

PVC 包装材料中总有机锡迁移量测定方法

吕晓飞¹, 梁青¹, 耿晓红², 张玉霞²

(1.河北省环保产品质量监督检验研究院, 石家庄 050091;

2.国家环保产品质量监督检验中心, 石家庄 050091)

摘要: **目的** 建立基于电感耦合等离子质谱(ICP-MS)技术的总有机锡迁移量分析方法,用于食品接触材料中总有机锡的快速筛查。**方法** 使用四氢呋喃溶解法筛选出添加有机锡类热稳定剂的试样,采用水和体积分数为4%的乙酸模拟物进行迁移试验,迁移温度为20℃和40℃,迁移时间为10d,同时比较常规浸泡迁移和超声加速迁移的结果,对检测方法的精密度、准确度进行了确认。**结果** 总有机锡迁移测定方法在质量浓度为0.13~13 μg/L时呈良好的线性关系,采用体积分数为4%的乙酸模拟物迁移的检出限为0.011 μg/L,定量限为0.033 μg/L;水模拟物迁移的检出限为0.0097 μg/L,定量限为0.029 μg/L。总有机锡加标回收率范围为98.1%~109.9%,相对标准偏差(RSD)<4.5%。**结论** 此方法具有灵敏度高、选择性好和准确性高等特点,适用于PVC包装材料中总有机锡迁移量快速分析。

关键词: 聚氯乙烯;食品接触材料;总有机锡;电感耦合等离子体质谱仪;迁移

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)21-0077-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.21.011

Determination Method of Total Organotin Migration in PVC Packaging Materials

LYU Xiao-fei¹, LIANG Qing¹, GENG Xiao-hong², ZHANG Yu-xia²

(1.Hebei Research Institute of Environmental Products Quality Supervision and Inspection, Shijiazhuang 050091, China;

2.China National Centre for Quality Supervision and Test of Environmental Protection Products, Shijiazhuang 050091, China)

ABSTRACT: The work aims to establish a method for determination of total organotin migration based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technology, and use it in rapid screening of total organotin in food contact materials. The tetrahydrofuran dissolution method was used to screen out the samples added with organotin heat stabilizers. Water and 4% acetic acid simulants were used for migration test at 20 °C and 40 °C for 10 d. The results of conventional immersion migration and ultrasonic acceleration migration were compared. The precision and the accuracy of the detection method were confirmed. The total organotin migration measurement method had a good linear correlation at concentration of 0.13-13 μg/L. The limit of detection of migration using 4% acetic acid simulant was 0.011 μg/L, and the limit of quantification was 0.033 μg/L; The limit of detection of migration using water simulant was 0.0097 μg/L, and the limit of quantification was 0.029 μg/L. The adding standard recovery of total organotin was 98.1%-109.9% and the relative standard deviation (RSD) was less than 4.5%. The proposed method has high sensitivity, high selectivity and accuracy. It is suitable for rapid analysis of total organotin migration in PVC packaging materials.

KEY WORDS: polyvinyl chloride; food contact materials; total organotin; inductively coupled plasma mass spectrometer; migration

收稿日期: 2020-03-20

基金项目: 河北省科技计划(15275515)

作者简介: 吕晓飞(1970—),男,硕士,助理工程师,主要研究方向为食品接触材料检验。

通信作者: 张玉霞(1973—),女,硕士,正高级工程师,主要研究方向为食品接触材料检验。

聚氯乙烯(PVC)的特点是具有良好的耐磨性、耐腐蚀性、阻燃性、绝缘性等,广泛应用于各个行业。为改善PVC的加工和应用性能,在其中必须添加适当的热稳定剂。有机锡是常用于PVC产品的一类热稳定剂,其具有适用性强、效率高、用量少等优点,且透明性优异,可用于食品接触材料,如片材、膜、食品托等^[1-3]。在使用过程中,有机锡化合物易发生迁移,从而造成食品和环境的污染。研究发现,有机锡对人体具有生物毒性,可损害神经系统和免疫系统^[4-8]。近年来,有机锡污染问题逐步引起各国政府和研究机构的重视,并纷纷通过立法或公约的形式对有机锡的使用加以限制或禁止^[9-10]。国内已经出台了食品、水质、玩具、电子电气产品等产品中有机锡含量的测定标准^[11],但食品接触材料尤其是聚氯乙烯产品没有相应的限量标准和检测方法。

