

# 超声辅助溶剂棒微萃取-液相色谱法 快速测定婴儿配方奶粉中的双酚 A

王 力,刘姝妤,赵 雯,陈百玲,潘家荣  
(三峡大学生物与制药学院,湖北宜昌 443002)

**摘要:**建立超声辅助溶剂棒微萃取-高效液相色谱(UA-SBME-HPLC)方法,用于快速测定婴儿配方奶粉中的双酚 A (BPA)。设计超声辅助溶剂棒微萃取系统,优化后的最佳萃取条件为:溶剂棒的有效长度为 30 mm,萃取溶剂为正辛醇,搅拌速度为 600 r/min,超声时间 10 min,萃取时间 15 min,pH=6 的 HCl 溶液为给体相,0.12 mol/L NaOH 溶液为受体相,NaCl 的加入浓度为 60 g/L。在最优萃取条件下,该方法对 BPA 的平均富集倍数为 102 倍,方法的线性范围为 0.1~100  $\mu\text{g/L}$  ( $r=0.9989$ ),检出限为 0.35  $\mu\text{g/L}$  ( $S/N=3$ ),相对标准偏差 RSD 小于 4.32% ( $n=6$ ),加标回收率为 89.7%~102.8%。研究表明该方法绿色环保,可用于准确快速测定婴儿配方奶粉中的双酚 A。

**关键词:**双酚 A,婴儿配方奶粉,超声辅助溶剂棒微萃取(UA-SBME),高效液相色谱(HPLC)

## Rapid determination of bisphenol A in infant formula milk powder by ultrasound-assisted solvent bar microextraction coupled with high performance liquid chromatography

WANG Li, LIU Shu-yu, ZHAO Wen, CHEN Bai-ling, PAN Jia-rong

(College of Biological and Pharmaceutical Science, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

**Abstract:** A technique for the rapid determination of bisphenol-A (BPA) in infant formula milk powder was developed by ultrasound-assisted solvent bar microextraction coupled with high performance liquid chromatography. The system of ultrasound-assisted solvent bar microextraction was designed. The optimized microextraction conditions were as follows: the length of solvent bar was 30 mm, 1-octanol was used as the extraction solvent, the stirring rate was 600 r/min, the ultrasonic time was 10 min and the extraction time was 15 min, the pH of sample solutions was 6, 0.12 mol/L of NaOH was used as the acceptor phase, the concentration of NaCl was 60 g/L. Under the optimal microextraction conditions, the average enrichment factor was 102, the linear range was 0.1~100  $\mu\text{g/L}$  ( $r=0.9989$ ), the limits of detection was 0.35  $\mu\text{g/L}$  ( $S/N=3$ ), and the relative standard deviations (RSD) was lower than 4.32% ( $n=6$ ). The proposed method was applied to the determination of BPA in infant formula milk powder samples. The spiked recoveries were in the range of 89.7%~102.8%. It was showed that the proposed method was environmentally for the rapid determination of BPA in infant formula milk powder.

**Key words:** bisphenol A (BPA); infant formula milk powder; ultrasound-assisted solvent bar microextraction (UA-SBME); high performance liquid chromatography (HPLC)

中图分类号:TS252.5

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2017)24-0248-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2017.24.048

双酚 A (Bisphenol A, BPA) 作为一种重要的精细化工原料,广泛应用于食品包装材料中。据有关研究报告,BPA 是一种内分泌干扰素,具有雌激素的特性,其在环境中难降解,容易蓄积在生物体内,导致生物体内分泌失调,生殖器官异常、雄体雌性化,甚至有增加乳腺癌和前列腺癌的风险<sup>[1-3]</sup>。在婴儿配方奶粉的生产过程中,挤奶装置中常用的集乳器、流量器等塑料容器和奶粉的包装材料中含有 BPA<sup>[4]</sup>,因此 BPA

由多种途径进入婴儿配方奶粉中,危害婴儿身体健康<sup>[5-6]</sup>。然而,奶粉的基质成分十分复杂且 BPA 含量很低,导致干扰严重,难以直接测定<sup>[7-8]</sup>,分析测定之前需要对奶粉进行富集浓缩等样品前处理过程。

目前,BPA 的分析方法主要有气相色谱-质谱联用法 (GC-MS)、高效液相色谱法 (HPLC) 和液相色谱-质谱联用法 (HPLC-MS) 等<sup>[9-15]</sup>。GC-MS 需要衍生化处理,过程较为繁琐。HPLC 无需衍生化,且成

