



中华人民共和国国家标准

GB 31604.48—2016

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 甲醛迁移量的测定

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 5009.178—2003《食品包装材料中甲醛的测定》、GB/T 5009.61—2003《食品包装用三聚氰胺成型品卫生标准的分析方法》中“8 甲醛”部分、GB/T 5009.69—2008《食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准的分析方法》中“7.2 游离甲醛”以及 GB/T 23296.26—2009《食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中甲醛和六亚甲基四胺的测定 分光光度法》中水基模拟物中甲醛的测定。

本标准与 GB/T 5009.178—2003 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 甲醛迁移量的测定”;
- 删除了示波极谱法,增加了乙酰丙酮分光光度法和变色酸分光光度法。

食品安全国家标准

食品接触材料及制品 甲醛迁移量的测定

1 范围

本标准规定了食品接触材料及制品甲醛迁移量的分光光度测定方法。
本标准适用于食品接触材料及制品中甲醛迁移量的测定。

第一法 乙酰丙酮分光光度法

2 原理

食品模拟物与试样接触后,试样中甲醛迁移至食品模拟物中。甲醛在乙酸铵存在的条件下与乙酰丙酮反应生成黄色的3,5-二乙酰-1,4-二氢二甲基吡啶,用分光光度计在410 nm下测定试液的吸光度值,与标准系列比较得出食品模拟物中甲醛的含量,进而得出试样中甲醛的迁移量。

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规定的三级水。

3.1 试剂

- 3.1.1 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)。
- 3.1.2 无水乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)。
- 3.1.3 乙酰丙酮($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)。
- 3.1.4 冰乙酸(CH_3COOH):优级纯。
- 3.1.5 氢氧化钠(NaOH)。

3.2 试剂配制

- 3.2.1 水基食品模拟物:按照GB 5009.156的规定配制。
- 3.2.2 乙酰丙酮溶液:称取15.0 g无水乙酸铵溶于适量水中,移入100 mL容量瓶中,加40 μL 乙酰丙酮和0.5 mL冰乙酸,用水定容至刻度,混匀。此溶液现用现配。

3.3 标准溶液配制

- 3.3.1 甲醛溶液(37%~40%,质量分数):0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。
- 3.3.2 甲醛标准储备液:吸取甲醛溶液5.0 mL至1 000 mL容量瓶中,用水定容至刻度,0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 保存,有效期为12个月,临用前进行标定(见附录A),或直接使用甲醛溶液标准品进行配制。
- 3.3.3 甲醛标准使用液:根据标定的甲醛浓度,准确移取一定体积的甲醛标准储备溶液,分别用相应的模拟物稀释至每升相当于10 mg甲醛,该使用液现用现配。

4 仪器和设备

- 4.1 紫外可见分光光度计。
4.2 恒温水浴锅:精度控制在 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
4.3 具塞比色管:10 mL(带刻度)。

5 分析步骤

5.1 迁移试验

根据待测样品的预期用途和使用条件,按照 GB 5009.156 和 GB 31604.1 的要求,对样品进行迁移试验。迁移试验过程中至测定前,应注意密封,以避免甲醛的挥发损失。同时作空白试验。

5.2 显色反应

分别吸取 5.0 mL 模拟物试样溶液和空白溶液至 10 mL 比色管中,分别加入 5.0 mL 乙酰丙酮溶液,盖上瓶塞后充分摇匀。将比色管置 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中放置 30 min,取出后置室温下冷却。

5.3 标准曲线的制作

取 7 支 10 mL 比色管,根据迁移试验所使用的模拟物种类,按表 1 分别加入相应甲醛标准使用液,用相应的模拟物补加至 5.0 mL,分别加入 5.0 mL 乙酰丙酮溶液,盖上瓶塞后充分摇匀。将比色管置 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中放置 30 min,取出后置室温下冷却。

表 1 标准工作溶液系列配制

甲醛标准使用液加入量/mL	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
甲醛标准工作系列浓度/(mg/L)	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0

将经显色反应后的标准工作溶液系列装入 10 mm 比色皿中,以显色后的空白溶液为参比,410 nm 处测定标准溶液的吸光度值。以标准溶液的浓度为横坐标,以吸光度值为纵坐标,绘制标准曲线。

