

# 离子液体单滴微萃取-超高效液相色谱联用 测定食品塑料包装材料中 5种邻苯二甲酸酯的研究

龙泽荣<sup>1</sup>, 彭玉梅<sup>1,2</sup>, 刘勇<sup>1,2</sup>, 刘莉<sup>1</sup>, 兰卫<sup>2,\*</sup>

(1.新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院, 新疆乌鲁木齐 830011;

2.新疆医科大学中医学院, 新疆乌鲁木齐 830011)

**摘要:**建立了一种基于离子液体单滴微萃取技术结合超高效液相色谱(IL-SDME-UPLC)对5种邻苯二甲酸酯类物质(PAEs)进行检测的方法,并成功应用于食品塑料包装材料中PAEs的分析。实验分别考察了离子液体种类、离子液体用量、萃取时间、萃取温度及盐效应对PAEs萃取效果的影响。结果表明,以30  $\mu\text{L}$  1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐( $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$ )为萃取剂,在25  $^\circ\text{C}$ 恒温水浴振荡5 min,不加入NaCl的条件下萃取效果最佳。在此优化条件下,结合UPLC测定了油桶及饮料瓶中的五种PAEs。结果显示,五种PAEs在2~100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内线性良好,相关系数 $R^2 > 0.999$ ,方法的检出限为0.3~0.92  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ( $S/N = 3$ )。在10、20、30  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 三个浓度水平下的加标回收率DMP为37.42%~43.50%; DBzP为65.04%~76.90%; DBP为67.22%~79.88%; DCHP为77.60%~89.82%; DOP为81.07%~87.62%,相对标准偏差(RSD)为0.01%~6.66%( $n = 3$ )。该方法绿色、简便、快捷、可操作性强,适用于食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯类的分析检测。

**关键词:**离子液体,单滴微萃取,食品塑料包装材料,邻苯二甲酸酯类

## Ionic liquid-based single-drop microextraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography for determination of five phthalate esters in food plastic packaging materials

LONG Ze-rong<sup>1</sup>, PENG Yu-mei<sup>1,2</sup>, LIU Yong<sup>1,2</sup>, LIU Li<sup>1</sup>, LAN Wei<sup>2,\*</sup>

(1.Xinjiang Uygur Autonomous Region Product Quality Supervision and Inspection Institute, Urumqi 830011, China;

2.School of Chinese Pharmacy, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China)

**Abstract:** Ionic liquid single-drop microextraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography (IL-SDME-UPLC) was developed for extraction and determination of five phthalate esters (PAEs) from food plastic packaging materials. Several important influencing factors on IL-SDME extraction efficiency were investigated, such as the type of ionic liquid, amounts of extraction solvent, extraction time and temperature and salt solution concentration. The results indicated that the optimal experimental conditions were reached under 30  $\mu\text{L}$  1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphates ( $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$ ) as extraction solvent without adding salt after oscillation 5 minutes at 25  $^\circ\text{C}$ . The above-mentioned optimal method was successfully applied to the detection of the five PAEs in oil can and beverage bottle. The results showed excellent linearity at 2~100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  concentration range for the five PAEs. The coefficients of correlation were no less than 0.999 and the limits of detection ranged from 0.3  $\mu\text{g}/\text{mL}$  to 0.92  $\mu\text{g}/\text{mL}$  ( $S/N = 3$ ). The recovery rates of five PAEs at three different spiked levels of 10, 20, 30  $\mu\text{g}/\text{mL}$  were up to 37.42%~43.50% of DMP, 65.04%~76.90% of DBzP, 67.22%~79.88% of DBP, 77.60%~89.82% of DCHP and 81.07%~87.62% of DOP with RSD in the range of 0.01%~6.66% ( $n = 3$ ), respectively. The method was suitable to determine PAEs in food plastic packaging materials with environment-friendly characterization, convince, rapid and high operability.