收稿日期:2017-07-28

作者简介:王力(1982-),女,博士,讲师,研究方向:食品分析化学,E-mail:wangli@ctgu.edu.cn。

基金项目:湖北省教育厅科研项目(B2015256);宜昌市科技局自然基础科学研究与应用专项(A15-302-a05);三峡大学科学基金项目(KJ2013B070)。

本较 HPLC-MS 低,是目前应用较为广泛的检测方法。传统的样品前处理技术通常需要大量有机溶剂,且操作费时繁琐,耗费大量人力物力<sup>[16-17]</sup>。新型的绿色样品前处理技术-液相微萃取具有简单快速、溶剂用量少(微升级)、环境友好、回收率高、富集倍数高等优点<sup>[18-22]</sup>。溶剂棒微萃取(solvent bar microextraction, SBME)是 Hian Kee Lee<sup>[23]</sup>提出的一种新型液相微萃取技术,将中空纤维膜(Hollow Fiber Membrane, HFM)充满有机溶剂,然后将两端密封形成溶剂棒,将其直接放进样品溶液中,搅拌萃取一定时间后,直接进仪器分析。SBME 集采样、萃取和富集于一体,且 HFM 的使用是一次性的,可避免交叉污染。该技术有机溶剂的用量仅需几十微升,是一种绿色的样品前处理技术,已广泛应用于食品药品分析检测中<sup>[24-26]</sup>。另外, HFM 微小的孔径能将奶粉中蛋白质和脂肪等大分子物质隔离在膜外,在实现浓缩富集作用的同时具有净化作用。目前尚未见 SBME 用于双酚 A 检测的报道。

本文用超声辅助溶剂棒微萃取技术,利用超声波强大的热效应、空化效应、乳化效应、强化扩散效应<sup>[27-29]</sup>,加快萃取过程中的传质速度,从而提高萃取效率<sup>[30]</sup>,并与高效液相色谱联用,实现婴儿配方奶粉中 BPA 的萃取、分离、富集和净化工作,研究建立一种婴儿配方奶粉中 BPA 的准确、快速、高效的绿色分析检测技术。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

双酚 A (Bisphenol A, BPA, 99%) 标准对照品 上海阿拉丁试剂公司;甲醇、乙腈 色谱级,美国 Tedia 公司;正辛醇 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;婴儿配方奶粉 购于当地超市。

Agilent 1200 高效液相色谱仪 配有二极管阵列检测器、Instrument 化学工作站,美国安捷伦公司;Thermo Scientific BARNSTEAD EASYpure II 超纯水制备仪;Sartorius ACCULab 电子分析天平 德国赛多利斯公司;ZNCL-s 磁力搅拌器 河南爱博特科技有限公司;JK-100CDE 超声波清洗器 合肥金尼克机械有限公司;Sartorius PB-10 酸度计 德国赛多利斯公司;VP-ODS C<sub>18</sub> 色谱柱(5  $\mu\text{m}$ , 150 mm  $\times$  4.6 mm)、聚偏氟乙烯中空纤维膜(内径 600  $\mu\text{m}$ 、壁厚 200  $\mu\text{m}$ 、孔径 0.2  $\mu\text{m}$ ) 天津膜天膜科技有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 溶剂棒的制备 将 HFM 切成一定长度的小段,放在超声波清洗器中用乙醇清洗,待自然风干后,将 HFM 浸泡在正辛醇中充满其表面空隙和内腔。然后用加热后的镊子将 HFM 两端封口,制成溶剂棒待用。

1.2.2 超声辅助溶剂棒微萃取 向装有 1.0 g 奶粉的萃取瓶中加入 10.0 mL 水溶液,手动振荡后放入超声波清洗器中,在 100 W 的功率和室温下进行超声萃取 10 min,然后将制备好的 30 mm 溶剂棒和磁力搅拌子放入萃取瓶,其中给体相为 pH=6 的 HCl 溶液,受体相为 0.12 mol/L 的 NaOH 溶液。将萃取瓶放在

磁力搅拌器中搅拌速度为 600 r/min 萃取 15 min,结束后取出溶剂棒,剪开其中一端,用 HPLC 进样针吸出有机溶剂正辛醇,直接进 HPLC 分析。

萃取条件研究中,分别考察了溶剂棒的有效长度(10~50 mm)、超声时间(0~20 min)、有机溶剂种类(正辛醇、正己烷、甲苯、氯苯和三氯甲烷)、给体相组成(HCl 调节样品溶液 pH 在 2~7 范围内)、受体相组成(NaOH 溶液浓度在 0.02~0.2 mol/L 范围内)、盐效应(NaCl 的含量在 0~100 g/L 范围内)、搅拌速度(300~900 r/min)和萃取时间(5~40 min)对 BPA 萃取效率的影响。