5.4 试样溶液和空白溶液的测定

将经显色反应后的试样溶液和空白溶液装入 10 mm 比色皿中,以显色后的空白溶液为参比,410 nm 处测定试样溶液的吸光度值,由标准曲线计算试样溶液中甲醛的浓度(mg/L)。

6 分析结果的表述

6.1 食品模拟物中甲醛浓度的计算

食品模拟物中甲醛的浓度按式(1)计算:

$$\rho = \frac{y - b}{a} \dots\dots\dots(1)$$

ρ ——食品模拟物中甲醛的浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或 mg/kg);

y ——食品模拟物中甲醛的峰面积;

b ——标准工作曲线的截距;

a ——标准工作曲线的斜率。

6.2 甲醛迁移量的计算

由 6.1 得到食品模拟物中甲醛的浓度,按 GB 5009.156 进行迁移量的计算,得到食品接触材料及制品中甲醛的迁移量。结果保留至小数点后两位。

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

以高于空白溶液吸光度值 0.01 的吸光度所对应的浓度值为检出限,以 3 倍检出限为方法的定量限。以每平方厘米试样表面积接触 2 mL 模拟物计,方法的检出限和定量限分别为 0.02 mg/dm² 和 0.06 mg/dm²。

第二法 变色酸分光光度法

9 原理

食品模拟物与试样接触后,试样中甲醛迁移至食品模拟物中。甲醛在硫酸存在的条件下与变色酸反应生成紫色化合物,用分光光度计在 574 nm 下测定试液的吸光度值,与标准系列比较得出食品模拟物中甲醛的含量,进而得出试样中甲醛的迁移量。

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 规定的三级水或去离子水。所有试剂经本方法检测均不得检出甲醛。

10.1 试剂

10.1.1 无水乙醇(CH₃CH₂OH)。

10.1.2 变色酸(C₁₀H₈O₈S₂)。

10.1.3 硫酸:优级纯。

10.1.4 冰乙酸(CH₃COOH):优级纯。

10.1.5 氢氧化钠(NaOH)。

10.2 试剂配制

10.2.1 水基食品模拟物:按照 GB 5009.156 的规定配制。

10.2.2 硫酸溶液:量取 100 mL 硫酸,溶于 50 mL 水中,缓慢搅拌,混匀。

注:浓硫酸遇水时会大量放热,且浓硫酸密度大于水,如将水加入浓硫酸中可能会导致暴沸。配制时,须将硫酸沿着烧杯壁缓慢加入水中,并不断搅拌。

10.2.3 变色酸溶液(5 mg/mL):称取 0.500 g 变色酸,用适量水溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,混匀后用慢速滤纸过滤,收集滤液待用。此溶液现用现配。

10.3 标准溶液配制

10.3.1 甲醛溶液(37%~40%,质量分数):0℃~4℃保存。

10.3.2 甲醛标准储备液:吸取甲醛溶液 5.0 mL 至 1 000 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,0℃~4℃保存,有效期为 12 个月,临用前进行标定(见附录 A),或直接使用甲醛溶液标准品进行配制。

10.3.3 甲醛标准使用液:根据标定的甲醛浓度,准确移取一定体积的甲醛标准储备溶液,分别用相应的模拟物稀释至每升相当于 10 mg 甲醛,该使用液现用现配。

11 分析步骤

11.1 迁移试验

根据待测样品的预期用途和使用条件,按照 GB 5009.156 和 GB 31604.1 的要求,对样品进行迁移试验。迁移试验过程中至测定前,应注意密封,以避免甲醛的挥发损失。

11.2 空白试验

除不与待测样品接触外,按 11.1 步骤进行空白试验。

11.3 显色反应

分别吸取 1.0 mL 模拟物试样溶液、空白溶液至 10 mL 比色管中,各加入 1.0 mL 变色酸溶液,再缓慢加入 8.0 mL 硫酸溶液,小心摇动比色管。溶液充分摇匀后,将比色管置 90℃水浴中 20 min,立即在冰水浴中冷却 2 min,然后取出并恢复至室温。

