

# 反应分解法-气相色谱-质谱联用法测定具色泡沫网套及其色母粒中偶氮染料的迁移行为

白云<sup>1</sup>, 钱冲<sup>1</sup>, 胡光辉<sup>1</sup>, 张梅<sup>1</sup>, 徐涵秋<sup>2</sup>, 曾姝莉<sup>2</sup>, 陈新启<sup>1</sup>, 倪虹<sup>1</sup>, 刘伟丽<sup>1\*</sup>

(1. 北京市理化分析测试中心, 有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室, 北京市科学技术研究院析测试技术重点实验室, 北京 100089; 2. 四川省农业机械鉴定站, 成都 610031)

**摘 要:** **目的** 建立反应分解法-气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定具色泡沫网套食品接触材料中偶氮染料迁移的测定方法。**方法** 采用水、4%(V/V)乙酸、50%(V/V)乙醇、异丙醇作为食品模拟物, 样品在食品模拟液中 40 °C 浸泡 10 d。研究了具色泡沫网套及其色母粒中偶氮染料迁移的条件, 反应剂用量与反应、色谱和质谱条件进行了优化。**结果** 在优化实验条件下, 23 种芳香胺在 0.1~10 mg/L 质量浓度范围内线性良好, 相关系数( $r^2$ )均大于 0.999, 方法的检出限为 0.0003~0.001 mg/L, 定量限为 0.001~0.010 mg/L, 在 50%乙醇和异丙醇模拟物中, 3 个加标回收率为 84.9%~105.1%, 相对标准偏差小于 5%。

**结论** 该法准确、可靠、灵敏度高能满足实际工作的要求, 适用于食品接触材料中偶氮染料迁移的测定。

**关键词:** 具色泡沫网套; 色母粒; 偶氮染料; 芳香胺; 气相色谱-质谱联用法; 迁移量

## Study on the azo dye migration of bubble net with color and color masterbatches by reaction decomposition gas chromatography-mass spectrometry

BAI Yun<sup>1</sup>, QIAN Chong<sup>1</sup>, HU Guang-Hui<sup>1</sup>, ZHANG Mei<sup>1</sup>, XU Han-Qiu<sup>2</sup>, ZENG Shu-Li<sup>2</sup>,  
CHEN Xin-Qi<sup>1</sup>, NI Hong<sup>1</sup>, LIU Wei-Li<sup>1\*</sup>

(1. Beijing Key Laboratory of Organic Materials Testing Technology and Quality Evaluation, Key Laboratory of Analysis and Testing, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China; 2. Sichuan Agricultural Machinery Appraisal, Chengdu 610031, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the simultaneous determination azo dye migration of bubble net with color and color masterbatches by reaction decomposition method-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** The water, 4% (V/V) aqueous acetic acid, 50% (V/V) aqueous ethanol and isopropanol alcohol were used as the food simulated solution. The samples were immersed in food simulant at 40 °C for 10 d. The migration conditions of azo dyes in color foam mesh and color masterbatches were studied. The amount of reactants

**基金项目:** 北京市财政资金改革与发展经费项目(2020ZL0305)、农业农村部农产品质量安全风险评估专项(GJFP2019038)、国家现代农业产业技术体系四川创新团队项目(sccxtd-2020-10)

**Fund:** Supported by Beijing Financial Fund Reform and Development Fund Project (2020ZL0305), Special Project of Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment of Ministry of Agriculture and Rural Areas (GJFP2019038), and Sichuan Innovation Team Project of National Modern Agricultural Industrial Technology System(sccxtd-2020-10)

**\*通讯作者:** 刘伟丽, 博士, 研究员, 主要研究方向为材料分析。E-mail: liuweili@iccas.ac.cn

**\*Corresponding author:** LIU Wei-Li, Ph.D, Professor, Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China. E-mail: liuweili@iccas.ac.cn

and reaction conditions, chromatogram and mass spectrum conditions were optimized. **Results** Under optimized conditions, there were good linearities for 23 kinds of carcinogenic aromatic amines between peak areas and concentrations in the range of 0.1–10 mg/L with correlation coefficients ( $r^2$ ) more than 0.999. The limits of detection were 0.0003–0.001 mg/L, and the limits of quantitation were 0.001–0.010 mg/L. The recoveries at 3 spiked levels ranged from 84.9% to 105.1% in 50% aqueous ethanol and isopropanol alcohol and relative standard deviations were less than 5%. **Conclusion** With high sensitivity, recovery and selectivity, this method can fully meet the requirements for practical work, which is suitable for the determination of migration of phenolic antioxidants in food packaging materials.

