

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

周培琛, 梁 晖, 邓其馨, 张建平, 黄延俊, 黄华发,
刘泽春, 刘江生, 许寒春*, 谢 卫

(福建中烟工业有限责任公司 技术中心, 福建 厦门 361022)

摘要:建立了纸张中的20种芳香胺的分散固相萃取/气相色谱-三重四极杆串联质谱分析方法。纸张中的偶氮染料于(70±2)℃经预处理后还原为芳香胺,向反应后的悬浮液中先加入4 mL 10 mol/L 氢氧化钠溶液,将pH值由弱酸性调至碱性,再加入0.5 mL的3内标(氘代萘、2,4,5-三氯苯胺和氘代蒽)工作溶液、10 mL的叔丁基甲醚,最后加入15 g无水硫酸钠除水,振摇40 min萃取芳香胺。萃取液经分散固相萃取试剂盒(d-SPE)进一步净化、离心后,取上层清液以气相色谱-三重四极杆串联质谱法(GC-MS/MS),在多反应离子监测(MRM)模式下检测,内标法定量。目标物在各自浓度范围内线性关系良好($r^2 > 0.99$),在10、20、50 ng/mL 3个加标水平下的回收率为80.7%~128%,相对标准偏差(RSDs)为0.79%~6.5%,检出限(LOD)为0.05~2.1 ng/mL,定量下限(LOQ)为0.18~5.5 ng/mL。该方法简便快捷,灵敏度高,可用于纸张中芳香胺的快速检测。

关键词:分散固相萃取(d-SPE);气相色谱-三重四极杆串联质谱法(GC-MS/MS);芳香胺;纸张

中图分类号: O657.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)06-0718-06

Determination of 20 Aromatic Amines in Paper by Dispersive Solid Phase Extraction/Gas Chromatography - Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry

ZHOU Pei-chen, LIANG Hui, DENG Qi-xin, ZHANG Jian-ping, HUANG Yan-jun,
HUANG Hua-fa, LIU Ze-chun, LIU Jiang-sheng, XU Han-chun*, XIE Wei
(Technology Center, China Tobacco Fujian Industrial Co., Ltd., Xiamen 361022, China)

Abstract: A gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) with dispersive solid phase extraction (d-SPE) was developed for the determination of azo colorants in paper. The azo colorants were reduced as aromatic amines after pretreatment. Sequentially, 4 mL 10 mol/L sodium hydroxide solution, 0.5 mL three internal standards (naphthalene-D₈, 2,4,5-trichloro-aniline and anthracene-D₁₀) working solution, 10 mL tert-butyl methyl ether and 15 g anhydrous sodium sulfate were added into the suspension to adjust the pH value from faintly acid to alkaline and absorb water. The aromatic amines were extracted with 10 mL tert-butyl methyl ether via 40 min thorough oscillation. The extract was further purified with d-SPE kits. After centrifugation, the supernatant was determined by GC-MS/MS in highly sensitive and selective multiple reaction monitoring mode (MRM), and quantified by internal standard method. There existed good linear relationships for the target compounds in respective concentration ranges, with their correlation coefficients (r^2) larger than 0.99. The recoveries at three spiked levels of 10, 20 and 50 ng/mL were between 80.7% and 128%, with the relative standard deviations (RSDs) of 0.79% - 6.5%. The limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) were in the ranges of 0.05 - 2.1 ng/mL and 0.18 - 5.5 ng/mL, respectively. Results showed that the method was simple, rapid and sensitive, was applicable for the rapid detection of aromatic amines in paper.

Key words: dispersed solid phase extraction (d-SPE); gas chromatography-triple quadrupole tan-

收稿日期: 2018-05-16; 修回日期: 2018-12-01

基金项目: 福建中烟工业有限责任公司技术中心科技项目(ZX2017008)

