

分析测试

磁性氧化石墨烯分散萃取-气质联用技术 测定塑包饮品中塑化剂的迁移量

曹慧*, 杨春, 王瑾

(浙江省产品质量安全科学研究院, 浙江 杭州 310013)

摘要:建立了磁性氧化石墨烯分散萃取-气相色谱-质谱联用法测定塑料包装饮品中 28 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的迁移量。采用磁性氧化石墨烯作为分散固相萃取吸附剂,邻苯二甲酸酯类塑化剂富集后经乙腈洗脱,然后通过气相色谱-质谱联用分析。结果表明,磁性氧化石墨烯用量 15 mg,吸附 15 min,采用 1 mL 乙腈进行 15 min 洗脱,可以实现 28 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的富集和净化。线性相关系数为 0.992 8~0.999 9,在低、中、高 3 水平下加标回收率为 77.3%~126.7%,相对标准偏差为 1.5%~9.9%,检出限为 1.5~15 $\mu\text{g}/\text{L}$,定量限为 5~50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。该方法操作简单、分析速度快、重现性好,适用于塑包饮品中 28 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的测定。

关键词:磁性氧化石墨烯;气相色谱-质谱法;邻苯二甲酸酯;迁移量

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0284-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.056

Determination of migration amount of phthalate esters in plastic packaged drinks by gas chromatography-mass spectrometry with magnetic graphene oxide dispersed solid phase extraction

CAO Hui*, YANG Chun, WANG Jin

(Zhejiang Institute of Product Quality and Safety Science, Hangzhou 310013, China)

Abstract: A method based on gas chromatography-mass spectrometry combined with magnetic graphene oxide dispersion extraction is developed for the determination of migration amount of 28 kinds of phthalate esters in plastic packaged drinks. By taking magnetic graphene oxide as a disperse solid phase extraction adsorbent, phthalate esters are enriched and eluted with acetonitrile, and determined by means of gas chromatography-mass spectrometry. It is shown that 28 kinds of phthalate esters can be enriched and purified by 15 mg of magnetic graphene oxide within 15 min of adsorption time followed by 15 min of desorption by 1 mL of acetone. The correlation coefficients are 0.992 8~0.999 9, the recoveries are 77.3%~126.7%, the relative standard deviations are 1.5%~9.9%, the detection limits are 1.5~15 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and the quantification limits are 5~50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. This method is simple, rapid and reproducible, and can be used to determine the migration amount of 28 kinds of phthalate esters in plastic packaged drinks.

Key words: magnetic graphene oxide; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); phthalate esters; migration amount

邻苯二甲酸酯类塑化剂是一类具有类雌性激素作用的内分泌干扰物,会促进儿童性早熟,破坏男性生殖能力,部分物质具有致癌性^[1]。饮品本身一般不含有邻苯二甲酸酯类塑化剂,但为了便于饮品的运输和贮藏,常常采用塑料制品对饮品进行包装,不少塑包材料进行多次回收利用,一些不法企业会向材料中添加一些助剂以提升性能。邻苯二甲酸酯类塑化剂属于油性物质,一般不以牢固的化学键与塑料结合,因而这些物质容易产生迁移。随着时间的增长,这些物质会从塑包材料中迁移到食品中,从而进入人体,特别是劣质塑包材料,会严重危害人

体健康。

已有食品及包装中邻苯二甲酸酯塑化剂检测的相关报道^[2-4],当邻苯二甲酸酯塑化剂迁移到食品中时才会对人体的健康产生威胁,迁移量的研究也成为研究的热点^[5-8]。从塑包材料中迁移到饮品中的邻苯二甲酸酯塑化剂含量普遍较低,一般需要在前处理过程中对目标化合物进行浓缩,由于各种饮品的基质较为复杂,需要较好的前处理方法以减少基质干扰,从而提高检测灵敏度。磁性氧化石墨烯作为一种新型的碳纳米材料,具有吸附性强、性能稳定、分离方便等优点,被广泛应用于样品萃取和净化