1.2.3 标准溶液的配制 甲醇溶解 BPA 标准对照品并定容,配制成 100 mg/L 的标准储备溶液,4  $^{\circ}\text{C}$  下保存待用,所需要 1~100 mg/L 的标准溶液用流动相稀释后现配现用。

1.2.4 高效液相色谱条件 VP-ODS 色谱柱(5  $\mu\text{m}$ , 150 mm  $\times$  4.6 mm);检测波长 280 nm;流动相:甲醇-水(70:30, v/v);流速为 1 mL/min;柱温为室温;进样量 5  $\mu\text{L}$ 。

1.2.5 数据处理 将萃取后由 HPLC 获得的 BPA 峰面积及各因素水平导入 OriginPro 8 软件,制作折线图和柱状图。

## 2 结果与分析

### 2.1 超声辅助溶剂棒微萃取条件研究

2.1.1 HFM 的种类选择 通常溶剂棒微萃取大多采用进口的聚丙烯 HFM<sup>[31]</sup>,少数选用聚偏氟乙烯 HFM<sup>[32]</sup>,目前,聚偏氟乙烯 HFM 由于制备过程简单、成本低廉,具有良好的化学稳定性、热稳定性和机械强度,已广泛应用连续膜过滤和膜生物反应器等研究领域。据研究表明,聚丙烯 HFM 的孔隙率为 70%,而聚偏氟乙烯 HFM 孔隙率高达 85%<sup>[33]</sup>。有机溶剂在聚偏氟乙烯 HFM 上的穿透速度更快、体积更大,且吸附的生物大分子物质更少,满足本实验对于膜材料参数的需求。因此,本论文采用聚偏氟乙烯 HFM(内径 600  $\mu\text{m}$ 、壁厚 200  $\mu\text{m}$ 、孔径 0.2  $\mu\text{m}$ )作为溶剂棒的制备材料。

2.1.2 溶剂棒的有效长度 根据 HFM 的内径和长度可以粗略计算溶剂棒内萃取溶剂的体积。分别研究了溶剂棒有效长度在 10~50 mm 范围内对 BPA 的萃取效果。结果表明 10~20 mm 的溶剂棒所含有机溶剂的体积不够 HPLC 进样量的需求,而 40~50 mm 的溶剂棒太长,在实际萃取过程中出现变形和不稳定的情况。因此确定溶剂棒的有效长度为 30 mm,此时有机溶剂的体积约为 8  $\mu\text{L}$ 。

2.1.3 超声时间 奶粉中的脂肪和蛋白质等大分子物质会对 BPA 产生包裹效应。因此,在溶剂棒微萃取之前,先用超声波清洗器对奶粉溶液进行预处理,利用超声波强大的空化效应、乳化效应和强化扩散效应将 BPA 从奶粉基质中释放出来。同时,可以免去沉淀蛋白质和脂肪的繁琐过程。如图 1 所示,随着超声时间的延长, BPA 萃取效率不断增大, 10~20 min 增幅变缓,可能在 10 min 以后 BPA 已经从奶粉基质中释放出来。超声时间太长,温度升高,会增

加 BPA 的水溶性,影响传质过程。因此,选择 10 min 为最适超声时间。

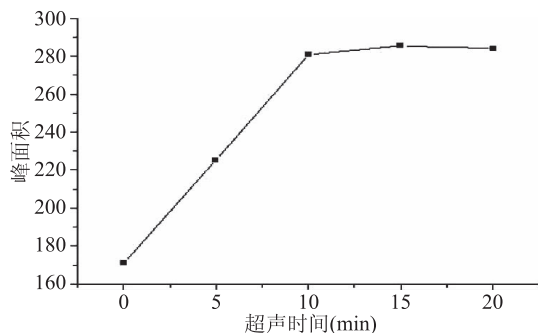


图1 超声时间对 BPA 萃取效率的影响

Fig.1 Effect of ultrasound time on extraction efficiency of BPA

2.1.4 有机溶剂的选择 图2实验结果表明,正辛醇的萃取效果最佳,其次是甲苯和氯苯,三氯甲烷和正己烷的萃取效率较低。原因是三氯甲烷与 BPA 的分子间作用力较弱,导致萃取效率较低,而正己烷具有挥发性,与 BPA 的分子间作用力较弱,萃取效率也不佳。甲苯与 BPA 间存在  $\pi-\pi$  相互作用力,增加了 BPA 的溶解度,但是  $\pi-\pi$  作用力没有氢键作用力强。正辛醇极性较高,与 BPA 之间除了分子间作用力之外,  $-\text{OH}$  还能与 BPA 苯环上的  $-\text{OH}$  形成氢键,从而增加了 BPA 的溶解度,提高萃取效率。另外,正辛醇粘稠度高、挥发性低、水中溶解度低,因此能有效固定在 HFM 孔隙中,保持萃取的稳定性。选择正辛醇为萃取溶剂。

