

ICS 点击此处添加 ICS 号

点击此处添加中国标准文献分类号

团 体 标 准

T/GDAQI XXX—2025

食品接触材料及制品中乙二胺和己二胺迁移量的测定

Determination of the migration of ethylenediamine and hexamethylenediamine in
food contact materials and products

（征求意见稿）

2025 - XX - XX 发布

2025 - XX - XX 实施

广东省质量检验协会 发布

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。

本文件由广东省质量检验协会提出和归口。

本文件起草单位：广州质量检验研究院、国家包装产品质量检验检测中心（广州）、……。

本文件主要起草人：……。

食品接触材料及制品中乙二胺和己二胺迁移量的测定

1 范围

本文件规定了食品接触材料及制品中乙二胺和己二胺迁移量的测定方法。

本文件适用于食品接触材料及制品中乙二胺和己二胺迁移量的测定。

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 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 31604.1 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

食品接触材料及制品采用食品模拟物或替代溶剂进行迁移试验后，用三甲基乙酸酐作为衍生试剂，将浸泡液中的乙二胺和己二胺衍生转化为相应的二氨基三甲基乙酸乙酯衍生产物，采用气相色谱柱进行分离，质谱检测器进行检测。保留时间和特征离子定性，内标法定量，内标物为1,3-丙二胺。

4 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

4.1 试剂

- 4.1.1 乙酸（ $C_2H_4O_2$ ）。
- 4.1.2 乙醇（ C_2H_6O ）：色谱纯。
- 4.1.3 橄榄油：需符合 GB 5009.156 中附录 A 的要求。
- 4.1.4 丙酮（ C_3H_6O ）：色谱纯。
- 4.1.5 乙酸乙酯（ $C_4H_8O_2$ ）：色谱纯。
- 4.1.6 三甲基乙酸酐（ $C_{10}H_{18}O_3$ ）。
- 4.1.7 碳酸钾（ K_2CO_3 ）。
- 4.1.8 甲苯（ C_7H_8 ）。
- 4.1.9 氢氧化钠（NaOH）。
- 4.1.10 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）。

4.2 试剂配制

4.2.1 4%（体积分数）乙酸溶液、10%（体积分数）乙醇溶液、20%（体积分数）乙醇溶液、50%（体积分数）乙醇溶液、95%（体积分数）乙醇溶液：按 GB 5009.156 的规定配制。

4.2.2 碳酸钾溶液（0.2 mol/L）：称取 6.9 g（精确到 0.1 g）碳酸钾于 250 mL 容量瓶中，用水溶解并定容，混合均匀。

4.2.3 氢氧化钠溶液（5 mol/L）：称取 50.0 g（精确到 0.1 g）氢氧化钠于 250 mL 容量瓶中，用水溶解并定容，混合均匀。

4.3 标准品

4.3.1 乙二胺标准品（CAS No: 107-15-3）：纯度 $\geq$ 99%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质/标准样品。

4.3.2 己二胺标准品（CAS No: 124-09-4）：纯度 $\geq$ 99%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质/标准样品。

4.3.3 1,3-丙二胺标准品（CAS No: 109-76-2）：纯度 $\geq$ 99%，或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质/标准样品。

4.4 标准溶液配制

4.4.1 标准储备液（1 000 mg/L）

4.4.1.1 水配制的标准储备液（1 000 mg/L）

准确称取乙二胺、1,3-丙二胺和己二胺标准品各 10 mg（精确至 0.1 mg），分别用水溶解后转移至 3 个 10 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，混匀。于 4℃ 下避光密封保存。有效期为 6 个月。

4.4.1.2 甲苯配制的标准储备液（1 000 mg/L）

准确称取乙二胺、1,3-丙二胺和己二胺标准品各 10 mg（精确至 0.1 mg），分别用甲苯溶解后转移至 3 个 10 mL 容量瓶中，用甲苯定容至刻度，混匀。于 4℃ 下避光密封保存。有效期为 6 个月。

