

文章编号: 0254 - 5357(2011)01 - 0104 - 06

光引发剂残留分析研究进展

沈东旭¹, 练鸿振^{1*}, 丁涛², 沈崇钰^{2**}

(1. 生命分析化学教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院和现代分析中心, 江苏 南京 210093;
2. 江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 210001)

摘要: 光引发剂残留分析起步较晚, 由于残留水平低, 在分析中更多地使用了较新的高灵敏度分析技术。文章对光引发剂 Benzophenone、ITX、Irgacure 184、Irgacure 907、Irgacure 369、TPO 和 EHA 的定义、种类、来源 and 危害进行了介绍; 总结了目前光引发剂残留分析几类检测方法, 包括气相色谱-质谱联用、薄层色谱-质谱联用、液相色谱-质谱联用等, 由于气相色谱使用范围的限制, 液相色谱-质谱在光引发剂分析中应用越来越广泛。比较了常用的样品前处理手段的优缺点, 如液-液萃取、加速溶剂萃取、固相萃取等。相对于其他方法, 固相萃取更为成熟, 普适性更强, 便于实现大批量光引发剂中多残留分析。光引发剂的多残留分析甚至与其他农药、兽药残留同时分析是未来发展的方向。

关键词: 光引发剂; 残留分析; 分析技术; 样品前处理技术

中图分类号: TS201.2; TS802.6; O657; O652.6 文献标识码: A

A Review on the Analysis of Photoinitiator Residues

SHEN Dong-xu¹, LIAN Hong-zhen^{1}, DING Tao², SHEN Chong-yu^{2**}*

(1. Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, Ministry of Education of China, School of Chemistry & Chemical Engineering and Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China)

Abstract: The analysis of photoinitiator residues was lately developed. The advanced high-sensitive analytical techniques have been usually applied to the analysis of photoinitiator residues because of their lower concentration level. In this paper, the definition of photoinitiators including Benzophenone, ITX, Irgacure 184, Irgacure 907, Irgacure 369, TPO, EHA was introduced as well as their types, sources and harmfulness. The detection technologies of photoinitiator residues, such as gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), paper chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry were summarized. Because of the technical limit of gas chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry was more commonly applied to the detection of photoinitiator residues. The different procedures of sample pretreatment, such as liquid-liquid extraction, accelerated solvent extraction (ASE), solid phase extraction (SPE), etc. were compared. Comparing with other pretreatment technologies, solid phase extraction is more mature and suitable for high-throughput analysis of photoinitiator residues. The detection of photoinitiator residues and the simultaneous detection of pesticide residues and veterinary drug residues are the direction of future development.

Key words: photoinitiators; residue analysis; analytical technique; pretreatment method

收稿日期: 2010-06-07; 修回日期: 2010-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目资助(90913012, 20821063); 国家 973 计划项目资助(2009CB421601, 2011CB911003); 国家 863 计划项目资助(2006AA10Z450); 国家十一五科技支撑计划项目资助(2006BAK02A08); 公益性行业科研专项基金资助(200810099); 江苏省科技厅基金资助(BM2007511); 南京大学分析测试基金资助

作者简介: 沈东旭(1985-), 男, 江苏苏州人, 硕士研究生, 从事食品安全分析。E-mail: sdx1126@gmail.com。

通讯作者: 练鸿振(1963-), 男, 江苏扬州人, 博士, 教授, 从事色谱和质谱分析。E-mail: hzlian@nju.edu.cn。

通讯作者: 沈崇钰(1959-), 男, 江苏盐城人, 高级工程师, 从事食品安全分析。E-mail: shency@jsciq.gov.cn。

光引发剂作为油墨的主要成分广泛应用于食品纸质和塑料等包装材料,其主要作用是利用它的感光基团在光吸收过程中产生活性成分,引发单功能、多功能单体的聚合交联反应。2005 年由于意大利检测发现雀巢奶粉包装材料印刷油墨中的光引发剂 Isopropylthioxanthone (ITX) 渗入牛奶中,雀巢公司从法国、葡萄牙、西班牙以及意大利召回大批产品^[1]。这一事件使欧盟开始关注光引发剂残留。几周以后,欧洲食品安全权利机构(EFSA)提供的报告^[2]指出,牛奶中 ITX 含量为 27 ~ 440 $\mu\text{g/L}$,果汁中 ITX 含量为 5 ~ 249 $\mu\text{g/L}$ 。虽然还缺乏全面、准确的毒理研究的相关数据,但是 EFSA 规定 ITX 在食品中是不受欢迎的。光引发剂残留分析起步较晚,由于残留水平低,因此在分析方法中更多地使用了较新的高灵敏度分析技术,如气相色谱-质谱联用(GC-MS)、薄层色谱-质谱联用(HPTLC-MS)或液相色谱-质谱联用(LC-MS)等。