**KEY WORDS:** bubble net with color; masterbatches; azo dye; aromatic amines; gas chromatography-mass spectrometry; migration quantity

## 1 引言

偶氮染料(azo dyes)是偶氮基两端连接芳基的一类有机化合物,按分子中所含偶氮基数目,可分为单偶氮、双偶氮、三偶氮和多偶氮染料。偶氮染料具有优良的特点,如色泽与色光齐全良好,性质稳定、成本低等,常用于合成塑料制品的染色和印花,在纤维、油漆、橡胶等材料的着色中广泛应用<sup>[1-3]</sup>。然而偶氮染料不仅对眼睛、皮肤和呼吸系统等有刺激性<sup>[4]</sup>,同时与人体皮肤长期接触后,会发生还原反应使偶氮基断裂,重新生成致癌的芳香类化合物。在特殊条件下,偶氮染料可分解产生致癌芳香胺,经过活化作用改变人体的 DNA 结构引起病变和诱发癌症<sup>[5,6]</sup>。

近些年具色塑料制品是一类重要的食品接触材料,在其生产加工时会添加色母粒、助剂等,通常使用偶氮染料着色,在特殊条件下,可释放几十种致癌、致突变性的初级芳香胺,最终有毒有害物质迁移到食品中危害人体健康。色母粒是生产具色塑料制品的主要原料,该产品中有害物质含量的高低直接影响到具色或彩色食品接触材料的安全性<sup>[7]</sup>。2001 年 8 月,欧盟制定了 2001/62/EC 指令,该指令对欧盟已经发布的 90/128/EEC 指令“关于与食品接触的塑料材料与制品”进行了修订,规定使用芳香族异氰酸酯为原料和偶氮染料的食物接触材料不可释放出芳香胺物质(以苯胺计),其检出限为 0.02 mg/kg<sup>[8]</sup>。欧盟的决议 AP(89)1《塑料中的着色剂》规定了与食物接触的塑料中着色剂的使用,芳香胺的杂质检出限:500 mg/kg (0.01 mol/L HCl),这个决议被欧洲多数国家同时承认<sup>[9]</sup>。2007/19/EC 是关于食品接触性塑材的欧盟指令,规定了塑料食品包装材料中的芳香胺迁移到食品中的检测限为 10 µg/kg,所有与食品接触的塑材中芳香胺的释放量不应超过该检测限<sup>[10]</sup>。目前尚无具色食品接触材料标准检测方法,为促使企业监控产品质量,保障消费者健康,亟需建立具色塑料制品中偶氮染料迁移量的检测方法。

致癌芳香胺由于种类繁多,因而在检测时易相互干扰重叠对检出造成影响。目前采用的检测方法有毛细管电泳法<sup>[11,12]</sup>、高效液相色谱法<sup>[13-15]</sup>、液相色谱-质谱联用

法<sup>[16,17]</sup>、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)<sup>[18,19]</sup>等。高效液相色谱法的应用比较广泛,可同时多种芳香胺进行定性定量分析,但其中大多使用紫外检测器,背景干扰比较严重且灵敏度不够。然而因物质相互重叠,气相色谱法的操作比较繁琐,使用不同类型的色谱柱进行分离,灵敏度差,检出能力有限。气相色谱-质谱联用仪结合了色谱的分离能力和质谱的分子结构鉴定能力,在芳香胺的检测中具有明显的优势。本研究采用 GC-MS 测定具色泡沫网套迁移液中的偶氮染料,研究了其迁移规律,为食品接触材料的安全数据提供依据,以期为国家制定可行的技术要求,保障国内企业利益提供技术支持和理论依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料与试剂

#### 2.1.1 实验仪器

GCMS-TQ8040 气相色谱-质谱仪(日本 SHIMADZU 公司); Mili-Q 超纯水机(美国 Milipore 公司); XPE105 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司); V-850 真空旋转蒸发器[瑞士 Buchi(布奇)公司]; HH-4 恒温水浴锅(国华电器有限公司)。

#### 2.1.2 试剂与样品

23 种芳香胺标准品(浓度 200 mg/L, 美国 Accustandard 公司,见表 1); 柠檬酸、氢氧化钠、连二亚硫酸钠、乙醇、乙酸(分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司); 甲醇、乙醚、异丙醇(色谱纯,美国 Fisher 公司)。

样品:红色、黄色、绿色泡沫网套及其红色、黄色、绿色色母粒(四川省农业机械鉴定站)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 标准溶液的配制

准确称取适量的芳香胺标准品(精确至 0.01 mg),用甲醇配制质量浓度为 1000 mg/L 的储备溶液,逐级稀释成质量浓度为 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 mg/L 的系列标准工作溶液,于棕色瓶中,冰箱冷冻室中保存,有效期为 1 个月。

2.2.2 食品模拟物的配制

根据欧盟塑料食品接触材料法规(EU)No 10/2011<sup>[20]</sup>, 选取水、4%(V/V)乙酸、50%(V/V)乙醇和异丙醇作为食品模拟物进行迁移实验。

2.2.3 样品前处理

①具色泡沫网套及其色母粒迁移实验

根据欧盟塑料食品接触材料法规(EU)No 10/2011 要求进行迁移实验<sup>[20]</sup>, 裁剪具色泡沫网套样品 6 dm<sup>2</sup> 加入 100 mL 食品模拟物, 称量一定 500 mg 的色母粒加入 100 mL 食品模拟物, 在 40 °C下浸泡 10 d, 得到的食品模拟迁移液, 于 4 °C冰箱中避光保存备用。