收稿日期:2023-03-03;修回日期:2023-06-20

基金项目:浙江省市场监督管理局 NQI 项目(20210101)

作者简介:曹慧(1980-),女,博士,高级工程师,研究方向为消费品风险与安全,通讯联系人,1248547195@qq.com。

等前处理^[9-14]。于玲等^[15-16]采用磁性氧化石墨烯作为净化材料,分析了植物油和乳制品中的16种邻苯二甲酸酯含量。由于采用 QuEChERS 法,需要消耗较多的有机试剂和磁性氧化石墨烯材料。有文献报道^[17-20]将磁性氧化石墨烯分散于溶液中,利用其吸附性富集目标化合物,而后经有机溶剂洗脱,可快速实现待测物的萃取浓缩,与传统的分析方法相比,溶剂使用少、目标物损失小,磁性材料的快速分离性能使得操作更加便捷,萃取效率更高。

本研究以磁性氧化石墨烯为前处理材料,分散萃取塑包饮品中迁移出来的邻苯二甲酸酯塑化剂,乙腈洗脱后进行气相色谱-质谱仪分析,为塑包饮品中邻苯二甲酸酯塑化剂迁移量的测定提供了一种新型快速的前处理技术,也为邻苯二甲酸酯塑化剂污染的净化提供了技术支撑。

1 材料与方

1.1 材料与试剂

邻苯二甲酸二甲酯(DMP, CAS: 131-11-3, 质量分数 99.5%)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP, CAS: 84-66-2, 质量分数 99.7%)、邻苯二甲酸二异丙酯(DIPrP, CAS: 605-45-8, 质量分数 99.0%)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP, CAS: 131-17-9, 纯度 98.1%)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP, CAS: 131-16-8, 纯度 99.8%)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP, CAS: 84-69-5, 质量分数 99.5%)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP, CAS: 84-74-2, 质量分数 99.4%)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP, CAS: 117-82-8, 质量分数 96.4%)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP, CAS: 146-50-9, 质量分数 99.5%)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP, CAS: 605-54-9, 质量分数 99.3%)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP, CAS: 131-18-0, 质量分数 99.6%)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP, CAS: 84-75-3, 质量分数 99.2%)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP, CAS: 85-68-7, 质量分数 99.2%)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP, CAS: 117-83-9, 质量分数 95.5%)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP, CAS: 84-61-7, 质量分数 99.8%)、邻苯二甲酸二庚酯(DHP, CAS: 3648-21-3, 质量分数 99.0%)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP, CAS: 117-81-7, 质量分数 99.8%)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP, CAS: 84-62-8, 质量分数 99.5%)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP, CAS: 117-84-0, 质量分数 99.8%)、邻苯二甲酸二苄酯(DBzP, CAS: 523-

31-9, 质量分数 99.8%)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP, CAS: 84-76-4, 质量分数 99.4%)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnDP, CAS: 84-77-5, 质量分数 97.1%)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP, CAS: 68515-48-0, 质量分数 99.9%)、邻苯二甲酸正戊基异戊酯(DnIPP, CAS: 84777-06-0, 质量分数 99.8%)、邻苯二甲酸二异戊酯(DIPP, CAS: 605-50-5, 质量分数 99.5%)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP, CAS: 26761-40-0, 质量分数 99.8%)、对苯二甲酸二辛酯(DOTP, CAS: 6422-86-2, 质量分数 99.5%)、间苯二甲酸二辛酯(DOIP, CAS: 4654-18-6, 质量分数 96.8%), 北京 BePure 公司产品。正己烷(色谱纯)、乙腈(色谱纯), 德国 Meker 公司; 无水硫酸钠(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 磁性氧化石墨烯(直径 < 5 μm, Fe₃O₄ 直径 ~ 10 nm), 南京先丰纳米材料科技有限公司产品。塑包饮品均购于超市。

