

氧化锰纳米棒固相微萃取涂层的制备及其在食品中丙烯酰胺分析的应用

姚秋虹^①, 徐娜^②, 赵婷婷^①, 王翊如^{②③}, 王小如^{①*}

① 厦门华夏学院, 厦门 361024

② 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

③ 海西食品安全检测技术与产品协同创新中心, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: wxr@hxxy.edu.cn

收稿日期: 2016-02-26; 接受日期: 2016-03-02; 网络版发表日期: 2016-03-07

厦门市科技局高校创新项目(编号: 3502Z20143025)和福建省科技重大专项(编号: 2011YZ0001-1)资助项目

摘要 采用水热法合成氧化锰纳米棒, 并以物理涂渍的方法固定于不锈钢丝上, 制备获得氧化锰纳米棒固相萃取(SPME)涂层. 该涂层对丙烯酰胺具有较好的富集能力, 且具有较强的机械强度. 实验通过优化萃取时间、萃取温度、解吸温度、解吸时间以及离子强度等影响萃取效率的实验条件, 建立了利用该 SPME 与气相色谱-电子捕获检测器分析法, 进行了薯片和饼干中丙烯酰胺含量的检测. 结果显示, 氧化锰纳米棒纤维涂层对于上述两种具有复杂基质样品中的丙烯酰胺具有较好的萃取能力, 实验测得的薯片和饼干中丙烯酰胺的含量分别为 2.43 和 1.31 mg g⁻¹.

关键词 氧化锰, 纳米棒, 固相微萃取, 丙烯酰胺

1 引言

作为一种常用的化工原料, 丙烯酰胺广泛应用于污水处理、造纸工业、饮用水净化工业、选矿工业以及日化工业等^[1-3]. 丙烯酰胺具有神经毒性、遗传毒性和致癌性^[4]. 2002年, 瑞典国家食品管理局以及斯德哥尔摩大学的研究人员通过研究发现, 经过高温煎炸或烘烤后的富含碳水化合物的食物中含有高浓度的丙烯酰胺. 此研究一经报道, 便引起了全世界的高度关注. 研究证明, 食品中的丙烯酰胺是由淀粉

类食物在高温加热烹饪条件下形成的. 美拉德反应被认为是淀粉类食物在高温烹饪条件下产生丙烯酰胺的主要过程^[5,6]. 因此, 发展方法简便、灵敏度高和选择性强的分析方法对于食品中丙烯酰胺含量的监测至关重要.

目前, 气相色谱(GC)和高效液相色谱(HPLC)是丙烯酰胺分离检测最常用的两种方法^[7,8]. 在 GC 方法中, 检测器常使用火焰离子(flame ionization detector, FID)或电子捕获检测器(electron capture detector, ECD). 而在使用 ECD 时, 通过对丙烯酰胺

引用格式: 姚秋虹, 徐娜, 赵婷婷, 王翊如, 王小如. 氧化锰纳米棒固相微萃取涂层的制备及其在食品中丙烯酰胺分析的应用. 中国科学: 化学, 2016, 46: 316-322
Yao QH, Xu N, Zhao TT, Wang YR, Wang XR. The preparation of SPME coating using manganese oxide nanorod and its applications in the analysis of acrylamide in food samples. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 316-322, doi: 10.1360/N032016-00041

的衍生溴化形成的 2-溴丙烯酰胺, 其检出限可以达到 $0.1 \mu\text{g kg}^{-1}$ [9].

已有许多关于丙烯酰胺萃取方法的研究报道, 包括液-液萃取法、固相萃取(SPE)法、加速溶剂萃取方法等 [10,11]. 然而, 这些方法都有一些缺点, 如耗时过长、需要使用大量有机试剂等. 固相微萃取(SPME)法因为萃取快速、无需溶剂等优点, 已被开始应用于一些痕量成分的萃取分析中. 然而, 商品化的萃取纤维种类有限、价高易折、使用寿命短 [12], 为了克服上述缺点, 制备新型的 SPME 萃取涂层用于对食品中丙烯酰胺的萃取和监测十分必要.

