

# PLE 萃取-GPC 净化-LC-MS/MS 法 测定沉积物中 8 种性激素

项 玮\*

(徐州工程学院环境工程学院, 江苏 徐州 221018)

**摘要:**建立了加压液体萃取(PLE)-凝胶渗透色谱(GPC)净化-液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)测定沉积物中 8 种性激素含量的方法。结果表明, 8 种性激素在 10~1 000  $\mu\text{g}/\text{L}$  范围内呈良好的线性关系, 相关系数  $R^2 \geq 0.999 6$ ; 检出限在 10~100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间; 加标回收率为 85.6%~101.4%, RSD 为 0.8%~2.7%。该方法自动化程度高, 灵敏度高, 回收率好。

**关键词:** 加压液体萃取; 凝胶渗透色谱; 液相色谱-串联质谱法; 沉积物; 性激素

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0206-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.049

## Determination of 8 kinds of sex hormones in sediments by PLE extraction and GPC purification with LC-MS/MS

XIANG Wei\*

(School of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, China)

**Abstract:** A method of pressurized liquid extraction (PLE) and gel permeation chromatography (GPC) purification and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for the determination of 8 kinds of sex hormone in sediments is established. The results show that these 8 kinds of sex hormone with concentration ranged from 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  to 1 000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  show a good linear relationship with correlation coefficient  $R^2$  not less than 0.999 6; the detection limits are in the range of 10  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  to 100  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; the recovery rates are in the range of 85.6% to 101.4%, the relative standard deviations (RSD) are ranged from 0.8% to 2.7%. The method has the advantages of high automation, high sensitivity and good recovery rate.

**Key words:** pressurized liquid extraction; gel permeation chromatography; liquid chromatography tandem mass spectrometry; sediment; sex hormone

性激素(sexhormone)是指由动物体的性腺、胎盘、肾上腺等组织合成的甾体激素,具有促进性器官成熟、副性征发育及维持性功能等作用。研究表明,性激素达到一定浓度后,即会对生物体尤其是水生生物产生危害,影响其内分泌系统<sup>[1-2]</sup>,但性激素一般极性较弱,在环境中更多的富集在沉积物中<sup>[2]</sup>。目前性激素检测方法有分光光度法<sup>[3-4]</sup>、薄层色谱法<sup>[5]</sup>、液相色谱法<sup>[6-7]</sup>、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)<sup>[8-9]</sup>、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)<sup>[10-11]</sup>等。由于性激素极性较大、难以汽化等性质,采用分光光度法、薄层色谱法、GC-MS分析,需要衍生、耗时等繁琐前处理步骤,对测定结果的精确性和重现性影响较大;液相色谱-串联质谱法具有灵敏度高、准确度高等优点,近年来,在性激素检测研究的应用发展迅速。但沉积物由于其成分复杂,基质对分析物的干扰大,亟需发展有效分析方法。

加压液体萃取(pressurized liquid extraction,

PLE)或称加速溶剂萃取,是在较高的温度(50~200 $^{\circ}\text{C}$ )和压力(10.3~20.6 MPa)下,采用常规溶剂萃取固体或半固体的自动化方法<sup>[12-13]</sup>,该法具有溶剂用量少、快速、基质影响小、回收率高、重复性好、自动化程度高等特点,广泛用于食品、生物、土壤、沉积物等样品中的成分测定<sup>[12]</sup>。笔者采用加压液体萃取法提取沉积物中 8 种性激素,利用凝胶渗透色谱(GPC)净化建立了液相色谱-串联质谱法测定沉积物中的性激素含量的检测方法,该法自动化程度高,灵敏度高,回收率好,可为环境中性激素残留量测定提供有效分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

1290-6430 型液相色谱-串联质谱仪,美国 Agilent 公司生产; ASE300 型加速溶剂萃取仪,美国 Dionex 公司生产; Preplinc 型 GPC 凝胶净化色谱仪,

美国 J2 Scientific 公司生产;MultiVap-8 型氮吹浓缩仪,北京 LabTech 公司生产;MS3 型漩涡混合器,德国 IKA 公司生产;LGJ-25 型冷冻干燥机,北京四环公司生产。