**Key words:** ionic liquid; single-drop microextraction; food plastic packaging materials; phthalate esters

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2018)06-0227-05

收稿日期: 2017-07-18

作者简介: 龙泽荣(1974-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: long8326rong@163.com。

\* 通讯作者: 兰卫(1969-), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 药物分析, E-mail: lanwei516@sina.com。

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(2012211A107); 新疆维吾尔自治区质监局科技项目(1502)。

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2018.06.041

引文格式:龙泽荣,彭玉梅,刘勇,等.离子液体单滴微萃取-超高效液相色谱联用测定食品塑料包装材料中5种邻苯二甲酸酯的研究[J].食品工业科技,2018,39(6):227-231

邻苯二甲酸酯(PAEs)是塑料制品、玩具、建筑材料、日化品中常用的一类增塑剂和添加剂。由于PAEs分子与塑料基质不以共价键相连,极易容易迁移到周围环境中,通过接触、摄入等方式在人、畜体内积累,严重干扰内分泌系统,导致生殖毒害和其他疾病<sup>[1]</sup>,所以建立行之有效的检测方法对维护人体安全十分重要。气相色谱法(GC)<sup>[2]</sup>、液相色谱法(LC)<sup>[3]</sup>、气质联用法(GC-MS)<sup>[4]</sup>、液质联用法(LC-MS)<sup>[5]</sup>是其目前常用的检测方法。但由于含有PAEs的实际样品来源广泛,基底复杂,样品中的PAEs含量又十分低,为了准确测定目标物的含量,前处理环节就显得十分关键。目前,实验室常用的样品前处理方法主要有固相萃取<sup>[6]</sup>、固相微萃取<sup>[7]</sup>、液液萃取<sup>[8]</sup>和液液微萃取<sup>[9]</sup>等。固相萃取和固相微萃取的方法需要固液分离,耗时较长;而液液萃取法消耗溶剂量大,且不环保。吴翠琴等<sup>[10]</sup>建立了离子液体单滴微萃取-高效液相色谱法测定水体中的7种磺胺类药物,加标回收率达到84.3%~106%;随后她们又基于离子液体单滴微萃取-柱前荧光衍生高效液相色谱法测定了水样中的8种磺胺类药物,同样达到了较好的萃取效果<sup>[11]</sup>;Fan等<sup>[12]</sup>采用[C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>]离子液体萃取,结合高效液相色谱法检测白酒和葡萄酒中的4种PAEs。徐钦良等<sup>[13]</sup>采用同样的方法分别测定了河水、瓶装水和一次性塑料袋中的3种PAEs,加标回收率为85.2%~110%。Fan和徐钦良等设计的富集方法中离子液体用量相对较大(200 μL左右),萃取时间较长(约20 min)。上述研究均利用了离子液体不挥发、低毒、化学性质稳定、对许多无机盐和有机物有良好的溶解性等特征。然而迄今为止采用离子液单滴微萃取(<50 μL)技术应用与食品塑料包装材料中PAEs的分析检测还十分少见。

离子液单滴微萃取是近年来发展起来的一种新型环保分离富集技术。其主要优势在于:萃取溶剂用量非常小,不造成二次污染;与常用的有机试剂相比,富集倍数更大,萃取效率更高;样品和试剂消耗小,操作简便、快捷等。本实验采用离子液体单滴微萃取-超高效液相色谱联用的方法对食品塑料包装材料中的5种邻苯二甲酸酯同时进行分析检测,实验过程中离子液体用量少(30 μL),萃取时间短(5 min),分析速度快,在油桶与饮料瓶加标回收实验中获得较为满意的结果。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

邻苯二甲酸二甲酯(DMP,纯度为99%)、邻苯二甲酸二苄酯(DBzP,纯度为97%)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP,纯度为99%)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP,纯度为99%)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP,纯度为99%) 天津永晟精细化工有限公司;1-丁

基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C<sub>4</sub>MIM][PF<sub>6</sub>])、1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C<sub>6</sub>MIM][PF<sub>6</sub>])、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>]) 纯度≥99%,均由中科院兰州化学物理研究所监制;甲醇(CH<sub>3</sub>OH) 分析纯,纯度为99.5%,西安化学试剂厂;氯化钠(NaCl) 分析纯,纯度≥99.5%,天津市致远化学试剂有限公司;乙腈(CAN) 分析纯,纯度为99.5%,天津富宇精细化工有限公司;乙腈 色谱纯,纯度为99.9%,赛默飞世尔中国有限公司;蒸馏水 美国MiLi-Q纯水系统制备;油桶 企业送检的油壶样品;塑料饮料瓶 来源于新疆乌鲁木齐当地超市购买的饮料,将饮料倒去,分别用自来水和蒸馏水清洗瓶内和瓶身,自然干燥,备用。