* 通讯作者: 许寒春, 高级工程师, 研究方向: 实验室管理及化学研究, E-mail: xhc10482@fjtcc.cn

dem mass spectrometry (GC-MS/MS); aromatic amines; paper

偶氮染料广泛应用于纺织品、包装纸和皮革等材料的染色,部分合成偶氮染料在自然条件下会降解为芳香胺,可能对人体产生一定危害^[1-2]。因此在纺织品、包装纸、皮革及废水处理等行业,各个国家和地区均颁布了芳香胺的检测标准^[3-7],对芳香胺的检测方法也有相当广泛的研究^[8-18]。烟用纸张印有图案,且与人体存在口触或手触等接触,因此其安全性备受关注。目前,已有研究建立了液相色谱-串联质谱联用法(LC-MS/MS)^[19-20]、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)^[21]等用于检测芳香胺及其迁移率。但这些方法一般需过柱、浓缩、复溶等较为复杂的前处理步骤。分散固相萃取技术(d-SPE)可有效去除基质干扰^[22-23],避免繁琐的样品前处理,提高检测效率。基于此,本研究通过优化色谱、质谱检测条件,结合分散固相萃取技术,建立了同时检测烟用纸张中20种芳香胺的气相色谱-三重四极杆串联质谱联用法(GC-MS/MS),以提高检测效率。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A-7000B 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(美国 Agilent 公司); Elma P300H 型可恒温水浴的超声仪(德国 Elma 公司); 2-16P 型离心机(美国 Sigma 公司); Max Q2000 型振荡器(美国 Thermo 公司); Talboys 数显型多管式涡旋振荡器(美国 Troemner 公司); ML204 型电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); Turbo Vap II 型氮吹浓缩仪(美国 Zymark 公司)。

叔丁基甲醚(色谱纯)、连二亚硫酸钠(分析纯, 85%)购于百灵威科技有限公司; 柠檬酸(分析纯, 上海沃凯化学试剂有限公司); 氢氧化钠、无水硫酸钠均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 3种分散固相萃取试剂盒: 150 mg 无水硫酸镁和 25 mg N-丙基乙二胺(PSA)的 2 mL 试剂盒(5982-5021), 150 mg 无水硫酸镁和 50 mg PSA 的 2 mL 试剂盒(5982-5022), 150 mg 无水硫酸镁、50 mg PSA 和 50 mg C₁₈的 2 mL 试剂盒(5982-5122), 以及 0.45 μm 有机相 PTFE 经济型滤膜均购自美国 Agilent 公司。

100 μg/mL 芳香胺混合标准溶液(迪马科技); 萘-D₈(NA-D₈, >98%, 百灵威科技有限公司); 2, 4, 5-三氯苯胺(99%, 美国 AccuStandard 公司); 蒽-D₁₀(AN-D₁₀, 97.9%, 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。实验用水为超纯水, 由 Milli-Q 超纯水系统(德国 Merck Millipore 公司)制备。

1.2 溶液配制

分别称取 0.010 g(精确至 0.1 mg)萘-D₈、2, 4, 5-三氯苯胺和蒽-D₁₀于烧杯中, 加入适量叔丁基甲醚待完全溶解后, 全部转移到 100 mL 棕色容量瓶中, 以叔丁基甲醚定容至刻度, 配成 1 000 μg/mL 的混合内标储备液。再用叔丁基甲醚逐级稀释为 10、0.5 μg/mL 的混合内标工作液。

准确转移 1 mL 100 μg/mL 的芳香胺混合标准溶液至 10 mL 棕色容量瓶中, 用叔丁基甲醚定容至刻度, 配成 10 μg/mL 的芳香胺混合标准工作液。

分别准确移取一定量的芳香胺混合标准储备液至 10 mL 棕色容量瓶, 各加入 0.5 mL 10 μg/mL 混合内标工作溶液, 定容得 2.0、1.0、0.4、0.1 μg/mL 的芳香胺混合标准工作液。

分别准确移取 0.2、0.1 mL 2 μg/mL 的芳香胺混合标准工作溶液至 10 mL 棕色容量瓶中, 加入 0.5 mL 10 μg/mL 混合内标工作液, 配成 0.04、0.02 μg/mL 的芳香胺混合标准工作液。

1.3 样品前处理

1.3.1 试样制备及提取 接装纸、内衬纸和盒包装纸分别按照 YC 171-2009^[24]、YC 264-2008^[25]和 YC/T 207-2006^[26]裁取, 然后剪成约 0.5 cm × 0.5 cm 的碎片, 混合均匀。