氧化锰是一系列多孔过渡金属氧化物, 具有多孔、开放通道和比表面积大等优点 [13]. 作为一种备受瞩目的无机材料, 其已被应用于催化、离子交换、分子吸收传感器、超级电容器等领域 [14-17]. 同时, 由于独特的结构, 其已作为污水处理的吸附剂, 并被应用于处理水体中的有机污染物、油类、重金属等 [18-21]. 因此, 氧化锰可以作为 SPME 的涂层材料, 应用于有机化合物的萃取分离研究中.

本文采用高温水热法合成了一种氧化锰纳米棒涂层材料, 将其固定于不锈钢丝上制成 SPME 萃取涂层, 通过优化影响萃取分离的几个重要因素, 包括萃取时间、萃取温度、解吸时间、解吸温度以及离子强度等, 建立了适用于实际复杂基质中丙烯酰胺的 SPME-GC-ECD 分析方法, 并进行了薯片和饼干中丙烯酰胺含量的检测. 结果显示, 薯片和饼干样品中含有不同量的丙烯酰胺, 分别为 2.43 和 1.31 g g^{-1} .

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

不锈钢丝(直径 0.15 mm)购自上海安亭微量进样器厂(中国). 丙烯酰胺标准品为分析纯(阿法埃莎化学有限公司, 中国). 硫代硫酸钠、溴酸钾、正己烷、溴化钾、氯化钠为分析纯(国药集团化学试剂有限公司, 中国). 实验用水是超纯水, 甲醇为色谱纯(TEDIA 公司, 美国). 薯片以及饼干样品均购自厦门本地超市. 丙烯酰胺储备液由甲醇配制而成, 其浓度为 $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, 并存储于 4°C 冰箱中备用.

Sartorius BS 110 电子天平(北京赛多利斯天平有限公司, 中国); KQ-200KDE 型高功率超声波清洗器(昆山市仪器有限公司, 中国); S480 扫描电子显微镜

(SEM, Hitachi, 日本); 磁力搅拌器加热装置(IKA, 德国); Millipore Simplicity 超纯水系统(Millipore, 美国); 气相色谱仪(GC-2010, Shimadzu, 日本), 检测器为 ECD. SPME 萃取效果对比所采用的商品化 SPME 纤维选用的 $85 \mu\text{m}$ CAR/PDMS、 $100 \mu\text{m}$ PDMS 和 SPME 手柄购自 Supelco 公司(美国).

色谱条件为: 色谱柱, RTX-Wax 熔融石英毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$); 载气, 高纯氮气 ($>99.999\%$); 进样模式, 不分流; 进样口温度, 230°C ; 检测器温度, 280°C ; 尾吹气流量(N_2), 30 mL min^{-1} ; 色谱柱程序升温设定, 80°C (恒温 2 min), 后以 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 升至 240°C (恒温 2 min).

2.2 实验方法

2.2.1 氧化锰纳米棒的制备

氧化锰纳米棒通过高温水热合成法制备得到. 合成步骤为: 称取 $0.02 \text{ g MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.05 g KMnO_4 , 分别加入 5 mL 超纯水, 超声混合均匀后, 分别获得 $0.004 \text{ g mL}^{-1} \text{ MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $0.01 \text{ g mL}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 溶液. 随后将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 逐滴加入到 KMnO_4 中, 同时不断搅拌 15 min . 将上述混合溶液转移至聚四氟乙烯罐中, 并放入反应釜中, 置于 140°C 烘箱内反应 24 h . 将反应得到的预产物置于 250°C 的马弗炉内煅烧 5 h [22].

