

复合食品包装膜袋中 2,4-二氨基甲苯的气-质联用测量

陈旭明, 李婷

(广东省潮州市质量计量监督检测所, 潮州 521011)

摘要: **目的** 研究气-质联用法测定复合食品包装膜袋中的 2,4-二氨基甲苯, 并调查潮州市部分食品包装企业生产的复合食品包装膜袋中 2,4-二氨基甲苯的含量。**方法** 样品在 100 °C 下用水浸泡, 浸泡液经甲苯提取、三氟乙酸酐衍生化后将衍生物进行气-质联用分析。**结果** 2,4-二(三氟乙酰氨基)甲苯定量离子的峰面积和二氨基甲苯的质量浓度有线性关系, 范围为 1~100 µg/L, 相关系数达 0.9994, 检出限为 0.2 µg/L, 回收率为 89.0%~95.2%, RSD 值为 1.80%~4.70%。调查结果显示, 30 个样品中有 5 个样品检出 2,4-二氨基甲苯, 质量浓度在 1.1~6.4 µg/L, 其中 1 个样品中的 2,4-二氨基甲苯质量浓度达到 6.4 µg/L, 超出标准限量要求(小于 4 µg/L)。30 个样品的合格率达到 96.7%, 表明辖区内该类产品中 2,4-二氨基甲苯的含量状况基本良好。**结论** 气-质联用方法检出限低, 回收率高, 结果准确可靠。

关键词: 气相色谱-质谱法; 2,4-二氨基甲苯; 复合食品包装膜袋

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)15-0102-05

Determination of 2,4-Diaminotoluene in Composite Food Packaging Film Bag by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CHEN Xu-ming, LI Ting

(Chaozhou Quality and Metrology Supervision Testing Institute, Chaozhou 521011, China)

ABSTRACT: It aims to study the determination of 2,4-diaminotoluene in composite food packaging film bags by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and investigate the concentration of 2,4-diaminotoluene in food packages in Chaozhou. Samples were immersed with water at 100 °C, then the immersion liquid was extracted with methylbenzene and derivatized with trifluoro-acetic anhydride. Finally, its derivative was analyzed by GC-MS. There was linear relation between the peak area of the quantitative ion and the concentration of 2,4-diaminotoluene in range of 1~100 µg/L. The limit of detection was 0.2 µg/L and the correlation coefficient was up to 0.9994. Recovery was 89.0%~95.2%, RSD was 1.80%~4.70%. The investigation results indicated that 5 of the 30 samples contained 1.1~6.4 µg/L 2,4-diaminotoluene, and one of them reached 6.4 µg/L, exceeding the standard limit (less than 4 µg/L). The qualified rate of the 30 samples reached 96.7 %. That indicated the content of 2,4-diaminotoluene in food packaging material was basically good. In conclusion, the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method is featured by low limit of detection, high recovery rate, and accurate and reliable results.

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; 2,4-diaminotoluene; composite food packaging film bag

复合食品包装膜袋是种类最多、应用最广的一种食品包装材料, 生产过程中通过胶黏剂将各层塑

收稿日期: 2015-10-20

基金项目: 潮州市科技引导计划(2014G01)

作者简介: 陈旭明(1983—), 男, 广东潮州人, 工程师, 主要研究方向为食品及食品相关检测仪器。

料薄膜粘接成统一整体^[1]。聚氨酯类胶黏剂(主要成分为芳香族异氰酸酯 TDI, $C_9H_6N_2O_2$)因其成本低, 使用方便, 是应用较广的胶黏剂之一。聚氨酯类胶黏剂极易水解生成 2, 4-二氨基甲苯^[2], 当 2, 4-二氨基甲苯通过呼吸、接触与食用等途径进入人体后, 表现出气管炎、支气管炎、接触性皮炎、胃肠道灼伤等疾病^[3], 人体长期大量接触可能致癌、致基因突变。鉴于 2, 4-二氨基甲苯的危害性, 控制复合食品包装膜袋中 2, 4-二氨基甲苯的含量就显得尤为重要。GB 9683—1988《复合食品包装袋卫生标准》规定了甲苯二胺的指标为 $\leq 0.004\text{ mg/L}$ ^[3]。韩国《食品用器具、容器和包装的标准与规范》规定了塑料食品接触材料中初级芳香胺的特定迁移量不得超过 0.01 mg/L ^[4]。

