,待测。

19.1.2.5 空白试液的制备

按 19.1.1 和 19.1.2 处理未与食品接触材料及制品接触的食品模拟物、化学替代溶剂。

19.2 液相参考条件

液相参考条件如下。

- a) 色谱柱: C_{18} 柱, $3.0\ \mu\text{m}$, $4.6\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$ (或等效色谱柱)。
- b) 流动相: 水和甲醇, 梯度洗脱程序见表 3。
- c) 流速: $1.0\ \text{mL}/\text{min}$ 。
- d) 柱温: $40\ ^\circ\text{C}$ 。
- e) 进样量: $5\ \mu\text{L}$ 。
- f) 荧光检测器: 激发波长 $272\ \text{nm}$, 发射波长 $320\ \text{nm}$ 。

表 3 液相色谱法梯度洗脱程序

时间/min	水/%	甲醇/%
0	95	5
4	80	20
8	80	20
9	10	90
13	10	90
13.01	95	5
15	95	5

19.3 标准曲线的绘制

异辛烷标准工作液,按照 19.2 所列的仪器参考条件进行测定。化学替代溶剂、食品模拟物中标准工作液均按 19.1.2 中相应的浸泡液分析步骤处理,按照 19.2 所列的仪器参考条件进行测定。以标准工作溶液中苯酚的浓度为横坐标,以对应的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,得到线性方程。苯酚标准工作溶液的色谱图参见附录 B。

19.4 试液的测定

按照 19.2 所列的仪器参考条件,分别对试样溶液(19.1.2)和空白溶液(19.1.3)进行测定,得到目标物峰面积,从标准曲线计算试样溶液、空白溶液中苯酚的含量 c 、 c_0 。

20 分析结果的表述

20.1 非密封制品类食品接触材料及制品苯酚特定迁移量的计算(以 mg/kg 表示)

非密封制品类食品接触材料及制品苯酚特定迁移量以 mg/kg 表示时,按式(5)进行计算。

$$X_4 = \frac{(c - c_0) \times V}{S} \times F \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

- X_4 ——苯酚的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c ——试样浸泡液中苯酚的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);
- c_0 ——空白浸泡液中苯酚的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);
- V ——试样浸泡液的体积或质量,单位为升(L)或千克(kg);
- S ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积,单位为平方分米(dm²);
- F ——食品接触材料及制品在可预见使用情形下实际的接触面积与食品体积(质量)比(S/V),各种液态食品密度通常以 1 kg/L 计,单位为平方分米每千克(dm²/kg)。当实际 S/V 已知时, F 即为可预见使用情形下的最大 S/V ;当实际 S/V 未知时, F 采用 6 dm²/kg,即 6 dm² 食品接触材料及制品接触 1 kg 食品。

结果保留 2 位有效数字。

20.2 密封制品类食品接触材料及制品苯酚特定迁移量的计算(以 mg/kg 表示)

对于密封制品类食品接触材料及制品,苯酚特定迁移量以 mg/kg 表示时,按式(6)进行计算。

$$X_5 = \frac{(c - c_0) \times V}{S} \times \frac{S_0}{V_3} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- X_5 ——苯酚的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c ——试样浸泡液中苯酚的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);
- c_0 ——空白浸泡液中苯酚的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);
- V ——试样浸泡液的体积或质量,单位为升(L)或千克(kg);
- S ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积,单位为平方分米(dm²);
- S_0 ——密封制品实际使用中与食品接触的面积,单位为平方分米(dm²);
- V_3 ——密封制品实际使用容器盛装食品的质量,单位为千克(kg),各种液态食品按密度为 1 kg/L 将其体积换算为相应的质量。

结果保留 2 位有效数字。

20.3 密封制品类食品接触材料及制品苯酚特定迁移量的计算(以 mg/件表示)

密封制品类食品接触材料及制品苯酚特定迁移量以 mg/件表示时,按式(7)计算,需注明采用的迁移试验方法、迁移试验中单个密封制品与食品模拟物接触的面积。

$$X_6 = \frac{(c - c_0) \times V}{n} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

