

上海市食品接触材料协会团体标准

食品接触材料着色剂中芳香族伯胺的测定

Determination of aromatic primary amines in food contact material
colorants

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

上海市食品接触材料协会 发布

前 言

本文件参照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。

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。

本文件由上海市食品接触材料协会提出。

本文件由上海市食品接触材料协会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件为首次发布。

食品接触材料 着色剂中芳香族伯胺的测定

1 范围

本文件规定了食品接触材料用着色剂中芳香族伯胺的测定方法。
本文件适用于食品接触材料用着色剂中芳香族伯胺的测定。

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。

无

3 原理

食品接触材料用着色剂采用乙酸乙酯超声萃取两次，合并提取液定容后，采用气相色谱-质谱联用仪进行测定。采用特征选择离子监测扫描模式（SIM），以保留时间和碎片的丰度比定性，外标法定量。

4 试剂和材料

4.1 试剂

乙酸乙酯：色谱纯。

4.2 标准品

29种芳香族伯胺标准品（见附录A），纯度 $\geq 98\%$ ；或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

4.3 29种芳香族伯胺标准溶液配制

4.3.1 29种芳香族伯胺标准储备液（1000 mg/L）

准确称取29种芳香族伯胺标准品10 mg（精确到0.01 mg），分别用乙酸乙酯溶解后，转移至10 mL棕色容量瓶中，乙酸乙酯定容至刻度。摇匀，于 $-20^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光密封保存，有效期3个月。

4.3.2 29种芳香族伯胺标准中间溶液A（10 mg/L）

准确移取0.10 mL标准储备液（4.3.1）于10 mL棕色容量瓶中，用乙酸乙酯定容至刻度，摇匀，于 $0^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 避光密封保存，有效期1个月。

4.3.3 29种芳香族伯胺标准标准工作溶液

准确移取29种芳香族伯胺标准中间溶液A 0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.0 mL、2.0 mL于10 mL棕色容量瓶中，用乙酸乙酯定容，混匀，配制成浓度为：0.05 mg/L，0.10 mg/L，0.20 mg/L，0.50 mg/L，1.0 mg/L，2.0 mg/L。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）：配备液体进样器和 EI 源。

5.2 分析天平：感量为 0.1 mg、0.01mg。

5.3 超声波发生器。

5.4 离心机：转速 ≥ 5000 r/min。

6 分析步骤

6.1 试样制备

取约0.25 g样品（精确至0.1mg）于离心管中，准确加入10 mL乙酸乙酯，加盖后振荡至分散均匀。放入超声波发生器（5.3）中超声萃取30min，离心，收集上清液于25mL棕色容量瓶中。重复上述萃取过程一次，合并提取液，用乙酸乙酯定容至刻度，待测。同时做空白实验。

6.2 测定

6.2.1 仪器参考条件：

a) 色谱柱：(35%-苯基)-甲基聚硅氧烷色谱柱，柱长30 m，内径0.25 mm，膜厚0.25 μ m，或等效色谱柱；

b) 进样口温度：250 $^{\circ}$ C；

c) 程序升温：60 $^{\circ}$ C保持2min，由10 $^{\circ}$ C/min升至280 $^{\circ}$ C，保持6min；

d) 载气：氦气（纯度 $\geq 99.999\%$ ），流量1mL/min；

e) 进样方式：不分流进样；

f) 进样量：1 μ L；

g) 质量扫描范围：30amu \sim 350amu；各化合物提取离子参数见附录A

h) 离子化方式：EI，离子源温度：230 $^{\circ}$ C；

i) 离子化电压：70eV，质谱接口温度：280 $^{\circ}$ C。

6.2.2 绘制标准工作曲线

按照6.2.1所列参考色谱条件，对标准工作溶液依次进样测定。以标准工作液中芳香族伯胺浓度为横坐标，以对应的峰面积为纵坐标，绘制标准工作曲线。标准工作溶液色谱图参见附录B中的图B.1。

6.2.3 试液的测定

按照6.2.1所列参考色谱条件，对空白试液和样品试液（6.1）依次进样测定，根据标准曲线得到待测液中29种芳香族伯胺的浓度。

如果超出线性范围，需要稀释后重新测定。

6.2.4 定性

试样待测液和标准品的选择离子在相同保留时间处（ $\pm 0.5\%$ ）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表1，可定性确证目标分析物。29种芳香族伯胺的CAS号、保留时间、定性离子和定量离子见附录A 表A.1。

