

电纺聚苯乙烯纳米纤维固相萃取-气相色谱质谱法 测定复合膜袋中 27 种芳香胺的迁移量

孙多志^{1*}, 罗 婵¹, 孙 颖², 康学军²

(1. 上海市质量监督检验技术研究院, 上海 201114; 2. 东南大学生物科学与医学工程学院, 南京 210096)

摘要: **目的** 建立电纺聚苯乙烯纳米纤维固相萃取-气相色谱质谱法测定复合膜袋中 27 种芳香胺的迁移量的方法。**方法** 样品经活化的、由电纺纳米聚苯乙烯材料制作的固相萃取小柱上样后, 使用叔丁基甲醚洗脱, 采用程序升温进样口进样。采用气相色谱质谱法(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)测定复合膜袋中 27 种游离芳香胺在水基食物模拟物中的迁移量, 选择离子内标法定量。**结果** 电纺纳米聚苯乙烯材料对水基食品模拟物中的芳香胺具有很好的吸附分离能力, 27 种芳香胺的回收率为 80.2%~110.4%, 精密密度在 2.0%~6.9%之间, 定量限达到 0.01 mg/kg。**结论** 电纺纳米材料比表面积大, 且对芳香胺类物质有较好的吸附能力, 在满足标准方法检出限的要求下大大降低了洗脱有机溶剂的使用量, 该种材料在仪器分析中有较强的应用前景, 且该方法准确、灵敏, 适用于水基食物模拟物中的 27 种芳香胺含量的测定。

关键词: 电纺纳米纤维; 聚苯乙烯; 芳香胺; 固相萃取柱

Determination of 27 aromatic amines migration in composite film bags by electrospun polystyrene nanofiber solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry

SUN Duo-Zhi^{1*}, LUO Chan¹, SUN Ying², KANG Xue-Jun²

(1. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 201114, China;
2. School of Biological Science and Medical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 27 kinds of aromatic amines migration in composite film bags by electrospun polystyrene nanofiber solid phase extraction- gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** After the sample was loaded on an activated solid phase extraction column made of electrospun nano-polystyrene material, eluted with tert-butyl methyl ether, and injected with a temperature-programmed injection port. The migration of 27 kinds of free aromatic amines in the composite membrane bag in the water-based food simulators were determined by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS), and quantified by the ion internal standard method. **Results** The electrospun nano polystyrene material had good adsorption and separation ability for aromatic amines in water-based food simulants. The recoveries of 27 kinds of aromatic amines were 80.2%~110.4%, and the precision was 2.0%~6.9%. The limit of quantitation was

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFF0215200)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2018YFF0215200)

*通信作者: 孙多志, 高级工程师, 主要研究方向为食品包装材料、玩具、童车中有机化合物的色谱分析检测技术。E-mail: duozhis@126.com

*Corresponding author: SUN Duo-Zhi, Senior Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, No. 900, Jiangyue Road Shanghai 201114, China. E-mail: duozhis@126.com

0.01 mg/kg. **Conclusion** Electrospinning nanomaterials have large specific surface area, and have good adsorption capacity for aromatic amines, which can greatly reduce the amount of elution organic solvents while meeting the detection limit requirements of standard methods. Therefore, this kind of materials has a strong application prospect in instrumental analysis, which is accurate, sensitive and suitable for the determination of 27 kinds of aromatic amines in water-based food simulators.

KEY WORDS: electrospun nanofiber; polystyrene; aromatic amine; solid phase extraction column

0 引言

随着纳米科技的进步和样品前处理技术的完善, 纳米纤维受到广泛的关注和应用^[1-4]。在纳米纤维材料制备方法中, 静电纺丝技术是最简单有效的方法之一, 纺织出的纤维直径在微米到纳米级别, 可以方便地将多种有机或无机分子与聚合物混合纺出二维或三维的纳米纤维网状结构材料, 从而制备得到具有潜在功能修饰性、适宜机械性的纤维。将纤维填充到适当形状的柱形壳体中可制备得到固相萃取柱。纳米纤维具有表面积大的特点, 可以提高提取富集效率, 而且可以有效降低溶剂使用量, 因此用于分析检测的前处理时具有优明显势^[5]。