- X_6 ——苯酚的特定迁移量,单位为毫克每件(mg/件);
- c ——试样浸泡液中苯酚的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

c_0 ——空白浸泡液中苯酚的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

V ——试样浸泡液的体积或质量,单位为升(L)或千克(kg);

n ——浸泡用密封制品的数量,单位为件。

结果保留 2 位有效数字。

21 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应超过其算术平均值的 10%。

22 其他

本方法对各浸泡液中苯酚的检出限和定量限见表 4。苯酚迁移量的检出限和定量限根据第 20 章进行计算。

表 4 各浸泡液中苯酚的检出限和定量限汇总

食品模拟物	检出限	定量限
水	0.03 mg/L	0.10 mg/L
4%(体积分数)乙酸溶液	0.03 mg/L	0.10 mg/L
10%(体积分数)乙醇溶液	0.03 mg/L	0.10 mg/L
20%(体积分数)乙醇溶液	0.03 mg/L	0.10 mg/L
50%(体积分数)乙醇溶液	0.03 mg/L	0.10 mg/L
95%(体积分数)乙醇溶液	0.06 mg/L	0.20 mg/L
异辛烷	0.03 mg/L	0.10 mg/L
橄榄油	0.10 mg/kg	0.30 mg/kg

附录 A
水蒸气蒸馏装置示意图

水蒸气蒸馏装置示意图见图 A.1。

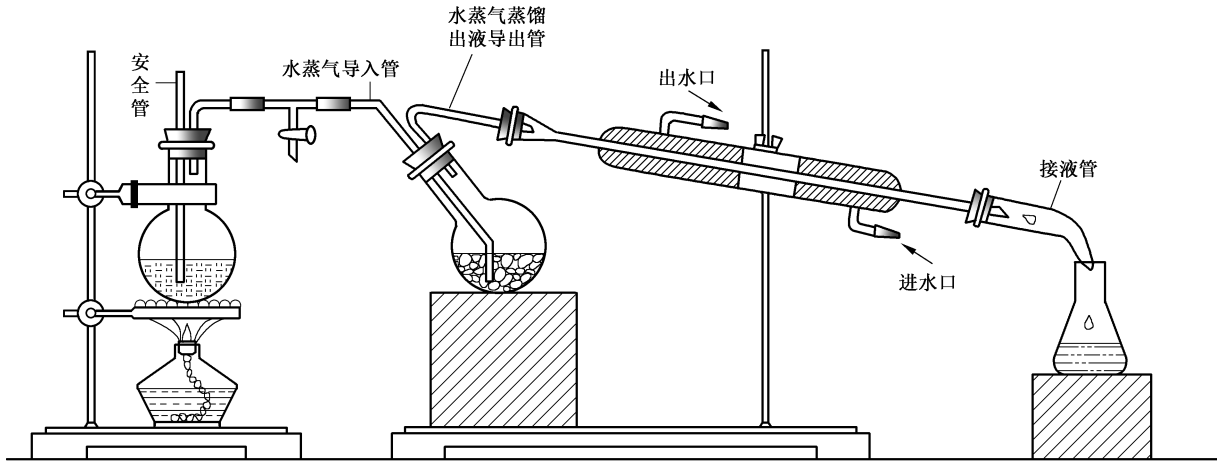


图 A.1 水蒸气蒸馏装置示意图

附录 B 苯酚标准工作溶液色谱图

B.1 水中苯酚标准工作液(3.0 mg/L)色谱图见图 B.1。

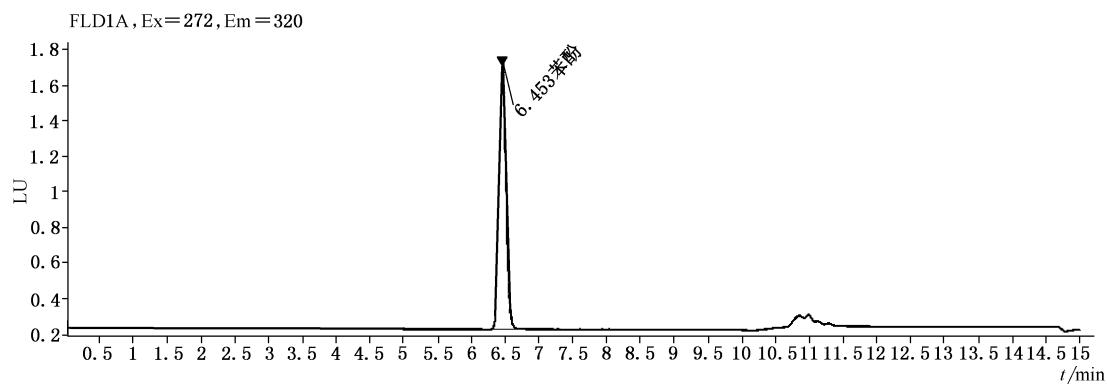


图 B.1 水中苯酚标准工作液(3.0 mg/L)色谱图