1.2 仪器与设备

Agilent 7890B-7000D 气相色谱-质谱联用仪(配有化学电离源及 MassHunter 数据处理系统), 美国 Agilent 公司; Milli-Q 超纯水仪, 美国 Millipore 公司; 电子天平, 梅特勒-托利多公司; 涡旋混合器, 太仓市华利达实验设备有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 色谱条件

色谱柱: HP-5 石英毛细柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)。升温程序: 60℃ 保持 1 min, 以 20℃/min 升至 220℃, 保持 4 min, 再以 5℃/min 升至 250℃, 保持 1 min, 再以 20℃/min 升至 290℃, 保持 5 min。载气(He) 流速 1.0 mL/min, 压力 2.4 kPa, 进样量 1.0 μL; 不分流进样。

1.3.2 质谱条件

电子轰击(EI)离子源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 280℃; 离子源温度 250℃, 采用选择离子模式(SIM)检测, 各化合物的定量和定性离子见表 1。

表 1 28 种邻苯二甲酸酯化合物的质谱参数

序号	化合物	保留时间/min	定量离子	定性离子
1	DMP	10.508	163	77, 194, 133
2	DEP	11.830	149	177, 105, 222
3	DIPrP	12.500	149	104, 122, 76
4	DAP	13.513	149	41, 132, 189
5	DPrP	13.836	149	104, 122, 76
6	DIBP	15.009	149	223, 104, 167
7	DBP	16.294	149	223, 205, 104

续表

序号	化合物	保留时间/min	定量离子	定性离子
8	DMEP	16.843	59	149,104,176
9	DIPP	17.863	149	71,237,104
10	BMPP	17.980	149	167,85,251
11	DnIPP	18.458	149	71,237,104
12	DEEP	18.525	149	104,193
13	DPP	19.095	149	237,219,104
14	DHXP	22.782	149	251,104,233
15	BBP	23.017	149	91,206,104
16	DBEP	25.433	149	101,85,193
17	DCHP	26.567	149	167,249,104
18	DHP	26.805	149	57,104,122
19	DEHP	26.964	149	167,279,113
20	DPhP	27.099	225	77,104,153
21	DNOP	29.300	279	149,104,261
22	DOTP	29.402	279	149,261,167
23	DBzP	29.704	107	149,91,207
24	DOIP	30.458	279	149,167,207
25	DINP	29.012~31.312	293	127,149,167
26	DIDP	30.024~32.504	307	149,141,150
27	DNP	31.407	293	149,167,275
28	DnDP	33.911	149	307,57,71

1.4 标准溶液配制

准确称取 28 种待测物标准品 10 mg,用正己烷溶解后定容于 10 mL 容量瓶中,配成 1 mg/mL 的标准储备液。分别准确移取适量的标准储备液,用空白基质液稀释配制系列混合标准工作溶液,其中 DINP 和 DIDP 的质量浓度为 250、500、1 000、2 500、5 000、7 500、10 000 $\mu\text{g/L}$,其余邻苯二甲酸酯的质量浓度为 50、100、200、500、1 000、1 500、2 000 $\mu\text{g/L}$ 。

1.5 样品前处理方法

含乳饮品:移取 20 mL 样品加入 10 mL 5% 的三氯乙酸溶液,涡旋混合后离心,上清液转移至装有 15 mg 磁性氧化石墨烯的玻璃管中,涡旋混合 15 min,在外磁场的作用下弃去上清液;加入 1 mL 乙腈,涡旋混合 15 min,在外磁场的作用下取出上清液,加入无水硫酸钠,膜过滤后待测定。

碳酸饮品:实验前先赶走样品中的二氧化碳气体,准确称取 15 mg 磁性氧化石墨烯加入 20 mL 样

品中,涡旋混合 15 min,在外磁场的作用下弃去上清液;加入 1 mL 乙腈,涡旋混合 15 min,在外磁场的作用下取出上清液,加入无水硫酸钠,膜过滤后待测定。