初级芳香胺(primary aromatic amines, PAAs)是一种毒性较强的致癌物质, 可通过皮肤、胃肠道和呼吸道进入人体, 进而危害人体健康^[6], PAAs 通过活化作用改变人体的 DNA 结构, 引起病变和诱发恶性肿瘤, 导致膀胱癌、输尿管癌、肾癌等恶性疾病^[7-8]。食品接触塑料包装在生产过程中使用的颜色添加剂可能会释放出初级芳香胺, 残留到食品包装材料中, 进而迁移到食物, 对人体健康造成威胁。

已见报道的 PAAs 检测方法有液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[6,9-12]、液相色谱法^[13]、气相色谱-质谱联用法^[14-19]等, 但这些方法需过柱、浓缩、复溶等较为复杂的前处理步骤, 使用的洗脱溶剂在 15~80 mL。分散固相萃取技术(dispersive solid phase extraction, dSPE)可有效去除基质干扰^[20-22], 但不同的样品基质需要不同分散剂, 商品化的试剂盒使用范围较窄, 且主要用于筛查方法。鉴于此, 本研究采用了一种新型的电纺聚苯乙烯纳米材料制作的固相萃取柱, 采用的静电纺丝技术成熟, 物料易获取且成本低, 并能减少溶剂使用量, 有效地富集水基模拟物中的芳香胺类化合物, 并结合气相色谱-质谱(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)法对复合膜袋样品水基食品模拟物中的 27 种芳香胺进行检测, 以期为准确测定食品接触材料中芳香胺的迁移量提供方法参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Clarus 500 气相色谱质谱仪, 配置电子轰击(electron

impact, EI) 离子源、程序升温汽化(programmable temperature vaporizing, PTV)进样口(美国珀金埃尔默公司); PY-VM24 固相萃取装置(美国 SUPELCO 公司)。

甲醇、乙醚、叔丁基甲醚(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 26 种芳香胺混标(300 mg/L, 北京曼哈格生物科技有限公司); 1,3-苯二胺(纯度 99.6%, 德国 Dr Ehrenstorfer 公司); 氘带葱(纯度 99.5%, 美国 Chem Service 公司)。

食品接触材料复合膜袋样品来自商店或网络购买。

1.2 标准溶液配制

1,3-苯二胺母液(1008 mg/L): 称取 0.0504 g 到 50 mL 棕色容量瓶中, 甲醇定容, 摇匀静置备用。

1,3-苯二胺中间溶液(50 mg/L): 准确移取 0.50 mL 母液到 10 mL 棕色容量瓶中, 甲醇定容, 摇匀静置备用。

27 种芳香胺混合标准溶液(5 mg/L): 分别移取 0.168 mL 26 种芳香胺混标和 1.00 mL 1,3-苯二胺中间溶液到 10 mL 棕色容量瓶中, 叔丁基甲醚定容, 摇匀静置备用。

氘带葱内标溶液(1004 mg/L): 称取 0.0252 g 到 25 mL 棕色容量瓶中, 甲醇定容, 摇匀静置备用。

氘带葱内标中间溶液(10 mg/L): 准确移取 0.10 mL 的内标液(1000 mg/L)到 10 mL 容量瓶, 叔丁基甲醚定容, 摇匀静置备用。

1.3 实验方法

1.3.1 仪器条件

GC 条件: PTV 程序升温不分流进样, PTV 升温程序为: 100 °C 保持 0.1 min, 以 50 °C/min 升到 300 °C 保持 2 min, 进样体积: 1 μL, 色谱柱柱箱升温程序: 50 °C 保持 2 min, 15 °C/min 到 200 °C, 保持 5 min, 25 °C/min 到 280 °C, 保持 6 min。

MS 条件: 传输线温度 280 °C, 离子源温度 230 °C, 各化合物选择离子和定量离子见条件优化结果。

1.3.2 前处理方法

食品接触材料及制品按照 GB 31604.1—2015《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》和 GB 5009.156—2016《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》的要求进行迁移实验。本研究使用复合膜袋作为样品, 按照实际样品的面积/体积比(6:1,

S:V), 选择水作为食品模拟物, 在 60 °C, 10 d 的条件下进行迁移实验, 取第一次迁移试验浸泡液待测; 首先依次使用 0.5 mL 甲醇和 0.5 mL 水活化电纺聚苯乙烯纳米固相萃取小柱, 然后准确移取 2.0 mL 浸泡液, 加入 20 μ L 氘代葱内标中间溶液混匀后上样到小柱中, 抽真空使待测试液流经小柱, 在 0.5 mL/min 流速下, 使用 0.4 mL 叔丁基甲醚分 2 次洗脱, 收集洗脱液, 使用 GC-MS 仪器检测。