ACQUITY UPLCH-CLASS 超高效液相色谱仪 美国沃特世公司;Waters ACQUITY UPLC@HSS T3柱(2.1 mm×150 mm,1.8 μm) 美国沃特世公司;SHZ-82 恒温水浴振荡器 余姚肖东仪器厂;0.22 μm 微孔滤膜 美国Pall公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 液相色谱条件 进样体积为5 μL;流速为0.2 mL/min;柱温为25℃;检测波长为240 nm;流动相为V<sub>乙腈(B)</sub>:V<sub>水(C)</sub>体系,采用梯度洗脱程序:0~4 min,85% B:15% C;4~6 min,B由85%变化至100%,C由15%变化至0%;6~12 min,100% B;12~14 min,B由100%变化至85%,C由0%变化至15%;14~15 min,85% B:15% C。

1.2.2 混合标准储备溶液的配制 分别精密称取DMP、DBzP、DBP、DCHP、DOP各0.1 g,于100 mL的容量瓶中,乙腈定容至刻度,得到浓度为1.0 mg/mL的混合标准储备液。实验时,标准系列溶液由混合标准储备液稀释得到,分别为2、5、10、40、60、100 μg/mL。按1.2.1液相色谱条件,各种PAEs的标准工作曲线方程为DMP:Y=3.16×10<sup>4</sup>x-1.56×10<sup>3</sup>(R<sup>2</sup>=0.9999);DBzP:Y=2.09×10<sup>4</sup>x+4.68×10<sup>3</sup>(R<sup>2</sup>=0.9999);DBP:Y=2.16×10<sup>4</sup>x+4.42×10<sup>3</sup>(R<sup>2</sup>=0.9998);DCHP:Y=1.94×10<sup>4</sup>x-3.37×10<sup>2</sup>(R<sup>2</sup>=0.9999);DOP:Y=1.55×10<sup>4</sup>x+1.57×10<sup>3</sup>(R<sup>2</sup>=0.9998);方程中Y为峰面积,x为浓度,μg/mL。

1.2.3 离子液体单滴微萃取条件优化实验 准确移取100 μL混合标准储备液于10 mL比色管中,加蒸馏水2 mL稀释。以下实验所用样品溶液,未特别说明,均按此方法稀释备用。

分别将30 μL[C<sub>4</sub>MIM][PF<sub>6</sub>],[C<sub>6</sub>MIM][PF<sub>6</sub>],[C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>],分别加入到样品溶液中,25℃水浴振荡5 min,以考察3种离子液体对PAEs萃取效果的影响。

分别以10、20、30、40 μL[C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>]为萃取剂,在萃取温度为25℃,萃取时间为5 min的条件下,考察不同体积的[C<sub>8</sub>MIM][PF<sub>6</sub>]对样品溶液中的

PAEs 萃取效果的影响。

以  $30 \mu\text{L}$   $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  在萃取温度分别为  $0$ 、 $25$ 、 $45$ 、 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ ，萃取时间为  $5 \text{ min}$  的条件下，考察  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  在不同萃取温度下对样品溶液中 PAEs 萃取效果的影响。

以  $30 \mu\text{L}$   $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  在萃取温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ，萃取时间分别为  $2$ 、 $5$ 、 $10$ 、 $15 \text{ min}$  的条件下，考察不同萃取时间对样品溶液中 PAEs 的萃取效果的影响。

分别准确移取  $100 \mu\text{L}$  混合标准储备液于  $4$  支  $10 \text{ mL}$  比色管中，分别加入  $2 \text{ mL}$  蒸馏水、 $0.1$ 、 $0.2$ 、 $0.3 \text{ g/mL}$  的  $\text{NaCl}$  溶液，然后每支比色管中加入  $30 \mu\text{L}$   $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  萃取剂，按照上述优化的萃取温度和时间条件下，考察了盐效应对萃取效果的影响。

上述萃取后的样品溶液均于  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  的冰箱内静置  $2 \text{ h}$ ，取出，小心用注射器将上层的水层吸出，下层的离子液层加入  $2 \text{ mL}$  甲醇稀释后，UPLC 检测。

**1.2.4 实际样品前处理** 取约  $0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$  大小碎片的油桶及饮料瓶各  $0.5 \text{ g}$  于  $50 \text{ mL}$  比色管中，分别加入  $30 \text{ mL}$  乙腈，超声  $30 \text{ min}$ ，所得溶液过膜， $4 \text{ }^\circ\text{C}$  冰箱内储存备用。