本文针对光引发剂的种类、作用、危害和检测方法等作一综述,为人们深入研究和控制光引发剂提供参考。

1 光引发剂的分类、结构和性质

油墨中常见的光引发剂^[3]主要有 Benzophenone、ITX、Irgacure 184、Irgacure 907、Irgacure 369、TPO 和 EHA(又称为 EHDAB)等。根据其产生的中间体不同,可分为自由基型光引发剂和离子型光引发剂两类。自由基型光引发剂因产生自由基的作用不同,又可分为裂解型光引发剂和夺氢型光引发剂两类;离子型光引发剂由于固化速度慢,价格昂贵,在印刷油墨中使用较少。各种光引发剂的结构和性质见表 1。

表 1 光引发剂的结构与性质^①

Table 1 Structures and properties of photoinitiators

光引发剂	CAS 号	分子式	化合物名称	相对分子质量	沸点	正辛醇-水分配系数 $\log K_{ow}$	化学结构
Benzophenone	119-61-9	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$	benzophenone	182.2	305.4 $^{\circ}\text{C}$	3.18	
Irgacure 184	947-19-3	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$	(1-hydroxycyclohexyl) phenylketone	204.2	140.0 $^{\circ}\text{C}$	2.34	
2-ITX	5495-84-1	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OS}$	2-isopropylthioxanthone	254.1	483.2 $^{\circ}\text{C}$	5.33	
EHDAB	21245-02-3	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_2$	2-ethylhexyl-(4-dimethylamino)benzoate	277.4	382.9 $^{\circ}\text{C}$	6.15	
Irgacure 907	71868-10-5	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$	2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone	279.4	420.1 $^{\circ}\text{C}$	3.00	
TPO	75980-60-8	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{OP}$	(2,4,6-trimethylbenzoyl) diphenylphosphine oxide	348.1	519.6 $^{\circ}\text{C}$	4.49	
Irgacure 369	119313-12-1	$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$	2-benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanone	366.5	528.8 $^{\circ}\text{C}$	4.02	
2-ITX-D ₇	-	$\text{C}_{16}\text{H}_7\text{D}_7\text{OS}$	2-isopropyl-d ₇ -thioxanthone	261.1			

① 沸点数据通过 SciFinder[®] 2007 查询得出; $\log K_{ow}$ 数据通过 ChemOffice 2005 软件计算得出。

Benzophenone 属于夺氢型自由基光引发剂,由于结构简单,合成容易,是价格最低的一种光引发剂;但光引发活性不高,光固化速度慢。ITX 也属于夺氢型自由基光引发剂,目前应用最广,用量最大,在活性稀释剂和低

聚物中有较好的溶解性,吸收波长范围宽。ITX 吸收光能后,经激发必须与助引发剂叔胺如 EHA 配合,形成激基复合物发生电子转移,引发聚合。ITX 不仅活性高,而且黄变较小,与 Irgacure 907、Irgacure 369 配合,特别适用

于有色体系的光固化;Irgacure 184 属于裂解型自由基光引发剂,光解时没有取代苄基结构,耐黄变性优良,常与其他光引发剂配合用于光固化有色体系,缺点是光解产物中苯甲醛和环己酮带有异味;Irgacure 907 属于裂解型自由基光引发剂,光解时产生对甲硫基苯甲酰自由基和吗啉异丙基自由基,具有较高的引发活性,有色体系颜料对紫外光的吸收,使 Irgacure 907 光引发效率大大降低,但 ITX 的存在,吸收波长宽,在有色体系中与颜料竞争吸光,从而激发到三线态,与 Irgacure 907 发生能量转移引发聚合;Irgacure 369 与 Irgacure 907 一样,属于裂解型自由基光引发剂,须与 ITX 配合使用,Irgacure 369 分子中没有含硫结构,光解产物气味较小,但因合成工艺较 Irgacure 907 复杂,价格也高,所以应用不如 Irgacure 907;TPO 属于裂解型自由基光引发剂,光解产物为三甲苯甲酰基自由基和二苯基磷酰自由基,吸收波长可向短波移动,具有光漂白效果,利于紫外光透过,适用于厚涂层的固化;EHDAB 属于助引发剂,常与 ITX 配合使用。

