

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 23296.21—2009

## 食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中顺丁烯二酸 及顺丁烯二酸酐的测定 高效液相色谱法

Food contact materials—Polymer—  
Determination of maleic acid and maleic anhydride in food simulants—  
High performance liquid chromatography

2009-03-31 发布

2009-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 前　　言

本标准参照欧盟技术规范 CEN/TS 13130-24:2005《食品接触材料及其制品 塑料中受限物质第 24 部分:食品模拟物中顺丁烯二酸和顺丁烯二酸酐的测定》(英文版)制定。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出。

本标准由全国进出口食品安全检测标准化技术委员会(SAC/TC 445)归口。

本标准起草单位:中国检验检疫科学研究院、中华人民共和国湖北出入境检验检疫局、中华人民共和国广东出入境检验检疫局、中华人民共和国山西出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:孙利、陈志锋、崔海容、杨敏莉、刘莹峰、李全忠、宋欢、凌云。

# 食品接触材料 高分子材料 食品模拟物中顺丁烯二酸 及顺丁烯二酸酐的测定 高效液相色谱法

## 1 范围

本标准规定了食品模拟物中顺丁烯二酸和顺丁烯二酸酐的测定方法。

本标准适用于水、3% (质量浓度)乙酸溶液、10% (体积分数)乙醇溶液和橄榄油四种食品模拟物中顺丁烯二酸和顺丁烯二酸酐含量的测定。

水、3% (质量浓度)乙酸溶液和10% (体积分数)乙醇溶液三种水基食品模拟物中顺丁烯二酸的测定低限为3.0 mg/L, 橄榄油中顺丁烯二酸的测定低限为3.0 mg/kg, 顺丁烯二酸酐以顺丁烯二酸计。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件, 其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准, 然而, 鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

GB/T 23296.1—2009 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 原理

顺丁烯二酸酐遇水立即水解生成顺丁烯二酸。水基食品模拟物直接进样, 橄榄油食品模拟物经碳酸氢钠溶液提取和C<sub>18</sub>固相萃取小柱净化后进行测定。采用反相高效液相色谱柱分离, 紫外检测器进行测定, 内标法定量, 内标物为2-甲基顺丁烯二酸。

## 4 试剂和材料

除另有规定外, 所有试剂均为分析纯, 水为GB/T 6682规定的一级水。

- 4.1 顺丁烯二酸(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, CAS号: 110-16-7); 纯度>99%。
- 4.2 2-甲基顺丁烯二酸(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, CAS号: 498-23-7); 纯度>99%。
- 4.3 乙腈: 色谱纯。
- 4.4 冰乙酸。
- 4.5 无水乙醇。
- 4.6 精制橄榄油。
- 4.7 十六烷基三甲基溴化铵: 色谱纯。
- 4.8 碳酸氢钠。
- 4.9 磷酸氢二钾。
- 4.10 磷酸二氢钾。
- 4.11 85% (体积分数)磷酸: 取8.5 mL磷酸和1.5 mL水, 混匀。
- 4.12 氢氧化钠溶液(2 mol/L): 称取8 g(精确至0.1 g)氢氧化钠溶解至100 mL水中。
- 4.13 3% (质量浓度)乙酸溶液: 称取30 g(精确到0.1 g)冰乙酸(4.4)于1 L容量瓶中, 用水定容。

- 4.14 10% (体积分数)乙醇溶液:量取 100 mL 无水乙醇(4.5)于 1 L 容量瓶中,用水定容。
- 4.15 1% (质量浓度)碳酸氢钠溶液:称取 1.0 g(精确到 0.1 g)碳酸氢钠溶于 100 mL 水中。
- 4.16 磷酸缓冲溶液:称取 114.12 g 磷酸氢二钾(4.9)和 68.05 g 磷酸二氢钾(4.10),加入 400 mL 水溶解并转移到 500 mL 容量瓶中,用磷酸(4.11)或氢氧化钠溶液(4.12)调节溶液 pH=7.0,加水定容。
- 4.17 十六烷基三甲基溴化铵磷酸缓冲溶液:称取 1.80 g 十六烷基三甲基溴化铵(4.7)于 200 mL 烧杯中,加入 100 mL 水溶解,转移至 1 L 容量瓶中,加入 200 mL 磷酸缓冲溶液(4.16),再加水接近刻度线,可加入适量磷酸(4.11)调节溶液 pH 至 6.6,加水定容。
- 4.18 顺丁烯二酸储备液(7 500 mg/L):称取顺丁烯二酸 0.75 g(精确到 0.001 g),使用乙醇溶解并转移至 100 mL 容量瓶中,加入乙腈定容。-20 ℃下保存,有效期为 2 个月。
- 4.19 2-甲基顺丁烯二酸储备液 (7 500 mg/L):称取 2-甲基顺丁烯二酸 0.75 g(精确到 0.001 g),使用乙醇溶解并转移至 100 mL 容量瓶中,加入乙醇定容。-20 ℃下保存,有效期为 2 个月。
- 4.20 顺丁烯二酸标准溶液:吸取 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL 顺丁烯二酸储备液(4.18)于 6 个 50 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 2-甲基顺丁烯二酸储备液(4.19),用乙醇定容,顺丁烯二酸浓度分别为 0.00 mg/L、75.0 mg/L、150 mg/L、300 mg/L、750 mg/L、1 500 mg/L,内标 2-甲基顺丁烯二酸浓度为 750 mg/L。4 ℃下保存,有效期为 1 个月。