**1.2.5 加标回收实验** 将实际样品溶液用蒸馏水稀释到  $0.1 \text{ mg/mL}$ ，取  $1 \text{ mL}$ ，然后加入  $10$ 、 $20$ 、 $30 \mu\text{L}$  的混合标准储备液，PAEs 的加标水平为  $10$ 、 $20$ 、 $30 \mu\text{g/mL}$  三个浓度水平。在最优条件下萃取，于  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  冰箱静置，分离出离子液层，经甲醇稀释后，UPLC 检测。

### 1.3 数据处理

本实验中仪器信噪比(S/N)的 3 倍确定为 PAEs 的最低检出限。1.2.2、1.2.3 和 1.2.5 各组实验均平行制备 3 组，测试数据以平均值表示。数据均采用 Origin 8.5 软件处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 萃取条件的选择

**2.1.1 离子液体种类的选择** 含有  $[\text{PF}_6]^-$  和较长烷基链的咪唑型离子液体通过离子交换、 $\pi-\pi$  共轭和氢键作用等对苯酚类化合物和多环芳烃类化合物具有很强的溶解能力，萃取效果好，选择性好<sup>[14]</sup>。PAEs 是由邻苯二甲酸与 4~15 个碳的醇形成的酯，具有一个或多个芳烃及烷基链。所以本实验选择含有  $[\text{PF}_6]^-$  及不同烷基链的  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$  和  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  离子液体作为提取 PAEs 的考察对象，结果如图 1 所示， $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  对 DMP、DBzP、DBP、DCHP、DOP 的萃取效果优于  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$  和  $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{PF}_6]$ ，这是由于  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  具有更长的烷基链，在水中的溶解度更低，增强了它对疏水性物质 PAEs 的亲合力。与其他两种离子液体比较， $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  对 PAEs 的富集效果最为显著，因此采用  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  作为萃取剂进行下一步的实验研究。

**2.1.2 离子液体用量的选择** 如图 2 所示， $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  用量从  $10 \mu\text{L}$  到  $30 \mu\text{L}$  时萃取效果逐步提高，用量到达  $40 \mu\text{L}$  时，萃取效果反而有所下降，这是因为当离子液体用量过少时，对 PAEs 萃取不充分，萃取效果较差，因此，增大离子液体的用量，

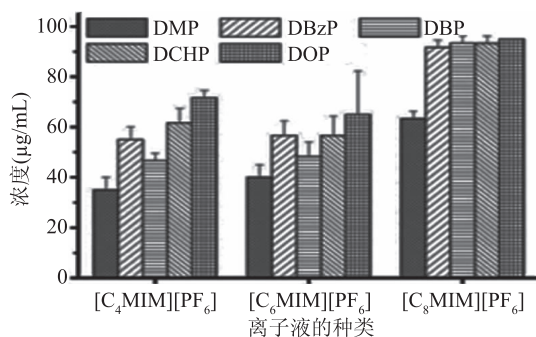


图 1 3 种离子液体对 PAEs 萃取效果的影响

Fig.1 Effect of three ionic liquids on the extraction of PAEs 萃取效果逐步提高。然而，当吸附浓度达到平衡后，继续增大其用量，会使萃取相的体积增大，从而稀释了 PAEs 的浓度，反而会降低萃取效果<sup>[15]</sup>。所以， $30 \mu\text{L}$   $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  为本实验最佳萃取体积。

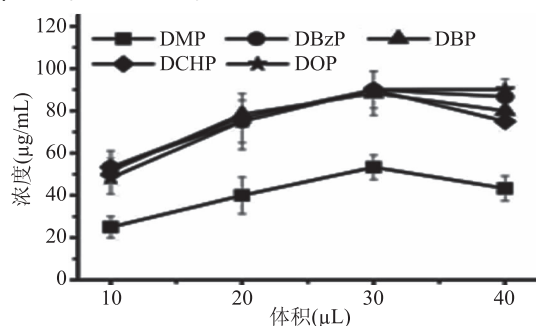


图 2 不同体积  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  对 PAEs 萃取效果的影响

Fig.2 Effect of the volume of  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  on the extraction of PAEs

**2.1.3 萃取温度的选择** 如图 3 所示， $25 \text{ }^\circ\text{C}$  时的萃取效果与  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  时相比明显提高，随着温度继续升高，萃取效果变化不大，DMP 甚至有下降趋势。这由于温度升高能加快离子液体和 PAEs 的扩散速度，加速两者的结合，从而提高萃取效率。但是，温度过高也会使目标物挥发，萃取剂溶解，降低萃取效果<sup>[16]</sup>。因此，本实验中  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  为最佳萃取温度。