按照文献方法^[19]对纸张样品进行预处理(还原偶氮染料为芳香胺), 然后向三角瓶中分别加入 4 mL 10 mol/L 的氢氧化钠溶液、0.5 mL 10 μg/mL 混合内标工作液、10 mL 叔丁基甲醚和 15 g 无水硫酸钠, 于 200 r/min 振荡 40 min, 静置 2 min。取上清液到 d-SPE 试剂盒中, 于 2 000 r/min 涡旋振荡 2 min, 然后以 6 000 r/min 离心 5 min, 取上清液供检测。

1.3.2 仪器条件 色谱柱: Agilent HP-5 MS UI(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气: He(纯度 ≥ 99.999%); 进样量: 1 μL; 进样口温度: 300 °C; 进样模式: 不分流进样, 1.5 min 后以 100 mL/min

吹扫, 2.5 min 后开启载气节省, 载气节省流量为 20 mL/min; 柱流量: 1 mL/min; 柱温箱升温程序: 初始温度 50 °C, 保持 1.5 min, 以 40 °C/min 升至 120 °C, 再以 5 °C/min 升至 310 °C, 共 41.25 min。传输线温度: 300 °C; 碰撞气(N₂, 纯度 ≥ 99.999%) 流量 2.25 mL/min; 猝灭气(He) 流量 1.5 mL/min; 离子源温度: 300 °C; 四极杆温度: 150 °C; 多反应监测(MRM)模式检测; 内标法定量。

2 结果与讨论

2.1 色谱及质谱条件优化

2.1.1 色谱条件的优化 已报道方法多数采用弱极性的 HP-5 MS^[8-9,14] 或 VF-5 MS^[10,12], 或者中等极性的 DB-35MS^[3,11] 毛细管柱, 配合不同的升温程序, 均可有效分离目标化合物。本实验发现, 采用 HP-5 MS 色谱柱, 结合优化后的升温程序, 20 种芳香胺及内标物分离良好, 且峰形对称, 可在 30 min 内全部出峰(图 1)。

2.1.2 质谱条件的优化 使用 2 μg/mL 的芳香胺混合标准工作液在 m/z 45 ~ 350 范围内进行全扫描, 选择质核比较大、丰度较高的 1~2 个特征离子为前级离子, 对其进行碎裂离子扫描, 碰撞电压为 5~60 eV, 每隔 5 eV 递增。选择丰度较高的离子对为定量离子对, 再选择丰度较小的 2 个离子对为定性离子对。最佳 MRM 采集参数如表 1 所示。

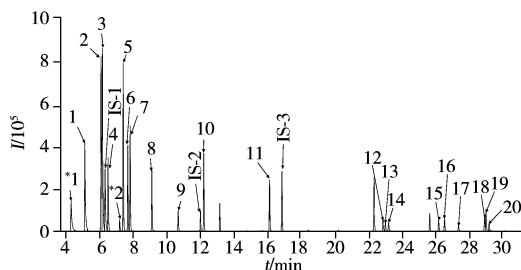


图 1 芳香胺总离子流色谱图

Fig. 1 TIC of the certain aromatic amines
the number 1-20 were as same as those in Table 1

表 1 芳香胺及内标物的保留时间及 MRM 参数

Table 1 Retention time and parameters of MRM of aromatic amines and internal standards