目前,文献报道中有机锡常用的检测方法主要是气相色谱-质谱法(GC-MS)、高效液相色谱-氢化物发生原子吸收光谱法(HPLC-AAS)、高效液相色谱-氢化物发生原子荧光法(HPLC-AFS)、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等^[12-14]。其中气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术是有机锡检测最常用的方法,该方法需要衍生化反应,操作过程烦琐且不易控制,分析时间较长,回收率偏低^[15-19]。电感耦合等离子体质谱技术具有灵敏度高、检出限低、操作简单等特点,可以节省大量样品前处理和上机时间,是公认的测定痕量金属元素的分析技术^[20]。文中拟建立电感耦合等离子体质谱法,用以检测聚氯乙烯食品接触材料中的总有机锡迁移量,该方法具有高灵敏度和选择性,可用于食品接触材料总有机锡的风险监测和快速筛查。

1 实验

1.1 材料与试剂

主要材料包括8种PVC包装材料:树脂粉(样品1)、厚度为0.3 mm的片材(样品2)、饼干托(样品3)、厚度为0.15 mm的片材(样品4)、月饼托(样品5)、PVC膜(样品6)、热收缩膜(样品7)、保鲜膜(样品8)。

主要试剂:13种有机锡混合标准溶液(甲基三氯化锡、丁基三氯化锡、二丁基二氯化锡、四丁基锡、单辛基三氯化锡、二辛基二氯化锡、二丙基二氯化锡、二苯基二氯化锡、三苯基氯化锡、三丁基氯化锡、二甲基二氯化锡、三环己基氯化锡、三辛基氯化锡),有机锡的质量浓度均为1 g/L,英国政府化学实验室(LGC);内标溶液(Rh, In, Re),质量浓度为100 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心;硝酸,

BV-III级,德国Merck公司;冰乙酸,色谱纯,美国fisher公司;水,GB/T 6682规定的一级水;体积分数为3%的硝酸,量取30.0 mL硝酸与970 mL水混匀;四氢呋喃(THF),色谱纯,美国fisher公司;四氢呋喃硝酸混合溶液,量取10.0 mL四氢呋喃与990 mL体积分数为3%的硝酸混匀;体积分数为4%的乙酸,量取40.0 mL乙酸与960 mL水混匀。

1.2 仪器与工作参数

主要仪器:电感耦合等离子体质谱仪,美国PerkinElmer NexION™350X;电子分析天平,AL204,精确度为0.1 mg,梅特勒-托利多集团;超纯水系统,UPT-11-20T,优普超纯科技有限公司;微波消解仪,MARS6,美国CEM公司;超声波仪,KQ-250DV,昆山舒美超声仪器有限公司;涡旋振荡器,GENIUS 3,德国IKA公司。

电感耦合等离子体质谱仪的工作参数:射频功率为1600 W,等离子体气流量为18 L/min,辅助气流量为1.2 L/min,载气流量为1.1 L/min,反应池为标准模式,测定点数为3,检测方式为自动,重复次数为3。

1.3 标准溶液的配制

1) 标准储备液(130 mg/L)。取1.0 mL有机锡混合标准溶液,分别与四氢呋喃硝酸混合溶液、体积分数为4%的乙酸、水等定容于100.00 mL容量瓶中,配制成3种不同基质的标准储备液。

2) 标准使用液(1.3 mg/L)。取1.0 mL标准储备液,分别与四氢呋喃硝酸混合溶液、体积分数为4%的乙酸、水等定容于100.00 mL容量瓶中,配制成3种不同基质的标准使用液。

3) THF溶解法标准工作液。分别取0, 0.025, 0.25, 2.50, 5.00, 12.50 mL四氢呋喃硝酸基质的标准使用液,用四氢呋喃硝酸混合溶液定容于25.00 mL容量瓶中,分别配制成0, 1.3, 13, 130, 260, 650 μg/L的总有机锡标准工作液系列。

4) 迁移试验标准工作液。分别取0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 mL体积分数为4%的乙酸和水基质的标准使用液,用体积分数为4%的乙酸、水定容于100.00 mL容量瓶中,分别配制成0, 0.13, 0.65, 1.3, 6.5, 13 μg/L的总有机锡标准工作液系列。

5) 内标使用液(1 mg/L)。取1.0 mL内标溶液,用体积分数为3%的硝酸定容于100.00 mL容量瓶中。

1.4 样品的制备

1.4.1 THF溶解法

取适量典型样品,将试样裁剪成单个碎片(直径≤3 mm),混匀。准确称取0.05 g试样(精确至0.1 mg)