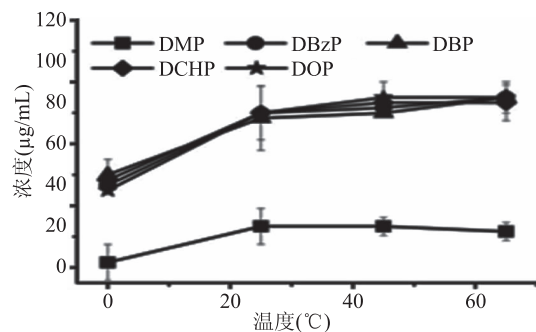


图 3 温度对 PAEs 萃取效果的影响

Fig.3 Effect of temperature on the extraction of PAEs

**2.1.4 萃取时间的选择** 如图 4 所示，考察了不同的萃取时间对五种 PAEs 的萃取效果。结果表明，萃取效果从  $2 \text{ min}$  到  $5 \text{ min}$  迅速提高， $5 \text{ min}$  到  $10 \text{ min}$  萃取基本达到平衡，而  $10 \text{ min}$  以后萃取效果明显下降。这是由于  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  在室温下为液态的融盐，能快速分散于溶液中，形成乳浊液体系，迅速增大与目

标物的接触面积,达到萃取平衡<sup>[17]</sup>。当萃取平衡后,随着萃取时间的延长,离子液体在样品溶液中的溶解度也相应增加,导致萃取效果反而降低。所以5 min 为本实验的最佳萃取时间。

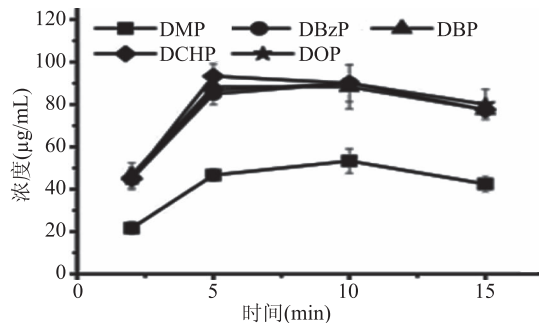


图4 萃取时间对 PAEs 萃取效果的影响

Fig.4 Effect of vibration time on the extraction of PAEs

2.1.5 离子强度对萃取效果的影响 实验观察,加入盐溶液的离子液萃取组溶液均变浑浊;而不加盐溶液的萃取组溶液均澄清透明。经 UPLC 检测后发现,加入盐溶液的离子液萃取组对五种 PAEs 的富集效果均低于不加盐溶液的萃取组。这是由于 NaCl 中的  $\text{Cl}^-$  与  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  中的  $[\text{C}_8\text{MIM}]^+$  结合生成水溶性强的  $[\text{C}_8\text{MIM}]\text{Cl}$ ,降低了  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  的体积,用于萃取 PAEs 的离子液体总量降低后,使得更多的 PAEs 分散于水中,形成不溶性浑浊溶液,从而降低了离子液的萃取效果<sup>[12]</sup>。故本实验中不加入盐溶液。

## 2.2 实际样品测定及加标回收实验

在优化实验条件下,富集和测定了油桶和饮料瓶中的 DMP、DBzP、DBP、DCHP、DOP。该方法中五种 PAEs 的线性范围均为 2~100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,相关系数  $R^2 > 0.999$ ,检出限 ( $S/N = 3$ ) 为 0.3~0.92  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。在

10、20、30  $\mu\text{g}/\text{mL}$  加标浓度水平下回收率 DMP 为 37.42%~43.50%;DBzP 为 65.04%~76.90%;DBP 为 67.22%~79.88%;DCHP 为 77.60%~89.82%;DOP 为 81.07%~87.62%,相对标准偏差 (RSD) 为 0.01%~6.66% ( $n = 3$ )。如表 1 所示,DMP 的回收率明显低于其他四种 PAEs 的回收率。这与五种 PAEs 的结构有关,DMP 侧链较短,且含有两个甲基,疏水作用较弱,与强疏水型  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  离子液体作用相对较弱;DBzP、DBP、DCHP、DOP 具有多个苯环或较长的烷基链,疏水作用较强,与强疏水型  $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$  离子液体作用较强。故 DMP 的回收率较低,而 DBzP、DBP、DCHP、DOP 回收率相对较高。