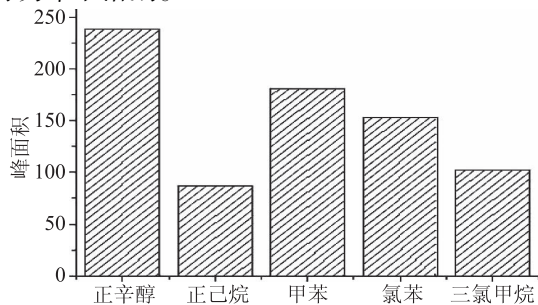


图2 有机溶剂种类对 BPA 萃取效率的影响

Fig.2 Effect of types of organic solvents on extraction efficiency of BPA

2.1.5 给体相和受体相的组成 由于 BPA 呈弱酸性,给体相溶液应该调节成酸性让 BPA 呈分子态,减少其在样品溶液中的溶解度。同时,为了保证 BPA 顺利穿透有机相传递到受体相中,受体相溶液应该调节成碱性让 BPA 呈离子态,以免被反萃取到有机相中。

如图3所示,BPA在  $\text{pH}=6$  时有最大峰面积。因为 BPA 的  $\text{pK}_a$  值为 9.6,当  $\text{pH}=6$  时大部分以分子态存在,降低其在样品溶液中的溶解度,提高了 BPA 的萃取效率。另外,样品溶液酸度过高会使 BPA 质子化,影响其传质到有机相。因此选择  $\text{pH}=6$  的 HCl 溶液为给体相。

结果表明(图4),随着 NaOH 浓度的升高,萃取效率逐渐增大,当 NaOH 浓度为 0.12 mol/L 时,BPA 的萃取效率最高,然后萃取效率随之下降。在萃取

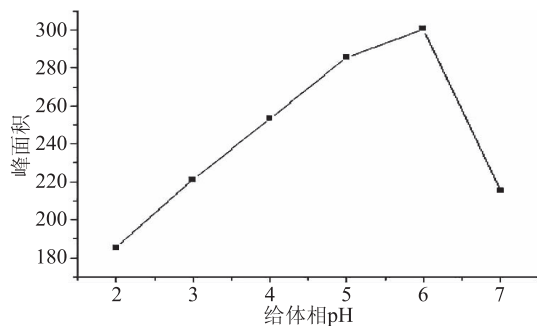


图3 给体相 pH 对 BPA 萃取效率的影响

Fig.3 Effect of pH of the donor phase on extraction efficiency of BPA

过程中,BPA 在 HFM 表面聚集,然后在氢键的作用下被萃取到有机相,随后在 HFM 内腔遇到碱溶液被离子化,又被萃取到受体相中,随着受体相 NaOH 浓度的增大,离子态的 BPA 不断增多,但如果 NaOH 浓度太高则会损坏色谱柱的填料,减少色谱柱的寿命。因此选择 0.12 mol/L 的 NaOH 溶液作受体相溶液。

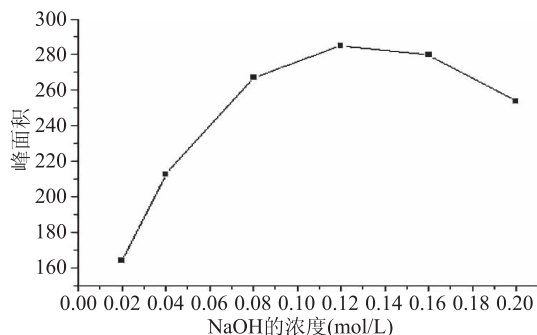


图4 受体相浓度对 BPA 萃取效率的影响

Fig.4 Effect of concentration of NaOH on extraction efficiency of BPA

2.1.6 盐效应 图5结果表明,BPA 的萃取效率随着 NaCl 浓度的增大而增大,在 60 g/L 达到最大值。根据盐析效应,NaCl 在水溶液中产生强烈的水合作用,降低了自由水分子的浓度,从而减少了 BPA 在给体相中的溶解度,有利于传质。然而,盐浓度过大后,导致样品溶液粘度过大,静电作用占主导地位,导致传质效率降低,萃取效率下降。因此确定 NaCl 的加入浓度为 60 g/L。