2 结果与分析

2.1 萃取小柱比对

根据参考文献以及本实验的数据, 对不同固相萃取小柱性能进行比较, 见表 1。文献方法的固相萃取柱由于

柱床体积较大, 洗脱剂用量较大, 都需要加热氮吹或旋转蒸发等操作, 耗时较多。本研究的方法使用的固相萃取小柱, 纳米纤维小柱填料少(约 10 mg), 洗脱剂用量少, 可以省略通常的加热挥发溶剂的浓缩步骤, 大大节省了操作时间, 且方法回收率满足要求。

2.2 内标物和洗脱条件的选择

本研究实验了氘代葱和氘代茈作为内标, 实验结果表明氘代葱出峰时间在 14.48 min, 氘代茈出峰时间在 28.433 min, 本研究最后一个物质 3,3'-二甲氨基联苯胺出峰时间在 22.78 min, 因此最终选择了氘代葱做内标物。各化合物的选择离子参数见表 2, 典型色谱图如图 1, 可知各峰形区分度良好, 满足实验要求。

表 1 不同固相萃取小柱的比较
Table 1 Comparison of different solid phase extraction columns

| 序号 | 前处理步骤 | 固相萃取柱型号 | 洗脱体积 | 回收率/% | 参考文献 |
|----|----------------------------------|-------------------------|---------------|------------|------|
| 1 | 上样, 洗脱, 氮吹浓缩到 2.0 mL, 外标法 | Cleanert SLE-OD 偶氮染料专用柱 | 20 mL 甲醇洗脱 | 61.8~109.2 | [8] |
| 2 | 上样, 洗脱, 然后旋蒸, 最后氮吹后定容至 1 mL, 外标法 | 石墨化碳固相萃取柱 | 15~20 mL 甲醇洗脱 | 72.5~115 | [10] |
| 3 | 上样, 洗脱, 浓缩净干定容到 5.0 mL, 外标法 | 提取柱(论文未提及) | 80 mL 乙醚洗脱 | 84.9~105.1 | [17] |
| 4 | 上样, 洗脱后检测, 内标法 | 电纺纳米固相萃取柱 | 0.4 mL 叔丁基甲醚 | 80.2~110.4 | 本文 |

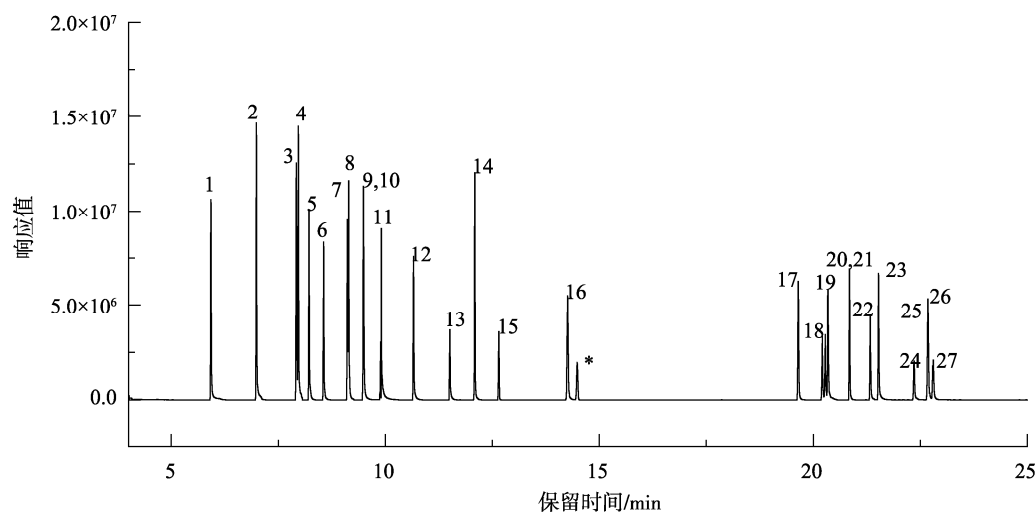
表 2 各芳香胺化合物的定性定量离子、线性方程、相关系数、定量限和检出限
Table 2 Qualitative and quantitative ions, linear equations, correlation coefficients, quantitation limits and detection limits of each aromatic amine compound