## 2.3 离子液单滴微萃取 PAEs 与其他方法的比较

如表 2 所示,本实验采用的离子液体单滴微萃取 PAEs 的方法与其他萃取方法相比较中可以看出,液液萃取法提取食品塑料包装袋中的 PAEs,虽然相对标准偏差较小,但其萃取剂为毒性有机溶剂,且用量大,萃取时间长,萃取温度高<sup>[18]</sup>;多壁碳纳米管/二氧化硅增强中空纤维固相微萃取法富集橘汁、牛奶及碳酸饮料中的 PAEs,虽然萃取材料可以重复利用,但存在洗脱难,洗脱剂用量较大,相对标准偏差较大,同时也存在萃取时间长,萃取温度相对较高等缺点<sup>[19]</sup>;三氯甲烷单滴微萃取技术萃取果汁、酱油、醋中的 PAEs 的方法,虽萃取剂用量很小,但仍为有机试剂<sup>[20]</sup>;而本方法中萃取剂环保、萃取时间短、方法简单易操作等,这些优点是其他方法无可比拟的。

## 3 结论

本实验建立了离子液体单滴微萃取技术结合超高效液相色谱法快速富集检测了食品塑料包装材料中的五种 PAEs。该方法不仅萃取剂稳定性好、用量小,操作简便,对 DBzP、DBP、DCHP、DOP 萃取能力良

表 1 5 种邻苯二甲酸酯类物质在食品塑料包装材料中的平均加标回收率及相对标准偏差

Table 1 Relative recovery (RR) and RSD values of PAEs studied in real samples

PAEs	加标量 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	油壶			饮料瓶		
		空白组 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	平均回收率 (%) ( $n = 3$ )	RSD (%)	空白组 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	平均回收率 (%) ( $n = 3$ )	RSD (%)
DMP	10		40.74	0.48		43.32	3.45
	20	ND*	43.50	1.32	ND*	37.42	3.76
	30		39.26	2.22		37.52	1.28
DBzP	10		66.83	0.01		65.04	3.11
	20	ND*	73.03	0.81	ND*	72.35	6.31
	30		76.90	5.50		73.35	4.80
DBP	10		78.99	3.28		67.22	4.95
	20	0.747	79.88	1.92	0.717	70.85	3.22
	30		74.37	3.54		74.96	5.93
DCHP	10		89.82	3.10		79.69	3.80
	20	0.391	85.46	2.55	0.591	83.49	6.66
	30		79.98	2.30		77.60	5.53
DOP	10		82.09	4.37		83.25	4.98
	20	1.266	82.37	2.35	0.603	87.62	6.35
	30		81.07	2.75		82.97	4.12

注:ND\*表示未检出。

表2 本方法与其它方法的比较

Table 2 Comparison of the proposed method with other previously reported methods for the extraction of PAEs

萃取方法	样品用量	基质	萃取或洗脱试剂及用量	萃取时间 (min)	萃取温度 (°C)	相对标准偏差 (%)
固相萃取法 <sup>[6]</sup>	2 g	食用油	49 mL 丙酮正己烷	-	-	1.78~2.77
液液萃取-超声波辅助萃取法 <sup>[18]</sup>	2 g	食品塑料包装袋	20 mL 甲醇饱和正己烷	40	55	0.13~2.56
多壁碳纳米管/二氧化硅增强中空纤维固相微萃取法 <sup>[19]</sup>	1 mL	橘汁, 牛奶, 碳酸饮料	300 $\mu$ L 乙醚	50	40	4.84~8.17
单滴微萃取 <sup>[20]</sup>	-	果汁、酱油、醋	3 $\mu$ L 三氯甲烷	10	-	2.4~7.3
液液萃取法 <sup>[21]</sup>	1 L	水	150 mL 二氯甲烷和乙酸乙酯	-	-	2.9~5.0
本方法	0.5 g	饮料瓶, 油瓶	30 $\mu$ L [C <sub>8</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	5	25	0.01~6.66