②模拟迁移液的分解反应

准确移取模拟迁移液 0.2 g, 精确至 0.01 g, 置于反应器中, 加入 4 mL 预热到(70±2) °C的柠檬酸盐缓冲液中, 将反应器密闭, 置于已恒温至(70±2) °C的水浴中恒温 30 min, 使所有试样充分混合。之后, 打开反应器, 加入 3 mL 连二亚硫酸钠溶液, 并立即密闭振摇, 将反应器再于(70±2) °C 水浴中恒温 30 min, 取出后 2 min 内冷却到室温。

③萃取与浓缩

萃取: 将反应后的反应液全部倒入提取柱内, 任其吸附 15 min, 用 20 mL 乙醚分 4 次洗提反应器中的试样并和

并, 将和并后的乙醚洗提液倒入提取柱中, 控制流速, 收集乙醚提取液于圆底烧瓶中。

浓缩: 将上述收集的盛有乙醚提取液的圆底烧瓶置于真空旋转蒸发器上, 于 35 °C低真空下浓缩近 1 mL, 再通入氮气流驱除乙醚溶液, 使其浓缩近干。

④定容

准确移取 5 mL 甲醇加入浓缩至近干的圆底烧瓶中, 混匀, 静置, 待测。

2.2.4 气相色谱-质谱条件

(1)气相色谱条件

毛细管色谱柱: DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气: 高纯氦气, 流速 1.0 mL/min; 进样口温度 250 °C; 程序升温: 起始温度为 60 °C, 以 12 °C/min 升至 210 °C, 以 15 °C/min 升至 230 °C, 以 3 °C/min 升温至 250 °C, 以 25 °C/min 升温至 280 °C; 传输口温度 270 °C; 进样方式: 不分流进样。

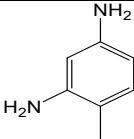
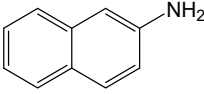
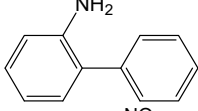
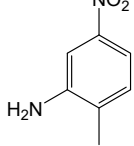
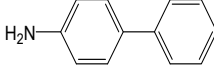
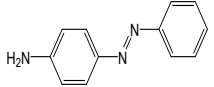
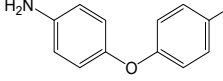
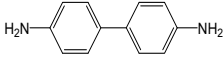
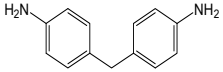
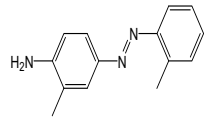
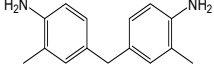
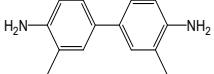
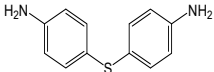
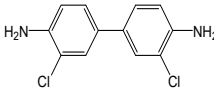
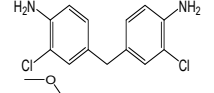
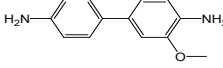
(2)质谱条件

电子轰击离子源(electron impact, EI); 电离能量 70 eV; 离子源温度 230 °C; 溶剂延迟 3.0 min, 选择离子检测(selected ion monitor, SIM)模式, 目标组分出峰时间及定性、定量离子见表 1。

表 1 23 种芳香胺的结构式、出峰时间、定量、定性离子参数  
Table 1 Molecular structures, retention times, quantitative and qualitative parameters of 23 aromatic amines

| 序号 | 化合物名称        | 保留时间/min | 分子结构式 | 定量离子 | 定性离子        |
|----|--------------|----------|-------|------|-------------|
| 1  | 邻甲苯胺         | 6.313    |       | 106  | 107,79,89   |
| 2  | 邻氨基苯甲醚       | 7.617    |       | 123  | 138,95,96   |
| 3  | 对氯苯胺         | 7.983    |       | 127  | 129,65,92   |
| 4  | 2-甲氧基-5-甲基苯胺 | 8.829    |       | 122  | 137,94,77   |
| 5  | 2,4,5-三甲基苯胺  | 9.063    |       | 120  | 135,134,91  |
| 6  | 4-氯邻甲苯胺      | 9.158    |       | 141  | 106,140,142 |
| 7  | 3-氯-2-甲基苯胺   | 9.158    |       | 141  | 143,106,77  |

续表 1

| 序号 | 化合物名称                 | 保留时间/min | 分子结构式                                                                               | 定量离子 | 定性离子        |
|----|-----------------------|----------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------|
| 8  | 2,4-二氨基甲苯             | 10.131   |    | 121  | 122,94,105  |
| 9  | 2-萘胺                  | 12.031   |    | 143  | 115,116,89  |
| 10 | 邻氨基联苯                 | 12.381   |    | 168  | 114,167,169 |
| 11 | 5-硝基-邻甲苯胺             | 12.439   |    | 152  | 106,77,79   |
| 12 | 4-氨基联苯                | 13.951   |    | 169  | 170,168,141 |
| 13 | 4-氨基偶氮苯               | 16.901   |    | 197  | 92,120,198  |
| 14 | 4,4'-二氨基二苯醚           | 17.201   |   | 200  | 108,171,201 |
| 15 | 联苯胺                   | 17.327   |  | 184  | 92,156,167  |
| 16 | 4,4'-二氨基二苯甲烷          | 17.405   |  | 198  | 197,106,182 |
| 17 | 邻氨基偶氮甲苯               | 18.979   |  | 106  | 225,91,77   |
| 18 | 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 | 19.381   |  | 226  | 211,225,120 |
| 19 | 3,3'-二甲基联苯胺           | 19.716   |  | 212  | 213,196,180 |
| 20 | 4,4'-二氨基二苯硫醚          | 20.517   |  | 216  | 184,215,217 |
| 21 | 3,3'-二氯联苯胺            | 21.885   |  | 252  | 214,181,154 |
| 22 | 4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)    | 21.963   |  | 266  | 195,140,231 |
| 23 | 3,3'-二甲氧基联苯胺          | 21.963   |  | 244  | 201,229,186 |