4.4.2 标准中间液

4.4.2.1 水配制的混合系列标准中间液：分别准确移取 0.10 mL，0.20 mL，0.50 mL，1.00 mL，2.50 mL 乙二胺和己二胺标准储备液（4.4.1.1）于 5 个 10 mL 容量瓶中，用水准确定容至刻度，充分混匀后静置。得到质量浓度相当于 10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 和 250 mg/L 的标准中间液。于 4℃ 下避光密封保存。有效期为 3 个月。

4.4.2.2 甲苯配制的混合系列标准中间液：分别准确移取 0.10 mL，0.20 mL，0.50 mL，1.00 mL，2.50 mL 乙二胺和己二胺标准储备液（4.4.1.2）于 5 个 10 mL 容量瓶中，用甲苯准确定容至刻度，充分混匀后静置。得到质量浓度相当于 10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 和 250 mg/L 的标准中间液。于 4℃ 下避光密封保存。有效期为 3 个月。

4.4.2.3 水配制的内标中间液（100 mg/L）：准确移取 1.00 mL 1,3-丙二胺标准储备液（4.4.1.1）于 10 mL 容量瓶中，用水准确定容至刻度，充分混匀后静置。于 4℃ 下避光密封保存。有效期为 3 个月。

4.4.2.4 甲苯配制的内标中间液（100 mg/L）：准确移取 1.00 mL 1,3-丙二胺标准储备液（4.4.1.2）于 10 mL 容量瓶中，用水准确定容至刻度，充分混匀后静置。于 4℃ 下避光密封保存。有效期为 3 个月。

4.5 标准工作溶液

4.5.1 标准工作溶液 A（适用于水、4%（体积分数）乙酸、10%（体积分数）乙醇、20%（体积分数）乙醇、50%（体积分数）乙醇）：分别准确移取 10 μ L 系列标准中间溶液（4.4.2.1）至 5 个 10 mL 具塞玻璃试管中，分别准确加入 1.0 mL 对应的空白食品模拟物，充分混匀后静置，得到成质量浓度分别为 0.1 mg/L，0.2 mg/L，0.5 mg/L，1.0 mg/L，2.5 mg/L 的标准工作溶液，按 6.1 和 6.2 步骤进行衍生化处理，临配现用。

4.5.2 标准工作溶液 B（适用于化学替代溶剂 95%（体积分数）乙醇）：分别准确移取 10 μL 系列标准中间溶液（4.4.2.1）至 5 个 10 mL 具塞玻璃试管中，分别准确加入 0.5 mL 对应的空白化学替代溶剂 95%（体积分数）乙醇，充分混匀后静置，得到成质量浓度分别为 0.2 mg/L, 0.4 mg/L, 1.0 mg/L, 2.0 mg/L, 5.0 mg/L 的标准工作溶液，按 6.1 和 6.2 步骤进行衍生化处理，临配现用。

4.5.3 标准工作溶液 C（适用于含油脂食品模拟物）：分别准确称取橄榄油 1.0 g（精确到 0.001 g）于 5 个 2 mL 具塞离心管中，分别加入系列标准中间溶液（4.4.2.2）10 μL ，混匀，配制成浓度分别为 0.1 mg/kg, 0.2 mg/kg, 0.5 mg/kg, 1.0 mg/kg, 2.5 mg/kg 的标准工作溶液，按 6.1 和 6.2 步骤进行衍生化处理，临配现用。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱-质谱仪：带电子轰击离子源（EI）。

5.2 分析天平：感量分别为 0.1 mg 和 0.001 g。

5.3 涡旋振荡器。

5.4 氮吹仪。

5.5 有机相尼龙微孔滤膜：孔径为 0.45 μm 。

5.6 烘箱。

5.7 离心机。

6 分析步骤

6.1 试液的制备

6.1.1 迁移试验

食品接触材料及制品按照 GB 31604.1 和 GB 5009.156 的要求进行迁移实验。迁移试验所得浸泡液如不能立即测验，应置于 0 $^{\circ}\text{C}$ ~4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存不超过 48 h。若进行下一步试验，应将浸泡液恢复至室温后使用。