| 序号 | 芳香胺名称 | 定性定量离子 | 线性方程 | 相关系数 r^2 | 定量限/(mg/kg) | 检出限/(mg/kg) |
|----|-------------|----------------|--------------------|------------|-------------|-------------|
| 1 | 苯胺 | 93*, 66, 39 | $Y=0.7617X+0.0138$ | 0.999 | 0.0005 | 0.0002 |
| 2 | 邻甲苯胺 | 106*, 77, 89 | $Y=0.7015X-0.0025$ | 0.998 | 0.0005 | 0.0002 |
| 3 | 2,4-二甲基苯胺 | 121*, 106, 120 | $Y=0.3906X-0.0036$ | 0.997 | 0.0005 | 0.0002 |
| 4 | 2,6-二甲基苯胺 | 121*, 106, 120 | $Y=0.554X+0.0005$ | 0.999 | 0.0005 | 0.0002 |
| 5 | 邻甲氧基苯胺 | 108*, 80, 123 | $Y=0.3527X-0.0123$ | 0.998 | 0.0005 | 0.0002 |
| 6 | 对氯苯胺 | 127*, 65, 92 | $Y=0.5063X+0.0014$ | 0.999 | 0.0010 | 0.0004 |
| 7 | 3-氨基对甲苯甲醚 | 122*, 137, 94 | $Y=0.4008X-0.0184$ | 0.997 | 0.0005 | 0.0002 |
| 8 | 2,4,5-三甲基苯胺 | 120*, 135, 134 | $Y=0.4986X-0.0153$ | 0.997 | 0.0010 | 0.0004 |
| 9 | 4-氯邻甲苯胺 | 141*, 106, 77 | $Y=0.3675X-0.0054$ | 0.998 | 0.0023 | 0.0009 |
| 10 | 对苯二胺 | 108*, 80, 53 | $Y=0.285X-0.0242$ | 0.995 | 0.0013 | 0.0005 |
| 11 | 1,3-苯二胺 | 108*, 80, 53 | $Y=1.944X-0.0894$ | 0.995 | 0.0013 | 0.0005 |
| 12 | 2,4-二氨基甲苯 | 121*, 122, 94 | $Y=0.3201X-0.0177$ | 0.995 | 0.0005 | 0.0002 |
| 13 | 2,4-二氨基苯甲醚 | 123*, 138, 95 | $Y=0.1868X-0.0147$ | 0.997 | 0.0015 | 0.0006 |
| 14 | 2-萘胺 | 143*, 115, 89 | $Y=0.7714X-0.0246$ | 0.998 | 0.0005 | 0.0002 |
| 15 | 2-氨基-4-硝基甲苯 | 152*, 106, 77 | $Y=0.1318X-0.0108$ | 0.995 | 0.0010 | 0.0004 |

表 2(续)

| 序号 | 芳香胺名称 | 定性定量离子 | 线性方程 | 相关系数 r^2 | 定量限/(mg/kg) | 检出限/(mg/kg) |
|----|-----------------------|----------------|--------------------|------------|-------------|-------------|
| 16 | 4-氨基联苯 | 169*, 141, 115 | $Y=0.7207X-0.0365$ | 0.997 | 0.0008 | 0.0003 |
| 17 | 对氨基偶氮苯 | 92*, 197, 120 | $Y=0.3711X-0.0245$ | 0.995 | 0.0005 | 0.0002 |
| 18 | 4,4'-二氨基二苯醚 | 200*, 108, 171 | $Y=0.172X-0.0179$ | 0.996 | 0.0023 | 0.0009 |
| 19 | 4,4'-二氨基二苯甲烷 | 198*, 106, 182 | $Y=0.1713X-0.0194$ | 0.995 | 0.0018 | 0.0007 |
| 20 | 联苯胺 | 184*, 92, 156 | $Y=0.4692X-0.0486$ | 0.995 | 0.0020 | 0.0008 |
| 21 | 邻氨基偶氮甲苯 | 106*, 225, 134 | $Y=0.4354X-0.0348$ | 0.995 | 0.0005 | 0.0002 |
| 22 | 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 | 226*, 211, 120 | $Y=0.1493X-0.0168$ | 0.995 | 0.0018 | 0.0007 |
| 23 | 3,3'-二甲基联苯胺 | 212*, 106, 195 | $Y=0.4681X-0.0447$ | 0.996 | 0.0010 | 0.0004 |
| 24 | 4,4'-二氨基二苯硫醚 | 216*, 184, 80 | $Y=0.1607X-0.0197$ | 0.996 | 0.0100 | 0.0040 |
| 25 | 4,4'-次甲基双-(2-氯苯胺) | 231*, 266, 195 | $Y=0.1277X-0.0176$ | 0.995 | 0.0023 | 0.0009 |
| 26 | 3,3'-二氯联苯胺 | 252*, 254, 126 | $Y=0.2747X-0.0277$ | 0.995 | 0.0008 | 0.0003 |
| 27 | 3,3'-二甲氧基联苯胺 | 244*, 201, 158 | $Y=0.128X-0.0183$ | 0.996 | 0.0020 | 0.0008 |
| 28 | 氘代萘 | 188*, 187, 189 | / | / | / | / |