于具塞三角瓶中,加入 15 mL 四氢呋喃,涡旋振荡 1 min,在室温下浸泡 20 min 后转移提取液,用 10 mL 四氢呋喃清洗三角瓶,合并提取液于 25 mL 容量瓶中,取 0.1 mL 提取液,用体积分数为 3% 的硝酸稀释至 10 mL,待上机检测。

1.4.2 浸泡迁移

取样品 2,采用全浸没法,面积取单面,按照 6 dm² 接触面积对应 1 L 食品模拟物^[21],分别用体积分数为 4% 的乙酸和水浸泡,分别在 20 °C 和 40 °C 条件下浸泡 10 d,待上机检测,同时作试剂空白。

1.4.3 超声加速迁移

取样品 2,采用全浸没法,面积取单面,按照 6 dm² 接触面积对应 1 L 食品模拟物,分别用体积分数为 4% 的乙酸和水浸泡,分别在 20 °C 和 40 °C 条件下超声 2 h,待上机检测,同时作试剂空白。

2 结果与分析

2.1 总有机锡含量

2.1.1 THF 溶解法预处理样品的标准曲线

采用 ICP-MS 测定质量浓度分别为 0, 1.3, 13, 130, 260, 650 μg/L 的有机锡混合标准工作液,见图 1。标准工作曲线的线性回归方程为: $y=1425x-9047$, $r=0.9992$ 。式中: y 表示信号强度, x 表示有机锡标准溶液浓度 (μg/L), r 表示线性相关系数。结果显示,在 1.3~650 μg/L 标线范围内有机锡信号强度与标准溶液浓度呈良好线性关系。

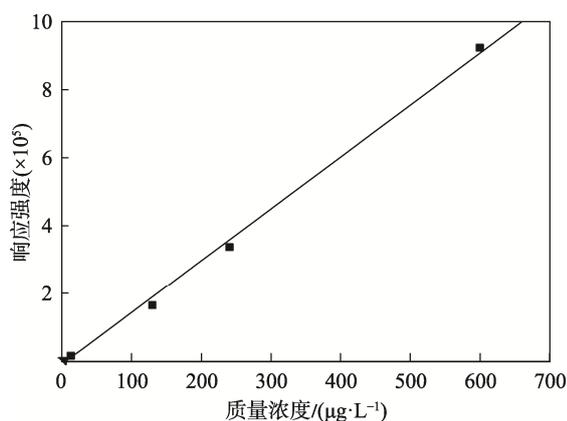


图 1 THF 溶解法预处理样品测定总有机锡的标准曲线
Fig.1 Standard curve for determination of total organotin by THF dissolution method

2.1.2 总有机锡含量测定

采用 THF 溶解法处理样品 1—8,用电感耦合等离子体质谱法检测,同时在线加入适量的内标液,校

正基体干扰和漂移,得到样品 1—8 的总有机锡含量 (见表 1)。其中,在样品 2—5 中检出有机锡,通过 THF 溶解法筛选出添加有机锡的样品,进行下一步迁移试验。

试样中总有机锡含量的计算:

$$X_2 = \frac{(X_1 - X_0) \times V \times 100}{1000m} \quad (1)$$

式中: X_2 为按实际计算总有机锡含量 (mg/kg); X_0 为空白中总有机锡含量 (μg/L); X_1 为试样的总有机锡含量 (μg/L); m 为试样的质量 (g); V 为定容体积 (mL)。

表 1 采用四氢呋喃溶解法测定样品 1—8 中的总有机锡含量
Tab.1 Determination of total organotin in Samples 1 to 8 by THF dissolution method

样品编号	总有机锡含量/(mg·kg ⁻¹)
1	—
2	165.308
3	156.702
4	161.226
5	205.595
6	—
7	—
8	—

2.2 总有机锡迁移

2.2.1 迁移标准曲线

采用 ICP-MS 分别测定 0, 0.13, 0.65, 1.3, 6.5, 13 μg/L 的有机锡混合标准工作液,体积分数为 4% 的乙酸模拟物标准工作曲线见图 2。线性回归方程为: $y=1821x-53$, $r=0.99999$ 。水模拟物标准工作曲线见图 3,线性回归方程为: $y=591x-18$, $r=0.99996$ 。式中: y 表示信号强度, x 表示有机锡标准溶液浓度 (μg/L), r 表示线性相关系数。结果显示,在 0.13~13 μg/L 标线范围内有机锡信号强度与标准溶液浓度呈良好线性关系。