其他饮品:准确称取 15 mg 磁性氧化石墨烯加入 20 mL 样品中,涡旋混合 15 min,在外磁场的作用下弃去上清液;加入 1 mL 乙腈,涡旋混合 15 min,在外磁场的作用下取出上清液,加入无水硫酸钠,膜过滤后待测定。

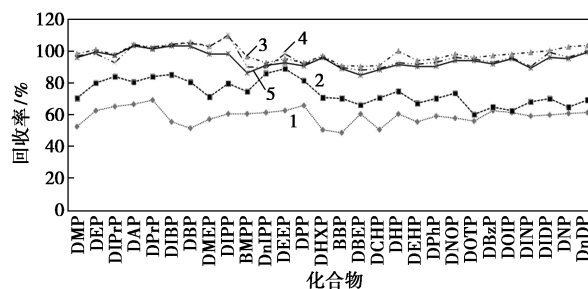
2 结果与分析

2.1 空白实验

环境容易产生邻苯二甲酸酯类增塑剂污染,应尽量采用玻璃器皿进行实验,避免使用塑料滴管和塑料试管,使用色谱纯试剂进行实验。实验前,应将玻璃器皿用超纯水进行多次淋洗,而后在马弗炉中烘烤 2 h,冷却至室温后使用。每次操作需进行空白实验,保证空白本底值小于相应化合物的定量限。

2.2 磁性氧化石墨烯用量的研究

分别取 5、10、15、20、25 mg 磁性氧化石墨烯进行回收率实验,考察磁性氧化石墨烯用量对 28 种邻苯二甲酸酯化合物萃取效率的影响(图 1)。结果表明,随着磁性氧化石墨烯用量的增加,28 种邻苯二甲酸酯化合物的回收率增加,当用量达到 15 mg 后,28 种邻苯二甲酸酯化合物的回收率趋于稳定。考虑磁性氧化石墨烯的成本和外加磁场的分离速度,选择 15 mg 的磁性氧化石墨烯进行实验。



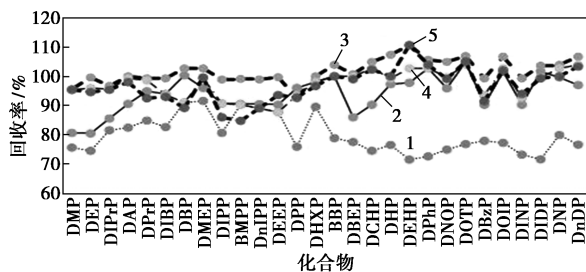
1—5 mg; 2—10 mg; 3—15 mg; 4—20 mg; 5—25 mg

图 1 磁性氧化石墨烯用量对 28 种邻苯二甲酸酯化合物萃取效率的影响

2.3 磁性氧化石墨烯吸附时间的研究

取 15 mg 磁性氧化石墨烯,分别吸附 5、10、15、20、25 min,考察磁性氧化石墨烯吸附时间对 28 种邻苯二甲酸酯化合物回收率的影响(图 2)。结果表明,随着吸附时间的增加,28 种邻苯二甲酸酯化合