表1 离子相对丰度比最大允许偏差

项目	要求			
	>50	20-50	10-20	≤ 10
相对离子丰度/%	>50	20-50	10-20	≤ 10

最大允许偏差/%	±10	±15	±20	±50
----------	-----	-----	-----	-----

7 分析结果的表述

7.1 试样中单种芳香族伯胺的含量以单位 mg/kg 表示时,按式(1)进行计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- X——试样中单种芳香族伯胺的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 - c_i ——由标准曲线求得试样溶液中单种芳香族伯胺的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 - c_0 ——由标准曲线求得空白溶液中单种芳香族伯胺的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 - V——定容体积,单位为毫升(mL);
 - f——稀释倍数;
 - m——试样称样质量,单位为克(g);
- 结果至少保留2位有效数字。

7.2 试样中单种芳香族伯胺的含量以单位%表示时,按式(2)进行计算:

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times f}{m} \times 10^{-4} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- X——试样中单种芳香族伯胺的含量,单位为百分含量(%);
 - c_i ——由标准曲线求得试样溶液中单种芳香族伯胺的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 - c_0 ——由标准曲线求得空白溶液中单种芳香族伯胺的浓度,单位为毫克每升(mg/L);
 - V——定容体积,单位为毫升(mL);
 - f——稀释倍数;
 - m——试样称样质量,单位为克(g);
- 结果至少保留2位有效数字。

7.3 试样中以苯胺计的含量以单位mg/kg表示时,按式(3)进行计算:

$$C = \sum f \times X \dots\dots\dots (3)$$

式中

- C——试样中以苯胺计的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
 - f——苯胺单体转化系数,具体数据见附录A中表A.1
 - X——试样中单种芳香族伯胺的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- 结果至少保留2位有效数字。

7.4 试样中以苯胺计的含量以单位%表示时,按式(4)进行计算:

$$C = \sum f \times X \dots\dots\dots (4)$$

式中

- C——试样中以苯胺计的含量,单位为百分含量(%);
 - f——苯胺单体转化系数,具体数据检附录A中表A.1
 - X——试样中单种芳香族伯胺的含量,单位为百分含量(%);
- 结果至少保留2位有效数字。

8 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10%。

9 其他

方法检出限为2 mg/kg, 定量限为5 mg/kg。

附录A

(规范性附录)

29种芳香族伯胺的名称、CAS号、保留时间、相对分子质量、特征离子和定量离子信息见表A.1。

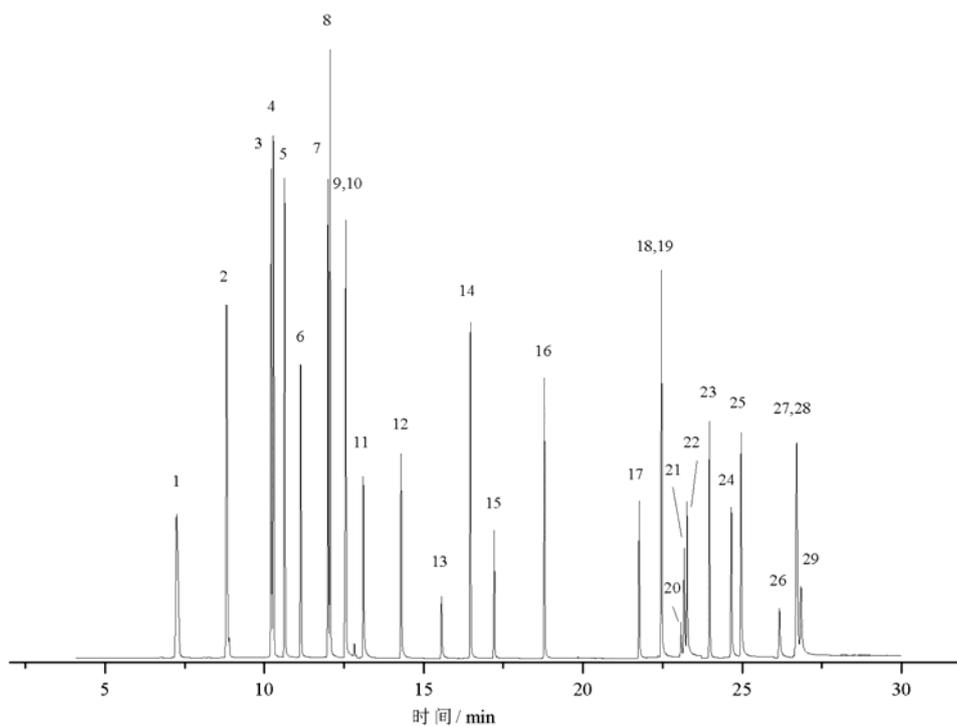
表 A.1 29 种芳香族伯胺的名称 CAS 号、保留时间、相对分子质量、特征离子和定量离子