2.2.2 迁移试验

样品选取添加了有机锡热稳定剂的样品 2 (片材),采用全浸没法,按照 6 dm² 接触面积对应 1 L 食品模拟物进行折算^[21],模拟物和迁移温度的选择参照 GB/T 31604.1—2016^[22]。由于油性模拟物无法实现 ICP-MS 检测进样,选取体积分数为 4% 的乙酸和水进行迁移试验,将裁剪好的 1.2 dm² 样品,分别置于 200 mL 模拟物中,密封,在 20 °C 和 40 °C 环境中浸泡 10 d,将所得食品模拟物试液放置至室温后待测,同时做空白实验。与超声加速迁移 (步骤见 1.4.3 节)

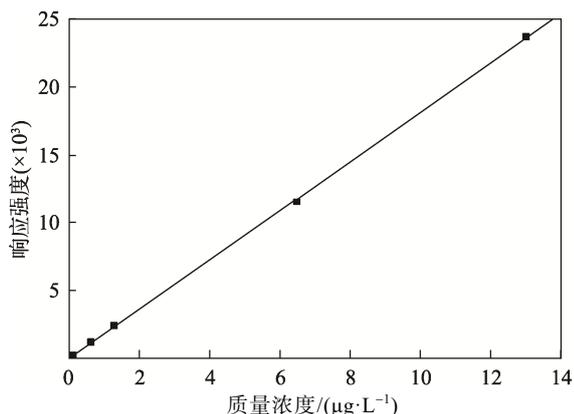


图2 体积分数为4%的乙酸模拟物总有机锡迁移标准曲线
Fig.2 Standard curve of total organotin migration with 4% acetic acid stimulant

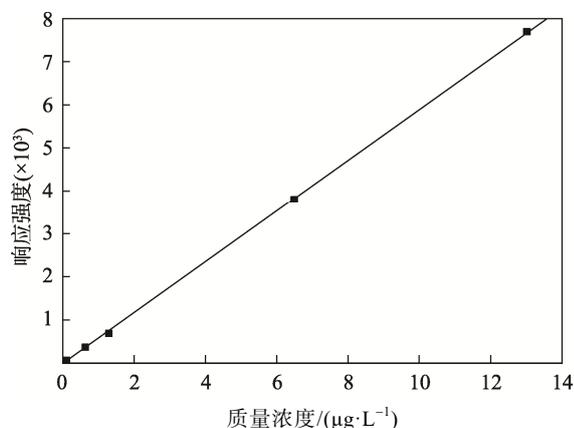


图3 水模拟物总有机锡迁移标准曲线
Fig.3 Standard curve of total organotin migration with water simulant

比较, 结果见表2。浸泡迁移最接近实际的样品使用条件, 浸泡 10 d 的迁移结果均大于超声加速迁移, 总有机锡在酸性食品模拟液中迁移量超过水性食品模拟液, 并随着迁移温度的升高, 迁移量逐渐增大, 其中在体积分数为4%的乙酸, 40℃, 10 d 的条件下,

总有机锡迁移量最高为 1.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 说明有机锡在酸性条件下更易溶出。试样中总有机锡迁移量的计算:

$$X_3 = \frac{X_5 - X_4}{1000} \quad (2)$$

式中: X_3 为按实际计算总有机锡迁移量 (mg/kg); X_5 为试样的总有机锡迁移量 ($\mu\text{g}/\text{L}$); X_4 为空白中总有机锡迁移量 ($\mu\text{g}/\text{L}$); 换算系数为 1000, 液态食品模拟物密度以 1 kg/L 计。

表2 不同条件下样品2总有机锡迁移量
Tab.2 Total organotin migration in sample 2 under different conditions

迁移方式	迁移条件	总有机锡迁移量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
浸泡迁移	乙酸 (体积分数 4%), 20℃, 10 d	1.42
	乙酸 (体积分数 4%), 40℃, 10 d	1.95
	水, 20℃, 10 d	0.352
	水, 40℃, 10 d	0.376
超声加速迁移	乙酸 (体积分数 4%), 20℃超声, 2 h	0.650
	乙酸 (体积分数 4%), 40℃超声, 2 h	1.27
	水, 20℃超声, 2 h	0.158
	水, 40℃超声, 2 h	0.234