目前对于 2, 4-二氨基甲苯的分析方法主要有气相色谱法^[5-9]和气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[10-15]。GB/T 5009.119—2003 中建议采用二氯甲烷提取浸泡液中的二氨基甲苯、干燥滤纸除水、碳酸钠溶液消除过量衍生剂, 存在提取效率较低、除水及消除过量衍生剂效果欠佳、定性能力弱的问题; GC-MS 法测定其衍生产物的灵敏度高, 运用色谱和质谱双重定性, 可以提高测量精度。文中用水热提取复合包装膜袋中的 2, 4-二氨基甲苯, 浸泡液在加盐和加碱条件下用甲苯萃取, 氮吹至近干后用三氟乙酸酐进行衍生化, 取出后氮吹至干, 乙酸乙酯定容后由 GC-MS 联用仪检测。从提取溶剂、提取方式、水的去除方式和过量衍生剂的消除这 4 个方面来改进 2, 4-二氨基甲苯的样品前处理。

1 实验

1.1 材料与仪器

材料: 2, 4-二氨基甲苯标准品, 上海安普公司, 其纯度 $\geq 99\%$; 三氟乙酸酐, 其质量分数 $\geq 99\%$; 乙酸乙酯, 色谱纯; 甲苯, 分析纯; 氯化钠, 分析纯; 氢氧化钠溶液, 质量浓度为 500 g/L 。

标准储备液: 准确称取 2, 4-二氨基甲苯标准品 10 mg , 用甲苯溶解成质量浓度为 100 mg/L , 定容至 100 mL 。

仪器: QP2010 Ultra 型气质联用仪(配备电子轰击离子源), 日本岛津公司; N-EVAP-24 型氮吹仪, 美国 Organomation 公司; XW-80A 型旋涡混合器, 上海医科大学仪器厂; DHG-9145A 鼓风

干燥箱, 上海婉源电子科技有限公司。

1.2 实验方法

1) 样品处理方法。复合食品包装膜先热封成袋, 用蒸馏水清洗 3 次, 晾干, 将 150 mL 蒸馏水浸泡液装入复合包装膜袋中, 袋口热封, 于烘箱中($(100\pm 5)^\circ\text{C}$)恒温 60 min , 取出冷却至室温后蒸馏水转移至烧杯中, 混匀后吸取 10 mL 浸泡液于比色管中, 加入 3.6 g 氯化钠, 2.0 mL 氢氧化钠溶液, 用 5 mL 甲苯萃取, 充分涡旋混合, 静置后吸取甲苯层, 重复萃取 1 次, 合并萃取液于 10 mL 比色管中, 氮吹至近干。在上述萃取液中加入 $60\text{ }\mu\text{L}$ 三氟乙酸酐, 混匀后于 30°C 烘箱中恒温 30 min 进行衍生化处理, 取出冷却至室温后, 氮吹至干, 用乙酸乙酯定容至 2.0 mL , 待测。

2) 按照国标处理方法。浸泡条件同上, 混匀后吸取 10 mL 浸泡液于比色管中, 用 5 mL 二氯甲烷萃取, 充分涡旋混合, 静置后吸取二氯甲烷层, 重复萃取 1 次, 干燥滤纸除水后浓缩至近干, 按前文的条件进行衍生化。取出冷却至室温后, 用二氯甲烷定容至 2.0 mL , 加入 5 mL 碳酸钠溶液, 混匀后静置分层, 待测。

3) 色谱条件。色谱柱, Elite-5MS $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$; 柱温程序, 初始柱温 50°C , 保持 2 min , 以 15°C/min 升温至 200°C , 保持 3 min ; 进样口温度为 230°C ; 分流比为 $5:1$; 载气位氮气(纯度 $\geq 99.999\%$); 流速为 1.0 mL/min ; 进样量为 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。

4) 质谱条件。传输线温度为 280°C ; 离子源温度为 230°C ; 电离方式为电子轰击源(EI); 电离能量为 70 eV ; 溶剂延迟为 3 min ; 监测方式选择离子监测(SIM); 选择监测离子质荷比^[10,13]分别为 217, 245, 314, 以相对离子丰度最大的质荷比为 245 定量; 质量扫描范围(amu)为 $50\sim 450$ 。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线与检出限

吸取含有适量 2, 4-二氨基甲苯标准储备液, 用甲苯稀释至 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液。吸取 2 mL 标准工作溶液于 10 mL 比色管中, 加入 $60\text{ }\mu\text{L}$ 三氟乙酸酐衍生化后氮吹至干, 乙酸乙酯定容至 2.0 mL , 再用乙酸乙酯逐级稀释至 $50, 20, 10, 1\text{ }\mu\text{g/L}$ 。上

