

溶解-沉淀-GC/MS 法快速评估 Tritan 塑料中 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的迁移量水平

阿文伟¹, 曾铭¹, 梁霞¹, 韦昱^{2*}, 吴泽春¹, 范颖莹¹, 陈湘颖¹, 曾莹¹, 李丹¹
(1.广州海关技术中心, 广州 510275; 2.国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

摘要: **目的** 建立溶解-沉淀-GC/MS 法测定萃特 (Tritan) 塑料中 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇残留量的分析方法, 通过残留量 100% 迁移的假设, 快速评估目标物的最大迁移量。 **方法** 样品经六氟异丙醇溶解后, 用乙醇做沉淀剂将高聚物充分沉淀, 上清液浓缩过滤后供气相色谱-质谱联用仪测定, 外标法定量。 **结果** 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇在 0.080~40 mg/kg 范围内线性关系良好, 相关系数均>0.995。该方法检出限为 0.04 mg/kg, 定量限为 0.080 mg/kg, 加标回收率为 92.5%~105%, 相对标准偏差 ($n=6$) 为 3.0%~5.0%。通过对实际样品进行测试和评估, 表明残留量检测方法具有较高的准确度和较好的重现性。 **结论** 建立的残留量筛查法可在实际工作中用于快速评估 Tritan 塑料制品中 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的迁移量水平。

关键词: Tritan 塑料; 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇; 溶解-沉淀; 气相色谱-质谱法; 残留量

中图分类号: TG142.1-5

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2025)03-0136-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.03.016

Dissipation-Precipitation-GC/MS Method for Rapid Assessment of 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-Cyclobutanediol Migration Level in Tritan Plastics

A Wenwei¹, ZENG Ming¹, LIANG Xia¹, WEI Yu^{2*}, WU Zechun¹,
FAN Yingying¹, CHEN Xiangying¹, ZENG Ying¹, LI Dan¹

(1. Guangzhou Customs Technical Center, Guangzhou 510275, China;

2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

ABSTRACT: The work aims to develop an analytical method for determining the residual amount of 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol Tritan plastic based on the assumption of 100% migration of the residue using a dissolution-precipitation-GC/MS method, so as to rapidly assess the maximum migration amount of the target substance. After dissolving the sample in hexafluoroisopropanol, ethanol was used as a precipitant to fully precipitate the polymer. The supernatant, after concentration and filtration, was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry with external standard quantification. 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol exhibited good linearity within the range of 0.080 to 40 mg/kg, with correlation coefficients all greater than 0.995. The limits of detection and limits of quantification of the method were 0.04 mg/kg and 0.080 mg/kg. The recoveries ranged from 92.5% to 105%, with the relative standard deviation ($n=6$) of 3.0%~5.0%. Testing and evaluation of actual samples demonstrated that the residue detection method had high accuracy and good reproducibility. In conclusion, this residue screening method can be used for rapid assessment of the migration level of

收稿日期: 2024-11-04

基金项目: 国家重点研发项目 (2022YFF0607202)

*通信作者

2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol in Tritan plastic products.

KEY WORDS: Tritan plastic; 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanediol (TMCD); dissolution-precipitation; gas chromatography-mass spectrometry; residue

2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇 (2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-Cyclobutanediol, TMCD) 是合成 Tritan 塑料的重要单体物质^[1-3]。萃特 (Tritan, 也称 PCT) 是一种耐热性好^[4-6]、透明度高^[7]、抗冲击性好^[8]、耐化学溶剂和耐水性^[9-11]都相当优异的塑料材料, 目前越来越多地用于制造婴幼儿奶瓶、运动水壶等食品接触产品, 替代可能会存在双酚 A 安全风险的聚碳酸酯材料^[12]。但是, TMCD 本身是一种风险性物质, GB 4806.7—2023《食品安全国家标准 食品接触用塑料材料及制品》中明确规定了该物质在塑料制品中的迁移限量不得 ≥ 5 mg/kg^[13]。