### 3 结果与分析

#### 3.1 反应剂用量及反应条件优化的选择

反应剂用量、反应时间与温度对分解反应都是至关重要的条件。当反应剂不足或过量,会导致反应不完全或谱图复杂干扰定性判断;当反应时间不足或过长,会导致反应不完全或实验效率差等。采用加标回收的方式,分别考察了反应试剂(连二亚硫酸钠)用量(2、3、4、5 mL),反应不同时间(10、20、30、40 min)与温度(60、70、80、90 °C)对回收率的影响。研究发现,反应剂加入量 3 mL,反应时间与温度分别为 30 min、70 °C 时为反应产物量最大,为最优条件,结果见图 1~3。

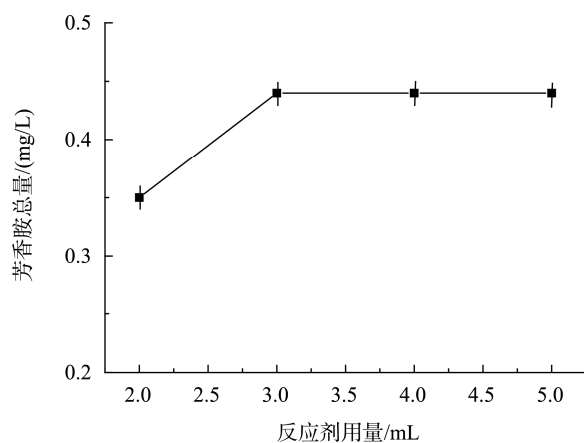


图 1 反应剂用量对芳香胺总量检出的影响( $n=3$ )

Fig.1 Effect of dosage of reactant on the detection of aromatic amine ( $n=3$ )

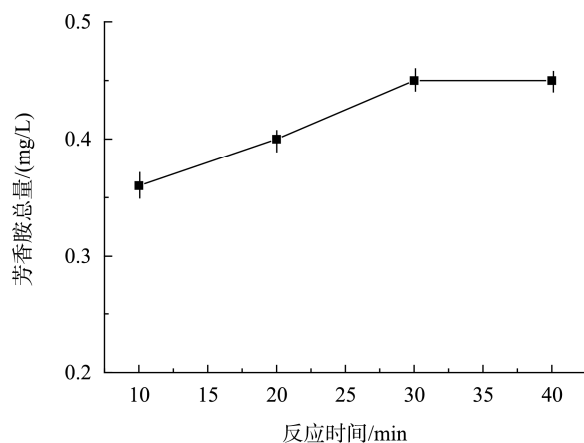


图 2 反应时间对芳香胺总量检出的影响 ( $n=3$ )

Fig.2 Effect of reaction time on the detection of aromatic amine ( $n=3$ )

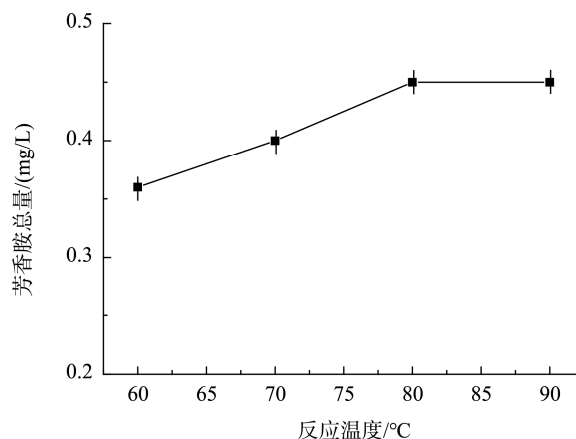


图 3 反应温度对芳香胺总量检出的影响( $n=3$ )

Fig.3 Effect of reaction temperature on the detection of aromatic amine ( $n=3$ )

#### 3.2 色谱与质谱条件优化

本研究考察了 3 个极性不同的色谱柱,比较 DB-5 MS(30 m×0.25 mm, 0.25  $\mu$ m)、DB-17 MS(30 m×0.25 mm, 0.25  $\mu$ m)、DB-35 MS (30 m×0.25 mm, 0.25  $\mu$ m) 的分离效果,结果表明,DB-5 MS 色谱柱除对 4-氯邻甲苯胺与 3-氯-2-甲基苯胺、4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)与 3,3'-二甲氧基联苯胺的同分异构体无法实现分离外,对其余 19 种芳香胺可实现良好分离。在 EI 全扫描模式下,将 23 种芳香胺的标准溶液逐一以相同的电离能量进行一级质谱优化,选取干扰较少且响应强的 3~4 个离子作为定量、定性离子。优化后的 23 种芳香胺的定量、定性离子参数见表 1。