机测定后得到的线性方程为： $y=397.12x+947.32$ ，其中 x 为 2, 4-二氨基甲苯的质量浓度($\mu\text{g/L}$)， y 为 2, 4-二(三氟乙酰氨基)甲苯定量离子的峰面积，相关系数为 0.9994，表明在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内，2, 4-二(三氟乙酰氨基)甲苯定量离子的峰面积和 2, 4-二氨基甲苯的质量浓度有线性关系。根据信噪比为 3 所对应待测物的质量浓度作为方法的检出限这一原则，对添加 0.1, 0.2, 0.4 $\mu\text{g/L}$ 这 3 个低质量浓度水平标准溶液的同一样品进行测试，结果表明此方法的检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 准确度及精密度

加标回收试验和重复性试验是验证方法准确度和精密度的重要手段。按前文的处理方法和国标处理方法分别对添加了 1, 20, 50 $\mu\text{g/L}$ 这 3 个水平标准溶液的同一样品进行测试，并对这 3 个质量浓度的标准溶液分别进行 6 次平行测定实验。实验

数据见表 1—2，表明文中方法的加标回收率在 89.2%~95.2% 之间，明显高于国标处理法的 65.2%~69.8%，说明文中对 2, 4-二氨基甲苯的样品处理过程的改进是有效的。相对标准偏差(RSD)在 1.80%~4.70% 之间，准确度和精密度均能满足定量要求。2, 4-二(三氟乙酰氨基)甲苯的选择离子色谱图、选择离子质谱图及样品加标回收谱图见图 1—2。

表 1 2 种处理方法的回收率实验结果

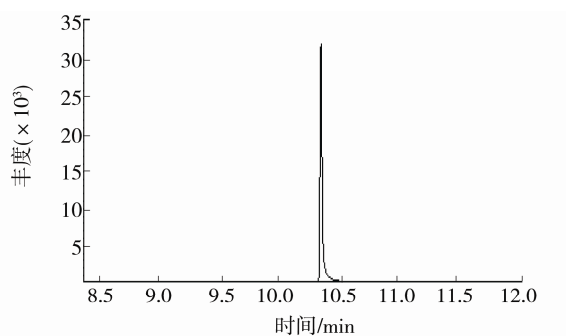
Tab.1 The results of recovery tests of two pretreatment methods

加标值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		回收率/%	
	国标处	文中处	国标处	文中处
1	0.652	0.890	65.2	89.0
20	13.656	18.718	68.3	93.6
50	34.925	47.620	69.8	95.2

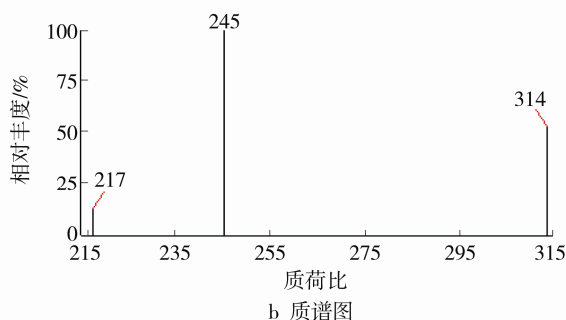
表 2 精密度试验结果

Tab.2 The results of precision tests

质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	样本序号的质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)						平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
1	0.986	1.106	0.972	0.995	1.016	1.023	1.016	4.70
20	18.645	19.825	20.748	19.786	20.205	18.896	19.684	4.03
50	48.693	49.358	50.352	49.855	50.873	51.012	50.024	1.80



a 选择离子色谱图



b 质谱图

图 1 2,4-二氨基甲苯衍生物的选择离子色谱图及其质谱图
Fig.1 Chromatogram and Mass spectrum of derivatives from 2,4-Diaminotoluene with selected ion

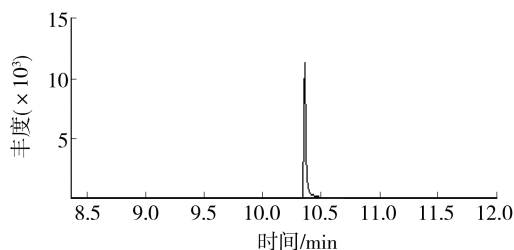


图 2 样品中添加 2,4-二氨基甲苯色谱

Fig.2 Chromatogram of 2,4-Diaminotoluene added in sample

2.3 水的去除方式的选择

水的引入主要是在对浸泡液的萃取过程中少量的水溶解到萃取溶剂中，在衍生化过程与三氟乙酸酐发生反应生成三氟乙酸，导致二氨基甲苯衍生不完全，进而影响衍生物的测定，因此，消除水的干扰就极其必要。

