

### 复合食品包装袋中 2,4-二氨基甲苯的测定 气相色谱-质谱法

Determination of 2,4-diaminotoluene in composite laminated food packaging bags  
GC-MS method

地方标准信息服务平台

2012-12-24 发布

2013-01-24 实施

---



## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由安徽省质量技术监督局、安徽省食品质量安全检验方法标准化技术委员会提出。

本标准由安徽省食品质量安全检验方法标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：国家农副加工食品质量监督检验中心、安徽国家农业标准化与监测中心。

本标准主要起草人：张居舟、邵栋梁、王彩霞、姚帮本、满靖、李静、张家磊、凌燕。

地方标准信息服务平台



# 复合食品包装袋中 2,4-二氨基甲苯的测定 气相色谱-质谱法

## 1 范围

本标准规定了复合食品包装袋中 2,4-二氨基甲苯含量的气相色谱—质谱联用（GC-MS）测定方法。本标准适用于复合食品包装袋中 2,4-二氨基甲苯含量的测定，适用于该产品的风险预警监测及相关科学研究。

本标准的方法检出限为 0.2  $\mu\text{g/L}$ ，定量限为 1  $\mu\text{g/L}$ 。

## 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，仅所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 5009.156 食品用包装材料及其制品的浸泡试验方法通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第1部分：总则与定义

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

## 3 原理

试样经沸水浸泡，二氯甲烷萃取沸水浸泡液中的 2,4-二氨基甲苯，经干燥除水后用七氟丁酸酐进行衍生生成 2,4-二（七氟丁酰胺基）甲苯，然后采用选择离子模式对衍生物进行气相色谱-质谱联机分析，外标法定量。

## 4 试剂和材料

4.1 甲苯：色谱纯。

4.2 二氯甲烷。

4.3 乙酸乙酯：色谱纯。

4.4 氯化钠。

4.5 碳酸氢钠。

4.6 碳酸氢钠溶液 20 g/L：取碳酸氢钠 4.0 g，加水稀释到 200 mL。

4.7 无水硫酸钠：使用前在 650℃灼烧 4 h，贮于干燥器中，冷却后备用。

4.8 0.45  $\mu\text{m}$  有机系过滤头。

4.9 衍生化试剂：七氟丁酸酐（纯度 $\geq 99\%$ ）。

4.10 2,4-二氨基甲苯标准品（纯度 $\geq 99\%$ ）。

4.11 标准储备液：称取 2,4-二氨基甲苯标准品（精确至 0.1 mg），用甲苯配制成 100 mg/L 的储备液，于 4℃的冰箱中避光保存，有效期 3 个月。

4.12 标准工作液：将标准储备液用二氯甲烷稀释至浓度为 100  $\mu\text{g/L}$  的工作液待用，于 4 $^{\circ}\text{C}$  的冰箱中避光保存，有效期 3 周。

注：除另有说明外，所用试剂均为分析纯，水为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

## 5 仪器和设备

- 5.1 气相色谱-质谱联用仪，配电子轰击离子源（EI）。
- 5.2 分析天平：感量 0.1 mg、0.01 g。
- 5.3 涡旋混合器。
- 5.4 氮吹仪。
- 5.5 手压封口机、试管。
- 5.6 100 $^{\circ}\text{C}$   $\pm$  5 $^{\circ}\text{C}$  恒温烘箱。

## 6 测定步骤

### 6.1 试样制备

复合食品包装袋用蒸馏水洗 3 次，晾干，按 2 mL/cm<sup>2</sup> 计算装入蒸馏水，热封口。将热封口的包装袋置于预先调至 (100 $\pm$ 5)  $^{\circ}\text{C}$  烘箱内，恒温 60 min，取出自然放冷至室温。剪开封口，将浸泡液移入干燥洁净的烧杯中备用。

### 6.2 提取

量取浸泡液 10.0 mL 置于 25 mL 试管中，加入 3.6 g 氯化钠 (4.4)，用 5.0 mL 二氯甲烷 (4.2) 萃取，充分涡旋混合，静置 5 min，弃去上层水相后加入 1.0 g 无水硫酸钠 (4.7)，涡旋 1 min 后，收集萃取液于 10 mL 的试管中，并用少量二氯甲烷洗涤无水硫酸钠，合并萃取液并定容至 5.0 mL。