当食品接触材料及制品与橄榄油在 10 d、20 $^{\circ}\text{C}$ 或者 10 d、40 $^{\circ}\text{C}$ 条件等长期接触时，食品接触材料及制品中迁移出的乙二胺和己二胺会与橄榄油发生反应，导致检测结果偏低，应采用 95%（体积分数）乙醇溶液替代油基食品模拟物进行检测。

6.1.2 浸泡液的处理

6.1.2.1 水、10%（体积分数）乙醇、20%（体积分数）乙醇、50%（体积分数）乙醇食品模拟物浸泡液

准确移取迁移试验后的浸泡液 1.0 mL 于 10 mL 具塞玻璃试管中，加入 10 μL 水配制的内标中间液（4.4.2.3）、1.0 mL 碳酸钾溶液（4.2.2），充分混匀后静置。

6.1.2.2 4%（体积分数）乙酸食品模拟物浸泡液

准确移取迁移试验后的浸泡液 1.0 mL 于 10 mL 具塞玻璃试管中，加入 110 μL 氧化钠溶液（5 mol/L）（4.2.3）、10 μL 水配制的内标中间液（4.4.2.3）、1.0 mL 碳酸钾溶液（4.2.2），充分混匀后静置。

6.1.2.3 化学替代溶剂 95%（体积分数）乙醇浸泡液

准确移取迁移试验后的浸泡液 0.5 mL 于 10 mL 具塞玻璃试管中，加入 10 μ L 水配制的内标中间液（4.4.2.3）、0.5 mL 水、1.0 mL 碳酸钾溶液（4.2.2），充分混匀后静置。

6.1.2.4 含油脂食品模拟物浸泡液

准确称取迁移试验中得到的橄榄油浸泡液 1.0 g（精确到 0.001 g）于 2 mL 具塞离心管中，加入 10 μ L 甲苯配制的内标中间液（4.4.2.4），充分混匀后静置。

6.2 试液衍生化处理

6.2.1 水基食品模拟物和化学替代溶剂 95%（体积分数）乙醇浸泡液

向经 6.1.2.1~6.1.2.3 处理的浸泡液中加入 3 mL 丙酮、70 μ L 三甲基乙酸酐，密封，70℃ 烘箱内衍生 1 小时，衍生完毕后样品瓶冷却至室温，开盖在 45℃ 水浴氮吹至 2 mL，加入 1.0 mL 乙酸乙酯，涡旋萃取 30 s，静置分层后，取上层乙酸乙酯溶液，经 0.45 μ m 有机相尼龙微孔滤膜过滤后待测。

6.2.2 含油脂食品模拟物浸泡液

向经 6.1.2.4 处理的浸泡液中加入 1.0 mL 水，加盖密封，涡旋震荡 1 min，7500 r/min 离心分层。取水层过 0.45 μ m 水系滤膜加入 10 mL 具塞玻璃管中，按 6.2.1 操作步骤进行衍生处理。

6.3 空白试液的制备

按照 6.1~6.2 分别处理未与食品接触材料及制品接触的食品模拟物和化学替代溶剂。

6.4 测定

6.4.1 仪器参考条件：

6.4.1.1 气相色谱参考条件：

- a) 色谱柱：聚(5%二苯基-95%二甲基硅氧烷)石英毛细管柱或性能相当者，柱长 30.0 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μ m；
- b) 进样口温度：280℃；
- c) 升温程序：初始柱温 80℃，以 15℃/min 升温至 200℃，然后以 10℃/min 升温至 260℃，最后以 30℃/min 升温至 300℃，保持 5 min；
- d) 载气：氦气，纯度 $\geq$ 99.999%；
- e) 流速：1 mL/min；
- f) 进样方式：不分流进样；
- g) 进样量：1 μ L；

6.4.1.2 质谱参考条件如下：

- a) 色谱与质谱接口温度：300℃；
- b) 离子源温度：230℃；
- c) 电离方式：电子轰击电离源（EI）；
- d) 监测方式：选择离子扫描模式（SIM），监测离子见表 A.1；
- e) 电离能量：70 eV；
- f) 溶剂延迟：7.0 min。