## 5 仪器和设备

- 5.1 高效液相色谱仪:配置紫外检测器。
- 5.2 振荡器。
- 5.3 分析天平:感量 0.000 1 g、0.01 g。
- 5.4 pH 计。
- 5.5 固相萃取小柱:C<sub>18</sub>,500 mg。

## 6 试液的制备

### 6.1 标准工作溶液的制备

#### 6.1.1 水基食品模拟物标准工作溶液

吸取 1.0 mL 顺丁烯二酸标准溶液(4.20)于 30 mL 烧瓶中,加入 25 mL 食品模拟物水,混匀,使得食品模拟物水中顺丁烯二酸浓度分别为 0.00 mg/L、3.0 mg/L、6.0 mg/L、12.0 mg/L、30.0 mg/L、60.0 mg/L,内标 2-甲基顺丁烯二酸浓度为 30.0 mg/L。采用同样方式,分别用 3% (质量浓度)乙酸溶液(4.13)和 10% (体积分数)乙醇溶液(4.14)配制同样浓度系列的顺丁烯二酸标准工作溶液。

#### 6.1.2 橄榄油标准工作溶液

称取 25 g 橄榄油(精确到 0.1 g)于 6 个分液漏斗中,加入 1.0 mL 顺丁烯二酸标准溶液(4.20),混匀,使得橄榄油中顺丁烯二酸浓度分别为 0.00 mg/kg、3.00 mg/kg、6.00 mg/kg、12.0 mg/kg、30.0 mg/kg、60.0 mg/kg,内标 2-甲基顺丁烯二酸浓度为 30.0 mg/kg,加入 25 mL 碳酸氢钠溶液(4.15),振荡 5 min,静置分层,移取下层水溶液,用 C<sub>18</sub>固相萃取小柱过滤,取 1 mL 滤出液经 0.45 μm 滤膜过滤于进样瓶中,待上机测定。

### 6.2 食品模拟物试液的制备

#### 6.2.1 总则

食品模拟物试液应按照 GB/T 23296.1—2009 的要求从迁移试验中获取,在 4 ℃冰箱中避光保存。

#### 6.2.2 水基食品模拟物

准确量取迁移试验中得到的水基食品模拟物 25 mL 于锥形瓶中,加入 1 mL 不含顺丁烯二酸的标准工作溶液(4.20),混匀,取 1 mL 经 0.45 μm 滤膜过滤于进样瓶中,待上机测定。平行制样两份。

### 6.2.3 橄榄油

准确称取迁移试验中得到的橄榄油模拟物 25 g(精确到 0.1 g)于分液漏斗中,加入 1 mL 不含顺丁烯二酸的标准工作溶液(4.20),混匀,加入 25 mL 碳酸氢钠溶液(4.15),振荡 5 min,静置分层,移取下层水溶液,用 C<sub>18</sub>固相萃取小柱过滤,取 1 mL 滤出液经 0.45 μm 滤膜过滤于进样瓶中,待上机测定。平行制样两份。

### 6.3 空白试液的制备

按照 6.2 的操作处理未与食品接触材料接触的食品模拟物。

7 测定

## 7.1 液相色谱条件

- a) 色谱柱:C<sub>18</sub>柱,柱长150 mm,内径4.6 mm,粒径5 μm或性能类似的分析柱;
  - b) 流动相:乙腈-十六烷基三甲基溴化铵磷酸缓冲溶液(20+80);
  - c) 流速:1 mL/min;
  - d) 检测波长:220 nm;
  - e) 柱温:30 °C;
  - f) 进样量:10 μL。