注: *为定量离子。



注: 序号同表 2。

图 1 标准溶液总离子流色谱图(0.8 mg/L)

Fig.1 Total ion flow chromatogram of standard solution (0.8 mg/L)

配制 0.1 mg/L 的芳香胺混合标准水溶液(含内标), 取样 2 mL 上样经活化的固相萃取小柱, 抽干, 然后分别使用 0.2、0.4 和 0.6 mL 的甲醇、乙醚、叔丁基甲醚洗脱, 各化合物回收率与相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 统计数据如表 3。可知叔丁基甲醚有较强的洗脱能力, 经过实验最终采用 0.4 mL 叔丁基甲醚洗脱。

2.3 线性方程、定量限和检出限

分别移取 27 种芳香胺混合标准溶液(5 mg/L)0.05、0.10、0.20、0.40 和 0.80 mL 到 5 mL 容量瓶中, 加入 0.25 mL

氘带萘内标中间溶液(10 mg/L), 叔丁基甲醚定容, 摇匀静置得到系列标准溶液浓度为 0.05、0.10、0.20、0.40 和 0.80 mg/L; 然后进行测定得到各化合物的线性方程, 见表 2, 可知各物质在线性浓度范围内, 线性关系较好。

使用 0.05 mg/L 的 27 种芳香胺混合标准溶液, 重复进样 7 次, 计算 27 种化合物的信噪比(S/N)(在 49~1502 之间)能达到定量限(10 倍 S/N)的要求, 定量限范围为 0.0005~0.01 mg/kg。检出限为 3 倍 S/N, 通过计算得到各化合物检出限范围为 0.0002~0.004 mg/kg, 详见表 2, 方法灵

灵敏度较高。

2.4 方法回收率和精密度

分别在 0.01、0.05 和 0.1 mg/kg 浓度下进行加标回收

率实验, 结果如表 4 所示。回收率在 80.2%~110.4%, 精密度在 2.0%~6.9%, 符合痕量分析对检测方法回收率(60%~120%)和精密度(10%)的要求。

表 3 洗脱溶剂选择实验数据(n=3)
Table 3 Elution solvent selection experimental data (n=3)

| 溶剂种类 | 洗脱体积 0.2 mL | | 洗脱体积 0.4 mL | | 洗脱体积 0.6 mL | |
|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| | 回收率/% | RSD/% | 回收率/% | RSD/% | 回收率/% | RSD/% |
| 甲醇 | 50.4~94.7 | 3.5 | 75.4~95.1 | 3.9 | 92.4~94.8 | 3.2 |
| 乙醚 | 57.2~95.3 | 4.1 | 87.2~95.7 | 3.4 | 93.2~95.5 | 3.1 |
| 叔丁基甲醚 | 65.7~95.8 | 3.0 | 91.7~95.1 | 2.9 | 93.7~94.9 | 2.8 |

表 4 方法回收率和精密度(n=6)
Table 4 Recovery and precision of the method (n=6)