6.4.2 标准曲线的制作

按照6.4.1所列仪器参考条件,对标准工作溶液依次进样测定。以标准工作溶液中乙二胺或己二胺的浓度为横坐标,以对应的乙二胺衍生物或己二胺衍生物与内标物丙二胺衍生物之间的峰面积比值为纵坐标,绘制标准工作曲线。标准工作溶液的参考色谱图附录B中图B.1~图B.7。

6.4.3 定性测定

按照仪器参考条件,判定样品中存在相应目标物应满足以下条件:

- 样品中检出乙二胺和己二胺色谱峰保留时间与标准溶液中目标化合物色谱峰保留时间差异在 $\pm 0.5\%$ 范围内;
- 所选择的离子,在扣除背景后的样品质谱图中均出现且信噪比 ≥ 3 ;
- 定性离子的相对丰度与浓度相当的标准溶液的相对丰度偏差不超过表1的规定。

表 1 离子相对丰度比最大允许偏差

相对离子丰度,K/%	$K \geq 50$	$20 < K < 50$	$10 < K \leq 20$	$K \leq 10$
允许的最大偏差/%	± 10	± 15	± 20	± 50

6.4.4 定量测定

按照6.4.1所列仪器参考条件,对空白试验试液和样品试液依次进样测定,得到色谱峰峰面积,根据标准曲线得到待测液中乙二胺或己二胺的含量。

试样溶液中目标物的浓度应在标准工作曲线的线性范围之内。

7 分析结果的表述

7.1 非密封制品类食品接触材料及制品乙二胺和己二胺特定迁移量的计算(以 mg/kg 表示)

对于非密封制品类食品接触材料及制品,目标分析物乙二胺和己二胺特定迁移量以 mg/kg 表示时,按式(1)进行计算:

$$X_1 = \frac{(c - c_0) \times V}{S} \times \frac{S_0}{m_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X_1 ——乙二胺或己二胺的特定迁移量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——试样浸泡液中乙二胺或己二胺的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg);

c_0 ——空白浸泡液中乙二胺或己二胺的含量,单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克

(mg/kg);

V ——试样浸泡液体积或质量,单位为升(L)或千克(kg);

S ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积,单位为平方分米(dm²);

S_0 ——样品实际使用时与食品接触的面积,单位为平方分米(dm²);

m_1 ——样品实际使用时接触固态食品的质量,或实际接触液态食品的体积所对应的食品质量,单

位为千克(kg)；各种液态食品按密度为1kg/L将其体积换算为相应的质量；当实际使用情形下的 S_0/m_1 未知或无法估算时， S_0/m_1 按6 dm²/kg计，即6 dm²食品接触材料及制品接触1kg食品或食品模拟物。

结果保留2位有效数字。

7.2 密封制品类食品接触材料及制品乙二胺和己二胺特定迁移量的计算（以 mg/kg 表示）

对于密封制品类食品接触材料及制品，当预期用途已知时，目标分析物乙二胺和己二胺特定迁移量以mg/kg表示时，按式（2）计算。

$$X_2 = \frac{(c - c_0) \times V}{S} \times \frac{S_0}{m_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

X_2 ——乙二胺或己二胺的特定迁移量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c ——试样浸泡液中乙二胺或己二胺的含量，单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg)；

c_0 ——空白浸泡液中乙二胺或己二胺的含量，单位为毫克每升（mg/L）或毫克每千克

（mg/kg）；

V ——试样浸泡液体积或质量，单位为升（L）或千克（kg）；

S ——迁移试验中试样与浸泡液接触的面积，单位为平方分米（dm²）；

S_0 ——密封制品实际使用时与食品接触的面积，单位为平方分米（dm²）；

m_2 ——密封制品实际使用时与适配容器共同接触固态食品的质量，或接触液态食品的体积所对应的食品质量，单位为千克（kg）；各种液态食品按密度为1kg/L将其体积换算为相应的质量。

结果保留2位有效数字。

7.3 密封制品类食品接触材料及制品乙二胺和己二胺特定迁移量的计算（以 mg/件表示）

对于密封制品类食品接触材料及制品，当预期用途未知时，目标分析物乙二胺和己二胺特定迁移量以mg/件表示时，按式（3）计算，此时需注明采用的迁移试验方法、迁移试验中单个密封制品与食品模拟物接触的面积。

$$X_3 = \frac{(c - c_0) \times V}{n} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