物的回收率增加,超过 15 min 后各种化合物的回收率变化不明显。因此,吸附时间选择 15 min 进行实验。

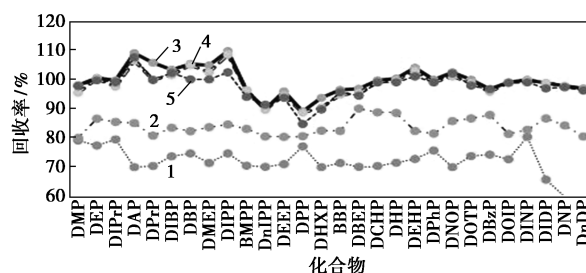


1—5 min; 2—10 min; 3—15 min; 4—20 min; 5—25 min

图2 磁性氧化石墨烯吸附时间对 28 种邻苯二甲酸酯化合物萃取效率的影响

2.4 洗脱液和洗脱时间的研究

根据邻苯二甲酸酯的性质,选取乙腈、丙酮、正己烷作为洗脱液,考察 28 种邻苯二甲酸酯化合物的回收率。结果表明,正己烷不能有效洗脱磁性氧化石墨烯上吸附的邻苯二甲酸酯化合物,丙酮和乙腈可以洗脱 28 种邻苯二甲酸酯,综合考虑 28 种邻苯二甲酸酯的洗脱回收率,本实验采用乙腈作为洗脱液进行洗脱。选择 1.0 mL 乙腈作为洗脱液,分别考察 5、10、15、20、25 min 洗脱时间下,28 种邻苯二甲酸酯化合物的回收率(图 3)。结果表明,随着洗脱时间的增加,28 种邻苯二甲酸酯的回收率也增加,当洗脱时间为 15 min 时,28 种邻苯二甲酸酯的回收率趋于稳定,故选择洗脱液时间为 15 min。



1—5 min; 2—10 min; 3—15 min; 4—20 min; 5—25 min

图3 磁性氧化石墨烯洗脱时间对 28 种邻苯二甲酸酯化合物萃取效率的影响

2.5 基质效应、线性范围、标准曲线和检出限

质谱分析中基质效应普遍存在,取空白果汁饮品、含乳饮品和碳酸饮品按 1.5 节方法进行前处理,分别用乙腈、果汁饮品空白基质液、含乳饮品空白基质液、碳酸饮品空白基质液稀释系列标准溶液,通过 $[(\text{基质液标准曲线斜率}/\text{纯溶剂标准曲线斜率}) - 1] \times 100\%$ 计算绝对值来评价化合物的基质效应。绝对值小于 20% 基质效应弱; 20% ~ 50% 基质效应中等; 大于 50% 基质效应强。28 种邻苯二甲酸酯化合物的基质效应见表 2。结果表明,部分化合物在 3 种不同的基质中表现为中等基质效应,为了消除基质效应的影响,采用空白基质液配制标准溶液进行定量分析。

按 1.4 节系列标准工作溶液浓度进行配制和测试,以物质的质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线得到 28 种塑化剂的线性方程,具体见表 2。

表 2 28 种邻苯二甲酸酯化合物的线性方程、相关系数、检出限、定量限

序号	化合物	线性方程	果汁饮品 基质效应/%	含乳饮品 基质效应/%	碳酸饮品 基质效应/%	相关系数 r^2	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	DMP	$Y=840.7X+3894.9$	22.1	24.9	17.7	0.9995	3.3	10
2	DEP	$Y=769.5X+3406.5$	15.5	24.8	10.5	0.9996	3.3	10
3	DIPrP	$Y=1184.1X+4696.7$	13.9	19.0	10.0	0.9997	1.5	5
4	DAP	$Y=292.4X-2695.3$	19.0	24.1	9.9	0.9999	3.3	10
5	DPPrP	$Y=1291.5X+3563.4$	16.4	13.6	11.3	0.9999	1.5	5
6	DIBP	$Y=1313.8X+3457.7$	15.7	20.5	11.6	0.9999	1.5	5
7	DBP	$Y=1512.6X+1512.9$	17.3	22.8	11.4	0.9999	1.5	5
8	DMEP	$Y=306.5X-1410.3$	35.8	35.3	23.4	0.9994	3.3	10
9	DIPP	$Y=567.0X-686.9$	16.4	24.6	13.9	0.9999	3.3	10
10	BMPP	$Y=393.2X+654.3$	13.7	16.8	10.3	0.9999	3.3	10
11	DnIPP	$Y=376.3X-5261.8$	22.1	30.9	17.6	0.9977	3.3	10
12	DEEP	$Y=157.9X-983.3$	24.4	32.1	17.8	0.9993	3.3	10
13	DPP	$Y=1964.2X-3054.2$	20.1	20.9	13.2	0.9999	1.5	5
14	DHXP	$Y=1550.2X-5700.3$	29.1	30.7	15.8	0.9996	1.5	5

