

安 徽 省 地 方 标 准

DB34/T 1769—2021

代替 DB34/T 1769-2012

复合食品包装材料中二氨基甲苯类物质迁移量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

Determination of migration of diaminotoluenes in composite food packaging materials by HPLC-MS/MS method

地方标准信息服务平台

2021-01-25 发布

2021-02-25 实施

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替了 DB34/T 1769-2012《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》，与DB34/T 1769-2012 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 标准名称更改为：《复合食品包装材料中二氨基甲苯类物质迁移量的测定 液相色谱-质谱/质谱法》；
- b) 更改了迁移试验条件（见 7.1，2012 年版的 6.1）；
- c) 更改了仪器方法（见 7.3，2012 年版的 6.6.1）；
- d) 增加了 2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、3,4-二氨基甲苯和 2,3-二氨基甲苯迁移量的测定（见第 1 章）。
- e) 增加了规范性附录（见附录 A）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由安徽省食品质量安全检验方法标准化技术委员会提出并归口。

本文件起草单位：安徽省食品药品检验研究院（安徽国家农副加工食品质量监督检验中心）。

本文件主要起草人：李静、张居舟、刘毅、夏春、王璟秋、余晓娟、张安。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——2012 年首次发布为 DB34/T 1769-2012，2021 年第一次修订。

地方标准信息服务平台

复合食品包装材料中二氨基甲苯类物质迁移量的测定 液相色谱-质谱/质谱法

1 范围

本文件规定了复合食品包装膜、袋中2,4-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、3,4-二氨基甲苯和2,3-二氨基甲苯迁移量的测定方法。

本文件适用于复合食品包装膜、袋中2,4-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、3,4-二氨基甲苯和2,3-二氨基甲苯迁移量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 5009.156 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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 9683 复合食品包装袋卫生标准

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样中二氨基甲苯类物质用4%乙酸溶液浸出，调pH后，液相色谱-质谱联用仪测定，内标法定量。

5 试剂和材料

除非另有说明，本文件所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 甲醇（ CH_3OH ，CAS：67-56-1）：色谱纯。

5.1.2 甲酸（ HCOOH ，CAS：64-18-6）：色谱纯。

5.1.3 甲酸铵（ HCOONH_4 ，CAS：540-69-2）：色谱纯。

5.1.4 冰乙酸（ CH_3COOH ，CAS：64-19-7）。

5.1.5 氨水（ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，CAS：1336-21-6）。

5.2 溶液配制

5.2.1 甲酸铵溶液 (6 mmol/L)：称取 0.378 g 甲酸铵 (5.1.3)，用水稀释至 1 L，再用甲酸 (5.1.2) 调节 pH 至 4.5，摇匀。

5.2.2 4%乙酸溶液 (体积分数)：量取 40 mL 冰乙酸 (5.1.4) 溶于 960 mL 水中。

5.3 标准品

二氨基甲苯类物质的标准品，见附录A，纯度 $\geq 98\%$ 。

5.4 标准溶液配制

5.4.1 标准储备液 (100 mg/L)：称取 2,4-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、3,4-二氨基甲苯和 2,3-二氨基甲苯各 5 mg (精确至 0.01 mg)，分别置于 50 mL 棕色容量瓶中，用甲醇 (5.1.1) 溶解并定容，配制成浓度为 100 mg/L 的标准储备液，-18℃避光保存，有效期 3 个月。

5.4.2 混合标准系列中间液：精密量取标准储备液 (5.4.1) 各 1 mL，置于 10 mL 棕色容量瓶中，用水定容，配制成 10 mg/L 混合标准中间液，再用水逐级稀释成 20、50、100、200、500、1000、2000 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准系列中间液，0℃~4℃避光保存，有效期 1 个月。

5.4.3 同位素内标储备液 (100 mg/L)：称取 10.0 mg (精确至 0.01 mg) 2,4-二氨基甲苯- d_3 标准品，置于 100 mL 棕色容量瓶，用甲醇 (5.1.1) 定容，配成浓度为 100 mg/L 的储备液，-18℃避光保存，有效期 3 个月。

5.4.4 同位素内标中间液 (1 mg/L)：精确量取 100 μL 同位素内标储备液 (5.4.3)，用水定容至 10 mL，配成 1 mg/L 的内标工作溶液，0℃~4℃避光保存，有效期 1 个月。