X_3 ——乙二胺或己二胺的特定迁移量，单位为毫克每件（mg/件）；

c ——试样浸泡液中乙二胺或己二胺的含量，单位为毫克每升(mg/L)或毫克每千克(mg/kg)；

c_0 ——空白浸泡液中乙二胺或己二胺的含量，单位为毫克每升（mg/L）或毫克每千克

（mg/kg）；

V ——试样浸泡液体积或质量，单位为升（L）或千克（kg）；

n ——浸泡时所用密封制品的数量，单位为件。

结果保留 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超过算数平均值的15%。

9 其它

本方法对水、4%（体积分数）乙酸、10%（体积分数）乙醇、20%（体积分数）乙醇、50%（体积分数）乙醇食品模拟物中乙二胺和己二胺的检出限均为 0.02 mg/L，定量限均为 0.1 mg/L；对 95%（体积分数）化学替代溶剂中乙二胺和己二胺的方法检出限均为 0.04 mg/L，定量限均为 0.2 mg/L；含油基食品模拟物中乙二胺和己二胺的检出限均为 0.02 mg/kg，定量限均为 0.1 mg/kg。乙二胺和己二胺迁移量的检出限和定量限按第 7 章进行计算。

附 录 A

定量和定性选择离子表

乙二胺、己二胺、1,3-丙二胺定量和定性选择离子见表 A.1。

表 A.1 乙二胺、己二胺、1,3-丙二胺定量和定性选择离子表

序号	化合物名称	定量离子	定性离子
1	乙二胺	127	171, 115
2	己二胺	199.2	227.2, 170
3	1,3-丙二胺	185	242.2, 157