## 7.2 绘制标准工作曲线

按照 7.1 所列测定条件,对标准工作溶液(6.1)进行检测。以食品模拟物标准工作溶液中顺丁烯二酸浓度为横坐标,以顺丁烯二酸和内标物 2-甲基顺丁烯二酸峰面积比值为纵坐标,绘制标准工作曲线,得到线性方程。标准溶液色谱图参见附录 A。

按式(1)计算回归参数:

式中：

$y$ —食品模拟物标准工作溶液中顺丁烯二酸和内标物 2-甲基顺丁烯二酸峰面积比值；

$a$ ——回归曲线的斜率；

$x$ ——食品模拟物标准工作溶液中顺丁烯二酸浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L或mg/kg);

$b$ ——回归曲线的截距。

### 7.3 试液测定

对空白试液(6.3)和食品模拟物试液(6.2)依次进样,扣除空白值,得到顺丁烯二酸和内标物 2-甲基顺丁烯二酸色谱峰峰面积。

8 结果计算

## 8.1 食品模拟物试液中顺丁烯二酸浓度的计算

食物模拟物试液中顺丁烯二酸的浓度  $c$  按式(2)计算。

式中：

c——食品模拟物试液中顺丁烯二酸的浓度,单位为毫克每升或毫克每千克(mg/L 或 mg/kg);

$y$ ——食品模拟物试液中顺丁烯二酸和内标物 2-甲基顺丁烯二酸峰面积比值；

$b$ ——回归曲线的截距；

$a$ ——回归曲线的斜率。

## 8.2 顺丁烯二酸和顺丁烯二酸酐特定迁移量的转化计算

由 8.1 得到的食品模拟物试液中顺丁烯二酸浓度, 根据迁移试验中所使用的食品模拟物的体积和

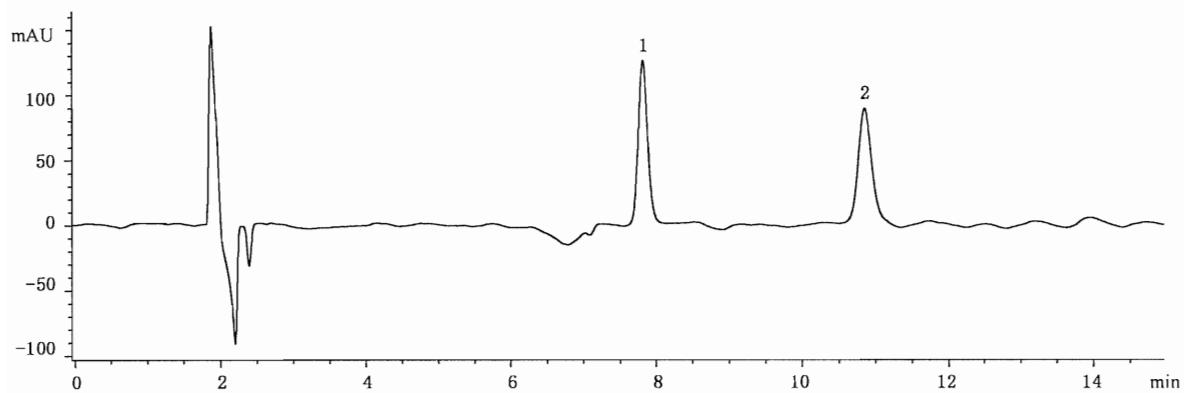
测试试样与食品模拟物接触面积,通过数学换算计算出顺丁烯二酸的特定迁移量,顺丁烯二酸酐特定迁移量以顺丁烯二酸计,单位以“mg/kg 或 mg/dm<sup>2</sup>”表示。详见 GB/T 23296.1—2009 的第 13 章。

计算结果以平行测定值的算术平均值表示,保留三位有效数字。

## 9 重复性

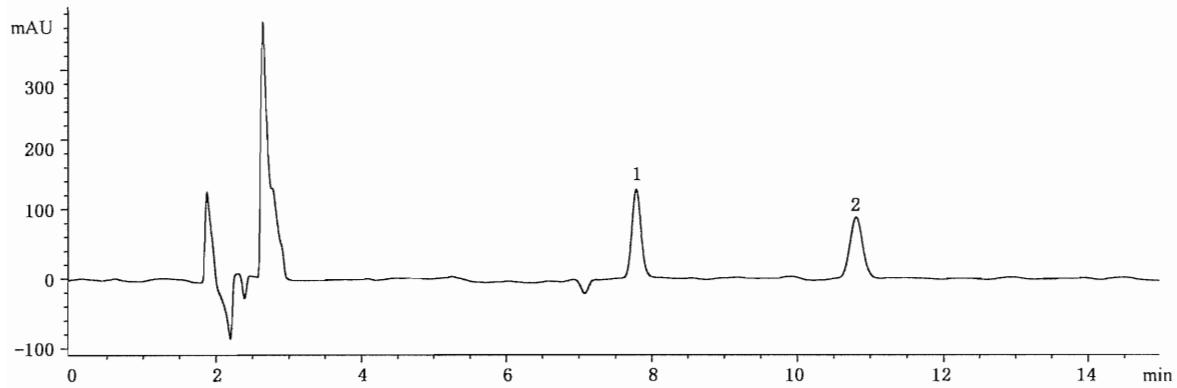
在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