B.2 4%(体积分数)乙酸溶液中苯酚标准工作液(3.0 mg/L)色谱图见图 B.2。

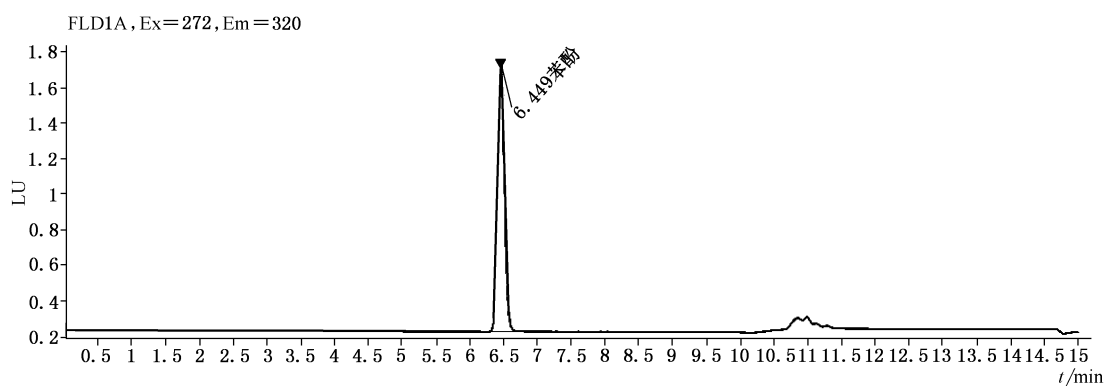


图 B.2 4%(体积分数)乙酸溶液中苯酚标准工作液(3.0 mg/L)色谱图

B.3 10%(体积分数)乙醇溶液中苯酚标准工作液(3.0 mg/L)色谱图见图 B.3。

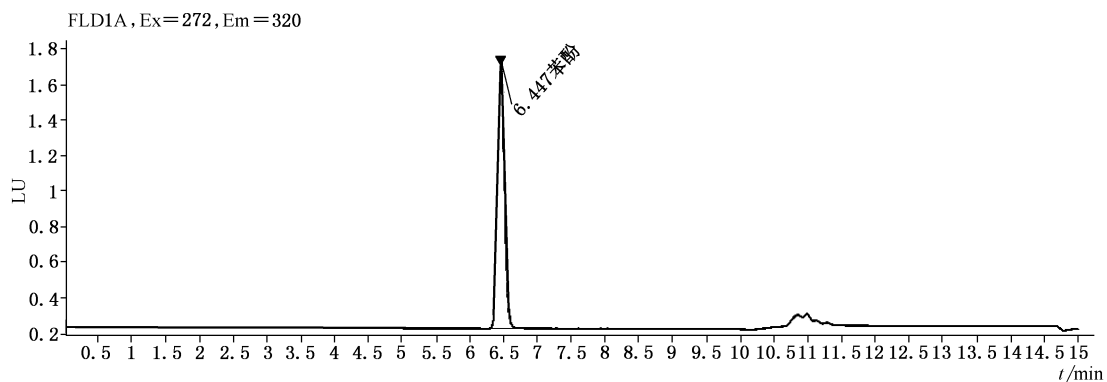


图 B.3 10%(体积分数)乙醇溶液中苯酚标准工作液(3.0 mg/L)色谱图

B.4 20%(体积分数)乙醇溶液中苯酚标准工作液(3.0 mg/L)色谱图见图 B.4。

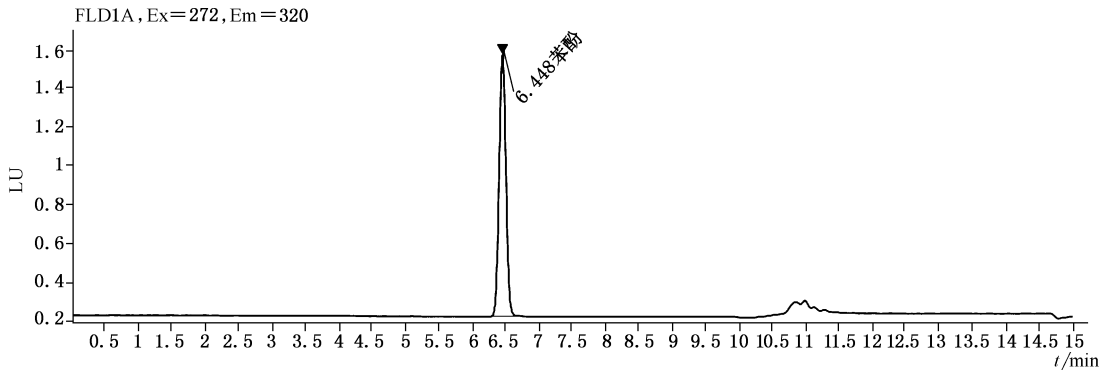


图 B.4 20%(体积分数)乙醇溶液中苯酚标准工作液(3.0 mg/L)色谱图

B.5 50%(体积分数)乙醇溶液中苯酚标准工作液(3.0 mg/L)色谱图见图 B.5。

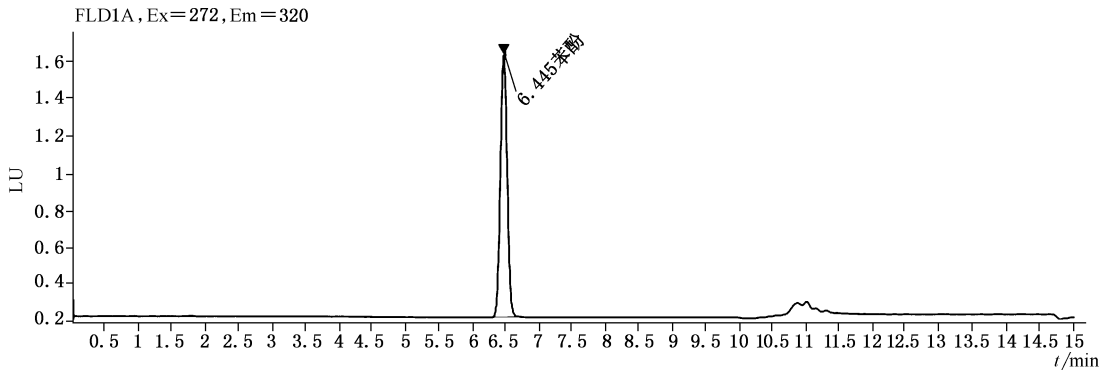