2.2.3 迁移试验的准确度及精密度

样品 2 (PVC 片材) 采用全浸没法进行迁移试验, 迁移条件: 乙酸 (体积分数 4%), 40℃, 10 d; 水, 40℃, 10 d。在模拟液中分别加入 0.13, 1.3, 6.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 等 3 种质量浓度水平的总有机锡标液, 总有机锡迁移量测定结果见表 3。加标回收率范围为 98.1%~109.9%, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 4.5%。

表3 样品2中有机锡迁移试验加标回收率及相对标准偏差测定结果 ($n=6$)
Tab.3 Adding standard recovery and relative standard deviation measurement results of organic tin migration test in Sample 2 ($n=6$)

迁移条件	加标量/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
乙酸 (体积分数 4%)	0.13	109.9	3.22
	1.30	104.6	1.69
	6.50	102.2	0.65
水	0.13	107.4	4.01
	1.30	103.0	1.35
	6.50	98.1	0.98

注: 平均回收率为 6 次实验的平均值

2.2.4 迁移试验检出限和定量限

使用电感耦合等离子体质谱法,测定PVC包装材料中总有机锡迁移量,采用空白标准偏差法评估检出限(LOD),独立测试次数 $n \geq 20$,3倍空白值的标准偏差除以标准曲线的斜率为检出限,定量限(LOQ)为3倍检出限。在体积分数为4%的乙酸模拟物迁移试验中,方法检出限为 $0.011 \mu\text{g/L}$,定量限为 $0.033 \mu\text{g/L}$;在水模拟物迁移试验中,方法检出限为 $0.0097 \mu\text{g/L}$,定量限为 $0.029 \mu\text{g/L}$ 。

3 结语

基于电感耦合等离子体质谱技术,选取不同种类的聚氯乙烯包装材料作为研究对象,采用四氢吡喃溶解法,筛选出添加有机锡热稳定剂的样品,并进行食品模拟物迁移试验。在水性和酸性模拟液中,能够迁移出有机锡,其中酸性食品模拟液中的迁移量大于水性食品模拟液。同时建立了聚氯乙烯包装材料中总有机锡的迁移测定方法,该方法对聚氯乙烯包装材料中痕量有机锡的检测具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] HAN W Y, ZHANG M Q, KONG Y F, et al. Pentaerythritol Stearate Ester-based Tin(II) Metal Alkoxides: A Tri-functional Organotin as Poly(vinyl chloride) Thermal Stabilizers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 175: 109—129.
- [2] 杨惠娣. 聚氯乙烯及其热稳定剂现状与发展趋势[J]. *中国塑料*, 2019, 33(4): 111—119.
YANG Hui-di. Current Situation and Development Trends of PVC and Its Stabilizer[J]. *China Plastics*, 2019, 33(4): 111—119.
- [3] 张红梅, 曹柳男, 杨云翠. 几种环保型热稳定剂在聚氯乙烯中的性能研究[J]. *橡塑技术与装备*, 2018, 44(14): 23—25.
ZHANG Hong-mei, CAO Liu-nan, YANG Yun-cui. Study on The Performance of Several Environment-friendly Heatstabilizers in PVC[J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*, 2018, 44(14): 23—25.
- [4] 严国, 梅光明, 常家琪, 等. 水产品中有机锡化合物分析方法的研究进展[J]. *浙江海洋大学学报(自然科学版)*, 2018, 37(5): 435—444.
YAN Guo, MEI Guang-ming, CHANG Jia-qi, et al. Research Progress in Analytical Methods of Organotin in Aquatic Products[J]. *Journal of Zhejiang Ocean University(Natural Science)*, 2018, 37(5): 435—444.
- [5] 田勇, 丁志勇, 刘崇华, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法筛选玩具材料中11种有机锡[J]. *化学试剂*, 2016, 38(5): 447—450.
- [6] TIAN Yong, DING Zhi-yong, LIU Chong-hua, et al. Rapid Screening of 11 Organotins in Toy Materials by Microwave Assisted Digestion-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. *Chemical Reagents*, 2016, 38(5): 447—450.
- [7] 张玉霞, 梁青, 郭丽敏. 聚氯乙烯塑料包装中有机锡的现状分析[J]. *绿色包装*, 2017(5): 40—43.
ZHANG Yu-xia, LIANG Qing, GUO Li-min. Current Situation Analysis on Organotin in PVC Plastic Packaging[J]. *Green Packaging*, 2017(5): 40—43.
- [8] ROSENBERG E. 18-Organotin Compounds in Foods[C]// *Persistent Organic Pollutants and Toxic Metals in Foods*, 2013: 430—475.
- [9] JONES B G, GABRIELA C S, PEDRO F L, et al. Organotins: A Review of Their Reproductive Toxicity, Biochemistry, and Environmental Fate[J]. *Reproductive Toxicology*, 2013, 36: 40—52.
- [10] 姜琴, 施鹏飞, 胡喜兰. 有机锡分析检测技术与产业化[J]. *化学试剂*, 2011, 33(11): 1014—1018.
JIANG Qin, SHI Peng-fei, HU Xi-lan. Analytical Technology of Organotin(IV) and Its Industrialization[J]. *Chemical Reagents*, 2011, 33(11): 1014—1018.
- [11] 林殷, 王新豫, 洪菁. 消费品中有机锡化合物分析方法研究进展[J]. *检验检疫学刊*, 2012, 22(3): 68—71.
LIN Yin, WANG Xin-yu, HONG Jing. Advances in Analytical Methods for Organotin Compounds in Consumer Goods[J]. *Journal of Inspection and Quarantine*, 2012, 22(3): 68—71.
- [12] 刘慧. 有机锡化合物的检测标准现状分析[J]. *资源节约与环保*, 2014(2): 132—133.
LIU Hui. Analysis of Current Status of Detection Standards for Organotin Compounds[J]. *Resources Economization & Environmental Protection*, 2014(2): 132—133.
- [13] LI T F, SHE Y X, WANG M, et al. Simultaneous Determination of Four Organotins in Food Packaging by High-performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2015, 181(15): 347—353.
- [14] MORABITO R, CHIAVARINI S, CREMISINI C. Speciation of Organotin Compounds in Environmental Samples by GC-MS[J]. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 1995, 17: 435—464.
- [15] CACHO J I, CAMPILLO N, VIÑAS P, et al. Headspace Sorptive Extraction for the Analysis of Organotin Compounds Using Thermal Desorption and Gas Chromatography with Mass Spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1279(1): 1—6.
- [16] 吴晓雯, 赵新建, 朱莹莹, 等. 气相色谱-质谱联用法测定PVC塑料制品中的微量有机锡[J]. *塑料科技*, 2012, 40(12): 78—83.