| 序号 | 芳香胺名称 | 加标理论值/(mg/kg) | 加标回收率/% | 精密度/% | 序号 | 芳香胺名称 | 加标理论值/(mg/kg) | 加标回收率/% | 精密度/% |
|----|-------------|---------------|---------|-------|----|-----------------------|---------------|---------|-------|
| 1 | 苯胺 | 0.01 | 80.6 | 2.7 | 15 | 2-氨基-4-硝基甲苯 | 0.01 | 88.4 | 3.3 |
| | | 0.05 | 86.4 | 2.3 | | | 0.05 | 96.2 | 4.6 |
| | | 0.10 | 87.4 | 2.0 | | | 0.10 | 106 | 4.5 |
| 2 | 邻甲苯胺 | 0.01 | 81.2 | 3.6 | 16 | 4-氨基联苯 | 0.01 | 90.3 | 4.4 |
| | | 0.05 | 80.2 | 2.2 | | | 0.05 | 88.7 | 2.1 |
| | | 0.10 | 82.6 | 4.5 | | | 0.10 | 86.6 | 3.3 |
| 3 | 2,4-二甲基苯胺 | 0.01 | 83.0 | 5.3 | 17 | 对氨基偶氮苯 | 0.01 | 84.2 | 4.9 |
| | | 0.05 | 84.5 | 3.8 | | | 0.05 | 87.0 | 2.5 |
| | | 0.10 | 83.9 | 2.6 | | | 0.10 | 88.6 | 4.9 |
| 4 | 2,6-二甲基苯胺 | 0.01 | 84.2 | 4.3 | 18 | 4,4'-二氨基二苯醚 | 0.01 | 88.4 | 2.5 |
| | | 0.05 | 90.2 | 2.9 | | | 0.05 | 85.6 | 2.6 |
| | | 0.10 | 92.3 | 3.4 | | | 0.10 | 88.3 | 2.4 |
| 5 | 邻甲氧基苯胺 | 0.01 | 92.1 | 4.6 | 19 | 4,4'-二氨基二苯甲烷 | 0.01 | 106.6 | 3.7 |
| | | 0.05 | 83.6 | 2.7 | | | 0.05 | 110.2 | 2.0 |
| | | 0.10 | 100.1 | 3.4 | | | 0.10 | 109.1 | 2.9 |
| 6 | 对氯苯胺 | 0.01 | 87.1 | 5.1 | 20 | 联苯胺 | 0.01 | 100.0 | 2.2 |
| | | 0.05 | 84.5 | 2.3 | | | 0.05 | 85.1 | 2.5 |
| | | 0.10 | 92.3 | 4.1 | | | 0.10 | 83.4 | 4.6 |
| 7 | 3-氨基对甲苯甲醚 | 0.01 | 87.4 | 4.3 | 21 | 邻氨基偶氮甲苯 | 0.01 | 87.7 | 4.0 |
| | | 0.05 | 89.5 | 3.7 | | | 0.05 | 100.0 | 4.7 |
| | | 0.10 | 87.1 | 3.6 | | | 0.10 | 104.5 | 2.3 |
| 8 | 2,4,5-三甲基苯胺 | 0.01 | 84.2 | 4.2 | 22 | 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 | 0.01 | 84.3 | 3.8 |
| | | 0.05 | 90.2 | 2.5 | | | 0.05 | 80.9 | 2.6 |
| | | 0.10 | 86.2 | 3.5 | | | 0.10 | 86.6 | 2.8 |

表 4(续)

| 序号 | 芳香胺名称 | 加标理论值 (mg/kg) | 加标回收率 /% | 精密度 /% | 序号 | 芳香胺名称 | 加标理论值 (mg/kg) | 加标回收率 /% | 精密度 /% |
|----|------------|------------------|-------------|-----------|----|--------------------|------------------|-------------|-----------|
| 9 | 4-氯邻甲苯胺 | 0.01 | 86.7 | 5.9 | 23 | 3,3'-二甲基联苯胺 | 0.01 | 87.3 | 3.3 |
| | | 0.05 | 92.5 | 3.5 | | | 0.05 | 107.4 | 2.0 |
| | | 0.10 | 100.7 | 2.3 | | | 0.10 | 103.6 | 2.9 |
| 10 | 对苯二胺 | 0.01 | 87.1 | 2.5 | 24 | 4,4'-二氨基二苯硫醚 | 0.01 | 86.8 | 3.6 |
| | | 0.05 | 86.6 | 2.3 | | | 0.05 | 85.1 | 3.0 |
| | | 0.10 | 92.3 | 2.9 | | | 0.10 | 90.9 | 4.3 |
| 11 | 1,3-苯二胺 | 0.01 | 87.8 | 4.2 | 25 | 4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺) | 0.01 | 85.4 | 4.4 |
| | | 0.05 | 100.2 | 6.2 | | | 0.05 | 96.0 | 2.5 |
| | | 0.10 | 110.4 | 3.6 | | | 0.10 | 106.9 | 3.7 |
| 12 | 2,4-二氨基甲苯 | 0.01 | 90.3 | 5.5 | 26 | 3,3'-二氯联苯胺 | 0.01 | 80.3 | 6.4 |
| | | 0.05 | 90.9 | 6.2 | | | 0.05 | 88.7 | 3.4 |
| | | 0.10 | 86.6 | 2.7 | | | 0.10 | 86.6 | 2.8 |
| 13 | 2,4-二氨基苯甲醚 | 0.01 | 87.6 | 5.4 | 27 | 3,3'-二甲氧基联苯胺 | 0.01 | 84.5 | 5.4 |
| | | 0.05 | 110.1 | 3.4 | | | 0.05 | 87.4 | 2.1 |
| | | 0.10 | 103.8 | 4.3 | | | 0.10 | 91.6 | 3.5 |
| 14 | 2-萘胺 | 0.01 | 86.8 | 6.9 | | | | | |
| | | 0.05 | 85.1 | 5.9 | | | | | |
| | | 0.10 | 90.9 | 4.5 | | | | | |