2 毒理特性

光引发剂残留问题发现较晚,所以其毒理研究还缺乏全面的实验数据。由于 Benzophenone 和 ITX 使用最为广泛,文献报道的毒理研究主要集中在这两种化合物。Rhodes 研究组^[4]通过两年的动物试验发现,Benzophenone 具有一定的致癌作用;Hsieh 等^[5]研究报道,Benzophenone 会引起雌激素受体的反应从而导致尿道下裂;Cook 和 Freeman^[6]经过 8 年对 19 位过敏患者的发病原因研究,发现 Benzophenone 会引起皮肤过敏。Momo 等^[7]报道,ITX 作为一种脂溶性化合物,通过与细胞磷脂层之间很强的作用力,会影响细胞膜的移动和硬度。EFSA 根据已有的毒理研究,表明 ITX 对人有可能存在遗传毒性^[2]。最新的研究成果^[8]显示,由于 ITX 和 2,3,7,8-四氯二苯并二噁英(TCDD)以及呋喃香豆素结构相似,可能会对荷尔蒙、雌激素等人体激素的分泌产生干扰。综上所述,虽然关于光引发剂的毒理学数据还比较匮乏;但是其潜在的影响已经越来越受到人们的重视,随着研究的深入,其检测的重要性和紧迫性会更加凸现。

3 残留现状

自从 2005 年雀巢奶粉被检测出 ITX 残留以后,近两年已经出现了多篇关于 ITX 检测的报道^[9-16]。牛奶、果汁、酒、茶等食品中均检测发现了 ITX,其最大残留量在 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以上。每种光引发剂都有各自的适

用范围。为了弥补各自的缺点,提高光引发效率和扩大其使用范围,很多情况下需要多种光引发剂配合使用,所以多种光引发剂同时检测是发展趋势。2007 年, Gil - Vergara 等^[17]同时检测牛奶中的 ITX 和 EHA,其残留量分别为 2.5 ~ 325 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 8 ~ 126 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。Sanches - Silva 等^[19]利用乙腈提取外包装材,分析 Benzophenone、Irgacure 184、ITX、Irgacure 907、Irgacure 651 和 EHA 等 6 种光引发剂残留。Sagratiini 等^[20]则提出了测定外包装及其饮料(牛奶、果汁、酒)中 5 种光引发剂(Benzophenone、Irgacure 184、ITX、EHA 和 EDAB)多残留的分析方法,并首次证明饮料中的光引发剂残留来自于外包装。

4 分析测定技术

光引发剂残留分析起步较晚,由于残留水平低,在分析方法中更多使用了较新的高灵敏度分析技术,如 GC - MS、HPTLC - MS、LC - MS 等。下面主要介绍这三类联用方法在光引发剂残留分析中的应用。具体分析方法见表 2。

4.1 气相色谱 - 质谱联用技术

GC - MS 商品化较早,技术成熟,是联用技术中应用最活跃的技术。光引发剂的极性都比较弱,在气相色谱上分析无需衍生化。2007 年,邓晓军等^[10]运用固相萃取(SPE)技术,以氘代蒽为内标,GC - MS 分析牛奶中的 ITX 残留,定量限为 7.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。Gil - Vergara 等^[16]利用 GC - MS 分析了牛奶中的 ITX 和 EHA 残留,定量限(LOQ)分别为 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。Sagratiini 等^[19]则首次使用 GC - MS 进行多残留分析,检测饮料和包装材料中的 5 种光引发剂残留,定量限为 1 ~ 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。由于受到气相色谱使用条件的限制,光引发剂的选择只能是易挥发、对热稳定的化合物,不能覆盖目前油墨常用的几类光引发剂。

4.2 薄层色谱 - 质谱联用技术

薄层色谱法具有设备简单、操作简便、分析速度快、灵敏度高、选择性好、固定相和流动相的选择范围大等优点,它既适用于微量样品的分析,也可用于较大量样品的制备。薄层色谱 - 质谱联用,需要用刀将分析物附近固定相取下,用洗脱溶剂将分析物洗脱后进入质谱分析。Morlock 等^[11]利用高效薄层色谱将 ITX 分离,通过荧光定量,质谱进行确证,方法检测限为 128 pg。薄层色谱法相对于其他分离方法,分析速度快,对样品前处理要求低,操作简单;但是无法与质谱等实现在线联用,自动化水平低,不适合样品高通量处理。