- WU Xiao-wen, ZHAO Xin-jian, ZHU Ying-ying, et al. Trace Determination of Organic Tin in PVC Plastic Products by GC-MS[J]. *Plastics Science and Technology*, 2012, 40(12): 78—83.
- [16] 冷桃花, 郑翌, 陆志芸. 电感耦合等离子体质谱联用技术在食品中 5 种元素形态分析中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(18): 6176—6181.
- LENG Tao-hua, ZHENG Yi, LU Zhi-yun. Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Speciation Analysis of 5 Kinds of Elements in Food[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2019, 10(18): 6176—6181.
- [17] LAURA C B, FRANCISCO C C, PATRICIA A L, et al. Advances in Absolute Protein Quantification and Quantitative Protein Mapping Using ICP-MS[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 104: 148—159.
- [18] 蒋小良, 卫佳欢, 叶丽贞, 等. 食品塑料包装材料中有机锡化合物分析方法研究进展[J]. *包装与食品机械*, 2017, 35(2): 64—68.
- JIANG Xiao-liang, WEI Jia-huan, YE Li-zhen, et al. Research Progress in Detection Method for Organotin Compounds in Food Packaging Materials[J]. *Packaging and Food Machinery*, 2017, 35(2): 64—68.
- [19] 王利兵. 食品包装安全学[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 587.
- WANG Li-bing. *Food Packaging Safety*[M]. Beijing: Science Publishing House, 2011: 587.
- [20] 林殷, 王新豫, 董英, 等. 电感耦合等离子体质谱法快速测定消费品中有机锡[J]. *理化检验-化学分册*, 2015, 51(5): 613—615.
- LIN Yin, WANG Xin-yu, DONG Ying, et al. ICP-MS Rapid Determination of Organotin in Consumer Goods[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis(Part B:Chemical Analysis)*, 2015, 51(5): 613—615.
- [21] GB 5009.156—2016, 食品安全国家标准食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S].
- GB 5009.156—2016, National Food Safety Standard Food Contact Materials and Products Migration Test General Rules for Preprocessing[S].
- [22] GB 31604.1—2015, 食品安全国家标准食品接触材料及制品迁移试验通则[S].
- GB 31604.1—2015, National Food Safety Standard Food Contact Materials and Products General Rules for Migration Test[S].