No.	Analyte	CAS No.	t/min	Selective ion pairs	CE/eV
* 1	Aniline(苯胺)	62-53-3	4.311	93.0/66.0**, 93.0/65.0, 66.0/65.0	10, 20, 10
1	<i>o</i> -Toluidine(邻甲苯胺)	95-53-4	5.129	107.1/106.1**, 106.1/77.0, 106.1/79.0	15, 20, 10
2	Dimethylaniline(二甲苯胺)	95-68-1	6.095	121.0/106.1**, 121.0/120.1, 121.0/77.1	20, 20, 40
3	<i>o</i> -Anisidine(邻氨基苯甲醚)	90-04-0	6.175	108.0/80.0**, 123.1/108.0, 123.1/80.0	10, 10, 20
IS-1	Naphthalene-D ₈ (氘代萘)	1146-65-2	6.325	136.1/108.1**, 136.1/84.1, 134.0/82.0	20, 25, 15
4	4-Chloroaniline(对氯苯胺)	106-47-8	6.505	127.0/65.0**, 127.0/92.0, 127.0/100.0	20, 15, 10
* 2	<i>p</i> -Phenylenediamine(对苯二胺)	106-50-3	7.197	108.0/80.0**, 108.0/81.0, 107.0/80.0	25, 10, 10
5	<i>p</i> -Cresidine(2-甲氧基-5-甲基苯胺)	120-71-8	7.408	122.1/94.1**, 122.1/77.0, 137.1/122.1	10, 20, 10
6	2,4,5-Trimethylaniline(2,4,5-三甲苯胺)	137-17-7	7.678	135.1/120.1**, 135.1/134.1, 120.1/77.0	15, 15, 20
7	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine(4-氯邻甲基胺)	95-69-2	7.816	141.0/106.1**, 141.0/77.0, 141.0/51.1	15, 40, 55
8	2,4-Diaminotoluene(2,4-二氨基甲苯)	95-80-7	9.109	122.1/121.1**, 121.1/94.0, 121.1/77.0	15, 10, 20
9	2,4-Diamino-1-methoxybenzene (2,4-二氨基苯甲醚)	615-05-4	10.676	138.0/123.1**, 138.0/95.1, 138.0/51.1	10, 30, 45
IS-2	2,4,5-Trichloroaniline(2,4,5-三氯苯胺)	636-30-6	12.000	195.0/133.0**, 195.0/97.0, 195.0/124.1	30, 50, 20
10	2-Naphthylamine(2-萘胺)	91-59-8	13.147	143.1/115.1**, 143.1/116.1, 116.1/115.1	25, 15, 10
11	4-Aminobiphenyl(4-氨基联苯)	92-67-1	16.107	168.1/167.1**, 169.1/141.1, 169.1/115.0	15, 25, 40
IS-3	Anthracene-D ₁₀ (氘代蒽)	1719-06-8	16.844	188.0/184.2**, 188.0/158.1, 188.0/160.1	35, 35, 25
12	4,4'-Oxydianiline(4,4'-二氨基二苯醚)	101-80-4	22.855	200.0/108.0**, 200.0/171.0, 200.0/80.0	20, 20, 35
13	Benzidine(联苯胺)	92-87-5	22.994	184.0/156.1**, 184.0/167.1, 184.0/166.1	30, 25, 25
14	4,4'-Diaminodiphenylmethane (4,4'-二氨基二苯甲烷)	101-77-9	23.184	198.0/182.1**, 198.0/180.1, 198.0/106.1	15, 35, 15
15	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenyl methane (3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷)	838-88-0	26.154	226.0/211.2**, 226.0/195.1, 226.0/225.2	15, 40, 15
16	3,3'-Dimethylbenzidine(3,3'-二甲基联苯胺)	119-93-7	26.507	212.0/196**, 212.0/180.0, 212.0/195.0	20, 25, 30
17	4,4'-Thiodianiline(4,4'-二氨基二苯硫醚)	139-65-1	27.337	216.0/184.0**, 216.0/215.1, 216.0/80.1	20, 15, 45
18	3,3'-Dichlorobenzidine(3,3'-二氯联苯胺)	91-94-1	28.881	252.0/154.0**, 252.0/181.1, 252.0/127.1	40, 35, 55
19	4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline) (3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷)	101-14-4	28.966	231.1/195.1**, 265.9/231.1, 265.9/195.0	20, 15, 35
20	3,3'-Dimethoxybenzidine(3,3'-二甲氧基联苯胺)	119-90-4	29.149	244.0/201.1**, 244.0/158.1, 244.0/186.1	20, 40, 35

* indicated that certain azo colorants which could generate *p*-aminoazobenzene would be reduced as aniline and *p*-phenylenediamine in this method^[3,6]. If aniline and/or *p*-phenylenediamine was detected from the sample, *p*-aminoazobenzene should be determined according to the reference methods^[4,7]; ** : quantitative ions