4.3 液相色谱-质谱联用技术

LC-MS 是除 GC-MS 之外,又一种集高效分离和多组分定性、定量为一体的联用技术。LC-MS 对高沸点、不挥发和热不稳定的化合物的分离和鉴定具有优势。其接口技术主要为电喷雾离子源(ESI)、大气压化学电离源(APCI)和大气压光电离源(APPI)等。在日常分析中,APCI 往往用作 ESI 的补充。当极少数极性很弱的化合物在 ESI/APCI 上都得不到满意的结果时,可以采用 APPI。光引发剂一般采用 ESI 源,文献[20]

中分析 Benzophenone 使用 APPI 源,但只是作为 GC-MS 检测的补充,一种确证手段。本文课题组^[21]根据现实多残留检测的迫切需求,提出了一种使用 LC-MS/MS 同时检测 Benzophenone、ITX、Irgacure 184、Irgacure 907、Irgacure 369、TPO 和 EHA 等 7 种光引发剂的方法,使用氘代萘内标校正,方法回收率高,稳定性好,并用于大量实际样品的检测。LC-MS 联用技术对化合物没有特殊要求,可以最大化地实现多残留分析,包括与兽残、农残同时分析,应用前景广阔。

表 2 光引发剂的分析方法^①

Table 2 Summary of literatures on detection of photoinitiators

光引发剂	检测手段	基质	前处理方法	定量限(LOQ)	回收率	参考文献
ITX	GC-MS	牛奶和婴幼儿牛奶	SPE(Isolute SPE 柱), 提取试剂:水-甲醇(体积比 8:1)	0.5 μg/L	92.0%~102.0% (使用 ITX-d ₇ 为内标)	[9]
ITX	GC-MS GC-MS/MS	牛奶	SPE(氟罗里硅土固相萃取小柱), 提取试剂:丙酮-正己烷(体积比 1:1),先经 Carrez 试剂除蛋白质	7.0 μg/L 5.0 μg/L	74.9%~89.6% (使用氘代萘为内标)	[10]
ITX	HPTLC-FLD HPTLC-ESI/MS HPTLC-DART/MS	牛奶、酸奶和脂肪	ASE,溶剂:环己烷和乙酸乙酯	128 pg (LOD, HPTLC-ESI/MS)	41% (牛奶) 70% (酸乳酪) 6% (人造奶油) 12% (豆油)	[11]
2-ITX 4-ITX	LC-MS/MS	婴幼儿食品、果汁、 牛奶、饮料和肉汤	SPE(HLB),提取试剂:乙腈,1% 的 Carrez I 和 Carrez II 试剂除蛋白质	0.8 pg (LOD)	85% (水果) 30% (牛奶)	[12]
2-ITX 4-ITX	LC-MS/MS	牛奶	LLP,样品用乙腈提取	6.1 ng/mL 7.2 ng/mL	98%±4.3% 99%±5.9% (使用 2-ITX-d ₃ 为内标)	[13]
ITX	LC-MS/MS	牛奶、果汁、酸奶和 相应的包装材料	SPE(HLB),提取试剂:乙腈-水 (体积比 3:2),1% 的 Carrez I 和 Carrez II 试剂除蛋白质 LLP,包装材料用乙腈提取	0.5 μg/kg	97.0%~103.0% (使用 ITX-d ₇ 为内标)	[14]
ITX	LC-MS	酸奶、牛奶和布丁	LLP,样品用乙腈萃取	6.2 μg/kg (CCα) 7.2 μg/kg (CCβ)	>97% (使用 2-ITX-d ₃ 为内标)	[15]
ITX	LC-SQ LC-Ion Trap LC-TQ	果汁	ASE, 溶剂:丙酮和正己烷 (体积比 1:1)	10 μg/L 10 μg/L 0.5 μg/L	68%~72%	[16]
ITX 和 EHA	GC-MS LC-MS/MS	牛奶	ASE,溶剂:乙酸乙酯	0.5 μg/L(ITX) 1 μg/L(EHA) 0.1 μg/L(ITX) 0.02 μg/L(EHA)	70%~99%(ITX) 70%~95%(EHA)	[17]
Benzophenone, ITX、186、907、 651 和 EHA	LC-UV	奶粉和 LDPE 包装	LLP,样品用乙腈萃取	17~33 μg/L (LOD)	63.5%~97.8%	[18]
Benzophenone, ITX、184、907、 651 和 EHA	LC-UV GC-MS	橙汁及其包装材料	LLP,样品用乙腈萃取	20~30 μg/L (LOD,LC-UV)	84.7%~98.1%	[19]
Benzophenone, ITX、184、EHA 和 EDAB	GC-MS LC-MS LC-MS/MS(离子阱)	牛奶、果汁、酒及其 包装材料	SPE(硅胶固相萃取柱), 提取试剂:正己烷和二氯甲烷	1~5 μg/L 10~100 μg/L 10~500 μg/L	42%~108% (牛奶) 50%~84% (酒) 48%~109% (果汁)	[20]