附录 A  
(资料性附录)  
食品模拟物中顺丁烯二酸标准溶液色谱图



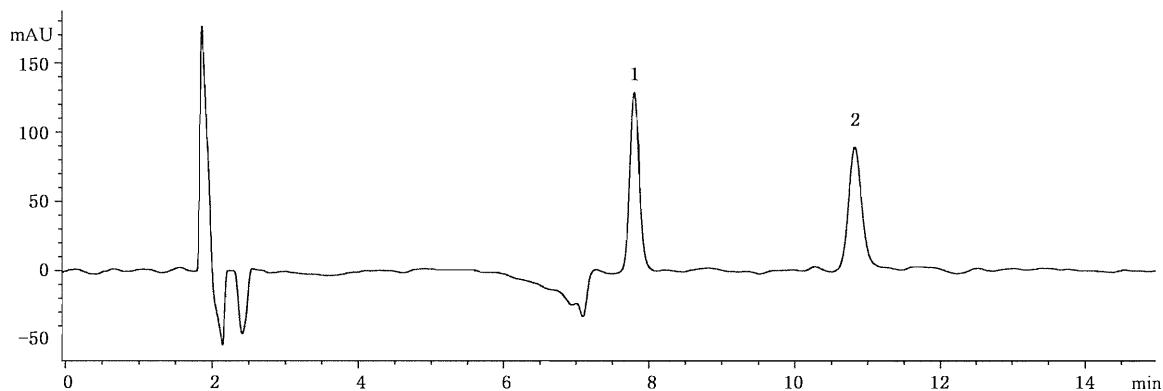
1——顺丁烯二酸；  
2——2-甲基顺丁烯二酸(内标)。

图 A.1 水中顺丁烯二酸(30.0 mg/L)标准色谱图



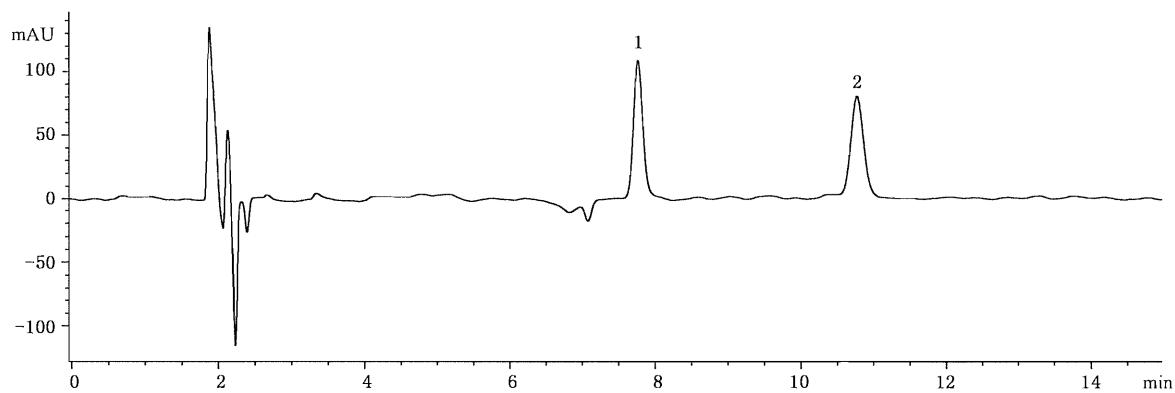
1——顺丁烯二酸；  
2——2-甲基顺丁烯二酸(内标)。

图 A.2 3%(质量浓度)乙酸溶液中顺丁烯二酸(30.0 mg/L)标准色谱图



1——顺丁烯二酸；  
2——2-甲基顺丁烯二酸(内标)。

图 A.3 10%(体积分数)乙醇溶液中顺丁烯二酸(30.0 mg/L)标准色谱图



1——顺丁烯二酸；  
2——2-甲基顺丁烯二酸(内标)。

图 A.4 橄榄油中顺丁烯二酸(30.0 mg/kg)标准色谱图