2.2 前处理条件的优化

2.2.1 叔丁基甲醚的用量 加标纸张样品在 pH 6.0 的柠檬酸缓冲溶液中经连二亚硫酸钠还原后, 添加 NaOH、内标溶液、无水硫酸钠和一定体积的叔丁基甲醚溶液(5、10、20、30、40、50 mL), 振荡萃取, 考察芳香胺的响应情况。结果显示: 叔丁基甲醚用量在 10 mL 及以上时, 大多数化合物的响应比(目标物峰面积与内标物峰面积的比值)基本趋于平稳。因此选择 10 mL 叔丁基甲醚溶液萃取待测样品。

2.2.2 NaOH 的用量 在偏酸性的溶液中, 芳香胺以铵盐的形态存在, 通过调节溶液 pH 值可形成游离态的芳香胺, 有利于有机溶剂萃取^[11]。由于还原偶氮染料时所用的柠檬酸缓冲溶液的 pH 值约为 6.0, 因此分别向经还原处理后的加标纸张样品溶液中加入一定量 10 mol/L NaOH 溶液(1、2、3、4、5 mL)考察目标物的响应情况。结果表明: 加入 NaOH 后, 对氯苯胺、2-萘胺等目标物的响应比基本不变, 联苯胺、3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷等目标物的响应比随 NaOH 的用量增大略有升高, 加入 4 mL NaOH 后目标物的响应比趋于稳定。这可能是因为联苯胺等化合物的氨基较多、分子结构较复杂, 需较强的碱性环境才能完全转化为游离态化合物, 因此使用 4 mL 10 mol/L NaOH 将铵盐形态的芳香胺转化为游离态。

2.2.3 净化方式及 d-SPE 试剂盒的选择 由于纸张样品印刷所用油墨来源复杂, 许多干扰物质可能被萃取到叔丁基甲醚中。C₁₈和 PSA 具有良好的净化能力^[27], 考察了 3 种分散固相萃取试剂盒(5982-5021、5982-5022、5982-5122)的净化效果, 并与采用滤膜过滤的样品进行比较。结果表明: 对于大部分目标物, 滤膜过滤后的响应比小于试剂盒净化后的响应比, 这可能是样品基质抑制了目标物的响应; 不同试剂盒净化后的响应比无显著差异, 仅小部分目标物(如 3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯甲烷、3, 3'-二甲基联苯胺等)经 5982-5122 试剂盒净化后的响应比高于其他两种试剂盒。因此实验采用 5982-5122 试剂盒净化萃取液。

2.3 方法的检出限、定量下限、回收率与相对标准偏差

按“1.3.1”方法对空白原纸进行处理(不添加内标), 分别取 7 份 1 mL 空白净化液, 氮吹至近干。取 1 份加 1 mL 0.5 μg/mL 的混合内标工作液, 其余 6 份分别加入 1 mL 不同浓度的芳香胺混合标准工作液, 复溶, 配成基质配标工作溶液, 在优化条件下测定, 以待测目标物峰面积与内标峰面积之比(Y)对目标物浓度与相应内标物质的浓度之比(X)绘制标准曲线。结果显示, 20 种芳香胺在其质量浓度范围内线性良好, 相关系数(r^2)大于 0.99。分别以 3 倍和 10 倍信噪比(S/N)计算得 20 种芳香胺的检出限(LOD)和定量下限(LOQ)为 0.05~2.1 ng/mL 和 0.18~5.5 ng/mL。采用标准加入法考察 20 种芳香胺的回收率, 结果显示, 20 种芳香胺在低、中、高 3 个加标水平下的回收率为 80.7%~128%, 相对标准偏差(RSDs, $n=7$)为 0.79%~6.5%(表 2)。表明方法的准确度和精密度可满足分析要求。

表 2 20 种芳香胺的线性方程、线性系数(r^2)、线性范围、加标回收率、相对标准偏差、检出限及定量下限

Table 2 Regression equation, correlation coefficients(r^2), linear range, spiked recoveries, RSDs, LODs and LOQs of 20 aromatic amines