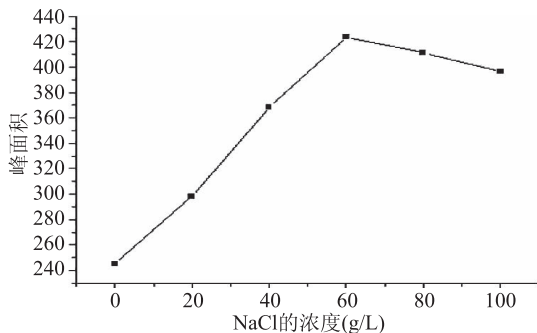


图5 盐效应对 BPA 萃取效率的影响

Fig.5 Effect of concentration of NaCl on extraction efficiency of BPA

表1 婴儿配方奶粉中BPA的超声辅助溶剂棒微萃取方法评价

Table 1 Evaluation of ultrasound-assisted solvent bar microextraction method of BPA in infant formula milk powder

| 目标物 | 富集倍数 | RSD(%) | 线性范围(μg/L) | 相关系数   | 加标回收率(%)   | 检出限(μg/L) |
|-----|------|--------|------------|--------|------------|-----------|
| BPA | 102  | 4.32   | 0.1~100    | 0.9989 | 89.7~102.8 | 0.35      |

注:加标浓度分别为5、20、50 μg/L (n=6)。

2.1.7 搅拌速度 搅拌能加快液相微萃取的传质速度和提高萃取效率。图6表明,随着搅拌速度从300~600 r/min 增大,峰面积随之增大,当超过700 r/min 以后,搅拌过于剧烈导致部分溶剂棒受损,同时HFM表面附着很多气泡,影响传质和精密度。综合考虑,确定600 r/min 为最佳搅拌速度。

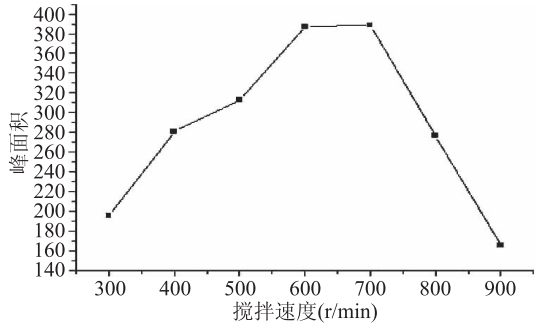


图6 搅拌速度对BPA萃取效率的影响

Fig.6 Effect of stirring rate on extraction efficiency of BPA

2.1.8 萃取时间 液相微萃取的萃取过程是动态平衡,不是完全萃取。结果表明(图7),BPA的萃取效率随着时间的延长而增大,15 min 后萃取基本达到平衡。随着时间的延长,在萃取过程中会在HFM产生大量气泡,同时会造成溶剂棒的损坏,导致萃取失败。因此,在后续实验中选择萃取时间为15 min。

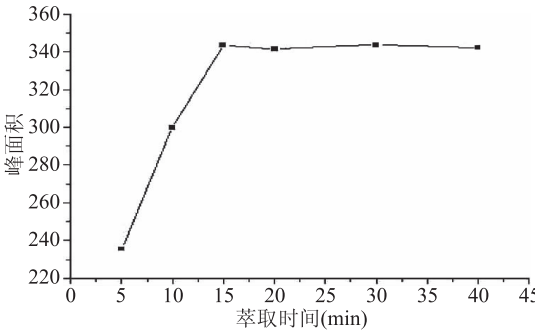


图7 萃取时间对BPA萃取效率的影响

Fig.7 Effect of extraction time on extraction efficiency of BPA

2.2 方法性能评价

在最佳的超声辅助溶剂棒微萃取条件下,研究该技术应用于婴儿配方奶粉中BPA快速测定的线性范围、富集倍数和检出限等,具体数据见表1,萃取后的液相色谱图见图8。在最佳萃取条件下该方法对BPA的平均富集倍数为102倍。方法的线性范围为0.1~100 μg/L (r=0.9989),检出限为0.35 μg/L (S/N=3),加标回收率为89.7%~102.8%,测定的相对标准偏差小于4.32%。

2.3 方法比较

将本方法与GB 31604.10-2016(食品接触材料

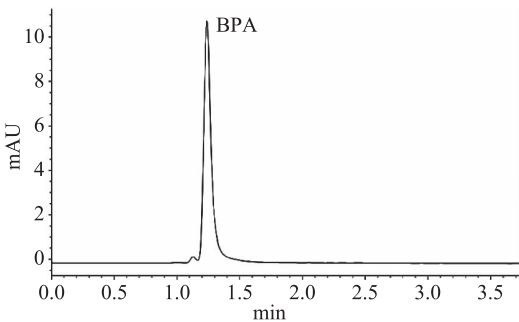


图8 加标婴儿配方奶粉样品  
超声辅助溶剂棒微萃取后色谱图

Fig.8 Chromatograms of infant formula milk powder sample spiked with standards

及制品2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)迁移量的测定)相比较,本方法大大减少了有机溶剂的用量,降低了奶粉中复杂基质对于BPA的影响,操作简单,并大大简化了前处理的步骤。具有萃取时间短(30 min),检测限低(0.35 μg/L)、回收率高(89.7%~102.8%)、重现性好(RSD<4.32%)、溶剂用量少(8 μL)、净化能力突出和环境友好等显著优势。