5.4.5 混合标准工作液：分别量取 100 μL 混合标准系列中间液 (5.4.2)，加入 100 μL 同位素内标中间液 (5.4.4)，使用空白样品基质定容至 10 mL，配成 0.2、0.5、1、2、5、10、20 $\mu\text{g/L}$ 混合标准系列工作曲线溶液，现用现配。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱-三重四级杆质谱联用仪：带电喷雾 (ESI) 离子源。

6.2 电子天平：感量 0.01 mg。

6.3 pH 计：精度为 0.1。

6.4 恒温干燥箱。

6.5 涡旋振荡器。

6.6 迁移测试池。

6.7 0.22 μm 有机滤膜。

7 分析步骤

7.1 迁移试验

试样制备按 GB 5009.156 的要求进行，浸泡条件按 GB 9683 的要求进行。

7.2 浸泡液的处理

将浸泡液转移至烧杯中，冷却至室温，准确吸取 10 mL 于 50 mL 离心管中，加入 100 μL 1 mg/L 内标标准溶液 (5.4.4)，涡旋混匀，用氨水 (5.1.5) 调 pH 为 7.0~8.0，过 0.22 μm 有机滤膜后，待测。

7.3 仪器参考条件

7.3.1 液相色谱条件

液相色谱参考条件如下：

- a) 色谱柱：Phenyl 柱 (2.1×50 mm, 1.7 μm)，或性能相当者；
- b) 流动相：6 mmol/L 甲酸铵溶液 (A 相)，甲醇 (B 相)，梯度洗脱程序见表 1；
- c) 流速：0.3 mL/min；
- d) 进样体积：5 μL；
- e) 柱温：35℃。

表1 梯度洗脱程序 (V_A+V_B)

时间/min	流动相 V _A	流动相 V _B
0.5	98	2
2.50	95	5
4.00	80	20
5.00	20	80
6.00	10	90
7.00	98	2

7.3.2 质谱条件

质谱参考条件如下：

- a) 离子化模式：电喷雾电离正离子模式 (ESI⁺)；
- b) 扫描模式：多反应监测 (MRM)；
- c) 其他质谱参数参见附录 B。

7.4 试样的测定

7.4.1 定性测定

按照 7.3 所列的仪器参考条件，测定食品模拟物试液和标准工作溶液，若试液与标准溶液中待测物的质量色谱峰保留时间的偏差在 ±2.5% 范围内；所有定性离子的信噪比均超过 3：1，且定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准溶液的相对丰度一致，相对丰度偏差不得超过表2 的规定，则可判断样品中存在相应的待测物。

表2 定性测定时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度/%	>50	20~50 (含)	10~20 (含)	≤10
允许相对偏差/%	±20	±25	±30	±50

7.4.2 定量测定

内标法定量：用混合标准工作曲线 (5.4.5) 分别进样，以待测化合物和内标化合物的峰面积比为纵坐标，待测化合物和内标化合物的浓度比为横坐标，绘制标准工作曲线。2,4-二氨基甲苯-d₃ 作为 2,4-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、3,4-二氨基甲苯和 2,3-二氨基甲苯的内标使用。

7.4.3 试样溶液的测定

将混合标准工作溶液和试样溶液依次注入液相色谱-质谱联用仪中，保留时间和定性离子定性，测得定量离子峰面积，样品试液中待测物的响应值应在仪器检测的定量测定线性范围之内，超过线性范围时应根据测定浓度进行适当稀释后再进行分析。

7.5 空白试验

除不加样品外，按 7.1~7.4 的规定进行平行操作。

8 分析结果的表述

浸泡液中待测物的含量按式（1）计算：

$$X_i = \frac{(c_i - c_0) \times V_1}{V_2 \times 1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

X_i ——试样中待测物的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

c_i ——由标准曲线求得试样溶液中待测物的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

c_0 ——空白溶液中待测物的浓度，单位为微克每升（μg/L）；

V_1 ——试液体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——最终定容体积，单位为毫升（mL）；

1000 ——换算系数。

注：计算结果需扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示，结果保留三位有效数字。

9 灵敏度

9.1 方法的检出限：2,4-二氨基甲苯为 0.25 μg/L，2,5-二氨基甲苯为 1.0 μg/L，2,6-二氨基甲苯、3,4-二氨基甲苯、2,3-二氨基甲苯为 0.5 μg/L。