2.2.2 氧化锰纳米棒涂层的制备

在氧化锰纳米棒涂层的 SPME 纤维制备时, 先将不锈钢丝(17.5 cm)的一端分别用丙酮和超纯水超声清洗 10 min , 在 60°C 烘箱中烘干待用. 取 0.3 g PDMS 溶于 1 mL 正己烷中超声 1 h , 制得混合均匀的 PDMS 正己烷溶液. 随后, 将长度约 1.5 cm 的不锈钢丝的一端浸入装有上述溶液的离心管中约 30 s , 随后氧化锰纳米棒被黏附于不锈钢丝上, 反复上述操作若干次, 制得实验所需的纤维涂层. 将所制得的纤维涂层置于 90°C 烘箱中干燥.

2.2.3 样品制备

(1) 称取 1.0000 g 样品, 搅拌机磨碎后置于 50 mL 离心管中, 于 60°C 烘箱中烘干. 加入 10 mL 正己烷, 混合均匀后超声 10 min 对样品进行脱脂, 随后在转速为 10000 r min^{-1} 的条件下对混合物进行离心分离, 用滴管小心移去正己烷层. 重复该实验操作 1 次.

(2) 为了对过滤物中的丙烯酰胺进行萃取, 在上述所得的过滤物中加入 10 mL 甲醇/水($v/v=50:50$), 先振荡萃取 5 min, 随后超声萃取 10 min, 将萃取后的混合物离心分离(10000 r min^{-1} , 10 min), 取上层清液. 重复上述操作, 合并两次上层清液.

(3) 丙烯酰胺溴化衍生. 在萃取上清液中加入 1.0 mL H_2SO_4 (10%, v/v), 溶液置于 4°C 冰箱内反应 10 min, 随后依次加入 1 mL $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{KBrO}_3$ 和 1.0 g KBr , 振荡均匀后, 置于 4°C 冰箱内 1 h, 充分反应. 然后向混合溶液中缓慢滴加 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 直至溶液显示无色透明, 以除去溶液中多余的溴. 最后用超纯水将溶液定容至 50 mL.

2.2.4 SPME 过程

将制备的氧化锰纳米棒涂层纤维装入 $5 \mu\text{L}$ 微量进样针中, 组装得到实验所需的自制 SPME 装置. 为了保证萃取过程的气密性, 整个萃取过程在带有聚四氟乙烯隔垫的 20 mL 样品瓶中进行. 将样品瓶置于恒温磁力搅拌器上, 将装有氧化锰纳米棒涂层纤维的 SPME 装置的针头穿透盖子的隔垫, 将涂层推出, 使其浸没于丙烯酰胺溶液中央位置. 同时, 控制转速为 800 r min^{-1} . 萃取完成后, 将纤维涂层缩回装置内, 并拔出针头, 随后快速将装置插入气相色谱进样口, 热解吸丙烯酰胺 3 min 后, 将氧化锰纳米棒萃取涂层缩回针管后拔出.

3 结果与讨论

3.1 氧化锰纳米棒的形貌表征

为了观察氧化锰纳米棒的形貌, 对实验中所制备的氧化锰纳米棒进行了扫描电子显微镜表征. 由图 1 可知, 氧化锰纳米棒的形态较为规则, 其直径在 500 nm 左右.

3.2 氧化锰纳米棒涂层对溴化丙烯酰胺的萃取

为了考察氧化锰纳米棒涂层对溴化丙烯酰胺的萃取效率, 实验比较了氧化锰纳米棒涂层与不锈钢丝、自制 PDMS 涂层、商品化的 $100 \mu\text{m}$ PDMS 以及 $85 \mu\text{m}$ CAR/PDMS 纤维涂层的萃取效率. 实验结果如图 2 所示. 不锈钢丝对溴化丙烯酰胺几乎不具有萃取能力, 而自制 PDMS 涂层虽然对溴化丙烯酰胺有一定的萃取能力, 然而它的萃取能力要远远弱于氧