2.4 实际样品的测定

为了进一步验证本方法的实用性,在当地超市购买两种不同品牌的婴儿配方奶粉,对奶粉样品进行超声辅助溶剂棒微萃取(具体步骤见实验部分1.2.2),测定结果见表2,并对实际样品进行加标回收实验,加标回收率为89.2%~103.5%,RSD低于4.48%。

表2 实际样品测定结果(n=6)  
Table 2 Results of real samples of BPA in infant formula milk powder (n=6)

| 样品编号 | 测定值(μg/L) | 加标量(μg/L) | 回收率(%) | RSD(%) |
|------|-----------|-----------|--------|--------|
| 1#   | ND        | 5         | 89.2   | 4.48   |
|      |           | 20        | 97.1   | 4.31   |
|      |           | 50        | 102.4  | 3.96   |
| 2#   | 1.82      | 5         | 90.9   | 3.11   |
|      |           | 20        | 98.9   | 4.10   |
|      |           | 50        | 103.5  | 3.87   |

注:ND表示未检出。

3 结论

建立了超声辅助溶剂棒微萃取-高效液相色谱联用快速测定婴儿配方奶粉中的BPA的新技术,最佳萃取条件:溶剂棒的有效长度为30 mm,超声处理10 min,以正辛醇作为萃取溶剂,pH=6的HCl溶液为给体相,0.12 mol/L NaOH溶液为受体相,NaCl的加入浓度为60 g/L,搅拌速度为600 r/min,萃取时间

为 15 min。在最佳操作条件下,对 BPA 的平均富集倍数为 102 倍。方法的线性范围为 0.1~100  $\mu\text{g/L}$  ( $r=0.9989$ ),检出限为 0.35  $\mu\text{g/L}$  ( $S/N=3$ ),加标回收率为 89.7%~102.8%,测定的相对标准偏差小于 4.32% ( $n=6$ )。本方法具有操作简单、萃取时间短、检测限低、回收率高、重现性好、溶剂用量少、净化能力突出和环境友好等显著优势,成功应用于实际婴儿配方奶粉样品的快速分析中,加标回收率为 89.2%~103.5%,RSD 低于 4.48%。本方法在奶制品和其他食品分析中有广阔的应用前景。