续表

序号	化合物	线性方程	果汁饮品 基质效应/%	含乳饮品 基质效应/%	碳酸饮品 基质效应/%	相关系数 r^2	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
15	BBP	$Y=565.9X-4613.9$	24.1	36.3	10.5	0.9984	3.3	10
16	DBEP	$Y=158.8X-2005.6$	35.8	37.7	24.0	0.9964	3.3	10
17	DCHP	$Y=1145.4X-45571.4$	20.6	27.1	10.9	0.9996	1.5	5
18	DHP	$Y=1659.1X-105707.0$	27.7	21.5	15.1	0.9991	1.5	5
19	DEHP	$Y=1000.1X-51951.3$	14.5	16.8	14.9	0.9993	1.5	5
20	DPhP	$Y=1470.7X+4565.6$	39.4	33.1	35.8	0.9998	1.5	5
21	DNOP	$Y=173.6X-1371.0$	25.4	29.5	11.6	0.9986	3.3	10
22	DOTP	$Y=122.5X+237.3$	21.3	25.9	16.4	0.9982	3.3	10
23	DBzP	$Y=261.2X-4699.9$	33.7	36.8	20.3	0.9928	3.3	10
24	DOIP	$Y=347.2X-3886.3$	37.4	41.2	19.0	0.9968	3.3	10
25	DINP	$Y=199.0X-5701.0$	13.7	15.2	12.5	0.9989	15	50
26	DIDP	$Y=176.1X-5797.1$	37.6	40.3	19.2	0.9986	15	50
27	DNP	$Y=165.8X-1461.7$	20.6	25.3	25.4	0.9985	3.3	10
28	DnDP	$Y=888.2X-1147.7$	29.9	30.4	16.6	0.9966	1.5	5

28 种邻苯二甲酸酯在各自的范围内线性关系良好, 相关系数 r^2 在 0.992 8~0.999 9 之间, 按 3 倍信噪比和 10 倍信噪比计算得到各种邻苯二甲酸酯的检出限和定量限, 28 种邻苯二甲酸酯化合物的检出限为 1.5~15 $\mu\text{g}/\text{L}$, 定量限为 5~50 $\mu\text{g}/\text{L}$, 从技术上能够满足邻苯二甲酸酯低迁移量的定量检测。

2.6 回收率和精密度

在空白的果汁饮品、含乳饮品和碳酸饮品中分别添加低、中、高 3 个水平的标准溶液, 按 1.5 节方法进行 6 次平行处理。结果表明, 果汁饮料中 28 种邻苯二甲酸酯的回收率为 79.8%~124.3%, 相对标准偏差为 1.6%~9.9%; 含乳饮料中 28 种邻苯二甲酸酯的回收率为 77.3%~125.6%, 相对标准偏差为 1.1%~9.8%; 碳酸饮料中 28 种邻苯二甲酸酯的回收率为 78.5%~126.7%, 相对标准偏差为 1.5%~9.7%。方法回收率和相对标准偏差较好, 能满足样品中 28 种邻苯二甲酸酯的分析要求。

2.7 实际样品的测定

对 40 份塑包饮品进行测定, 其中果汁饮品 10 份, 含乳饮品 10 份, 碳酸饮品 10 份, 其他饮品 10 份, 包括 20 份袋装饮品, 20 份瓶装饮品, 按 1.5 节前处理方法进行操作测定, 检出 5 份样品阳性, 阳性检出率 12.5%, 具体见表 3。DIBP、DBP、DEHP 是检出率较高的 3 种邻苯二甲酸酯塑化剂, 含量在