已有文献报道, TMCD 迁移量的检测方法主要有气相色谱法^[14]、气相色谱-质谱法^[5,8]、液相色谱-串联质谱法^[15]等。这些迁移量检测方法虽然能对 TMCD 的迁移量进行准确测定, 但按照《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》(GB 31604.1—2023) 的要求, 进行迁移试验时浸泡时间最长需 10 d, 对于重复性使用的食品接触产品, 还需进行 3 次迁移试验^[16], 因此迁移量检测耗时相当长。GB 31604.1—2023 也允许对于尚未有迁移量检测方法的物质, 使用残留量筛查方式估算其迁移量。因此建立 TMCD 残留量的检测方法, 对其迁移量进行评估, 是现有标准明确许可且能大幅节省测试时间的可行途径。

本研究在参考相关文献的基础上^[17], 利用溶解-沉淀法对 Tritan 塑料进行样品前处理, 并利用 GC-MS 分析技术建立 Tritan 塑料中 TMCD 残留量的测定方法。对 Tritan 塑料制成的奶瓶、水壶、水杯等产品进行迁移量水平评估, 发现该方法在实际应用中取得了较好的效果。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

7890B GC-5977B MSD 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司); DB-624 毛细管色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 1.4 μ m, 美国 Agilent 公司)。

标准物质: TMCD (购自上海安谱公司); 六氟异丙醇、1,4-二氧六环、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺 (分析纯, 均购自 Macklin 公司); 甲醇、乙醇、正己烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、甲基叔丁基醚、乙腈、丁酮、丙酮、二氯甲烷和甲苯 (HPLC 级, 均购自 Fisher Chemical 公司); ME204 电子天平 (瑞士梅特勒-托利多仪器公司); 电子移液器 (量程为 10~200 μ L 和 10 mL, 德国 Brand 公司);

涡旋振荡器 (购自德国 Heidolph 公司)。

1.2 标准溶液的配制

1.2.1 标准储备溶液

准确称取 10 mg (精确到 0.1 mg) TMCD 标准物质, 甲醇溶解后定容至 10 mL, 此标准储备溶液的质量浓度为 1 000 mg/L。

1.2.2 标准中间溶液

用六氟异丙醇与乙醇 (体积分数 1:1) 的混合溶剂, 将标准储备液配制成质量浓度为 100 mg/L 的标准中间溶液。

1.2.3 标准工作溶液

用六氟异丙醇与乙醇 (体积分数 1:1) 混合溶剂将标准中间溶液逐级稀释, 配制成质量浓度为 0.040、0.10、0.50、1.0、2.0、5.0、10、20 mg/L 的标准工作溶液。

1.3 仪器参考条件

色谱条件: DB-624 毛细管色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 1.4 μ m), 或等效色谱柱; 进样口温度为 250 $^{\circ}$ C; 流速为 1.5 mL/min; 进样方式为分流进样, 分流比为 1:1; 进样量为 1 μ L; 升温程序, 90 $^{\circ}$ C 保持 0 min, 以 15 $^{\circ}$ C/min 速度上升到 250 $^{\circ}$ C, 保持 1 min。

质谱条件: 电离源为 EI; 离子源温度为 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度为 150 $^{\circ}$ C; 溶剂延迟为 5.0 min; 采集模式选择离子监测 (SIM); 定量离子 (m/z) 为 72; 定性离子为 57、97。

2 结果与讨论

2.1 样品溶解溶剂的选择

称取约 10 g Tritan 塑料样品, 剪成大小约 5 mm \times 5 mm 的颗粒。称取约 0.5 g 试样 (精确至 0.01 g) 8 份, 分别置于 8 支 25 mL 洁净比色管中, 并依次加入 10 mL 六氟异丙醇 (1)、1,4-二氧六环 (2)、N,N-二甲基甲酰胺 (3)、N,N-二甲基乙酰胺 (4)、四氢呋喃 (5)、二甲基亚砜 (6)、二氯甲烷 (7) 和甲苯 (8), 涡旋振荡 30 min, 结果如图 1 所示。实验发现: 1,4-二氧六环、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、二甲基亚砜和甲苯对 Tritan 塑料几乎无任何溶解效果; 二氯甲烷只能将样品溶胀而无法完全溶解; 六氟异丙醇对 Tritan 塑料的溶解性能最好, 10 min 内可将样品完全溶解, 这可能与它的强极性有关, 因此选择六氟异丙醇作为 Tritan 塑料的溶解溶剂。