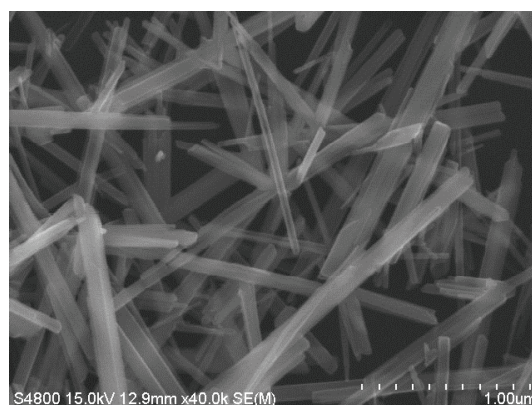


图 1 氧化锰纳米棒的 SEM 图

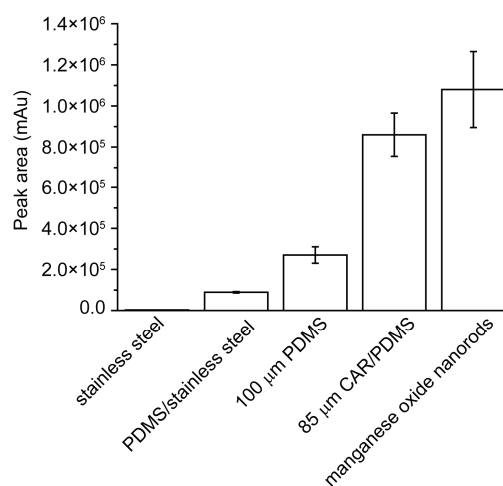


图 2 不同萃取纤维对溴化丙烯酰胺萃取效率的比较. SPME 条件: 样品量, 20 mL; 萃取时间, 30 min; 萃取温度, 室温; 解吸温度, 230°C ; 解吸时间, 3 min; 丙烯酰胺浓度, $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$

化锰纳米棒涂层, 说明在本研究中 PDMS 只起到了将氧化锰纳米棒黏附到不锈钢丝上的作用, 而对目标分析物的萃取效率影响很小, 几乎可以忽略. 氧化锰纳米棒涂层对溴化丙烯酰胺的萃取效率远高于商品化 $100 \mu\text{m}$ PDMS 萃取纤维, 因为溴化丙烯酰胺为一种小分子的极性化合物, 而商品化 $100 \mu\text{m}$ PDMS 萃取纤维适用于萃取非极性或弱极性的化合物. $85 \mu\text{m}$ CAR/PDMS 纤维涂层已被证实对溴化丙烯酰胺具有较强的亲和力^[23], 而氧化锰纳米棒涂层对溴化丙烯酰胺的萃取效率依然高于该商用纤维涂层. 由上述结果可知, 氧化锰纳米棒涂层有可以作为适用于萃取复杂基质中溴化丙烯酰胺的萃取纤维.

3.3 SPME 的条件优化

为了获得最佳的分析结果, 对萃取时间、萃取温度、解吸时间、解吸温度以及离子强度等影响 SPME 萃取效果的各项因素进行了研究和优化. 实验过程中, 溶液的体积为 20 mL, 溴化丙烯酰胺浓度为 $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$.

3.3.1 萃取时间的影响

SPME 是一个基于动态平衡的过程, 因此萃取时间对萃取效果具有重要的影响^[24]. 实验过程中考察了萃取时间为 10、20、30、40 和 50 min 时, 氧化锰纳米棒涂层对溴化丙烯酰胺的萃取效果. 如图 3 所示, 当萃取时间由 10 min 增加到 30 min 时, 目标物的峰面积随着萃取时间的增长而不断增加, 当萃取时间达到 30 min 时, 萃取过程达到平衡, 即随着萃取时间的延长, 溴化丙烯酰胺的峰面积不再有明显的变化. 采用平衡时间作为实验过程中的萃取时间, 可以有效减少在萃取过程中的不稳定因素给实验所带来的误差. 因此, 在后续的实验中, 选取 30 min 作为萃取时间.