50~240 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间。

表 3 28 种邻苯二甲酸酯化合物的迁移量结果 $\mu\text{g}/\text{L}$

序号	化合物	饮品 1	饮品 2	饮品 3	饮品 4	饮品 5
1	DIBP	50	110	—	—	160
2	DBP	100	—	120	240	—
3	DEHP	—	50	—	—	—

3 结论

采用磁性氧化石墨烯分散萃取-气相色谱/质谱法测定塑包饮品中的 28 种邻苯二甲酸酯塑化剂迁移量, 迁移至饮品中的邻苯二甲酸酯塑化剂经磁性氧化石墨烯分散萃取, 富集后的化合物经乙腈洗脱, 采用气相色谱-质谱法分析。结果表明, 磁性氧化石墨烯用量 15 mg、吸附 15 min、采用 1 mL 乙腈进行 15 min 洗脱, 可以实现 28 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的富集和净化。经方法学研究, 28 种邻苯二甲酸酯塑化剂的线性相关系数为 0.992 8~0.999 9, 加标回收率为 77.3%~126.7%, 相对标准偏差为 1.5%~9.9%, 检出限为 1.5~15 $\mu\text{g}/\text{L}$, 定量限为 5~50 $\mu\text{g}/\text{L}$, 能满足样品中 28 种邻苯二甲酸酯的分析要求。该方法利用磁性材料的超强吸附性能和快速分离性能, 有效实现了塑包饮品中 28 种邻苯二甲酸酯塑化剂迁移量的快速分析, 为邻苯二甲酸酯污染的净化提供了技术支撑。