① 光引发剂中 184—Irgacure 184,907—Irgacure 907,651—Irgacure 651,86—Irgacure 186。检测手段中 SQ—单重四极杆,TQ—三重四极杆。

5 样品前处理技术

由于样品无法直接进行仪器分析,需要一定的前处理。文献报道的光引发剂残留的前处理方法主要有液-液分配萃取、加速溶剂萃取(ASE或PLE)、固相萃取(SPE)等。

5.1 液-液分配萃取

液-液分配萃取是有机溶剂提取中最简单的前处理方法,无须多余的设备,简便快捷;但是提取效率受到限制。文献报道的光引发剂提取方法^[13,15,18-19]都是采用乙腈作为提取试剂,乙腈具有沉降蛋白和一定的除脂功能。

5.2 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取(ASE)是在提高温度和压力的条件下,用有机溶剂萃取的方法。被美国国家环保局(EPA)选定为标准方法(标准方法编号EPA3545)。Morlock等^[11]、Sagratiini等^[16]和Gil-Vergara等^[17]通过ASE的方法,使用有机溶剂(环己烷-乙酸乙酯、丙酮-正己烷、乙酸乙酯)对光引发剂进行萃取。相对比传统的液-液分配萃取,该方法提取效率高,消耗溶剂少;但缺点是滤膜等耗材是一次性的,使用成本高,共提取物较多,经常会干扰分析物的测定,对后续净化的要求比较高。

5.3 固相萃取

固相萃取(SPE)具有回收率和富集倍数高、有机溶剂消耗量低、选择性强的优点,并且可以实现高通量分离,在环境和食品分析行业得到广泛的应用^[22]。在关于光引发剂的残留研究中,更多的研究者选择了SPE技术作为前处理方法^[9-10,12,14,16,20],使用的固相萃取柱有Isolute SPE、氟罗里硅土、HLB、硅胶固相萃取柱。HLB与其他固相萃取柱相比,它既能保留非极性化合物又能保留极性化合物,特别适用于极性相差很大的多残留分析^[23-24]。不同光引发剂的极性相差很大,所以随着分析物数量的增加,HLB的优势越来越明显。SPE相对于其他新方法,更为成熟,普适性更强,便于实现大批量多残留分析。虽然SPE兼有富集与净化两种功能;但是价格相对较高,这是使得其使用受到很大的限制。

6 结语与展望

本文从检测手段和样品前处理手段对光引发剂的分析现状进行了总结和评述。Benzophenone和ITX的毒理研究已见报道,随着光引发剂毒理数据的日趋完善,相应的监控将越来越严格。质谱作为一种高灵敏度、高选择性的检测技术,能够满足光引发剂残留的检

测要求。光引发剂的多残留分析甚至与其他农药、兽药残留同时分析是未来发展的方向。虽然质谱具有很强的抗干扰能力,但是还需要一定的前处理,SPE集净化富集于一体,普适性强,便于光引发剂多残留分析中分析物的提取。