由图 4 确定,本研究采用 DB-5 MS UI 色谱柱对 26 种芳香胺进行选择离子模式扫描时,除对 2,4-二甲基苯胺和 2,6-二甲基苯胺的同分异构体无法实现分离外,对其余 23 种芳香胺可实现较好分离。因此,本方法可对 23 种芳香胺进行检出,对除 2,4-二甲基苯胺和 2,6-二甲基苯胺外的 19 种芳香胺进行定量分析。如真实样品中有上述 2 种物质检出时,其定量分析可参照文献方法进行。图 2 为 23 种芳香胺的气相色谱-质谱总离子流色谱图。

#### 3.3 标准曲线、线性范围与定量限

在文中优化的条件下,将不同浓度的混标溶液添加到空白基质中,使用 GC-MS 进行测定,结果表明,在 0.01~1.00 mg/L 浓度范围内,23 种致癌芳香胺其质量浓度与响应值之间均存在良好的线性关系,其线性相关系数均大于 0.999。S/N(信噪比)=3 条件下计算检出限,在 S/N(信噪比)=10 的条件下计算各组分的定量限,结果如表 2 所示。23 种致癌芳香胺的检出限为 0.001~0.0003 mg/L、定量限为 0.001~0.010 mg/L,远远小于各法规管控限量值,具有较高灵敏度,可满足欧盟指令的检测要求。

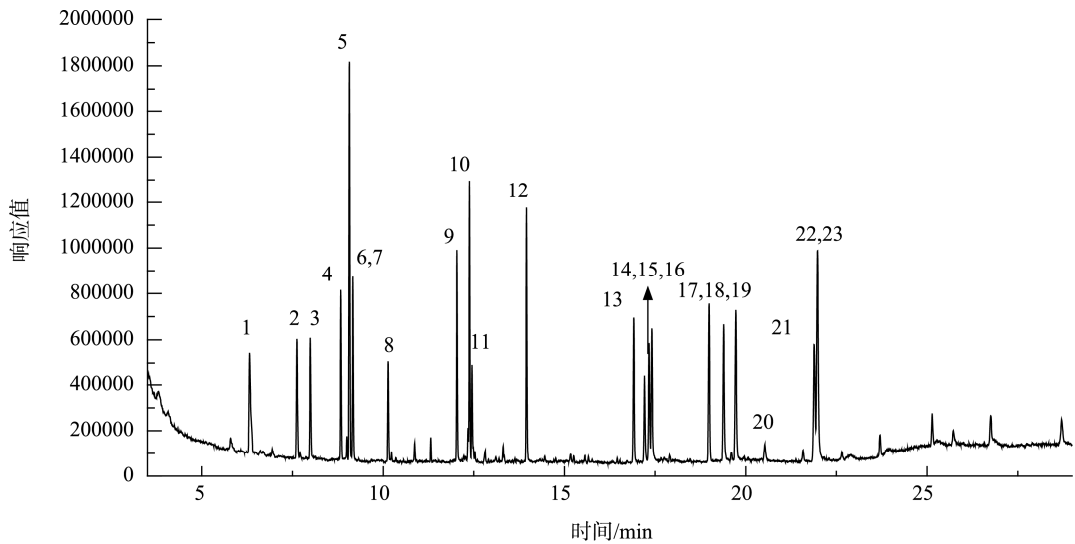


图 4 23 种芳香胺标准物质的选择离子流色谱图  
Fig.4 GC-MS SIM chromatogram of 23 kinds of aromatic amines

表 2 23 种芳香胺的线性范围、标准曲线、相关系数、检出限及定量限  
Table 2 Linear ranges, standard curves, correlation coefficients and limit of quantitations of 23 kinds of aromatic amines