2.5 实际样品检测

将收集到的 15 批次的复合膜袋样品进行了检测, 选择水作为食品模拟物, 按照实际样品的面积/体积比(6:1, S:V), 在 60 °C, 10 d 的条件下进行迁移实验, 取第一次迁移试验浸泡液检测, 所有样品中均未检出 27 种芳香胺迁移量。

3 结论

本研究使用一种电纺纳米聚苯乙烯材料制作的固相萃取柱进行样品前处理, 采用 GC-MS 法检测复合膜袋样品水基食品模拟物中的 27 种芳香胺, 在 0.05 ~ 0.8 mg/L 范围内相关系数均大于 0.995, 回收率范围为 80.2%~110.4%, 精密度范围为 2.0%~6.9%, 均能满足日常检测的要求, 并且能大大降低溶剂的使用量, 简化操作步骤, 是一种非常有应用前景的固相萃取小柱的材料。另外电纺纳米聚苯乙烯材料还有较高的可扩展性, 除了制成传统的固相萃取小柱, 还可以作为吸附材料应用到自动化的固相萃取仪中。

参考文献

- [1] YUN KM, SURYAMAS AB, ISKANDAR F, *et al.* Morphology optimization of polymer nanofiber for applications in aerosol particle filtration [J]. *Sep Purif Technol*, 2010, 75(3): 340-345.
- [2] HWANG K, KWON B, BYUN H. Preparation of PVdF nanofiber membranes by electrospinning and their use as secondary battery separators [J]. *J Membr Sci*, 2011, 378(1-2): 111-116.
- [3] LIU L, LIU ZY, BAI HW, *et al.* Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/degradation using high-performance Ag/TiO₂ nanofiber membrane [J]. *Water Res*, 2012, 46(4): 1101-1112.
- [4] MIZUSHIMA H, YOSHIKAWA M, LI W, *et al.* Electrospun nanofiber membranes from polysulfones with chiral selector aimed for optical resolution [J]. *Eur Polymer J*, 2012, 48(10): 1717-1725.
- [5] 王欣欣, 元学奎, 刘艳菊, 等. 纳米纤维对空气中可挥发性有机污染物富集条件的优化及应用[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(1): 151-154.
WANG XX, QI XK, LIU YJ, *et al.* Optimization of treating conditions and application of nanofiber for VOCs enrichment in air [J]. *New Chem Mater*, 2014, 42(1): 151-154.
- [6] 孙银峰, 牛增元, 叶曦雯, 等. 液相色谱/质谱法测定电气产品塑料部件中的初级芳香胺[J]. *分析化学*, 2009, 37(6): 861-866.
SUN YF, NIU ZY, YE XW, *et al.* Determination of primary aromatic amines in plastic components of electrical and electronic products by high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2009, 37(6): 861-866.
- [7] 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, GHEN ZF, CHU XG. Analysis of primary aromatic amines in food contact materials [J]. *Food Mach*, 2006, 22(6): 121-126.
- [8] 胡晓云, 王磊, 甘蓓, 等. 食品接触材料及制品中芳香胺毒性与检测方法研究进展[J]. *包装与食品机械*, 2018, (3): 53-58.
- HU XY, WANG L, GAN B, *et al.* Advances in researches on toxicity and detection methods of aromatic amines in food contact materials and products [J]. *Packag Food Mach*, 2018, (3): 53-58.
- [9] 张廷贵, 邓其馨, 林艳, 等. 液相色谱串联质谱法测定烟用纸张中的芳香胺[J]. *中国造纸*, 2015, 34(4): 43-47.
- ZHANG TG, DENG QX, LIN Y, *et al.* Determination of aromatic amines in cigarette paper by using liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *China Pulp Paper*, 2015, 34(4): 43-47.
- [10] 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, 52(10): 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, 52(10): 1142-1149.
- [11] PATRICK K, STÉPHANIE C, SUSANNE N, *et al.* Quantitative determination of 58 aromatic amines and positional isomers in textiles by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr*, 2019, 1592: 71-81.
- [12] 王璐, 贺泽英, 孙小杰, 等. UPLC-MS/MS 直接进样快速测定水体中 41 种初级芳香胺[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(9): 2098-2104.