参考文献

- [1] Fan Y Y, Chen H, Liu H J, *et al.* Analysis of phthalate esters in dairy products: A brief review[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(3): 370-380.
- [2] 李婉莹, 赵锦花, 蒋世翠, 等. 气液微萃取技术联用气相色谱-质谱法快速检测包装食品中 15 种邻苯二甲酸酯[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(12): 4782-4788.
- [3] 王莉, 王斌, 董浩, 等. GC-MS/MS 法对焙烤食品及其塑料包装材料中 25 种磷酸三酯类与邻苯二甲酸酯类化合物的同时测定[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(11): 1287-1295.
- [4] 叶丽雯, 谢思瑶, 李文敏, 等. GC-MS 法同时测定纸质食品包装材料中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. *中华纸业*, 2020, 41(14): 18-21.
- [5] 王春, 翟俊峰, 黄雪梅, 等. 基于超分子溶剂分散液液萃取技术测定食品接触材料中 8 种邻苯二甲酸酯的迁移量[J]. *质谱学报*, 2019, 40(1): 21-31.
- [6] 方志青, 王志康, 谢吕, 等. 一次性塑料杯中邻苯二甲酸酯向饮用水中的迁移研究[J]. *食品与发酵科技*, 2016, 52(6): 69-71.
- [7] 张瑶, 马桂娟, 冯秀娟. 气相色谱-质谱联用对枸杞籽油中塑化剂迁移量的研究[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(4): 179-184.
- [8] 张子豪, 张海峰, 麦晓霞, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定塑料食品接触材料中 20 种邻苯二甲酸酯迁移量[J]. *化学分析计量*, 2015, 24(6): 6-10.
- [9] Zhang X T, Zhang J, Li W Q, *et al.* Magnetic graphene oxide nanocomposites as the adsorbent for extraction and pre-concentration of azo dyes in different food samples followed by high-performance liquid chromatography analysis[J]. *Food Additives & Contaminants Part A*, 2018, 35(11): 2099-2110.
- [10] Guo L H, Ma X G, Xie X W, *et al.* Preparation of dual-dummy-template molecularly imprinted polymers coated magnetic graphene oxide for separation and enrichment of phthalate esters in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 245-255.
- [11] Lamei N, Ezoddin M, Ardestani M S, *et al.* Dispersion of magnetic graphene oxide nanoparticles coated with a deep eutectic solvent using ultrasound assistance for pre-concentration of methadone in biological and water samples followed by GC-FID and GC-MS[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(26): 6113-6121.
- [12] Prarat P, Hongsawat P, Punyapalakul P. Amino-functionalized mesoporous silica-magnetic graphene oxide nanocomposites as water-dispersible adsorbents for the removal of the oxytetracycline antibiotic from aqueous solutions: Adsorption performance, effects of coexisting ions, and natural organic matter [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, 27(6): 6560-6576.
- [13] Seidi S, Mohammadi F, Tajik M, *et al.* Quantitative determination of trace phenazopyridine in human urine samples by hyphenation of dispersive solid-phase extraction and liquid-phase microextraction followed by gas chromatography/mass spectrometry analysis [J]. *Journal of Separation Science*, 2020, 43(14): 2897-2904.
- [14] Li G Z, Row K H. Deep eutectic solvents skeleton typed molecularly imprinted chitosan microsphere coated magnetic graphene oxide for solid-phase microextraction of chlorophenols from environmental water[J]. *Journal of Separation Science*, 2020, 43(6): 1063-1070.
- [15] 于玲, 邢翠娟, 夏爱清, 等. 应用磁性氧化石墨烯作为吸附分离净化剂-气相色谱-质谱法测定植物油中 16 种邻苯二甲酸酯类塑化剂含量[J]. *理化检验: 化学分册*, 2019, 55(9): 1095-1101.
- [16] 于玲, 邢翠娟, 何旭, 等. 磁性氧化石墨烯的制备及用于乳制品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的测定[J]. *食品科学*, 2020, 41(10): 317-323.
- [17] Senosy I A, Guo H M, Ouyang M N, *et al.* Magnetic solid-phase extraction based on nano-zeolite imidazolate framework-8-functionalized magnetic graphene oxide for the quantification of residual fungicides in water, honey and fruit juices[J]. *Food Chemistry*, 2020, 325: 126944.
- [18] Chztzimitakos T G, Karali A K K, Stalikas C D. Magnetic graphene oxide as a convenient nanosorbent to streamline matrix solid-phase dispersion towards the extraction of pesticides from vegetables and their determination by GC-MS [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 151: 104247.
- [19] Sha O, Liu H, Ye M Q, *et al.* Solvent-free mechanochemical preparation of graphene oxide-Fe₃O₄ and its application in magnetic dispersive solid-phase extraction of illegal dyes in food samples [J]. *Journal of Separation Science*, 2021, 44(11): 2290-2300.
- [20] 刘小燕, 李欣悦, 高仕谦, 等. 磁性氧化石墨烯固相萃取-超高效液相色谱/质谱法测定水中微囊藻毒素[J]. *分析科学学报*, 2019, 35(3): 301-305. ■

中国石化与河钢集团共建绿色氢能产业链

9月13日,河钢集团与中国石油化工集团在北京签署共建绿色氢能产业链战略合作框架协议。

近年来,中国石化持续推进能源改革,进行新能源布局,加快打造中国第一氢能公司。河钢拥有氢能应用的工业场景,河钢全球首例 120 万 t 氢冶金示范工程是以氢作为大工业生产能源应用的第一例。

根据协议,河钢与中国石化围绕实现“双碳”战略目标,进一步优化能源结构,提升能源保障能力,加快氢能产

业可持续发展,充分发挥各自在氢能产业资源、应用场景、关键技术等方面优势,共建绿色氢能产业链。

未来,双方要深化现有供应链合作基础,并结合河钢的场景优势和产业优势,依托中国石化的资源优势与产业布局,共同研究氢冶金示范工程绿氢供应综合解决方案,推进氢能运输产业链建设,推动氢能产业链及油气能源工程材料科技合作,探索在节能减排及 CCUS 领域技术合作。

(中化新网)