好,且有效的减少了传统有机萃取剂过程中引起的环境污染及健康损害等问题。为快速提取和检测食品塑料包装材料中的PAEs提供了一种绿色的方法。

### 参考文献

- [1] Mariana M, Feiteiro J, Verde I, et al. The effects of phthalates in the cardiovascular and reproductive systems: A review [J]. *Environment International*, 2016, 94: 758-776.
- [2] Lv Y - K, Zhang W, Guo M - M, et al. Centrifugal microextraction tube - cloud point extraction coupled with gas chromatography for simultaneous determination of six phthalate esters in mineral water [J]. *Analytical Methods*, 2015, 7 (2): 560-565.
- [3] Shu L, Chen S, Zhao W W, et al. High-performance liquid chromatography separation of phthalate acid esters with mil-53 (al) packed column [J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39 (16): 3163-3170.
- [4] Dong W, Sun B-G, Sun J-Y, et al. Matrix effects in detection of phthalate esters from wheat by a modified quechers method with GC/MS [J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10(9): 3166-3180.
- [5] 薄艳娜, 李蓉, 张朋杰, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定焙烤食品及其塑料包装中 31 种邻苯二甲酸酯 [J]. *色谱*, 2016, 34(9): 868-879.
- [6] 胡银川, 李明元, 谢晖, 等. 塑料桶装食用油中邻苯二甲酸酯固相萃取方法研究 [J]. *食品工业科技*, 2011(8): 404-407.
- [7] 田虹. 新型固相微萃取技术在环境样品分析中的研究和应用 [D]. 临汾: 山西师范大学, 2015: 5-58.
- [8] 张力群, 任韧, 金铨, 等. 液液萃取-气相色谱-质谱法测定涉水管材水浸液中 17 种邻苯二甲酸酯类化合物 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2016(24): 3504-3507.
- [9] 管健, 罗建勇, 吕沈聪, 等. 漩涡辅助液液微萃取-GC-MS 法测定水中邻苯二甲酸酯 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2017(8): 1080-1083.
- [10] 吴翠琴, 陈迪云, 周爱菊, 等. 离子液体单滴微萃取-高效液相色谱法测定水体中磺胺类药物 [J]. *分析化学*, 2011, 39 (1): 17-21.
- [11] 吴翠琴, 雷金妹, 李韵灵, 等. 基于离子液体的分散液液

微萃取-柱前荧光衍生高效液相色谱法测定水样中 8 种磺胺类药物 [J]. *色谱*, 2014, 32(12): 1362-1367.

[12] Fan Y - Y, Liu S - H, Xie Q - L. Rapid determination of phthalate esters in alcoholic beverages by conventional ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. *Talanta*, 2014, 119(119): 291-298.

[13] 徐钦良, 李长安, 陈梅兰, 等. 离子液体液-液萃取高效液相色谱测定水中邻苯二甲酸酯类物质 [J]. *分析实验室*, 2010, 29(6): 99-102.

[14] Yang Q - W, Xing H - B, Cao Y - F, et al. Selective separation of tocopherol homologues by liquid-liquid extraction using ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(13): 6417-6422.

[15] Zhao J, Zhu Y, Jiao Y, et al. Ionic-liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction combined with magnetic solid-phase extraction for the determination of aflatoxins B1, B2, G1 and G2 in animal feeds by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(19): 3789-3797.

[16] 张耀海, 张雪莲, 赵其阳等. 温控离子液体分散液液微萃取结合高效液相色谱法检测脐橙中染色剂残留 [J]. *分析化学*, 2014(10): 1434-1440.

[17] 胡蝶, 王兆梅, 吴淑婷等. 离子液体分散液液微萃取-高效液相色谱法检测液体食品体系中邻苯二甲酸酯类增塑剂 [J]. *食品工业科技*, 2015, 36(21): 285-288, 294.

[18] 白艳红, 张丽尧, 张相生, 等. 食品级塑料包装袋中邻苯二甲酸酯类的检测方法研究 [J]. *食品工业*, 2012(6): 138-142.

[19] Li J, Su Q, Li K - Y, et al. Rapid analysis of phthalates in beverage and alcoholic samples by multi-walled carbon nanotubes/silica reinforced hollow fibre - solid phase microextraction [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 3714-3720.

[20] 秦菲, 米生权. 单滴微萃取-气相色谱-质谱联用法检测食品中 5 种邻苯二甲酸酯类塑化剂 [J]. *食品与机械*, 2017, (2): 46-50.

[21] 何雪峰, 刘汉林, 罗焯, 等. 水中邻苯二甲酸酯类化合物液液萃取法与固相萃取法的选择 [J]. *绿色科技*, 2017(6): 24-25, 29.