图 B.5 50%(体积分数)乙醇溶液中苯酚标准工作液(3.0 mg/L)色谱图

B.6 95%(体积分数)乙醇溶液中苯酚标准工作液(6.0 mg/L)色谱图见图 B.6。

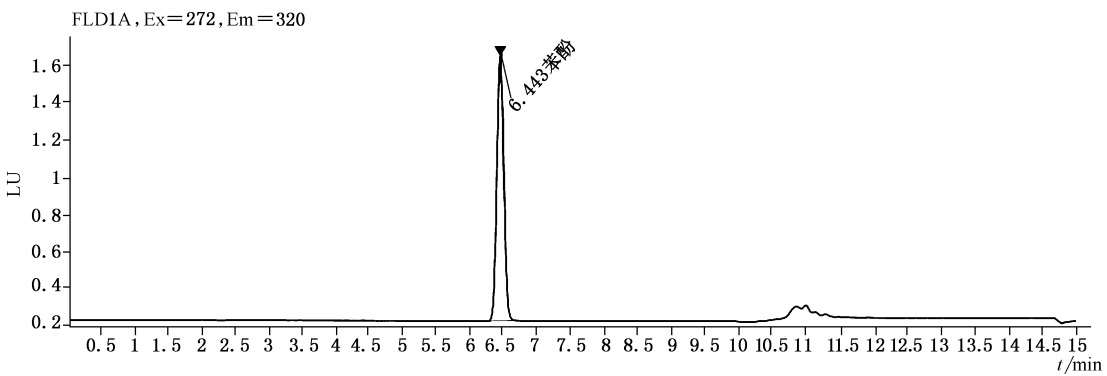


图 B.6 95%(体积分数)乙醇溶液中苯酚标准工作液(6.0 mg/L)色谱图

B.7 异辛烷的 80% 甲醇提取液(苯酚含量 3.0 mg/L) 色谱图见图 B.7。

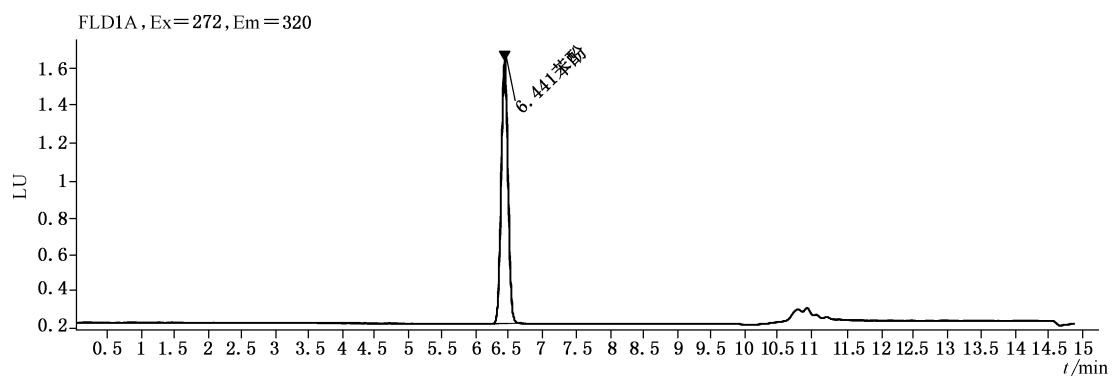


图 B.7 异辛烷的 80% 甲醇提取液(3.0 mg/L) 色谱图

B.8 橄榄油(苯酚含量 3.0 mg/kg) 的 80% 甲醇提取液色谱图见图 B.8。

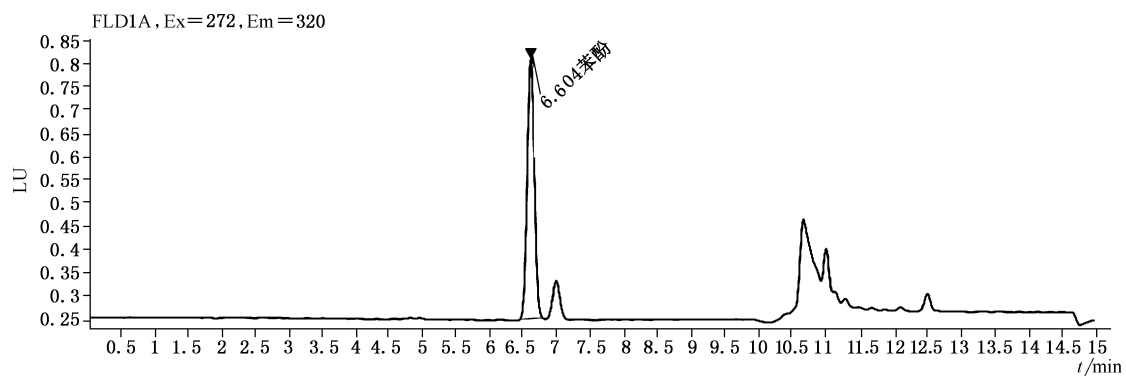


图 B.8 橄榄油(苯酚含量 3.0 mg/kg) 的 80% 甲醇提取液色谱图