3.3.2 萃取温度的影响

实验分别考察了萃取温度为 20、30、40、50、60℃ 时, 丙烯酰胺峰面积变化情况. 根据分配平衡原理选择最佳的萃取温度范围, 由图 4 可知, 当萃取温度由 20℃ 升至 30℃ 时, 目标化合物丙烯酰胺的峰面积随着萃取温度的上升而增加. 然而, 当萃取温度超过 30℃ 时, 随着萃取温度的上升, 氧化锰纳米棒涂层对丙烯酰胺萃取能力却呈现明显的下降趋势. 因此, 实验选择 30℃ 作为实验萃取温度.

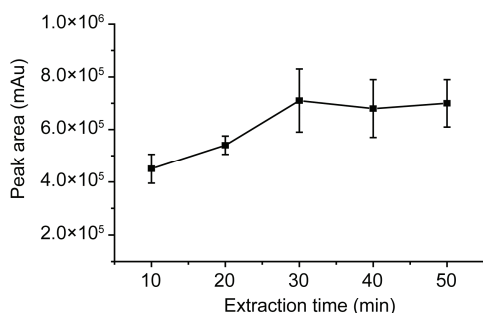


图 3 萃取时间对氧化锰纳米棒涂层萃取效果的影响. SPME 条件: 样品量, 20 mL; 萃取温度, 室温; 解吸温度, 230℃; 解吸时间, 3 min; 溴化丙烯酰胺浓度, $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$

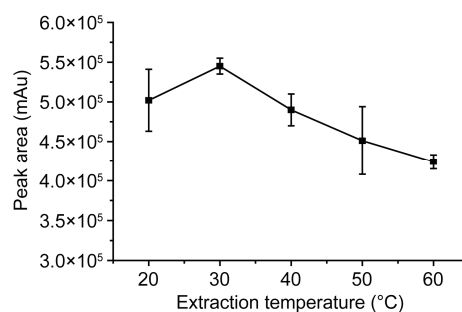


图 4 萃取温度对氧化锰纳米棒涂层萃取效果的影响. SPME 条件: 样品量, 20 mL; 萃取时间, 30 min; 解吸温度, 230℃; 解吸时间, 3 min; 溴化丙烯酰胺浓度, $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$

3.3.3 解吸温度的优化

解吸温度的合理选择有利于目标化合物在不被 GC 进样口高温分解的同时, 完全从萃取纤维上被解吸出来进入到 GC 色谱柱内. 解吸温度的合理选择会影响分析结果的准确性. 实验分别考察了在 5 个不同解吸温度(210、220、230、240、250℃)条件下, 溴化丙烯酰胺峰面积的变化情况. 由图 5 所示, 当解吸温度从 210℃ 上升至 230℃ 时, 溴化丙烯酰胺的峰面积随解吸温度的上升不断增大, 当解吸温度为 230℃ 时, 溴化丙烯酰胺的峰面积达到最大值. 当温度超过 230℃ 时, 目标分析物的峰面积随温度的上升有略微减小, 有可能此时目标分析物有部分被分解. 因此, 后续实验选择 230℃ 作为解吸温度.

3.3.4 解吸时间的优化

为了考察解吸时间对目标分析物从氧化锰纳米棒纤维涂层解吸的影响, 实验在解吸温度为 230℃ 的条件下, 考察了不同解吸时间(1、2、3、4、5 min)时, 氧化锰纳米棒纤维涂层对溴化丙烯酰胺的萃取效果,

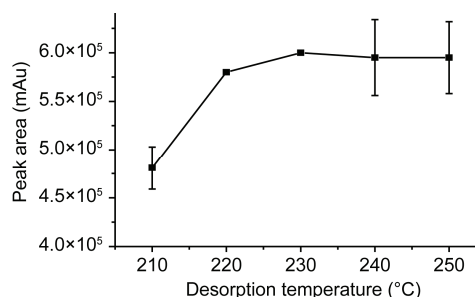


图 5 解吸温度对氧化锰纳米棒涂层萃取效果的影响. SPME 条件: 样品量, 20 mL; 萃取时间, 30 min; 萃取温度 30℃; 解吸时间, 3 min; 溴化丙烯酰胺浓度, $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$