11.4 工作曲线

取 6 支 10 mL 比色管,根据迁移试验所使用的模拟物种类,按表 2 分别加入相应甲醛标准使用液,用相应的模拟物补加至 1.0 mL,各加入 1.0 mL 变色酸溶液,再缓慢加入 8.0 mL 硫酸溶液,小心摇动比色管。溶液充分摇匀后,将比色管置 90℃水浴中 20 min,立即在冰水浴中冷却 2 min,然后取出恢复至室温。

表 2 标准工作溶液系列配制

甲醛标准使用液加入量/mL	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.0
甲醛标准工作系列浓度/(mg/L)	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10

将经显色反应后的标准工作溶液系列缓慢倒入 10 mm 比色皿,以显色后的空白溶液为参比,574 nm 处测定标准溶液的吸光度值。以标准溶液的浓度(mg/L)为横坐标,以吸光度值为纵坐标,建立工作曲线。

11.5 试样溶液和空白溶液的测定

将经显色反应后的试样溶液和空白溶液缓慢倒入 10 mm 比色皿,以显色后的空白溶液为参比,574 nm 处分别测定试样溶液的吸光度值,由工作曲线计算试样溶液中甲醛的浓度(mg/L)。

12 分析结果的表述

12.1 食品模拟物中甲醛浓度的计算

食品模拟物中甲醛的浓度按式(2)计算:

$$\rho = \frac{y - b}{a} \dots\dots\dots (2)$$

ρ ——食品模拟物中甲醛的浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或 mg/kg);

y ——食品模拟物中甲醛的峰面积;

b ——标准工作曲线的截距;

a ——标准工作曲线的斜率。

12.2 甲醛迁移量的计算

由 12.1 得到食品模拟物中甲醛的浓度,按 GB 5009.156 进行迁移量的计算,得到食品接触材料及制品中甲醛的迁移量。结果保留至小数点后两位。

13 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%。

14 其他

以高于空白溶液吸光度值 0.01 的吸光度所对应的浓度值为检出限,以 3 倍检出限为方法的定量限。以每平方厘米试样表面积接触 2 mL 模拟物计,方法的检出限和定量限分别为 0.04 mg/dm² 和 0.1 mg/dm²。

附 录 A

甲醛标准储备液的标定

A.1 试剂

- A.1.1 氢氧化钠(NaOH)。
- A.1.2 盐酸(HCl):36.0%~38.0%。
- A.1.3 碘(I₂)。
- A.1.4 碘化钾(KI)。
- A.1.5 可溶性淀粉。

A.2 试剂配制

- A.2.1 氢氧化钠溶液(40 g/L):称取 40.0 g 氢氧化钠,溶于 1 000 mL 水中。
- A.2.2 盐酸溶液(1 mol/L):吸取 8.3 mL 盐酸,溶于水并定容至 100 mL。
- A.2.3 碘溶液(0.05 mol/L):称取 13.0 g 碘和 35.0 g 碘化钾,溶于 100 mL 水中,稀释至 1 000 mL,摇匀。贮存于棕色瓶中。
- A.2.4 硫代硫酸钠标准滴定溶液(0.1 mol/L)。
- A.2.5 淀粉溶液(10 g/L):称取 1.0 g 可溶性淀粉,加少量水调至糊状,倒入 100 mL 沸水中调匀,煮沸片刻,此溶液现用现配。

A.3 甲醛标准储备液的标定

吸取 5.0 mL 甲醛标准储备液至碘量瓶中,加入 15.0 mL 0.05 mol/L 的碘溶液和 10.0 mL 40 g/L 的氢氧化钠溶液,静置 5 min。加入 11.0 mL 1 mol/L 的盐酸酸化,摇匀,用 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至草黄色,加入 1.0 mL 淀粉溶液继续滴定至蓝色消失为终点。同时做试剂空白试验。甲醛标准储备液的浓度按式(A.1)计算:

$$\rho = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times M \times 1\,000}{2 \times V_3} \dots\dots\dots(A.1)$$

式中:

- ρ ——甲醛标准储备液的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V_1 ——空白滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——样品滴定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浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- M ——甲醛的相对分子质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 1 000——单位换算系数;
- 2 ——碘和硫代硫酸钠反应的摩尔比值;
- V_3 ——标定用甲醛标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。