### 参考文献

- [1] Wang X, Zeng H L, Zhao L X, et al. Selective determination of bisphenol A (BPA) in water by a reversible fluorescence sensor using pyrene/dimethyl beta-cyclodextrin complex[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 556(2): 313-318.
- [2] Yin H, Zhou Y, Ai S, et al. Sensitivity and selectivity determination of BPA in real water samples using PAMAM dendrimer and CoTe quantum dots modified glassy carbon electrode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1-3): 236-243.
- [3] Zimmers S M, Browne E P, O'Keefe P, et al. Determination of free bisphenol A (BPA) concentrations in breast milk of US women using a sensitive LC/MS/MS method[J]. *Cancer Research*, 2013, 73(8): 10.
- [4] 高向阳, 王长青. 流动注射抑制化学发光法快速测定婴幼儿奶瓶中的双酚 A[J]. *食品科学*, 2012, 33(8): 184-187.
- [5] Pandelova M, Piccinelli R, Lopez W L, et al. Assessment of PCDD/F, PCB, OCP and BPA dietary exposure of non-breast-fed European infants[J]. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure and Risk Assessment*, 2011, 28(8): 1110-1122.
- [6] Hatwell K R, Mihalov J J, Bailey A B. Assessing exposure to BPA for infants, toddlers, and adults[J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2012, 244: 140-142.
- [7] 曲双双, 肖光辉, 刘婷, 等. UPLC-MS/MS 法同时测定婴幼儿配方奶粉中的壬基酚和双酚 A[J]. *中国食品添加剂*, 2016(8): 185-190.
- [8] 丘秀珍, 黄志伟, 朱惠娟, 等. 分子印迹磁性固相萃取/液相色谱法检测奶制品中的双酚 A[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(2): 236-241.
- [9] Kubwabo C, Kosarac I, Lalonde K, et al. Quantitative determination of free and total bisphenol A in human urine using labeled BPA glucuronide and isotope dilution mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(18): 4381-4392.
- [10] Zimmers S M, Browne E P, O'Keefe P W, et al. Determination of free Bisphenol A (BPA) concentrations in breast milk of US women using a sensitive LC/MS/MS method[J]. *Chemosphere*, 2014, 104: 237-243.
- [11] Gallo P, Di Marco Pisciotto I, Esposito F, et al. Determination of BPA, BPB, BPF, BADGE and BFDGE in canned energy drinks by molecularly imprinted polymer cleaning up and UPLC with fluorescence detection[J]. *Food Chemistry*, 2017, 220: 406-412.
- [12] 田泉, 刘英丽, 王静, 等. 高效液相色谱法测定 PC 奶瓶中双酚 A 的含量及其迁移量[J]. *食品科学*, 2012, 33(22): 255-258.
- [13] 白玮玮, 刘书慧, 曹江平, 等. 亚临界水萃取-高效液相色谱法测定聚碳酸酯水杯中双酚 A 和苯酚的迁移量[J]. *色谱*, 2013, 31(3): 254-259.
- [14] 胡文凌, 张杰, 余卫娟, 等. 磁固相萃取-高效液相色谱法测定环境水样中双酚 A[J]. *理化检验-化学分册*, 2015, 51(2): 153-156.
- [15] 刁春鹏, 李聪, 彭辉, 等. 基于磁性多壁碳纳米管的涡旋辅助分散基质固相萃取-高效液相色谱检测水中双酚 A[J]. *中国环境监测*, 2016, 32(5): 111-115.
- [16] 吴新华, 丁利, 肖家勇, 等. 单分散磁性亚微米粒子固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定牛奶中的双酚 A[J]. *色谱*, 2011, 29(5): 399-403.
- [17] 马晓斐, 宋炜, 梁天佐, 等. 微波辅助萃取-超高效液相色谱-质谱法测定食品用纸容器中双酚 A[J]. *食品科学*, 2014, 35(16): 165-169.
- [18] Austin J F, Przyjazny A, Kokosa J M. Application of liquid-phase microextraction to environmental analysis[J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1999, 217: 458-459.
- [19] Hyder M, Genberg J, Jonsson J A. Application of hollow fiber liquid phase microextraction for pinic acid and pinonic acid analysis from organic aerosols[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 713: 79-85.
- [20] Shrivastava K, Patel D K. Ultrasound assisted-hollow fibre liquid-phase microextraction for the determination of selenium in vegetable and fruit samples by using GF-AAS[J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(4): 1673-1677.
- [21] 谭小旺, 宋燕西, 魏瑞萍, 等. 三相中空纤维膜液相微萃取-高效液相色谱法测定水中痕量双酚 A[J]. *分析化学*, 2012, 40(9): 1409-1414.
- [22] 康明芹, 李玲, 尚鸿民, 等. 离子液体均相液液微萃取-高效液相色谱法测定水中痕量双酚 A[J]. *分析实验室*, 2017, 36(5): 530-533.
- [23] Jiang X M, Lee H K. Solvent bar microextraction[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(18): 5591-5596.
- [24] Bandforuzi S R, Hadjmohammadi M R. Solvent bar microextraction using a reverse micelle containing extraction phase for the determination of warfarin from human plasma by high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1496: 1-8.
- [25] Wu L, Song Y, Hu M, et al. Application of magnetic solvent bar liquid-phase microextraction for determination of organophosphorus pesticides in fruit juice samples by gas chromatography mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2015, 176: 197-204.
- [26] Wang L, Wang L, Chen J, et al. Ultrasonic-assisted water extraction and solvent bar microextraction followed by gas chromatography ion trap mass spectrometry for determination of chlorobenzenes in soil samples[J]. *Journal of Chromatography A*, (下转第 258 页)