图1 不同溶剂对 Tritan 塑料的溶解效果对比图
Fig.1 Dissolution effects of different solvents for samples of Tritan

2.2 样品沉淀剂的选择

称取 0.5 g (准确至 0.1 mg) 剪碎的 Tritan 塑料样品, 用 10 mL 六氟异丙醇溶解。待样品充分溶解, 依次逐滴加入 10 mL 乙醇(a)、甲醇(b)、四氢呋喃(c)、乙酸乙酯(d)、甲基叔丁基醚(e)、丙酮(f)、丁酮(g)、乙腈(h)、二氯甲烷(i)和正己烷(j), 对溶液中的高聚物进行沉淀, 结果如图 2 所示。实验表明: 二氯甲烷和正己烷无任何沉淀效果; 乙酸乙酯、甲基叔丁基醚、丙酮、丁酮和乙腈在沉淀过程中产生明显的结块现象, 沉淀效果较差; 用甲醇和四氢呋喃得到的沉淀虽无明显结块, 但得到的颗粒物较粗大; 用乙醇作为沉淀剂时得到的沉淀最为均匀、细腻, 呈絮状均匀分散于溶液, 且过滤后能得到完全无色透明的清液, 因此选择乙醇作为沉淀剂。

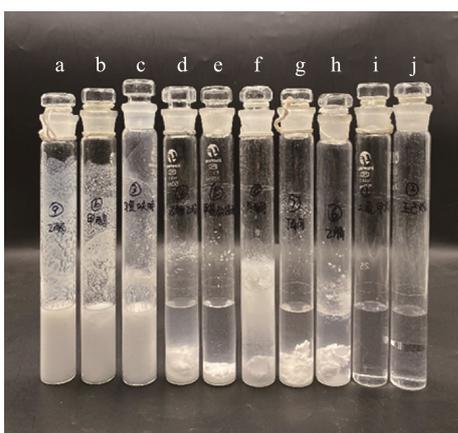


图2 不同沉淀剂的沉淀效果对比图
Fig.2 Comparison of precipitation effects between different precipitates

2.3 进样口温度优化

进样口的温度主要由目标物的沸点决定, 同时也要考虑色谱柱的使用温度。进样口的温度一般情况下

要高于被分析物的沸点, 确保所有分析物经过进样口后快速且完全气化, 不会在色谱柱中冷凝, 以减小初始谱带的宽度。TMCD 的沸点为 220.3 °C, 以标准工作溶液为检测对象, 将进样口温度从 200 °C 开始逐步升高并进行优化, 结果如图 3 所示。随着进样口温度的升高, 目标物的峰面积逐渐增大, 250 °C 后则不再有大变化。综合考虑响应值和仪器能耗等因素, 选择 250 °C 作为进样口温度。

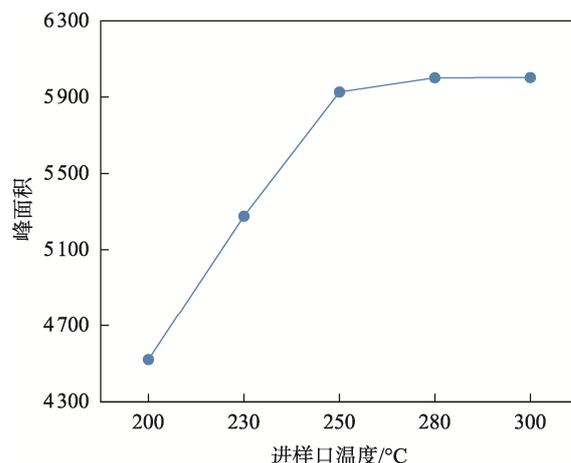


图3 峰面积响应随进样口温度变化的关系图
Fig.3 Graph of peak area response with inlet temperature

2.4 进样模式的优化

固定进样量为 1 μ L, 分别考察同一浓度下选择不分流进样、分流进样(分流比 1:1、2:1、5:1、10:1 和 20:1) 时色谱峰的峰形及响应情况, 见图 4。经上机测定发现, 选择不分流进样时, TMCD 的色谱峰响应最好, 但由于浓度过高, 色谱峰存在一定的拖尾现象。在分流模式下, 随着分流比的增加, 目标物峰面积的响应也相应减少。当分流比为 1:1 时, 目标物顺式、反式 2 种异构体既能达到良好的基线分离效果, 也能保证 TMCD 在低浓度时的响应。