### 6.3 衍生化

在 6.2 的萃取液中加入 30  $\mu\text{L}$  七氟丁酸酐 (4.9) 并塞紧塞子，涡旋混匀 2 min，再加入 3.0 mL 20 g/L 的碳酸氢钠 (4.6) 溶液，涡旋，静置，将下层有机相转入刻度试管中，50 $^{\circ}\text{C}$   $\pm$  2 $^{\circ}\text{C}$  下用氮气吹干后用乙酸乙酯 (4.3) 定容至 5.0 mL，经 0.45  $\mu\text{m}$  有机系滤膜净化后供 GC-MS 分析。

### 6.4 空白试验

取不含 2,4-二氨基甲苯的空白试样，均按上述测定步骤进行。

### 6.5 标准工作曲线

采用空白样品添加 2,4-二氨基甲苯标准工作液的方法制备标准工作曲线，2,4-二氨基甲苯添加浓度分别为 1, 5, 10, 50, 100  $\mu\text{g/L}$ ，按 6.3 步骤衍生化后供 GC-MS 分析测定，以标准工作溶液浓度为横坐标，特征碎片离子的峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线。

## 6.6 测定

### 6.6.1 参考分析条件

- a) 色谱柱：5%-二苯基-95%二甲基聚硅氧烷石英毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ) 或柱效相当的色谱柱；

- b) 色谱柱升温程序：80℃保持 1 min，然后以 15℃/min 升温至 220℃，再以 40℃/min 升温至 280℃，保持 2 min；
- c) 载气：氦气（纯度≥99.999%），恒流模式，流速为 1.0 mL/min；
- d) 进样口温度：260℃；
- e) 进样量：1 μL；
- f) 进样方式：不分流进样；溶剂延迟：5.5 min；
- g) 离子源：EI 源，70 eV；
- h) 离子源温度：230℃；
- i) 接口温度：280℃；
- j) 质量扫描方式：选择离子监测（SIM），监测离子为 345，514 和 317；其相对丰度比：345: 514: 317 = 100: 53: 42；定量离子：345。

### 6.6.2 定性测定

在 6.6.1 仪器条件下，试样衍生液和标准品的衍生液的选择离子色谱峰在相同保留时间处（±0.5 %）出现，并且对应质谱碎片离子的质荷比与标准品一致，其丰度比与标准品相比应符合：相对丰度>50 %，允许±10%偏差；相对丰度 20%~50%时，允许±15%偏差；相对丰度 10%~20%时，允许 ±20%偏差；相对丰度≤10%，允许 ±50%偏差，此时可定性确证目标分析物。

### 6.6.3 定量测定

本标准采用外标校准曲线法定量测定。以标准溶液浓度为横坐标，定量离子的峰面积为纵坐标，作校准曲线线性回归方程，以试样的峰面积与标准曲线比较定量。

## 6.7 结果计算

2,4-二氨基甲苯的含量按下式进行计算：

$$X = \frac{(C_i - C_0) \times V \times K}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$X$  —— 试样中待测物的含量，μg/kg；

$C_i$  —— 样品溶液中测得的浓度，μg/L；

$C_0$  —— 空白溶液中测得的浓度，μg/L；

$V$  —— 定容体积，mL

$m$  —— 试样质量，g。

结果保留三位有效数字。

## 7 检测方法灵敏度、准确度和精密度

### 7.1 灵敏度

2,4-二氨基甲苯在复合食品包装袋中的检测限为 0.2 μg/L，定量限为 1.0 μg/L。

### 7.2 准确度

本方法在 1 μg/L~100 μg/L 添加范围浓度内，用空白添加标准校正，其回收率范围为 70%~120 %，相对标准偏差小于 10%。

### 7.3 精密度

本标准精密度数据按照 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 的规定确定，其重复性和再现性值以 95% 的置信度计算（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 20%）。

#### 7.3.1 重复性

在重复性测定条件下，获得的两次独立测试结果的绝对值不超过重复性限 $r$ ，复合食品包装袋中 2,4-二氨基甲苯在 1  $\mu\text{g/L}$ ~100  $\mu\text{g/L}$  范围内的重复性方程为  $r = 0.07269m + 0.02644$ 。