| 化合物                           | 线性范围/(mg/L) | 线性回归方程                 | 相关系数   | 检出限/(mg/L) | 定量限/(mg/L) |
|-------------------------------|-------------|------------------------|--------|------------|------------|
| 邻甲苯胺                          | 0.01~1.0    | $Y=672797.8X+1596.247$ | 0.9999 | 0.0003     | 0.001      |
| 邻氨基苯甲醚                        | 0.01~1.0    | $Y=370216.6X+457.7801$ | 0.9999 | 0.0003     | 0.001      |
| 对氯苯胺                          | 0.01~1.0    | $Y=433605.3X+934.5351$ | 0.9999 | 0.0003     | 0.001      |
| 2-甲氧基-5-甲基苯胺                  | 0.01~1.0    | $Y=445040.6X+115.1478$ | 0.9998 | 0.0003     | 0.001      |
| 2,4,5-三甲基苯胺                   | 0.01~1.0    | $Y=604853.2X-206.5994$ | 0.9998 | 0.0003     | 0.001      |
| 4-氯邻甲苯胺/3-氯-2-甲基苯胺            | 0.01~1.0    | $Y=221223.2X+272.9867$ | 0.9998 | 0.0003     | 0.001      |
| 2,4-二氨基甲苯                     | 0.01~1.0    | $Y=237471.4X-5226.458$ | 0.9992 | 0.001      | 0.01       |
| 2-萘胺                          | 0.01~1.0    | $Y=746771.9X-4047.069$ | 0.9996 | 0.0003     | 0.001      |
| 邻氨基联苯                         | 0.01~1.0    | $Y=659257.4X+1594.886$ | 0.9998 | 0.0003     | 0.001      |
| 5-硝基-邻甲苯胺                     | 0.01~1.0    | $Y=144843.0X-410.9849$ | 0.9990 | 0.001      | 0.01       |
| 4-氨基联苯                        | 0.01~1.0    | $Y=916000.3X-3312.546$ | 0.9997 | 0.0003     | 0.001      |
| 4-氨基偶氮苯                       | 0.01~1.0    | $Y=451105.4X-3399.87$  | 0.9991 | 0.0003     | 0.001      |
| 4,4'-二氨基二苯醚                   | 0.01~1.0    | $Y=306062.5X-9191.339$ | 0.9992 | 0.001      | 0.01       |
| 联苯胺                           | 0.01~1.0    | $Y=604211.4X-14991.62$ | 0.9996 | 0.001      | 0.01       |
| 4,4'-二氨基二苯甲烷                  | 0.01~1.0    | $Y=161616.1X-2298.282$ | 0.9993 | 0.001      | 0.01       |
| 邻氨基偶氮甲苯                       | 0.01~1.0    | $Y=536165.4X-3770.655$ | 0.9991 | 0.0003     | 0.001      |
| 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷         | 0.01~1.0    | $Y=286191.2X-5524.943$ | 0.9990 | 0.001      | 0.01       |
| 3,3'-二甲基联苯胺                   | 0.01~1.0    | $Y=821927.1X-16269.96$ | 0.9992 | 0.0003     | 0.001      |
| 4,4'-二氨基二苯硫醚                  | 0.01~1.0    | $Y=20093.94X-782.1596$ | 0.9990 | 0.001      | 0.01       |
| 3,3'-二氯联苯胺                    | 0.01~1.0    | $Y=540089.9X-5587.044$ | 0.9995 | 0.0003     | 0.001      |
| 4,4'-亚甲基-(2-氯苯胺)/3,3'-二甲氧基联苯胺 | 0.01~1.0    | $Y=157289.0X-3950.553$ | 0.9992 | 0.0003     | 0.001      |

3.4 回收率与精密度

选取不含偶氮染料的黄色泡沫网套, 进行 1、2、10 倍定量下限 3 个水平的加标回收率实验, 每个浓度进行 6 个平行样。表 3 结果显示, 23 种芳香胺在 50%乙醇模拟物中的加标回收率为: 84.9%~105.1%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)小于 5%, 本方法测定准确, 精密度好。

3.5 实际样品的测定

根据本文的测试方法, 对市售的红色、黄色、绿色泡沫网套及其红色、黄色、绿色色母粒共 6 个样品进行检测, 仅有 2 类色母粒在 50%乙醇与异丙醇模拟液中检测出芳香胺, 其中黄色母粒在两类模拟液中的邻甲苯胺迁移量分别为 10.28 mg/kg 和 11.38 mg/kg, 绿色母粒在两类模拟液中

的邻甲苯胺迁移量分别为 5.09 mg/kg 和 6.33 mg/kg, 其余均未检出, 满足国内外法规有关食品接触材料中芳香胺迁移限量的要求。

4 结 论

本研究建立了分解反应法-GC-MS 测定具色塑料制品及其色母粒中偶氮染料并对其迁移行为进行研究, 对目前的市售样品进行抽检测试。结果表明, 该方法灵敏度高、再现性与重复性好、可以对实际样品实现快速有效检测。该方法通用性强, 可直接应用于质监、生产企业掌控具色塑料制品及色母粒中致癌芳香胺等有害物质的检测, 从源头上对原材料与产成品的高质量安全把关, 保证具色塑料制品质量安全, 为政府对食品接触材料安全监管提供技术支撑。

表 3 目标组物质标准溶液的平均回收率和相对标准偏差(n=6)  
Table 3 Recoveries and RSDs of standard solution of target compounds(n=6)