如图 6 所示. 实验表明, 当解吸时间由 1 min 增加至 3 min 时, 溴化丙烯酰胺的峰面积随解吸时间的增长而迅速增加. 当解吸时间超过 3 min 后, 丙烯酰胺的峰面积有减小的趋势. 为了保证目标分析物在不被分解的前提下完全解吸, 后续实验选择 3 min 作为解吸时间.

3.3.5 离子强度的影响

在 SPME 的过程中, 无机盐的加入可以有效增大溶液的离子强度, 减小基质中有机物的溶解程度, 提高目标分析物的分配系数, 进而提高萃取纤维对目标分析物的萃取效率^[25]. 实验中, 向 5 份丙烯酰胺水溶液中分别加入 0%、10%、20%、30%、36.2% (w/w) 浓度的 NaCl, 以考察不同离子浓度对溴化丙烯酰胺萃取效率的影响. 实验结果表明, 随着萃取溶液中 NaCl 浓度的增加, 氧化锰纳米棒纤维涂层对溴化丙烯酰胺的萃取效率有所增加. 30% NaCl 水溶液时, 纤维涂层的萃取效率比 0% NaCl 提高 1.5% 左右. 为了保持萃取结果的稳定性, 后续实验采用的 NaCl 浓度为 0%.

3.4 方法的工作曲线、精密度和检出限

在优化的实验条件下, 以氧化锰纳米棒纤维涂层为 SPME 涂层建立了 SPME-GC-ECD 分析薯片和饼干样品中丙烯酰胺的方法. 实验考察了方法的线性范围、检出限(LOD)和精密度. 如图 7 所示, 丙烯酰胺工作曲线的线性范围为 0.5~250 $\mu\text{g g}^{-1}$, 线性相关系数为 $R^2=0.998$. 同一根纤维涂层的变动系数(RSD)为 4.8%, 不同批次的 RSD 为 7.6% ($n=3$, 丙烯酰胺浓度 100 $\mu\text{g g}^{-1}$). 方法的最低可检出浓度检测限为 0.25 $\mu\text{g g}^{-1}$ ($S/N=3$), 能够满足对薯片和饼干样品中

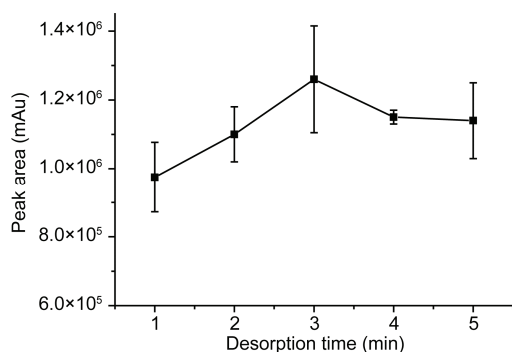


图 6 解吸时间对氧化锰纳米棒涂层萃取效果的影响. SPME 条件: 样品量, 20 mL; 萃取时间, 30 min; 萃取温度, 30°C; 解吸温度, 230°C; 溴化丙烯酰胺浓度, 0.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$