No.	Added (ng · mL ⁻¹)	Regression equation	r^2	Linear range/ (μg · mL ⁻¹)	Recovery/%	RSD/%	LOD/ (ng · mL ⁻¹)	LOQ/ (ng · mL ⁻¹)
1	10, 20, 50	$Y=0.829X+0.0047$	0.9999	0.001~4.0	105, 101, 101	2.0, 1.0, 2.0	0.10	0.30
2	20, 40, 100	$Y=0.764X-0.0172$	0.9998	0.002~8.0	102, 100, 102	1.0, 1.1, 1.7	0.07	0.20
3	10, 20, 50	$Y=1.092X-0.0179$	0.9999	0.001~4.0	104, 101, 102	2.2, 1.1, 2.1	0.20	0.55
4	10, 20, 50	$Y=0.544X-0.0161$	0.9999	0.001~4.0	106, 99.2, 100	0.88, 1.2, 1.7	0.07	0.18
5	10, 20, 50	$Y=1.09X-0.0260$	0.9999	0.001~4.0	104, 98.8, 99.9	0.79, 1.1, 1.7	0.06	0.20
6	10, 20, 50	$Y=0.944X-0.0183$	0.9999	0.001~4.0	101, 98.8, 102	1.5, 1.2, 1.5	0.06	0.20
7	10, 20, 50	$Y=0.804X-0.0145$	0.9999	0.001~4.0	102, 98.8, 100	1.7, 1.3, 1.4	0.05	0.18
8	10, 20, 50	$Y=0.566X-0.0303$	0.9968	0.004~1.0	123, 112, 105	3.5, 2.1, 3.0	0.05	0.18
9	10, 20, 50	$Y=0.860X-0.1199$	0.9918	0.02~2.0	122, 99.7, 87.2	1.9, 2.4, 3.8	1.0	3.5
10	10, 20, 50	$Y=3.202X-0.1051$	0.9999	0.004~4.0	98.7, 97.5, 102	2.2, 1.5, 1.6	0.12	0.25
11	10, 20, 50	$Y=0.452X-0.0252$	0.9991	0.02~4.0	105, 98.1, 101	2.3, 2.3, 2.2	1.0	3.0
12	10, 20, 50	$Y=0.220X-0.0193$	0.9936	0.02~0.40	84.7, 96.9, 126	4.0, 5.6, 3.9	1.0	3.0
13	10, 20, 50	$Y=0.147X-0.1277$	0.9934	0.04~0.4	88.5, 92.8, 122	2.7, 3.9, 2.6	2.1	5.5
14	10, 20, 50	$Y=0.227X-0.0369$	0.9904	0.04~1.0	112, 90.2, 99.1	2.6, 3.0, 2.8	1.6	3.5

(续表2)

No.	Added (ng · mL ⁻¹)	Regression equation	r ²	Linear range/ (μg · mL ⁻¹)	Recovery/%	RSD/%	LOD/ (ng · mL ⁻¹)	LOQ/ (ng · mL ⁻¹)
15	10, 20, 50	Y = 0.655X - 0.115 4	0.995 1	0.04 ~ 2.0	121, 91.4, 83.7	3.5, 3.0, 3.9	1.0	3.0
16	10, 20, 50	Y = 0.330X - 0.060 8	0.994 2	0.04 ~ 2.0	124, 90.0, 80.7	3.1, 3.5, 3.2	1.1	2.5
17	10, 20, 50	Y = 0.168X - 0.007 6	0.995 7	0.02 ~ 0.40	82.1, 90.6, 116	3.0, 4.1, 4.1	1.5	4.0
18	10, 20, 50	Y = 0.296X - 0.024 2	0.995 7	0.02 ~ 2.0	99.9, 89.2, 88.5	3.4, 1.4, 2.6	1.0	3.0
19	10, 20, 50	Y = 0.463X - 0.033 3	0.999 0	0.02 ~ 2.0	96.7, 90.0, 90.0	4.0, 2.4, 2.4	0.6	2.0
20	10, 20, 50	Y = 0.402X - 0.022 7	0.992 4	0.02 ~ 0.40	93.2, 104, 128	6.5, 4.7, 3.3	1.0	3.0

* the number 1 - 20 as same as in Table 1

2.4 实际样品分析

采用本方法检测7个接装纸、6个内衬纸和12个盒包装纸样品。在1个盒包装纸检出4-氯苯胺和2,4-二氨基甲苯(图2);4个盒包装纸分别检出邻氨基苯甲醚、2,4-二氨基甲苯和3,3'-二甲氧基联苯胺各一种,检出的目标物含量为0.20~1.5 mg/kg,远低于国标限量要求^[28-29]。