- WANG L, HE ZY, SUN XJ, *et al.* Rapid determination of 41 primary aromatic amines in water by ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with direct injection [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2020, 39(9): 2098-2104.
- [13] 邢飞, 任亮, 颜怀玉, 等. 高效液相色谱法同时检测纺织品中 25 种致癌芳香胺[J]. *印染助剂*, 2020, 37(12): 56-60.
- XING F, REN L, YAN HY, *et al.* Simultaneous determination of 25 carcinogenic aromatic amines in textiles by high performance liquid chromatography [J]. *Textile Auxil*, 2020, 37(12): 56-60.
- [14] 胡晓云, 王磊, 张阿惜, 等. 气相色谱-双质谱联用法同时测定尼龙餐具中 25 种初级芳香胺的迁移量[J]. *分析实验室*, 2019, 38(1): 72-78.
- HU XY, WANG L, ZHANG AX, *et al.* Simultaneous determination of migration amount for 25 primary aromatic amines in nylon tableware by GC/MS-MS [J]. *Chin J Anal Lab*, 2019, 38(1): 72-78.
- [15] 王国军, 黄丹, 陈莉, 等. 气相色谱-质谱法测定儿童餐具中芳香胺迁移量[J]. *包装工程*, 2020, 41(21): 145-152.
- WANG GJ, HUANG D, CHEN L, *et al.* Determination of migration of aromatic amines in children's tableware by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Packag Eng*, 2020, 41(21): 145-152.
- [16] 黄丹, 颜林平, 王燕飞, 等. 气相色谱-质谱法测定食品级色母粒中 23 种初级芳香胺[J]. *塑料科技*, 2020, 48(8): 92-97.
- HUANG D, YAN LP, WANG YF, *et al.* Determination of 23 primary aromatic amines in masterbatches for foods by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Plastic Sci Technol*, 2020, 48(8): 92-97.
- [17] 白云, 钱冲, 胡光辉, 等. 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[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(18): 6543-6551.
- BAI Y, QIAN C, HU GH, *et al.* Study on the azo dye migration of bubble net with color and color masterbatches by reaction decomposition gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(18): 6543-6551.
- [18] BETÜL ÇÖ, MERVE F, DOTSE SC, *et al.* Accurate and sensitive determination of harmful aromatic amine products of azo dyes in wastewater and textile samples by GC-MS after multivariate optimization of binary solvent dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *Microchem J*, 2019, (145): 84-89.
- [19] MAZUMDER S, AHAMED RA, MCGAHEE E, *et al.* A New automated method for the analysis of aromatic amines in human urine by GC-MS/MS [J]. *J Anal Toxicol*, 2019, 43(1): 25-35.
- [20] 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*, 2009, 38(6): 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*, 2009, 38(6): 718-723.
- [21] 叶曦雯, 何静, 李莹, 等. 液液萃取-分散液液微萃取-气相色谱-质谱联用测定纺织废水中痕量禁用偶氮染料[J]. *色谱*, 2020, 38(2): 255-263.
- YE XW, HE J, LI Y, *et al.* Determination of trace azo dyes in textile wastewater by liquid-liquid extraction and dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2020, 38(2): 255-263.
- [22] 丁明珍, 彭璟, 马少玲, 等. 分散液相微萃取-气相色谱-质谱法测定环境水样中 5 种芳香胺的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2018, 54(10): 1172-1176.
- DING MZ, PENG J, MA SL, *et al.* Determination of 5 aromatic amines in environmental water sample by GC-MS with dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2018, 54(10): 1172-1176.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



孙多志, 高级工程师, 主要研究方向为食品包装材料、玩具、童车中有机化合物的色谱分析检测技术。

E-mail: duozhis@126.com