9.2 方法的定量限：2,4-二氨基甲苯为 0.5 μg/L，2,5-二氨基甲苯为 2.0 μg/L，2,6-二氨基甲苯、3,4-二氨基甲苯、2,3-二氨基甲苯为 1.0 μg/L。

10 准确度

2,4-二氨基甲苯在 0.5 μg/L~10 μg/L 添加浓度的回收率为 78%~105%；2,5-二氨基甲苯在 2.0 μg/L~20 μg/L 添加浓度的回收率为 70%~92%、2,6-二氨基甲苯、3,4-二氨基甲苯、2,3-二氨基甲苯在 1.0 μg/L~10 μg/L 添加浓度的回收率为 70%~106%。

11 精密度

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%。

附 录 A
(规范性)
化合物信息

表A.1 化合物中文名称、英文名称、CAS 号、分子式、相对分子质量

序号	中文名称	英文名称	CAS号	分子式	相对分子质量
1	2,4-二氨基甲苯 (2,4-TDA)	2,4-Diaminotoluene	95-80-7	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.17
2	2,5-二氨基甲苯 (2,5-TDA)	2,5-Diaminotoluene	95-70-5	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.17
3	2,6-二氨基甲苯 (2,6-TDA)	2,6-Diaminotoluene	823-40-5	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.17
4	3,4-二氨基甲苯 (3,4-TDA)	3,4-Diaminotoluene	496-72-0	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.17
5	2,3-二氨基甲苯 (2,3-TDA)	2,3-Diaminotoluene	2687-25-4	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.17
6	2,4-二氨基甲苯-d ₃ (2,4-TDA- d ₃)	2,4-Diaminotoluene-d ₃	71111-08-5	C ₇ H ₇ D ₃ N ₂	125.19

地方标准信息服务平台

附录 B
(资料性)
参考质谱条件

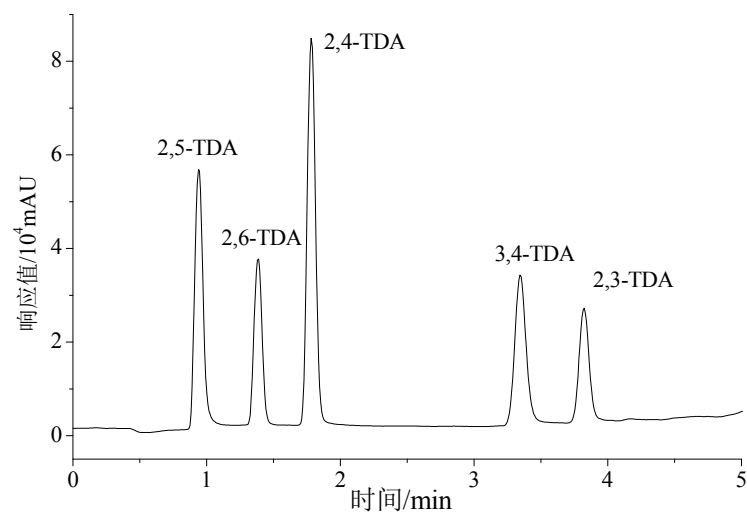
参考质谱条件如下：
——毛细管电压：3000 V；
——离子源温度：230℃；
——干燥气流速：18 L/min；
——雾化气压力：35 psi；
——鞘气温度：335℃；
——鞘气流速：11 L/min；
——其他质谱参数见表 B. 1。

表B.1 参考质谱条件

序号	中文名称	定量离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV	定性离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能量/eV
1	2,4-二氨基甲苯	123.1/106.1	15	123.1/108.1 123.1/77.1	18 32
2	2,5-二氨基甲苯	123.1/108.1	23	123.1/106.1 123.1/77.1	17 32
3	2,6-二氨基甲苯	123.1/106.1	15	123.1/108.1 123.1/77.1	18 32
4	3,4-二氨基甲苯	123.1/106.1	15	123.1/79.2 123.1/77.1	22 32
5	2,3-二氨基甲苯	123.1/106.1	15	123.1/79.2 123.1/77.1	22 32
6	2,4-二氨基甲苯-d ₃	126.1/108.1	23	126.1/109.1	17