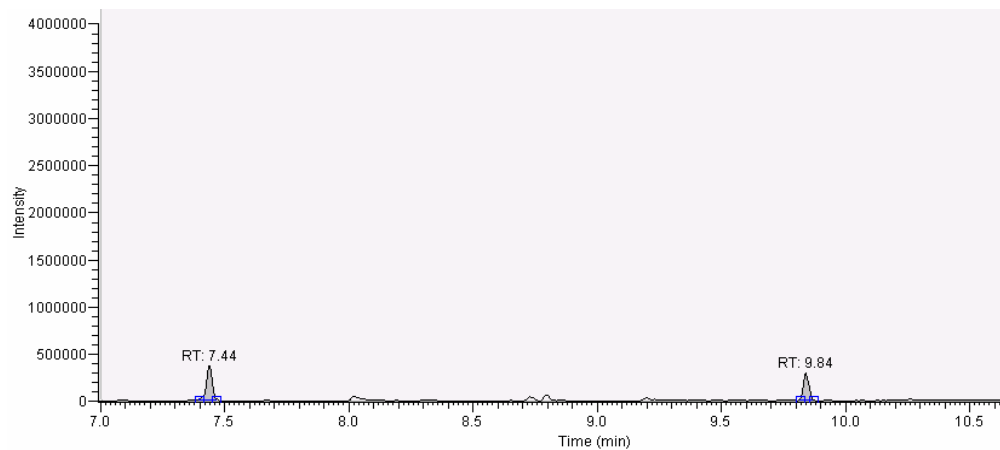
#### 7.3.2 再现性

在再现性测定条件下，获得的独立测定结果的绝对差值不超过再现性限 $R$ ，复合食品包装袋中 2,4-二氨基甲苯在 1  $\mu\text{g/L}$ ~100  $\mu\text{g/L}$  范围内的再现性方程为  $R = 0.07700m + 0.1078$ 。

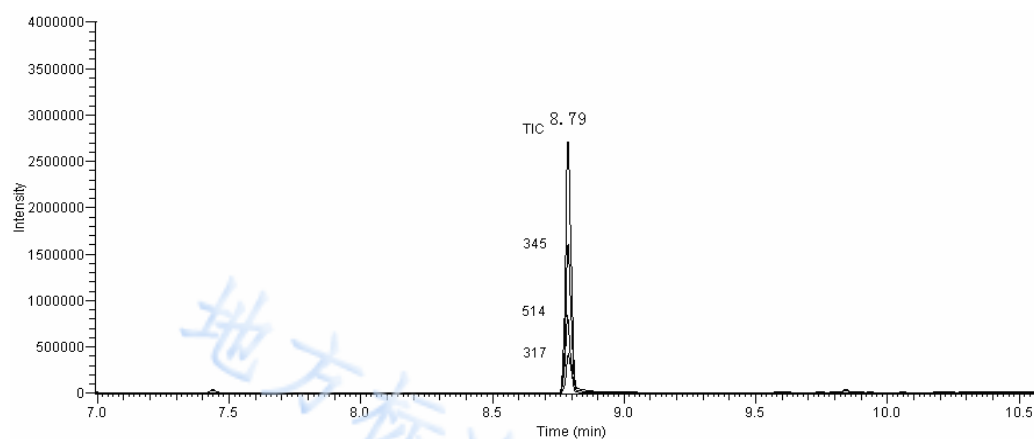
地方标准信息服务平台



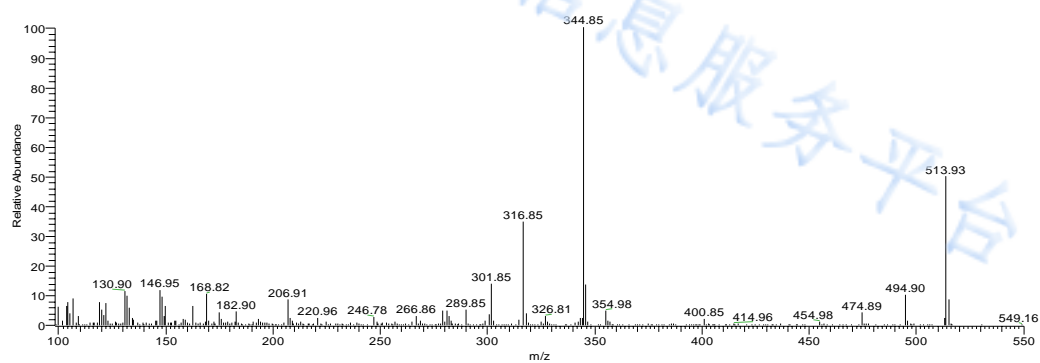
附录 A  
(资料性附录)  
图



图A.1 空白样品的气相色谱-质谱选择离子色谱图



图A.2 空白试样中添加 2,4-二氨基甲苯溶液衍生化产物的 GC-MS 选择离子色谱图



图A.3 2,4-二氨基甲苯标准物质衍生物的质谱图