序号	名称	CAS 号	保留时间 (min) (参考)	相对 分子质 量	特征离子碎片 (m/z)		以苯胺计 转化系数
					定性	定量	
1	苯胺	62-53-3	7.26	93	93,66,39	93	1.000
2	邻甲苯胺	95-53-4	8.83	106	106,77,89	106	0.877
3	2,4-二甲基苯胺	95-68-1	10.23	121	121,106,120	121	0.769
4	2,6-二甲基苯胺	87-62-7	10.31	121	121,106,120	121	0.769
5	邻甲氧基苯胺	90-04-0	10.66	123	108,123,80	108	0.756
6	对氯苯胺	106-47-8	11.16	127	127,65,92	127	0.732
7	3-氨基对甲苯甲醚	120-71-8	12.03	137	122,137,94	122	0.679
8	2,4,5-三甲基苯胺	137-17-7	12.09	135	120,135,134	120	0.689
9	对苯二胺	106-50-3	12.58	108	108,80,54	108	0.861
10	4-氯邻甲苯胺	95-69-2	12.58	141	141,106,77	141	0.660
11	间苯二胺	108-45-2	13.15	108	108,80,54	108	0.861
12	2,4-二氨基甲苯	95-80-7	14.32	122	121,122,94	121	0.762
13	2,4-二氨基苯甲醚	615-05-4	15.59	138	123,138,95	123	0.674
14	2-萘胺	91-59-8	16.49	143	143,115,89	143	0.650
15	2-氨基-4-硝基甲苯	99-55-8	17.26	152	152,106,77	152	0.612
16	4-氨基联苯	92-67-1	18.81	169	169,141,115	169	0.550
17	2,2'-二氨基二苯甲烷	6582-52-1	21.79	198	198,180,106	198	0.939
18	对氨基偶氮苯	60-09-3	22.50	197	92,197,120	92	0.944
19	2,4'-二氨基二苯甲烷	1208-52-2	22.50	198	198,180,106	198	0.939
20	4,4'-二氨基二苯醚	101-80-4	23.12	200	200,108,171	200	0.930
21	4,4'-二氨基二苯甲烷	101-77-9	23.22	198	198,106,182	198	0.939
22	联苯胺	92-87-5	23.32	184	184,92,156	184	1.011
23	邻氨基偶氮甲苯	97-56-3	24.00	225	106,225,134	106	0.413
24	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二 苯甲烷	838-88-0	24.69	226	226,211,120	226	0.823
25	3,3'-二甲基联苯胺	119-93-7	25.01	212	212,106,196	212	0.877
26	4,4'-二氨基二苯硫醚	139-65-1	26.22	216	216,184,80	216	0.861
27	3,3'-二氯联苯胺	91-94-1	26.76	252	252,254,126	252	0.738
28	4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	101-14-4	26.76	266	231,266,195	231	0.699
29	3,3'-二甲氧基联苯胺	119-90-4	26.90	244	244,201,158	244	0.762

附录B

(资料性附录)

29种芳香族伯胺标准溶液的气相色谱-质谱色谱图见图B.1。



- | | | |
|----------------|------------------|---------------------------|
| 1: 苯胺 | 11: 间苯二胺 | 21: 4,4'-二氨基二苯甲烷 |
| 2: 邻甲苯胺 | 12: 2,4-二氨基甲苯 | 22: 联苯胺 |
| 3: 2,4-二甲基苯胺 | 13: 2,4-二氨基苯甲醚 | 23: 邻氨基偶氮甲苯 |
| 4: 2,6-二甲基苯胺 | 14: 2-萘胺 | 24: 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 |
| 5: 邻甲氧基苯胺 | 15: 2-氨基-4-硝基甲苯 | 25: 3,3'-二甲基联苯胺 |
| 6: 对氯苯胺 | 16: 4-氨基联苯 | 26: 4,4'-二氨基二苯硫醚 |
| 7: 3-氨基对甲苯甲醚 | 17: 2,2'-二氨基二苯甲烷 | 27: 3,3'-二氯联苯胺 |
| 8: 2,4,5-三甲基苯胺 | 18: 对氨基偶氮苯 | 28: 4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺) |
| 9: 对苯二胺 | 19: 2,4'-二氨基二苯甲烷 | 29: 3,3'-二甲氧基联苯胺 |
| 10: 4-氯邻甲苯胺 | 20: 4,4'-二氨基二苯醚 | |

图B.1 29种芳香族伯胺标准品的气相色谱质谱图 (2.0 mg/L)