3 结论

将样品中的偶氮染料还原为芳香胺后,在碱性条件下以叔丁基甲醚萃取,萃取液经d-SPE试剂盒净化后,以GC-MS/MS法检测,建立了纸张中芳香胺的测定方法。本方法简便快捷,灵敏度高,无需过柱、氮吹、复溶等步骤,可用于纸张中芳香胺的快速检测。

致谢:感谢福建鑫叶投资管理集团有限公司为本研究提供了阳性样品,确保实验顺利开展。

参考文献:

- [1] Jin S J, Wu L. *China Fiber Inspection*(金淑娟, 吴丽. 中国纤检), **2010**, (12): 78-79.
- [2] Qian H F, Wang A, Jiang H. *China Fiber Inspection*(钱霍飞, 王安, 蒋红. 中国纤检), **2013**, (7): 85-88.
- [3] EN 14362-1; 2012. Textiles - Methods for Determination of Certain Aromatic Amines Derived From Azo Colorants - Part 1: Detection of the Use of Certain Azo Colorants Accessible with and without Extracting the Fibres. European Committee for Standardization.
- [4] EN 14362-3; 2012. Textiles - Methods for Determination of Certain Aromatic Amines Derived From Azo Colorants - Part 3: Detection of the Use of Certain Azo Colorants which may Release 4-Aminoazobenzene. European Committee for Standardization.
- [5] GB/T 19942-2005. Leather and Fur - Chemical Tests - Determination of Banned Azo Colourants. National Standards of the People's Republic of China(皮革和毛皮化学试验禁用偶氮染料的测定. 中华人民共和国国家标准). **2005**.
- [6] GB/T 17592-2011. Textiles - Determination of the Banned Azo Colourants. National Standards of the People's Republic of China(纺织品禁用偶氮染料的测定. 中华人民共和国国家标准). **2011**.
- [7] GB/T 23344-2009. Textiles - Determination of 4-aminoazobenzene. National Standards of the People's Republic of China(纺织品4-氨基偶氮苯的测定. 中华人民共和国国家标准). **2009**.
- [8] Liu P, Xu Y, Guo J. *J. Anal. Sci.*(刘鹏, 徐焯, 郭静. 分析科学学报), **2011**, 27(4): 451-454.
- [9] Xiao D Q, Chen S H, Zhu X Y, Liu Z M, Ma M, Cao G Z. *J. Instrum. Anal.*(肖道清, 陈少鸿, 朱晓艳, 刘在美, 马明, 曹国洲. 分析测试学报), **2009**, 28(10): 1155-1159.
- [10] Zhao Y, Wang Y F. *Chem. Anal. Meterage*(赵洋, 王元凤. 化学分析计量), **2009**, 18(5): 14-18.
- [11] Hong X Y, Wen Y Y, Lin F, Liang J, Gong Z B. *J. Instrum. Anal.*(洪小燕, 温裕云, 林芳, 梁婧, 弓振斌. 分析测试学报), **2010**, 29(1): 31-34.
- [12] Zhao Y. *Chin. J. Anal. Lab.*(赵洋. 分析实验室), **2009**, 28(12): 39-43.
- [13] Wang C Y, Yang Z J, Xie T T, Shen Y L, Zhang E S, Liu C M. *China Pulp & Paper*(王成云, 杨左军, 谢堂堂, 沈雅蕾, 张恩颂, 刘彩明. 中国造纸), **2011**, 30(11): 7-12.
- [14] Wang C Y, Chu N Q, Xie T T, Shen Y L, Zhang E S, Feng Z R, Liu C M. *China Fiber Inspection*(王成云, 褚乃清, 谢堂堂, 沈雅蕾, 张恩颂, 冯泽锐, 刘彩明. 中国纤检), **2011**, (12): 53-57.