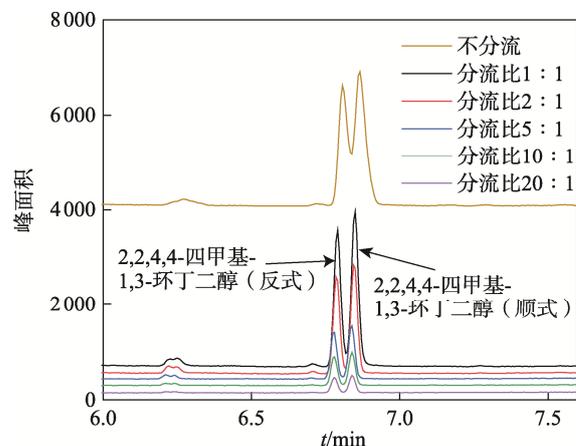


图4 不同进样模式及分流比对色谱峰的影响
Fig.4 Effect of different injection modes and split ratios on chromatographic peaks

2.5 色谱柱的选择

由于 TMCD 分子中存在 1 个四元环和 2 个羟基, 按照羟基所处空间位置的不同, 存在顺反 2 种异构体^[18], 目前市售标准品通常为顺式和反式异构体的混合物。本方法仅检测 TMCD 一种目标物, 而并非同时检测多种目标物, 因此理论上极性、非极性和中等极性的色谱柱都可使用。对比 TMCD 在常用强极性色谱柱 HP-INNOWax (30 m×0.25 mm×0.25 μm)、中等极性色谱柱 DB-624 (30 m×0.25 mm×1.4 μm) 和弱极性色谱柱 DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 上的分离效果, 发现当对 Tritan 塑料的实际样品进行测定时, 强极性色谱柱 HP-INNOWax 和弱极性色谱柱 DB-5 上均存在较为明显的基质干扰现象, 而中等极性的 DB-624 柱则无此现象, 因此选择 DB-624 柱作为分析柱。标准溶液色谱图如图 5 所示。

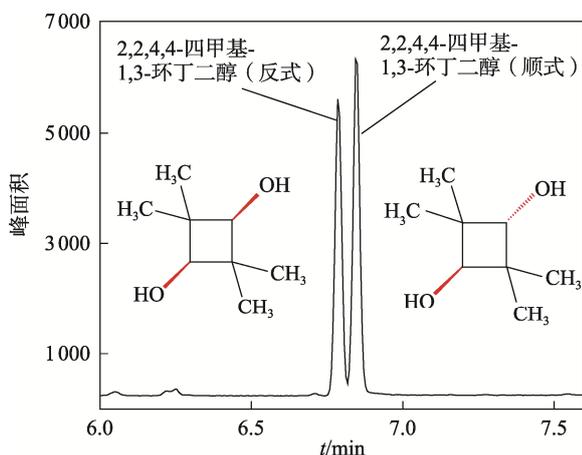


图 5 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇标准溶液 (1.0 mg/L) 的色谱
Fig.5 Chromatogram of TMCD standard solution (1.0 mg/L)

2.6 色谱柱流速的优化

由速率理论方程可知, 分子纵向扩散项与载气流速成反比, 传质阻力项与载气流速成正比, 因此必然有一较佳流速使塔板高度较小, 柱效能较高。固定好其他实验条件, 依次改变载气流速 (0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 mL/min), 发现当色谱柱流量较低时, 出峰时间较晚; 当色谱柱流量较高时, 出峰时间又太早, 导致 TMCD 的 2 种异构体达