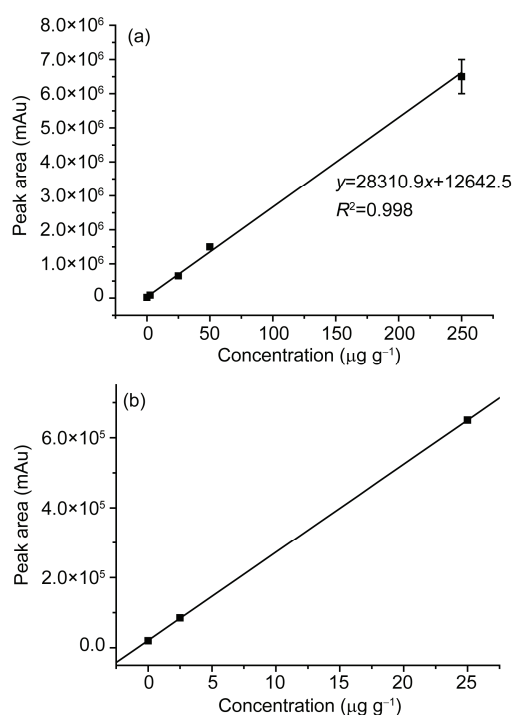


图 7 氧化锰纳米棒固相微萃取 GC-ECD 分析丙烯酰胺的工作曲线. (b) 图为(a)图低浓度的放大图. SPME 条件: 样品量, 20 mL; 萃取时间, 30 min; 萃取温度, 30°C; 解吸温度, 230°C; 解吸时间, 3 min; 离子强度, 0%

丙烯酰胺含量的测定要求. 同时, 所制备的氧化锰纳米棒涂层具有较长的使用寿命和机械稳定性, 当萃取纤维被使用超过 100 次以后, 其仍然能够保持良好的萃取效率.

3.5 薯片和饼干样品中丙烯酰胺的测定

为了考察氧化锰纳米棒 SPME 涂层所建立的 SPME-GC-ECD 分析方法对样品中丙烯酰胺的检测适用性, 分别选择了薯片和饼干为目标样品. 结果表明, 薯片和饼干中都含有一定量的丙烯酰胺, 分别为 2.43 和 1.31 $\mu\text{g g}^{-1}$, 薯片样品中丙烯酰胺的色谱图如图 8 所示. 从色谱图中可知, 食品中的丙烯酰胺能够通过氧化锰纳米棒涂层萃取得到, 丙烯酰胺色谱峰具有尖锐的峰型, 说明氧化锰纳米棒涂层能应用于实际样品中丙烯酰胺的测定.

4 结论

利用水热法合成了氧化锰纳米棒, 并作为 SPME

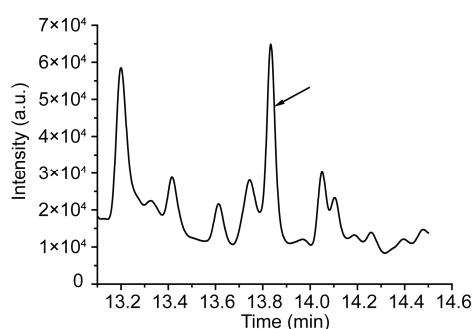


图8 氧化锰纳米棒固相微萃取与GC-ECD联用分析薯片中丙烯酰胺的色谱图

纤维涂层,用以溴化衍生化后丙烯酰胺萃取检测.通过与商品化SPME纤维萃取效率的比较,考察并证实了研制的氧化锰纳米棒涂层对溴化丙烯酰胺显著的萃取能力.通过考察萃取时间、萃取温度、解吸时间、解吸温度和离子强度等影响因素,在实验最优条件下,建立了以氧化锰纳米棒为萃取纤维涂层的SPME-GC-ECD分析方法,分别进行了薯片和饼干中丙烯酰胺含量的检测.检测结果表明,氧化锰纳米棒纤维涂层对于上述复杂基质样品中的溴化丙烯酰胺具有较好的萃取能力.