7 参考文献

- [1] Nestle Company. Nestle and the ITX Recall [EB/OL]. http://www.nestle.com/Media_Center/ITXrecall23Nov-05.htm [2005-11-24].
- [2] The European Food Safety Authority. Opinion of the scientific panel of food additives, flavourings, processing, aids and materials in contact with food on a request from the commission related to 2-isopropyl thioxanthone (ITX) and 2-ethylhexyl-4-dimethylamino-benzoate (EHDAB) in food contact materials [R]. 2005.
- [3] 魏杰,金养智. 光固化涂料 [M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 68-70.
- [4] Rhodes M C, Bucher J R, Peckham J C, Kissling G E, Hejtmancik M R, Chhabra R S. Carcinogenesis studies of benzophenone in rats and mice [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2007, 45(5): 843-851.
- [5] Hsieh M H, Granthama E C, Liu B, Macapagal R, Willingham E, Baskin L S. In utero exposure to benzophenone-2 causes hypospadias through an estrogen receptor dependent mechanism [J]. *The Journal of Urology*, 2007, 178(4): 1637-1742.
- [6] Cook N, Freeman S. Report of 19 cases of photoallergic contact dermatitis to sunscreens seen at the skin and cancer foundation [J]. *Australasian Journal of Dermatology*, 2001, 42: 257-259.
- [7] Momo F, Fabris S, Stevanato R. Interaction of isopropylthioxanthone with phospholipid liposomes [J]. *Biophysical Chemistry*, 2007, 127(1-2): 36-40.
- [8] Peijnenburg A, Riethof-Poortman J, Baykus H, Portier L, Bovee T, Hoogenboom R. AhR-agonistic, anti-androgenic, and anti-estrogenic potencies of 2-isopropylthioxanthone (ITX) as determined by in vitro bioassays and gene expression profiling [J]. *Toxicology in Vitro*, 2010, 24(6): 1619-1628.
- [9] Allegrone G, Tamaro I, Spinardi S, Grosa G. Development and validation of a solid-phase extraction and gas chromatography tandem mass spectrometry method for the determination of isopropyl-9H-thioxanthone-9-one in carton packaged milk [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1214(1-2): 128-133.

- [10] 邓晓军,郭德华,李波,朱坚,殷平. 气相色谱-质谱法测定乳制品中光引发剂异丙基硫杂蒽酮的残留量[J]. 分析化学,2007,25(1):39-42.
- [11] Morlock G, Schwack W. Determination of isopropylthioxanthone (ITX) in milk, yoghurt and fat by HPTLC-FLD, HPTLC-ESI/MS and HPTLC-DART/MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*,2006,385(3):586-595.
- [12] Gallart-Ayala H, Moyano E, Galceran M T. Liquid chromatography/tandem mass spectrometry (highly selective selected reaction monitoring) for the analysis of isopropylthioxanthone in packaged food [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1208(1-2):182-188.
- [13] Bagnati R, Bianchi G, Marangon E, Zuccato E, Fanelli R, Davoli E. Direct analysis of isopropylthioxanthone (ITX) in milk by high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 2007, 21(13):1998-2002.
- [14] Sun C L, Chan S H, Lu D, Lee H M W, Bloodworth B C. Determination of isopropyl-9H-thioxanthone-9-one in packaged beverages by solid-phase extraction clean-up and liquid chromatography with tandem mass spectrometry detection [J]. *Journal of Chromatography A*,2007,1143(1-2):162-167.
- [15] Benetti C, Angeletti R, Binato G, Biancardi A, Biancotto G. A packaging contaminant: Isopropylthioxanthone (ITX) in dairy products [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 617(1-2):132-138.
- [16] Sagratini G, Manes J, Giardina D, Pico Y. Determination of isopropyl thioxanthone (ITX) in fruit juices by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,2006,54(20):7947-7952.
- [17] Gil-Vergara A, Blasco C, Pico Y. Determination of 2-isopropylthioxanthone and 2-ethylhexyl-4-dimethylamino-benzoate in milk: Comparison of gas and liquid chromatography with mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*,2007,389(2):605-617.
- [18] Sanches-Silva A, Pastorelli S, Cruz J M, Simoneau C, Castanheira I, Paseiro-Losada P. Development of a method to study the migration of six photoinitiators into powdered milk [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008,56(8):2722-2726.
- [19] Sanches-Silva A, Pastorelli S, Cruz J M, Simoneau C, Paseiro-Losada P. Development of a multi-method for the determination of photoinitiators in beverage packaging [J]. *Journal of Food Science*,2008,73(2):C92-C99.
- [20] Sagratini G, Caprioli G, Cristalli G, Giardina D, Ricciutelli M, Volpini R, Zuo Y T, Vittori S. Determination of ink photoinitiators in packaged beverages by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1194(2):213-220.
- [21] Shen D X, Lian H Z, Ding T, Xu J Z, Shen C Y. Determination of low-level ink photoinitiator residues in packaged milk by solid-phase extraction and LC-ESI/MS/MS using triple-quadrupole mass analyzer [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*,2009,395(7):2359-2370.
- [22] 李攻科,胡玉玲,阮贵华. 样品前处理仪器与装置[M]. 北京:化学工业出版社,2007:4-10.
- [23] D' Archivio A A, Fanelli M, Mazzeo P, Ruggieri F. Comparison of different sorbents for multi-residue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography [J]. *Talanta*, 2007,71(1):25-30.
- [24] Rodil R, Quintana J B, Lopez-Mahia P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodriguez D. Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(14):2958-2969.