不到基线分离, 见图 6。色谱柱流量过高或过低都会影响柱效, 因此选择 1.5 mL/min 为最佳色谱柱流速。

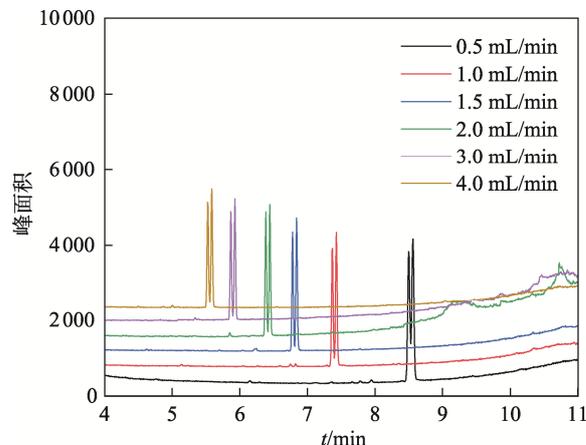


图 6 不同柱流速下 TMCD 的色谱
Fig.6 Chromatograms of TMCD at different column flow rates

2.7 线性范围、检出限及定量限

将 TMCD 系列标准工作溶液按照优化的仪器条件上机测定, 取 2 次测定的平均值。以 TMCD 的峰面积 y 和对含量 x 绘制标准工作曲线, 外标法定量。

配制低浓度的标准溶液, 以信噪比 $S/N \geq 3$ 估算检出限 (Limit of Detection, LOD), 以信噪比 $S/N \geq 10$ 估算定量限 (Limits of Quantitation, LOQ), 并配制带有空白样品基质 (经测试未检出 TMCD 单体的 Tritan 塑料水杯) 的相应浓度溶液进行实际验证, 结果见表 1。可见, TMCD 在质量浓度为 0.040~20 mg/L 时具有良好的线性关系, 相关系数 (r^2) 均 > 0.995 。该方法的检出限为 0.04 mg/kg, 定量限为 0.080 mg/kg, 能较好地满足实际样品的测试需求。

2.8 加标回收率及相对标准偏差

在待测样品残留量的检测过程中, 采用实际塑料水杯样品进行加标实验, 分别在空白样品基质 (经测试未检出 TMCD 单体的 Tritan 塑料水杯) 中添加 TMCD 至 0.080、4.0、20 mg/kg 等 3 种不同含量水平, 每个加标水平单独测定 6 次, 见表 2。由表 2 可知, TMCD 的加标回收率为 92.5%~105%, 相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 为 3.0%~5.0%, 表明本方法的准确度与精密度满足分析方法验证的相关要求。

表 1 TMCD 的线性参数、检出限与定量限
Tab.1 Linear parameters, LOD and LOQ of TMCD

化合物	线性浓度范围/(mg·L ⁻¹)	线性方程	相关系数	检出限/(mg·kg ⁻¹)	定量限/(mg·kg ⁻¹)
TMCD	0.040~20	$y=121\ 512x+17.29$	0.998	0.04	0.080

表2 TMCD的回收率、精密度及相对标准偏差
Tab.2 Recovery, precision and RSD of TMCD

目标化合物	添加量/ (mg·kg ⁻¹)	测定值/(mg·kg ⁻¹)						平均值/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/ %	相对标准 偏差/%
		1	2	3	4	5	6			
TMCD	0.080	0.068	0.073	0.078	0.077	0.071	0.072	0.074	92.5	5.0
	4.0	4.2	4.4	4.1	4.1	4.2	4.1	4.2	105	3.0
	20	21	22	20	19	21	20	20	100	4.9

2.9 实际样品检测与迁移量评估

从市面上另外收集 12 款不同的 Tritan 塑料奶瓶和水杯样品,首先测量每款样品的质量和样品内部容积,然后采用本方法测试 TMCD 的残留量,最后根据 GB 31604.1—2023 规定,假定残留 TMCD 会 100% 进行迁移,按照式(1)估算其最大迁移量。

$$\text{目标物最大迁移量} = \frac{\text{目标物残留量} \times \text{样品质量}}{\text{样品内部预期接触食品的质量}} \quad (1)$$

样品内部预期接触食品的质量可按照 GB 31604.1—2023 规定,将液态食品的密度按 1 kg/L 计,将样品内部容积转化为样品内部预期接触食品的质量得到。12 款样品的测试结果见表 3,图 7 为某款 Tritan 水杯的总离子流色谱图。