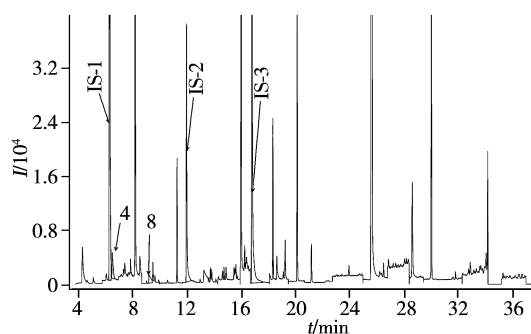


图2 阳性样品总离子流色谱图

Fig. 2 TIC of the positive sample

the peak number were as the same as those in Table 1

- [15] Wang H H, Niu Z Y, Ye X W, Qian Y, Pang S P. *J. Instrum. Anal.* (王卉卉, 牛增元, 叶曦雯, 钱翌, 庞士平. 分析测试学报), **2009**, 28(8): 944 - 948.
- [16] Niu Z Y, Luo X, Ye X W, Wang H H, Li J Y. *Chin. J. Chromatogr.* (牛增元, 罗忻, 叶曦雯, 王卉卉, 李晶莹. 色谱), **2014**, 32(1): 34 - 39.
- [17] Wen Y Y, Ou Y, He M C, Gong Z B. *Chin. J. Chromatogr.* (温裕云, 欧延, 何明超, 弓振斌. 色谱), **2013**, 31(4): 380 - 385.
- [18] Zhong X L, Lu J Y, Hu Y Q. *China Fiber Inspection* (钟雪莲, 陆佳英, 胡燕琴. 中国纤检), **2015**, (24): 68 - 71.
- [19] China Tobacco Quality Supervision and Inspection Center. China Patent (国家烟草质量监督检验中心. 中国专利), CN201410041729.3. [2014 - 04 - 30].
- [20] Zhang T G, Deng Q X, Lin Y, Liu Z C, Xu H C, Xie W. *China Pulp & Paper* (张廷贵, 邓其馨, 林艳, 刘泽春, 许寒春, 谢卫. 中国造纸), **2015**, 34(4): 43 - 47.
- [21] Si X X, Zhang R, Zhang F M, Liu Z H, He P, Shen Q P, Su Z B, Zhu R Z. *J. Instrum. Anal.* (司晓喜, 张蓉, 张凤梅, 刘志华, 何沛, 申钦鹏, 苏钟璧, 朱瑞芝. 分析测试学报), **2015**, 34(11): 1240 - 1245.
- [22] Liu H, Zhou F, Li Y E. *Env. Sci. Manage.* (刘浩, 周芳, 李月娥. 环境科学与管理), **2008**, 33(5): 137 - 139, 185.
- [23] Xu P J, Gao X S, Tao B, Zhang H Y, Jiang S R. *Chin. J. Anal. Chem.* (许鹏军, 高晓莎, 陶晔, 张红艳, 江树人. 分析化学), **2008**, 36(11): 1515 - 1520.
- [24] YC 171 - 2009. Tipping Paper for Cigarette. Chinas Tobacco Industrial Criteria of the People's Republic of China (烟用接装纸. 中华人民共和国烟草行业标准). **2009**.
- [25] YC 264 - 2008. Inner Liner for Cigarette. Chinas Tobacco Industrial Criteria of the People's Republic of China (烟用内衬纸. 中华人民共和国烟草行业标准). **2008**.
- [26] YC/T 207 - 2006. Determination of Volatile Organic Compounds in Cigarette Carton and Packet Packaging Papers - Headspace - Gas chromatography. Chinas Tobacco Industrial Criteria of the People's Republic of China (卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的测定顶空 - 气相色谱法. 中华人民共和国烟草行业标准). **2006**.
- [27] Luo H T, Huang X L, Wu H Q, Zhang Q Y, Zhu Z X, Huang F, Lin X S, Ma Y F, Deng X. *Chin. J. Chromatogr.* (罗辉泰, 黄晓兰, 吴惠勤, 张秋炎, 朱志鑫, 黄芳, 林晓珊, 马叶芬, 邓欣. 色谱), **2017**, 35(8): 816 - 825.
- [28] GB 19601 - 2013. Limit and Determination of 23 Harmful Aromatic Amines in Dye Products. National Standards of the People's Republic of China (染料产品中23种有害芳香胺的限量及测定. 中华人民共和国国家标准). **2013**.
- [29] GB 18401 - 2010. National General Safety Technical Code for Textile Products. National Standards of the People's Republic of China (国家纺织产品基本安全技术规范. 中华人民共和国国家标准). **2010**.

(责任编辑: 周启动)