附录 B

乙二醇和己二胺标准溶液气相色谱-质谱参考色谱图

乙二醇和己二胺标准溶液气相色谱-质谱总离子流色谱图见图B.1～图B.7。

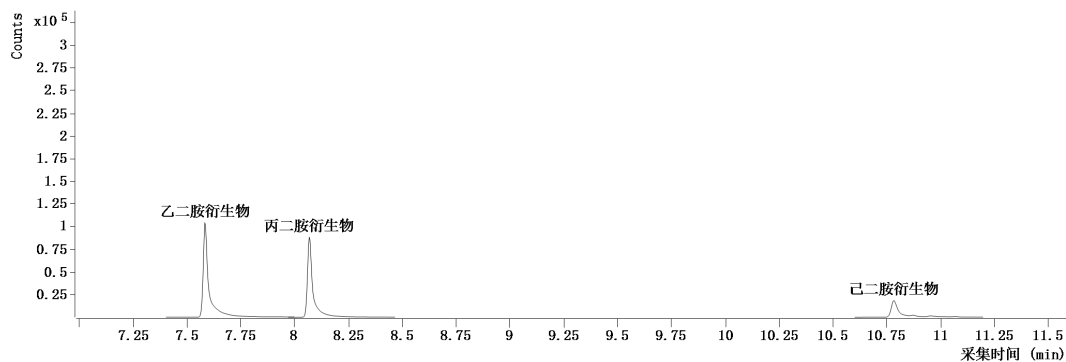


图 B.1 水中乙二醇和己二胺标准溶液（1.0 mg/L）的气相色谱-质谱总离子流色谱图

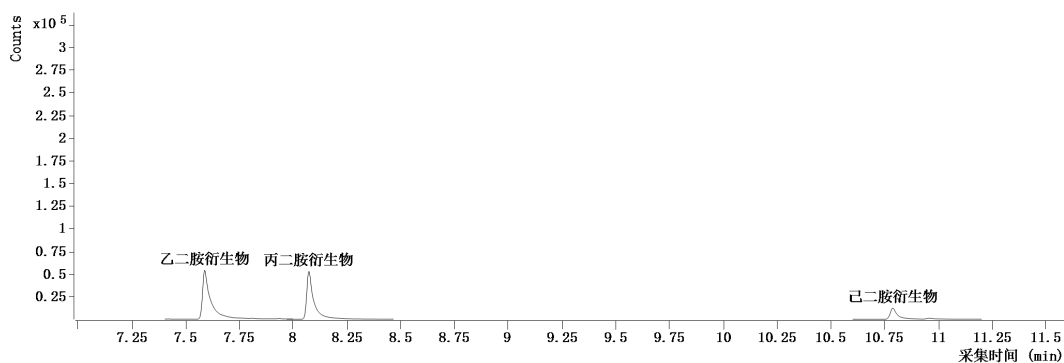


图 B.2 4%（体积分数）乙酸溶液中乙二醇和己二胺标准溶液（1.0 mg/L）的气相色谱-质谱总离子流色谱图

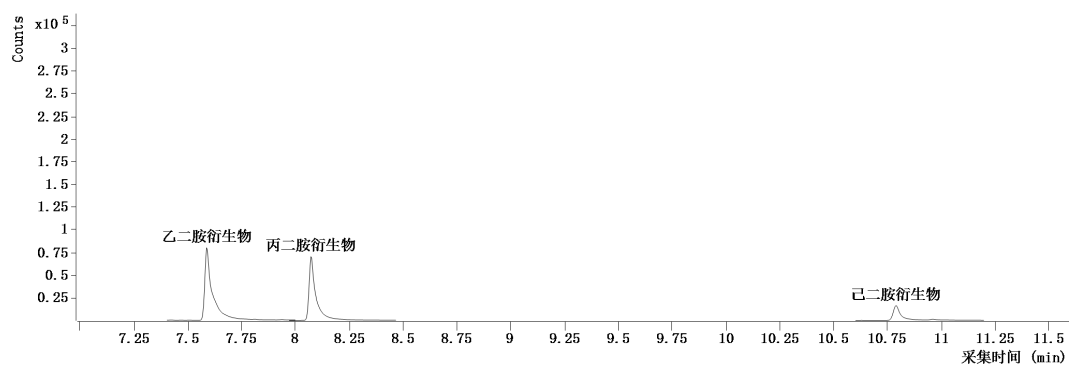


图 B.3 10%（体积分数）乙醇溶液中乙二醇和己二胺标准溶液（1.0 mg/L）的气相色谱-质谱总离子流色谱图