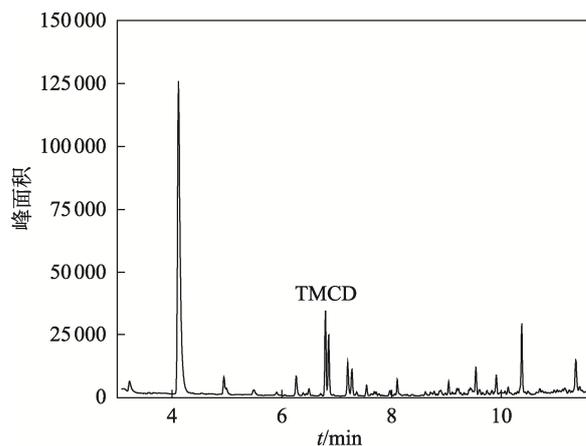


图7 某 Tritan 塑料水杯中目标物的色谱图
Fig.7 Chromatogram of target substance in Tritan plastic water glass

表3 实际样品检测结果与迁移量评估
Tab.3 Actual sample test results and migration quantity assessment

序号	残留量检测结果/(mg·kg ⁻¹)	样品质量/g	样品内部容积/L	最大迁移量/(mg·kg ⁻¹)
1	1.1	92.74	0.95	0.11
2	0.98	63.84	0.70	0.089
3	0.94	35.50	0.35	0.095
4	2.4	164.72	2.50	0.16
5	1.5	92.71	0.85	0.16
6	0.97	30.15	0.50	0.058
7	0.99	74.60	0.80	0.092
8	5.0	135.28	3.00	0.23
9	4.3	134.4	1.85	0.31
10	3.1	85.56	0.85	0.31
11	2.2	102.36	1.00	0.23
12	1.8	92.8	0.85	0.20

从表 3 可见,12 个样品中均检出 TMCD 的残留量,其范围在 0.94~5.0 mg/kg,残留量检出率达 100%。换算为最大迁移量后,所有迁移量均小于限量值 5 mg/kg,表明本方法适用于对实际样品的迁移量评估。

3 结论

本文建立了溶解-沉淀-GC-MS 法测定 Tritan 塑料中 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇含量的检测方法,目标物在 0.080~40 mg/kg 具有良好的线性关系,检出限为 0.04 mg/kg,定量限为 0.080 mg/kg,加标回收率为 92.5%~105%,RSD 为 3.0%~5.0%。研究表明,本研究方法具有操作方便、精确度好、灵敏度高、基质抗干扰效果好等优点,可应用于 Tritan 塑料制品中 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇含量的日常检测和风险监控。

参考文献:

- [1] 李岩,刘勤,王伟伟,等. 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮的合成方法综述[J]. 广东化工,2013,40(20): 13-14.
LI Y, LIU Q, WANG W W, et al. Synthetic Methods of 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-Cyclobutanedione[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(20): 13-14.
- [2] 姜阳,张元礼,石鸣彦,等. 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮催化合成 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇的工艺研究[J]. 石化技术与应用,2015,33(5): 405-407.
LOU Y, ZHANG Y L, SHI M Y, et al. Study on Catalytic Synthesis of 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-Cyclobutanediol