| 化合物                   | 加标量<br>/(mg/L) | 回收率<br>/% | RSD<br>/% | 加标量<br>/(mg/L) | 回收率<br>/% | RSD<br>/% | 加标量<br>/(mg/L) | 回收率<br>/% | RSD<br>/% |
|-----------------------|----------------|-----------|-----------|----------------|-----------|-----------|----------------|-----------|-----------|
| 邻甲苯胺                  | 0.001          | 85.6      | 4.3       | 0.002          | 93.1      | 2.5       | 0.01           | 98.3      | 1.5       |
| 邻氨基苯甲醚                | 0.001          | 88.3      | 3.6       | 0.002          | 94.8      | 2.2       | 0.01           | 101.7     | 1.8       |
| 对氯苯胺                  | 0.001          | 84.9      | 3.1       | 0.002          | 94.0      | 3.1       | 0.01           | 101.1     | 2.0       |
| 2-甲氧基-5-甲基苯胺          | 0.001          | 90.7      | 2.9       | 0.002          | 97.2      | 2.6       | 0.01           | 103.8     | 2.1       |
| 2,4,5-三甲基苯胺           | 0.001          | 89.4      | 3.8       | 0.002          | 98.9      | 2.0       | 0.01           | 104.0     | 2.3       |
| 4-氯邻甲苯胺/3-氯-2-甲基苯胺    | 0.001          | 91.6      | 4.0       | 0.002          | 99.3      | 2.8       | 0.01           | 105.1     | 1.9       |
| 2,4-二氨基甲苯             | 0.01           | 87.8      | 2.4       | 0.02           | 96.1      | 3.4       | 0.1            | 102.3     | 1.7       |
| 2-萘胺                  | 0.001          | 92.4      | 3.7       | 0.002          | 99.3      | 3.7       | 0.01           | 103.5     | 2.5       |
| 邻氨基联苯                 | 0.001          | 85.1      | 2.1       | 0.002          | 94.7      | 2.9       | 0.01           | 99.8      | 2.6       |
| 5-硝基-邻甲苯胺             | 0.01           | 90.6      | 1.9       | 0.02           | 98.1      | 3.3       | 0.1            | 100.9     | 2.7       |
| 4-氨基联苯                | 0.001          | 91.4      | 4.2       | 0.002          | 97.6      | 2.1       | 0.01           | 103.2     | 2.9       |
| 4-氨基偶氮苯               | 0.001          | 89.0      | 4.6       | 0.002          | 98.2      | 3.6       | 0.01           | 102.8     | 1.6       |
| 4,4'-二氨基二苯醚           | 0.01           | 92.5      | 3.0       | 0.02           | 99.7      | 2.7       | 0.1            | 103.8     | 1.8       |
| 联苯胺                   | 0.01           | 91.2      | 2.5       | 0.02           | 98.4      | 2.6       | 0.1            | 102.7     | 2.4       |
| 4,4'-二氨基二苯甲烷          | 0.01           | 88.6      | 2.8       | 0.02           | 97.2      | 3.9       | 0.1            | 101.9     | 1.9       |
| 邻氨基偶氮甲苯               | 0.001          | 87.4      | 4.1       | 0.002          | 96.3      | 3.0       | 0.01           | 102.2     | 1.7       |
| 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 | 0.01           | 90.8      | 3.3       | 0.02           | 98.5      | 2.7       | 0.1            | 103.1     | 2.5       |

续表 3

| 化合物                             | 加标量<br>(mg/L) | 回收率<br>/% | RSD<br>/% | 加标量<br>(mg/L) | 回收率<br>/% | RSD<br>/% | 加标量<br>(mg/L) | 回收率<br>/% | RSD<br>/% |
|---------------------------------|---------------|-----------|-----------|---------------|-----------|-----------|---------------|-----------|-----------|
| 3,3'-二甲基联苯胺                     | 0.001         | 91.3      | 3.9       | 0.002         | 99.0      | 2.6       | 0.01          | 104.2     | 2.2       |
| 4,4'-二氨基二苯硫醚                    | 0.01          | 92.6      | 2.7       | 0.02          | 98.9      | 2.1       | 0.1           | 102.5     | 2.4       |
| 3,3'-二氯联苯胺                      | 0.001         | 90.1      | 4.6       | 0.002         | 97.5      | 3.3       | 0.01          | 101.7     | 1.7       |
| 4,4'-亚甲基-二-(2-氯苯胺)/3,3'-二甲氧基联苯胺 | 0.001         | 91.8      | 3.7       | 0.002         | 99.3      | 3.8       | 0.01          | 103.8     | 1.6       |

参考文献

[1] 周硕. 生态纺织品检测之四-纺织品禁用偶氮染料的检测[J]. 中国检测, 2006, (2): 18–21.  
Zhou S. Ecological textile testing-Testing of prohibited azo dyes for textiles [J]. China Meas Test, 2006, (2): 18–21.

[2] 孙占怀. 谈禁用偶氮染料[J]. 化学教育, 2005, (6): 1–2.  
Sun ZH. Discussion on the prohibition against using azo dye stuff [J]. Chin J Chem Edu, 2005, (6): 1–2.

[3] 温裕云, 欧延, 何明超, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定纺织品和皮革中偶氮染料释放的致癌芳香胺[J]. 色谱, 2013, 31(4): 380–385.  
Wen YY, Ou Y, He MC, *et al.* Determination of carcinogenic aromatic amines derived from azo colorants in textiles and leather by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(4): 380–385.

[4] 刘国艳, 柴春彦, 葛宇, 等. 快速检测食品中违禁偶氮染料“对位红”的电化学方法的建立[J]. 食品工业科技, 2007, (5): 224–226.  
Liu GY, Chai CY, Ge Y, *et al.* Establishment of an electrochemical method for rapid detection of contratene red, a banned azo dye in food [J]. Sci Technol Food Ind, 2007, (5): 224–226.

[5] 苏小明, 杜英求. 欧盟纺织品偶氮染料标准 EN14362-1:2012 变更分析[J]. 上海纺织科技, 2013, 41(8): 48–50  
Su XM, Du YQ. Analysis of the changed section of new standard EN14362-1:2012 [J]. Shanghai Textile Technol, 2013, 41(8): 48–50.

