SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3546—2013

食品接触材料　金属材料
食品容器内壁环氧树脂涂料中游离甲醛的测定　液相色谱法

Food contact materials—Metal materials—Determination of free formaldehyde of epoxy resin coatings for inner wall of food container—High performance liquid chromatography

2013-03-01 发布　　2013-09-16 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局　发布

中华人民共和国出入境检验检疫
行　业　标　准
食品接触材料　金属材料
食品容器内壁环氧树脂涂料中游离甲醛
的测定　液相色谱法
SN/T 3546—2013
*
中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
总编室:(010)64275323
网址 www.spc.net.cn
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
*
开本 880×1230 1/16　印张 0.5　字数 10 千字
2013年8月第一版　2013年8月第一次印刷
印数 1—1 600
*
书号:155066·2-25793　定价 14.00 元

前　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国新疆出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：马增梅、窦辉、张旭龙、田延河、王小平、全小盾、李江、刘俊。

食品接触材料　金属材料
食品容器内壁环氧树脂涂料中游离甲醛
的测定　液相色谱法

1　范围

本标准规定了金属食品容器内壁环氧树脂涂料中游离甲醛的液相色谱测定方法。

本标准适用于金属食品容器内壁环氧树脂涂层中游离甲醛迁移含量的分析，方法测定低限 0.010 mg/L。

2　规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 5009.69　食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准的分析方法

GB/T 6682　分析实验室用水规格和试验方法

3　原理

试样在 95 ℃水溶液下浸泡 30 min，浸泡液中游离甲醛和 2,4-二硝基苯肼发生衍生化反应形成相应衍生物，衍生物在液相色谱条件下分离，采用外标法定量。

4　试剂

除另有说明外，所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1　乙腈：色谱纯。

4.2　二硝基苯肼(DNPH)溶液：将 0.3 gDNPH 溶解在 100 mL 磷酸(质量分数 85%)中。DNPH 在乙腈(4.1)-水(1+4，体积比)溶液中重结晶。重结晶方法：将 DNPH 溶解在 25 mL 乙腈(4.1)中，如溶解不好，可适当加热，溶解的溶液过滤后加入 75 mL 水，过滤收集结晶的 DNPH，在真空干燥箱中干燥，密封避光保存。

4.3　甲醛标准溶液：国家标准物质，0 ℃～4 ℃保存。

4.4　甲醛标准储备溶液：准确移取一定体积甲醛标准溶液(4.3)到预先加入 50 mL 水的 100 mL 容量瓶中，混合并用水定容。该溶液为标准储备溶液，储备溶液浓度为 100 μg/mL。密封冷藏保存，保存期 1 个月。

4.5　甲醛标准工作溶液：准确移取 1.00 mL 甲醛标准储备溶液(4.4)于预先加入 50 mL 水的 100 mL 容量瓶中，混合并用水定容。溶液浓度为 1.00 μg/mL，溶液现配现用。

5　仪器

5.1　高效液相色谱仪：具有紫外检测器或相当的检测器。

5.2 带温度控制的水浴装置，控温精度±1 ℃。
5.3 真空干燥箱。
5.4 玻璃砂芯漏斗。
5.5 膜过滤器，聚酰胺膜，0.45 μm。
5.6 分析天平，精度 0.1 mg。

6 试样制备

6.1 取样

取样方法按照 GB/T 5009.69 规定进行。

6.2 制备及处理

6.2.1 涂层试样

6.2.1.1 将涂层容器裁成一定尺寸，用肥皂水或洗衣粉在涂层表面刷 5 次；在无涂层面来回刷 10 次，用自来水冲 0.5 min，再用水清洗 3 次，晾干备用。
6.2.1.2 将经 6.2.1.1 处理的试样放置在合适的玻璃容器中，加入一定量水浸泡液，浸泡液量按涂层面积每平方厘米加 2 mL 计算。将玻璃容器密闭，在水浴 95 ℃浸泡 30 min。浸泡液倒入硬质玻璃容器备用。

6.2.2 成型试样

6.2.2.1 取同批号被测空罐容器 3 个～4 个，用肥皂水或洗衣粉在涂层表面刷 5 次，用自来水冲 0.5 min，再用水清洗 3 次.晾干备用。
6.2.2.2 将经 6.2.2.1 处理的试样加入水至容器口 0.6 cm～0.7 cm 处，盖好外盖，外加锡纸或无甲醛铝胶袋扎紧，在 95 ℃水浴中浸泡 30 min，浸泡液倒入硬质玻璃容器备用。

7 分析步骤

7.1 高效液相色谱条件

下列条件仅为推荐参数：
a) 色谱柱：C_{18}反相色谱柱带保护柱(4.6 mm×150 mm，5 μm)；
b) 柱温：常温；
c) 流动相：乙腈(4.1)-水(3+2，体积比)；
d) 流速：1.0 mL/min；
e) 测定波长：360 nm；
f) 进样量：30 μL。

7.2 衍生化反应

移取 4.0 mL 乙腈(4.1)、5.0 mL 浸泡液和 0.5 mL DNPH 溶液(4.2)到 10 mL 容量瓶中。用水稀释至刻度并用手摇动混合。静置至少 60 min，但不超过 180 min。

7.3 标准曲线绘制

7.3.1 标准溶液配制

取 8 个 10 mL 容量瓶，各加 4 mL 乙腈(4.1)溶液，然后加 0.00 mL，0.20 mL，0.40 mL，0.60 mL，0.80 mL，1.00 mL，1.20 mL，1.50 mL 标准工作溶液(4.5)，立即各加 0.5 mL DNPH 溶液(4.2)并混合，用水定容并摇匀，静置 60 min 但不超过 180 min。