良好的实际应用前景。

### 参考文献

- [1] Kashanian S, Zeidali S H, Omidfar K, et al. Multi-spectroscopic DNA interaction studies of sunset yellow food additive[J]. Molecular Biology Reports, 2012, 39 (12): 10045-10051.
- [2] Pourreza N, Rastegarzadeh S, Larki A. Determination of allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles[J]. Food Chemistry, 2011, 126(3): 1465-1469.
- [3] Tsuda S, Murakami M, Matsusaka N, et al. DNA damage induced by red food dyes orally administered to pregnant and male mice[J]. Toxicological Sciences, 2001, 61(1): 92-99.
- [4] Chung K T. Mutagenicity and carcinogenicity of aromatic amines metabolically produced from azo dyes[J]. Journal of Environmental Science & Health Part C, 2000, 18(1): 51-74.
- [5] Shimada C, Kano K, Sasaki Y F, et al. Differential colon DNA damage induced by azo food additives between rats and mice[J]. Journal of Toxicological Sciences, 2010, 35(4): 547-554.
- [6] 沈坚, 傅晓, 潘旭, 等. 高效液相色谱法测定动物性食品中合成色素[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47(2): 139-143.
- [7] 蒋晓彤, 陈国松, 姜玲玲, 等. 高效液相色谱法同时检测 6 种甜味剂[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 165-168.
- [8] 胡汉高, 张红菱, 李静娜, 等. 二极管阵列高效液相色谱法测定果冻制品中诱惑红[J]. 武汉工业学院学报, 2011, 30(3): 22-25.
- [9] Yoshioka N, Ichihashi K. Determination of 40 synthetic food colors in drinks and candies by highperformance liquid chromatography using a short column with photodiode array detection[J]. Talanta, 2008, 74(5): 1408-1413.
- [10] 饶通德, 陈书鸿, 张六一, 等. 磁性分离富集-分光光度法测定食品中的诱惑红[J]. 光谱实验室, 2012, 29(4): 2164-2168.
- [11] Gan T, Sun J Y, Zhu H J, et al. Synthesis and characterization of graphene and ordered mesoporous  $\text{TiO}_2$  as electrocatalyst for the determination of azo colorants[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(8): 2193-2201.
- [12] 孙章华, 陈美凤, 尹明静, 等. 聚甘氨酸修饰电极测定食品中的诱惑红[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(12): 185-189.
- [13] 胡晴晴, 陶姣姣, 刘旭, 等. 聚 L-精氨酸/石墨烯修饰电极测定诱惑红[J]. 化学传感器, 2016, 36(2): 57-61.
- [14] Pumera M. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4146-4157.
- [15] Zhu C Z, Yang G H, Li H, et al. Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(1): 230-249.
- [16] Zhang Y, Su M, Ge L, et al. Synthesis and characterization of graphene nanosheets attached to spiky  $\text{MnO}_2$  nanospheres and its application in ultrasensitive immunoassay[J]. Carbon, 2013, 57(3): 22-33.
- [17] Zhang Y Y, Bai X Y, Wang X M, et al. Highly sensitive graphene-Pt nanocomposites amperometric biosensor and its application in living cell  $\text{H}_2\text{O}_2$  detection[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(19): 9459-9465.
- [18] Zhang Y, Zeng G M, Tang L, et al. Electrochemical sensor based on electrodeposited graphene-Au modified electrode and nano-Au carrier amplified signal strategy for attomolar mercury detection[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(2): 989-996.
- [19] Aziz A, Lim H N, Girei S H, et al. Silver/graphene nanocomposite-modified optical fiber sensor platform for ethanol detection in water medium[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 206: 119-125.
- [20] Ma X M, Liu Z N, Qiu C C, et al. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol based on glassy carbon electrode modified with gold-graphene nanocomposite[J]. Microchimica Acta, 2013, 180: 461-468.
- [21] Hui J N, Cui J W, Liu L J, et al. An effective amperometric biosensor based on graphene modified gold nanowire arrays for glucose detection[J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(17): 2012-2016.
- [30] 赵艳芳, 宋吉英, 徐鲁斌. 超声辅助分散液相微萃取-高效液相色谱法测定牛奶中的双酚 A[J]. 青岛农业大学学报: 自然科学版, 2011, 28(2): 154-156.
- [31] Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen K E. Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1184(1-2): 132-142.
- [32] Barri T, Jonsson J A. Advances and developments in membrane extraction for gas chromatography-Techniques and applications[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1186(1-2): 16-38.
- [33] Cui S F, Tan S, Ouyang G F, et al. Automated polyvinylidene difluoride hollow fiber liquid-phase microextraction of flunitrazepam in plasma and urine samples for gas chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(12): 2241-2247.

(上接第 252 页)

2012, 1256: 9-14.

[27] Ghasemi J B, Zolfonoun E. Ultrasound-assisted ionic liquid-based microextraction combined with least squares support vector machines regression for the simultaneous determination of aluminum, gallium, and indium in water and coal samples[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(6): 3971-3981.

[28] Yan H Y, Liu B M, Du J J, et al. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of six pyrethroids in river water[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(32): 5152-5157.

[29] Yan H Y, Du J J, Zhang X G, et al. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with capillary gas chromatography for simultaneous analysis of nine pyrethroids in domestic wastewaters[J]. Journal of Separation Science, 2010, 33(12): 1829-1835.