[6] 丁颖, 张召阳, 王莉, 等. 禁用偶氮染料的中间体及其毒性[J]. 上海工程技术大学学报, 2011, 25(4): 314–319.  
Ding Y, Zhang ZY, Wang L, *et al.* Intermediates of banned azo dyes and their toxicity [J]. J Shanghai Univ Eng Sci, 2011, 25(4): 314–319.

[7] 郑辉, 张今君, 夏慧丽. 具色塑料餐具及其色母粒中主要有有害物质检测技术研究进展[J]. 包装与食品机械, 2012, 30(4): 54–57.  
Zheng H, Zhang JJ, Xia HL. Advance in detection study on the harmful in plastic tableware with color and color masterbatches [J]. Packag Food Mach, 2012, 30(4): 54–57.

[8] 孙利, 陈志锋, 储晓刚. 浅析食品接触材料中的芳香胺问题[J]. 食品

与机械, 2006, 22(6): 121–126.  
Sun L, Chen ZF, Chu XG. Analysis of primary aromatic amines in food contact materials [J]. Food Mach, 2006, 22(6): 121–126.

[9] 阿尔布雷希特 米勒. 塑料着色[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.  
Miller A. Plastic coloring [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.

[10] European Union, 2007/19/EC amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and Council Directive 85/572/EEC laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs [S].

[11] 张炜. 某些食品及环境污染物的毛细管电泳/电色谱分离与检测[M]. 福州: 福州大学, 2006.  
Zhang W. Capillary electrophoresis and pressurized capillary electrochromatography separation and determination of some pollutants in food and environment [M]. Fuzhou: Fuzhou University, 2006.

[12] 吴晓云. 非水毛细管电泳与液相色谱用于胺类和肽类化合物的分离[M]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2011.  
Wu XY. Separation of amines and peptide compounds by nonaqueous capillary electrophoresis and high performance liquid chromatography [M]. Qufu: Qufu Normal University, 2011.

[13] 王静, 云环, 王寅超, 等. 超高效液相色谱法测定纺织品致癌芳香胺[J]. 毛纺科技, 2013, 8(41): 48–51.  
Wang J, Yun H, Wang YC, *et al.* Determination of the aromatic amine in textile by ultra performance liquid chromatography [J]. Wool Textile J, 2013, 8(41): 48–51.

[14] 朱晓艳, 曹国洲, 肖道清, 等. 离子液体萃取-高效液相色谱法测定食品接触材料中 6 种芳香胺的迁移量[J]. 理化检验-化学分析, 2013, 10(49): 1188–1192.  
Zhu XY, Gao GZ, Xiao DQ, *et al.* HPLC Determination of 6 aromatic amines migrated from food contacting materials with extraction by ionic liquid [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2013, 10(49): 1188–1192.

[15] 李巧. 高效液相色谱法测定纺织品中 22 种致癌芳香胺[J]. 印染助剂, 2016, 3(33): 54–57.  
Li Q. Analysis of 22 kinds of carcinogenic aromatic amines by high performance liquid chromatography [J]. Textile Auxil, 2016, 3(33): 54–57.

- [16] 满正印, 王全林, 李和生, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定具色塑料餐具中 33 种初级芳香胺的残留量和迁移量[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 10(52): 1142–1149.
- Man ZY, Wang QL, Li HS, *et al.* UHPLC-MS/MS determination of residual and migration amounts of 33 primary aromatic amines in colored plastic tablewares [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2016, 10(52): 1142–1149.
- [17] 满正印, 王全林, 李和生, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品级聚苯乙烯和聚乙烯色母粒中 33 种初级芳香胺[J]. 色谱, 2015, 33(3): 267–274.
- Man ZY, Wang QL, Li HN, *et al.* Simultaneous determination of 33 primary aromatic amines in polystyrene and polyethylene masterbatches for foods by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2015, 33(3): 267–274.
- [18] 马洁清, 丁枫芸, 洪苑, 等. 气相色谱-串联质谱法测定不同材质菜板中可分解芳香胺的迁移量[J]. 塑料科技, 2019, 12(47): 137–140.
- Ma JQ, Ding FY, Hong Y, *et al.* Determination of the migration of decomposable aromatic amines in different material cutting boards by GC-MS/MS [J]. *Plast Sci Technol*, 2019, 12(47): 137–140.
- [19] 周培琛, 梁晖, 邓其馨, 等. 分散固相萃取/气相色谱-三重四极杆串联质谱法检测纸张中的 20 种芳香胺[J]. 分析测试学报, 2019, 6(38):

718–723.

Zhou PC, Liang H, Deng QX, *et al.* Determination of 20 aromatic amines in paper by dispersive solid phase extraction/gas chromatography -triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2019, 6(38): 718–723.

- [20] Regulation(EU) No 10/2011 Plastic materials and articles intended to come into contact with food (Text with EEA Relevance) [S].

(责任编辑: 李磅礴)

## 作者简介



白云, 硕士, 工程师, 主要研究方向为材料分析。

E-mail: baiyun8990@163.com



刘伟丽, 博士, 研究员, 主要研究方向为材料分析。

E-mail: liuweili@iccas.ac.cn