参考文献

- Liao Y, Zheng HL, Dai L, Li FT, Zhu GC, Guan QQ, Sun YJ, Tang XM. *Asian J Chem*, 2014, 26: 5923–5927
- Friedman M. *J Agr Food Chem*, 2003, 51: 4504–4526
- Johnson KA, Gorzinski SJ, Bodner KM, Campbell RA, Wolf CH, Friedman MA, Mast RW. *Toxicol Appl Pharm*, 1986, 85: 154–168
- Dearfield KL, Abernathy CO, Ottley MS, Brantner JH, Hayes PF. *Mutat Res-Rev Genet*, 1988, 195: 45–77
- Yaylayan VA, Stadler RH. *J Aoac Int*, 2005, 88: 262–267
- Mottram DS, Wedzicha BL, Dodson AT. *Nature*, 2002, 419: 448–449
- Omar MMA, Ibrahim WAW, Elbashir AA. *Food Chem*, 2014, 158: 302–309
- Senyuva HZ, Goekmen V. *Food Addit Cont*, 2005, 22: 214–220
- Zhang Y, Dong Y, Ren YP, Zhang Y. *J Chromatogr A*, 2006, 1116: 209–216
- Zhao HD, Dai BY, Xu LH, Wang XL, Qiao XG, Xu ZX. *J Sci Food Agr*, 2014, 94: 1787–1793
- Riediker S, Stadler RH. *J Chromatogr A*, 2003, 1020: 121–130
- Luo YB, Yuan BF, Yu QW, Feng YQ. *J Chromatogr A*, 2012, 1268: 9–15
- Liu XD, Chen CZ, Zhao YY, Jia B. *J Nanomater*, 2013, 2013: 1–7
- Wang J, Zhu JZ, Zhou XX, Du YY, Huang WM, Liu JJ, Zhang WQ, Shi JL, Chen HR. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 7631–7638
- Zhang H, Cao GP, Wang ZY, Yang YS, Shi ZJ, Gu ZN. *Nano Lett*, 2008, 8: 2664–2668
- Wei WF, Cui XW, Chen WX, Ivey DG. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1697–1721
- Freunberger SA, Chen YH, Peng ZQ, Griffin JM, Hardwick LJ, Bardé F, Nováket P, Bruce PG. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8040–8047
- Yuan JK, Liu XG, Akbulut O, Hu JQ, Suib SL, Kong J, Stellacci F. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 332–336
- Kim EJ, Lee CS, Chang YY, Chang YS. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5: 9628–9634
- Cui HJ, Shi JW, Yuan BL, Fu ML. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5902–5907
- Chen GZ, Rosei F, Ma DL. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 3914–3920
- Wang X, Li YD. *Chem Commun*, 2002, 7: 764–765
- Lee MR, Chang LY, Dou JP. *Anal Chim Acta*, 2007, 582: 19–23
- Zhang SI, Du Z, Li GK. *Anal Chem*, 2011, 83: 7531–7541
- Madani-Tonekaboni M, Kamankesh M, Mohammadi M. *J Food Compos Anal*, 2015, 40: 1–7

The preparation of SPME coating using manganese oxide nanorod and its applications in the analysis of acrylamide in food samples

QiuHong Yao¹, Na Xu², Tingting Zhao¹, Yiru Wang^{2,3}, Xiaoru Wang^{1*}

¹ Xiamen Huaxia University, Xiamen 361024, China

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

³ Collaborative Innovation Center of Food Safety Detection Technology and Products, Xiamen 361005, China

*Corresponding author (email: wxr@hxxy.edu.cn)

Abstract: Novel manganese oxide nanorods were synthesized using hydro-thermal method and applied as a coating material for solid phase microextraction (SPME). The extraction efficiency of acrylamide using the coating was investigated. Extraction conditions including extraction time, extraction temperature, desorption temperature, desorption time and ionic strength in the SPME of acrylamide were optimized. Under the optimized conditions, the SPME-GC-ECD method was successfully applied in the determination of acrylamide in potato chip and cookies samples. The detection results reveal the excellent extraction ability towards acrylamide in the two complex matrix samples. The obtained contents of acrylamide for the selected samples were found to be 2.43 and 1.31 mg g⁻¹.

Keywords: manganese oxide, nanorod, solid phase microextraction (SPME), acrylamide

doi: 10.1360/N032016-00041