附录 C
(资料性)
二氨基甲苯类标准溶液的色谱图

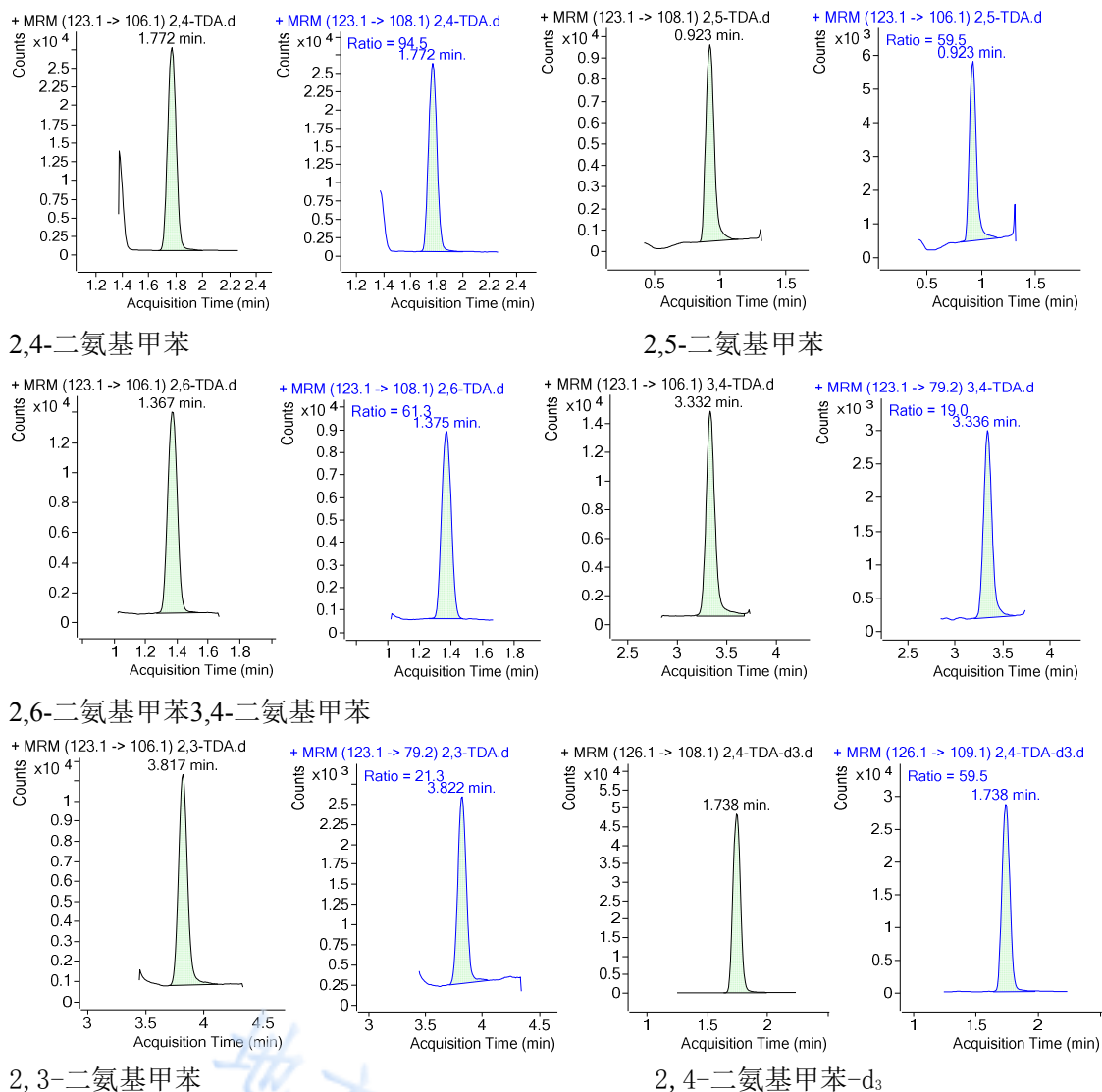
C.1 总离子流色谱图见图 C.1。



图C.1 混合标准溶液（2.0 µg/L）总离子流色谱图

地方标准信息服务平台

C.2 特征离子质量色谱图见图 C.2。

图C.2 混合标准溶液及内标标准溶液的特征离子质量色谱图 (2.0 $\mu\text{g/L}$)