注：7.2 及 7.3.1 步骤所用容量瓶均为深色瓶，所用乙腈、标准溶液及 DNPH 溶液如需过滤，可提前采用膜过滤器过滤，不应在衍生化后进行膜过滤或超声处理，以防止溶液衍生化反应发生不可预知变化。

7.3.2 工作曲线绘制

分别取 30 μL 标准工作液(7.3.1)注入高效液相色谱仪，在 7.1 色谱条件下测定标准溶液的响应值(峰面积)，以浓度为横坐标、峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，标准色谱图参见附录 A。

7.3.3 试样中游离甲醛的测定

取 30 μL 试样溶液(7.2)注入高效液相色谱仪，在 7.1 色谱条件下测定该溶液的响应值(峰面积)，由标准曲线上查得试样中游离甲醛的含量，或利用回归方程式计算试样中游离甲醛的含量。试样的浸泡液浓度应在标准曲线的浓度范围内，若超出其范围，浸泡液应进行适当稀释，稀释液 7.2 步骤处理后重复测定。

7.4 空白试验

随 6.2.1.2 及 6.2.2.2 步骤同时做空白试验。

8 结果计算

8.1 按式(1)计算内壁涂层试样中的游离甲醛浓度。

$$X = c \times \frac{V}{S \times 2} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

X ——试样中甲醛浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

c ——从标准曲线中获得的浸泡液甲醛浓度，单位为毫克每升(mg/L)；

V ——浸泡液体积，单位为毫升(mL)；

S ——空罐内面总面积，单位为平方厘米(cm^2)；

2 ——浸泡液添加系数，单位为毫升每平方厘米(mL/cm^2)。

8.2 计算结果保留 2 位有效数字。

9 精密度

重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值在测定结果范围为 0.010 mg/L～0.050 mg/L 浓度时不超过算术平均值的 20%，测定结果范围为 0.050 mg/L 以上时不超过算术平均值的 10%。

SN/T 3546—2013

附 录 A
（资料性附录）
甲醛衍生物标准色谱图

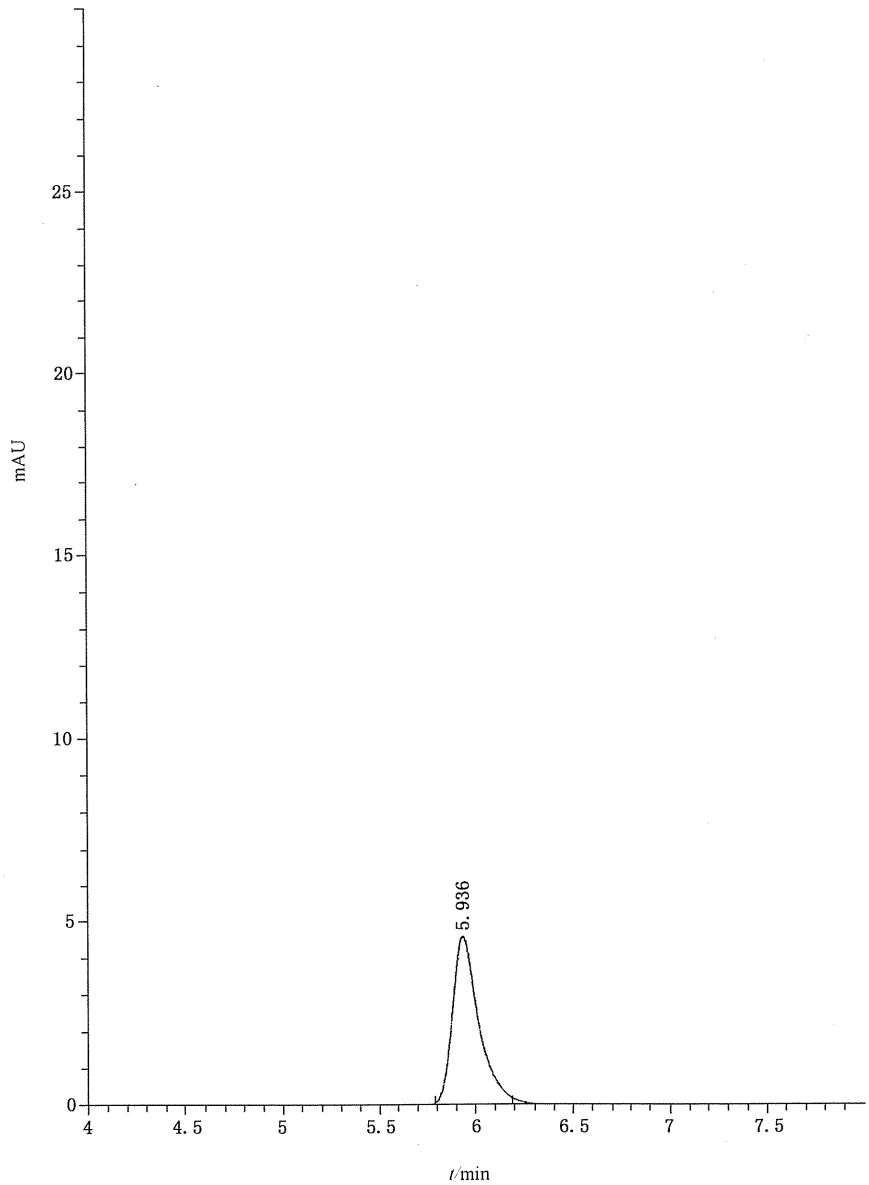


图 A.1 甲醛衍生物标准溶液色谱图