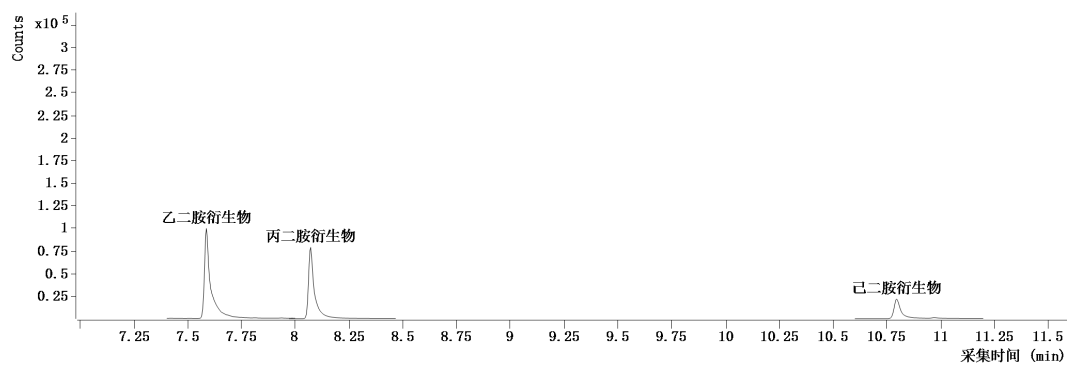


图 B.4 20%（体积分数）乙醇溶液中乙二胺和己二胺标准溶液（1.0 mg/L）的气相色谱-质谱总离子流色谱图

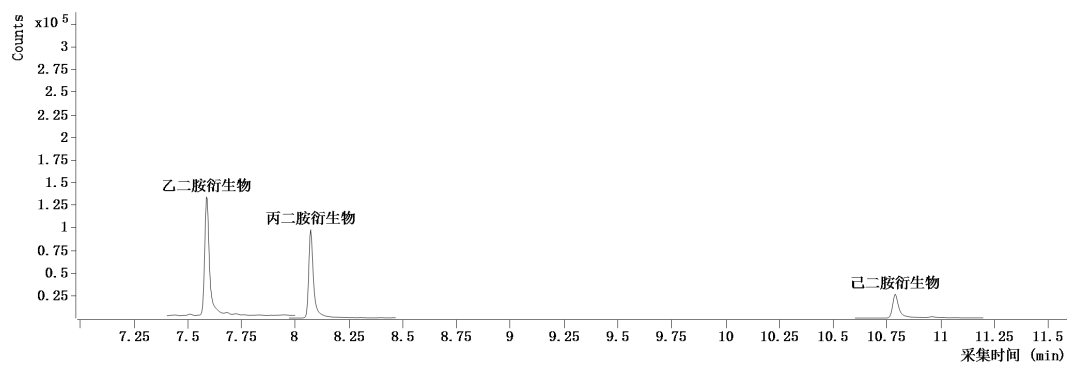


图 B.5 50%（体积分数）乙醇溶液中乙二胺和己二胺标准溶液（1.0 mg/L）的气相色谱-质谱总离子流色谱图

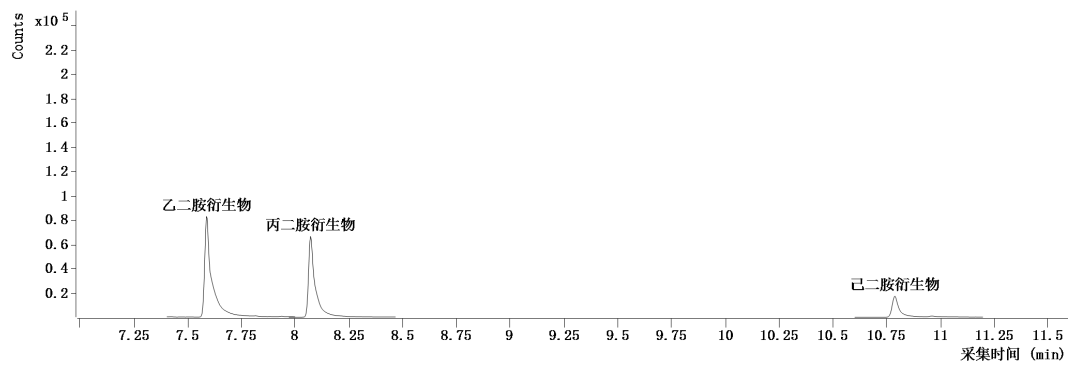


图 B.6 95%（体积分数）乙醇溶液中乙二胺和己二胺标准溶液（1.0 mg/L）的气相色谱-质谱总离子流色谱图

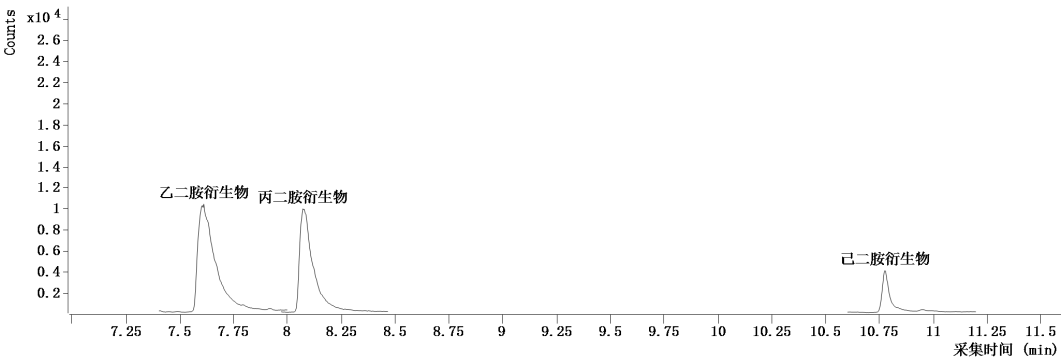


图 B.7 橄榄油中乙二胺和己二胺标准溶液（1.0 mg/kg）的气相色谱-质谱总离子流色谱图