实验比较了氮吹法及干燥滤纸除水法，在对添加相同标准质量浓度的浸泡液分别采用上述 2 种方法来除水，其余同前文的处理方法。结果表明氮

吹法除水效果更为明显。氮吹法、干燥滤纸除水法测定值(本底值为 0, 加标值为 50 $\mu\text{g/L}$)分别为 47.620, 38.850 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 过量衍生剂的消除方法

为保证二氨基甲苯的完全衍生化, 实验中往往加入过量的三氟乙酸酐, 导致衍生化后会存在多余的三氟乙酸酐, 若直接进样会对气质联用仪造成损害, 因此, 需要将多余的衍生剂除去。采用碳酸氢钠溶液中和三氟乙酸酐, 会引入两相分液及有机相除水的过程, 而通过氮吹至干的方法来消除多余的衍生剂, 简化了实验步骤, 避免了水的引入, 同时效果优于使用碳酸钠溶液来消除三氟乙酸酐的方法。氮吹法、碳酸氢钠中和法测定值(本底值为 0, 加标值为 50 $\mu\text{g/L}$)分别为 47.620, 41.730 $\mu\text{g/L}$ 。

2.5 样品测定

2015 年 6—8 月, 在潮州市的部分复合食品包装膜袋生产企业的成品仓库中, 利用该方法对随机抽取的 30 个复合食品包装膜袋样品进行测试。结果显示有 5 个样品检出 2, 4-二氨基甲苯, 其质量浓度在 1.1~6.4 $\mu\text{g/L}$ 之间, 占 16.7%, 其余样品 2, 4-二氨基甲苯的质量浓度小于方法检出限 0.2 $\mu\text{g/L}$, 占 83.3%。30 个样品中有 29 个样品的 2, 4-二氨基甲苯质量浓度未超过 4.0 $\mu\text{g/L}$, 符合 GB 9683—1988 中对 2, 4-二氨基甲苯的限量要求, 占 96.7%; 1 个样品中的 2, 4-二氨基甲苯质量浓度达到 6.4 $\mu\text{g/L}$, 超过标准限量要求的 60%, 占 3.3%。总体来看, 绝大多数产品中的 2, 4-二氨基甲苯质量浓度符合国家标准限量要求, 只有极少数超标, 表明潮州市辖区内该类产品中 2, 4-二氨基甲苯的含量状况良好。造成 2, 4-二氨基甲苯超标主要受以下 2 个方面的影响: 胶黏剂的溶剂是高纯度的单一溶剂, 即醋酸乙酯, 个别生产厂商为降低成本, 使用回收的不纯净的醋酸乙酯, 导致胶黏剂中的游离单体(芳香族异氰酸酯单体)在高温下水解生成 2, 4 二氨基甲苯; 内层薄膜材料选择不当或材料太薄导致水蒸气透过量过大, 在一定程度上致使 2, 4 二氨基甲苯的生成, 而 2, 4 二氨基甲苯易溶于水、乙醇, 随着生成量的增加其向水基模拟物迁移的量也可能增加。厂家在生产过程中应尽量选择高纯度的胶黏剂, 水蒸气透过量较小的内层薄膜作为复合食品包装膜袋的组成材料, 从源头上控制 2, 4-二氨基甲

苯的含量。

3 结语

通过对 2, 4-二氨基甲苯的样品处理过程进行改进, 有效地提高萃取效率, 消除了水及过量衍生剂的干扰, 再用气相色谱-质谱联用法对复合食品包装膜袋中 2, 4-二氨基甲苯的含量进行分析。所用的方法灵敏度高, 精密度及回收率均可满足定量的要求, 准确可靠。调查结果较为客观地反映了该辖区复合食品包装膜袋中 2, 4-二氨基甲苯含量的情况。

参考文献:

- [1] 于红. 食品包装袋中二氨基甲苯的测定[J]. 分析实验室, 2008, 27(S): 92—94.
YU Hong. Determination of Diaminotoluene in Food Packaging Bags[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(S): 92—94.
- [2] 张居舟. 以 GC-MS 法测定复合食品包装袋中 2, 4-二氨基甲苯残留量[J]. 中国印刷与包装研究, 2010, 2(1): 58—61.
ZHANG Ju-zhou. Determination of 2, 4- Diaminotoluene in Composite Laminated Food Packaging Bags Using GC-MS Method[J]. China Printing and Packaging Study, 2010, 2(1): 58—61.
- [3] GB 9683—1988, 复合食品包装卫生标准[S].
GB 9683—1998, Hygienic Standard for Composite Food Packaging Bags[S].
- [4] 满正印, 沈坚, 王全林, 等. 食品接触塑料中初级芳香胺检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(9): 2722—2727.
MAN Zheng-yin, SHEN Jian, WNAG Quan-lin, et al. Research Progress of Detection Methods for Primary Aromatic Amines in Food Contact Plastics[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2014, 5(9): 2722—2727.
- [5] GB/T 5009 119—2003, 复合食品包装袋二氨基甲苯的测定[S].
GB/T 5009 119—2003, Determination of Diaminomethylbenzene of Complex for Food Packaging Material[S].
- [6] 霍晓敏, 张敬波, 姜俊, 等. 复合食品包装袋中二氨基甲苯检测方法的改进[J]. 广西轻工业, 2008(5): 10—11.
HUO Xiao-min, ZHANG Jing-bo, JIANG Jun, et al. The Improvement of Determination Method of Diaminotoluene in Composite Laminated Food Packaging Bags[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2008(5): 10—11.
- [7] 蒋受坤. 复合食品包装材料中二氨基甲苯的测定[J]. 光谱实验室, 2013, 30(2): 854—856.
JIANG Shou-kun. Determination of Diaminotoluene in Composite Packaging Materials[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(2): 854—856.

- [8] 赖毅东, 彭喜春. GC-NPD 法测定复合食品包装袋中 2,4-二氨基甲苯[J]. 现代食品科技, 2009, 25(1): 96—98.
LAI Yi-dong, PENG Xi-chun. Determination of 2, 4-Diaminotoluene in Compound Food Pack by GC-NPD [J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(1): 96—98.
- [9] 鲁杰, 杨大进, 葛志亮, 等. 复合食品包装制品中有毒芳香胺-2, 4-二氨基甲苯的检测技术研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(10): 1743—1745.
LU Jie, YANG Da-jin, GE Zhi-liang, et al. Method of Detecting Poisonous Arylamine-2, 4-Diaminotoluene in Composite Food Packaging[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2007, 17(10): 1743—1745.
- [10] 丁力, 吕昌银, 曾栋, 等. 复合食品包装袋中二氨基甲苯的 GC-MS 测定方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(9): 1540—1541.
DING Li, LYU Chang-yin, ZENG Dong, et al. Determination of 2, 4-Diaminotoluene in Composite Laminated Food Packaging Bag by GC-MS[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2007, 17(9): 1540—1541.
- [11] 赵雪蓉, 徐伟, 牟明仁, 等. 气相色谱-质谱法测定复合食品包装袋中的二氨基甲苯[J]. 福建分析测试, 2010, 19 (4): 46—48.
ZHAO Xue-rong, XU Wei, MU Ming-ren, et al. Determination of 2, 4-Diaminotoluene in Composite Food Packaging Bag by GC-MS[J]. Fujian Analysis & Testing, 2010, 19(4): 46—48.
- [12] 李少霞, 黄伟雄, 吕芬, 等. 复合食品包装袋中二氨基甲苯的气相色谱及气质联用法测定[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 240—243.
LI Shao-xia, HUANG Wei-xiong, LYU Fen, et al. Determination of 2, 4-Diaminotoluene in Laminated Food Packaging Bags by Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Food Science, 2013, 34(8): 240—243.
- [13] 马明, 周宇艳, 周韵, 等. 气相色谱-串联质谱法快速测定复合食品包装袋中 2, 4-二氨基甲苯[J]. 分析实验室, 2013, 32(6): 50—53.
MA Ming, ZHOU Yu-yan, ZHOU Yun, et al. Study on the Rapid Determination of 2, 4-Diaminotoluene in Composite Food Packaging Bags by Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(6): 50—53.
- [14] 赵成仕, 蒋俊树, 夏春, 等. 气质谱联用法测定复合食品包装袋中的二氨基甲苯[J]. 化学分析计量, 2009, 18(1): 16—18.
ZHAO Cheng-shi, JIANG Jun-shu, XIA Chun, et al. Determination of Diaminotoluene in Complex for Food Packaging Material by GC-MS[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2009, 18(1): 16—18.
- [15] 姜晓辉. 气相色谱-质谱法测定复合包装袋中的二氨基甲苯[J]. 计量与测试技术, 2011, 38(7): 6—7.
JIANG Xiao-hui. Determination of 2, 4- Diaminotoluene in Complex Food Bag by GC-MS[J]. Metrology & Measurement Technique, 2011, 38(7): 6—7.