- from 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-Cyclobutanedione[J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2015, 33(5): 405-407.
- [3] 程光剑, 娄阳. 2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二醇的合成技术及应用现状[J]. *石化技术与应用*, 2013, 31(4): 342-346.
CHENG G J, LOU Y. *Synthesis Technology and Application Status of 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-Cyclobutanediol*[J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2013, 31(4): 342-346.
- [4] 魏晓娟. 伊士曼的 Tritan Renew 具有耐用性和可持续性[J]. *现代塑料加工应用*, 2020, 32(4): 12.
WEI X J. *Eastman's Tritan Renew Is Durable and Sustainable*[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2020, 32(4): 12.
- [5] 刘敏芳, 周淑美, 邢峰, 等. 气相色谱-质谱法测定食品接触材料及制品中 2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二醇迁移量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(22): 8436-8440.
LIU M F, ZHOU S M, XING F, et al. *Determination of Migration of 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-Cyclobutanediol in Food Contact Materials and Products by Gas Chromatography-Mass Spectrometry*[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(22): 8436-8440.
- [6] 闻诚, 诸葛海涛, 倪永标. 气相色谱-质谱联用法测定婴幼儿塑料奶瓶中 2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二醇迁移量[J]. *现代食品*, 2023, 29(1): 195-197.
WEN C, ZHUGE H T, NI Y B. *Determination of Migration of 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-Cyclobutanediol in Plastic Infant Feeding Bottles by Gas Chromatography-Mass Spectrometry*[J]. *Modern Food*, 2023, 29(1): 195-197.
- [7] SI Y X, YANG L, WANG C X, et al. *Liquid-Phase Hydrogenation of 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-Cyclobutanedione over Supported Ru Based Catalysts*[J]. *Catalysis Communications*, 2022, 166: 106453.
- [8] 谢永萍. 食品模拟物中 2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二醇迁移量的测定[J]. *包装工程*, 2016, 37(17): 96-101.
XIE Y P. *Determination of 1, 3-Cyclobutanediol, 2, 2, 4, 4-Tetramethyl in Food Simulants*[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(17): 96-101.
- [9] 赵镭, 孙多志, 左莹. 气相色谱法测定食品接触用共聚酯制品中 2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二醇迁移量[J]. *化学分析计量*, 2021, 30(9): 26-29.
ZHAO L, SUN D Z, ZUO Y. *Determination of Migration of 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-Cyclobutanediol in Tritan Copolyester Products for Food Contact by Gas Chromatography*[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2021, 30(9): 26-29.
- [10] 李成发, 廖文忠, 王刚, 等. 食品接触材料中 2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二醇迁移量的测定[J]. *塑料科技*, 2023, 51(2): 73-78.
LI C F, LIAO W Z, WANG G, et al. *Determination of Migration of 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-Cyclobutanediol in Food Contact Materials*[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(2): 73-78.
- [11] 施均, 罗婵, 刘峻. 常见塑料奶瓶瓶身材质和安全标准分析[J]. *橡塑技术与装备*, 2015, 41(16): 34-35.
SHI J, LUO C, LIU J. *Material and Safety Standards Analysis of Common Plastic Baby Bottles*[J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*, 2015, 41(16): 34-35.
- [12] 高建国, 孙卓军, 王松, 等. 食品容器及包装材料用聚碳酸酯热环境使用过程中双酚 A 迁移量测定及使用寿命评价[C]//山东出入境检验检疫局专刊. 青岛: 山东出入境检验检疫局, 2012: 135-139.
GAO J G, SUN Z J, WANG S, et al. *Determination and Service Life Evaluation of Bisphenol A Migration in the Use of Polycarbonate Thermal Environment for Food Containers and Packaging Materials* [C]//Special Issue of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau. Qingdao: Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, 2012: 135-139.
- [13] 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品接触用塑料材料及制品: GB 4806.7—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China. *National Food Safety Standards Plastic Materials and Products for Food Contact: GB 4806.7—2023*[S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [14] 上海市食品接触材料协会. 食品接触材料及制品 2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二醇迁移量的测定: T/SAFCM 033—2021[S]. 上海: 上海市食品接触材料协会, 2021.
Shanghai Food Contact Materials Association. *Determination of Migration of 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-Cyclobutanediol in Food Contact Materials and Products: T/SAFCM 033—2021*[S]. Shanghai: Shanghai Food Contact

- Materials Association, 2021.
- [15] 广东省包装技术协会. 食品接触用塑料材料及制品中 2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二醇迁移量的测定: T/GDBZ 005—2020[S]. 广州: 广东省包装技术协会, 2020.
- Guangdong Packaging Technology Association. Determination of Migration of 2, 2, 4, 4-Tetramethyl-1, 3-Cyclobutanediol in Food Contact Plastic Materials and Products: T/GDBZ 005—2020[S]. Guangzhou: Guangdong Packaging Technology Association, 2020.
- [16] 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则: GB 31604.1—2023[S]. 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局.
- National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China. National Food Safety Standard General Principles for Migration Testing of Food Contact Materials and Products: GB 31604.1—2023[S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [17] 李丹, 周明辉, 刘莹峰, 等. 溶解-沉淀-GC/MS 法测定聚氯乙烯塑料中的邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 塑料科技, 2010, 38(3): 92-96.
- LI D, ZHOU M H, LIU Y F, et al. Determination of Phthalates in PVC Plastic through Solution Precipitation-GC/MS Method[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(3): 92-96.
- [18] TÖRÖK B, SZEGLETES Z, MOLNÁR Á. Separation and Identification of Stereoisomeric Cyclobutanediols by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 1994, 668(2): 463-467.