甲醇、乙腈、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷、环己烷,均为色谱纯;无水硫酸钠,分析纯,在 400℃ 烘烤 4 h,干燥器中冷却后待用;硅藻土、弗罗里硅土,在 400℃ 烘烤 4 h,干燥器中冷却后待用。

8 种性激素标准物质:质量浓度为 1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,质量分数均  $\geq 93.6\%$ ,购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,具体信息如表 1 所示。

表 1 8 种性激素及其多反应监测条件

序号	化合物	保留时间/ min	母离子 ( $m/z$ )	子离子 ( $m/z$ )	锥孔 电压/ V	碰撞 能量/ V
1	雄酮	5.53	291.19	255.23*	40	15
			291.19	159.13	45	20
2	异雄酮	5.16	291.26	135.08*	45	15
			291.26	255.20	46	20
3	睾酮	4.13	289.11	97.04*	46	28
			289.11	109.01	45	22
4	贾睾酮	5.94	303.14	97.04*	45	15
			303.14	109.07	52	34
5	去氢睾酮	2.77	287.16	121.04*	55	36
			287.16	135.08	50	40
6	19-去甲睾酮	1.49	275.16	109.06*	50	30
			275.16	239.14	64	36
7	雄烯二酮	2.24	287.16	97.04*	64	32
			287.16	109.07	58	40
8	司坦唑醇	6.91	329.14	81.05*	58	32
				95.02	40	20

注:加\*为定量离子。

## 1.2 LC-MS/MS 条件

色谱柱:Waters Symmetry C<sub>18</sub>(4.6 mm×150 mm×3.5  $\mu\text{m}$ );柱温:35℃;流速:0.3 mL/min;进样体积:5  $\mu\text{L}$ ;流动相:A 纯水(含 0.5 mmol/L 乙酸铵)和 B 甲醇-乙腈(体积比为 1:1),梯度洗脱程序如表 2 所示。

表 2 流动相梯度洗脱程序

洗脱时间/min	0	4.5	7.0	8	10
流动相 A/%	60.0	5.0	5.0	60.0	60.0
流动相 B/%	40.0	95.0	95.0	40.0	40.0

电喷雾离子源(ESI+);喷雾电压为 4.0 kV;雾化气:氮气,275.8 kPa;干燥气:氮气,流速为 10 L/min,温度为 350℃;碰撞气:氦气;以多反应监测(MRM)扫描方式进行测定,其他质谱参数如表 2 所示。

## 1.3 样品前处理

### 1.3.1 样品制备

采集的水体沉积物样品含水率较大,先将样品转移至铝箔上,放入冷冻干燥机中,先-40℃ 冷冻过夜,干燥 48 h,研磨过 200 目筛后装入棕色瓶保存待用。

### 1.3.2 加压液体萃取

称取 5 g(精度 0.1 mg)样品,加入 3 g 硅藻土和 3 g 弗罗里硅土,混匀后装入 33 mL 萃取池中,用丙酮/正己烷混合溶剂(体积比为 1:1)作萃取溶剂,在 10 MPa 压力和 100℃ 的条件下加热 5 min,静态萃取 5 min,循环 2 次,淋洗体积为萃取池体积的 60%,氮气吹扫时间为 60 s,收集全部萃取液,35℃ 真空干燥近干后,用环己烷溶解,定容至 10 mL,待 GPC 净化。

### 1.3.3 GPC 萃取

凝胶色谱柱:CLNpak EV-200(150 mm×2 mm×16  $\mu\text{m}$ );流动相为丙酮/环己烷(体积比为 5:7)溶液,流速为 1.0 mL/min;柱温为 40℃;进样量为 5  $\mu\text{L}$ ;检测波长为 254 nm。取 1.3.2 中所得样品,经 GPC 净化,收集 6~7 min 组份,35℃ 真空蒸发近干,用 1 mL 甲醇溶解定容后过 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜,供 LC-MS/MS 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加压液体萃取条件的优化

#### 2.1.1 萃取溶剂的选择

对空白沉积物样品进行加标,考察丙酮/正己烷(体积比为 1:1)、丙酮/二氯甲烷(体积比为 1:1),正己烷/二氯甲烷(体积比为 1:1)、100% 丙酮、100% 正己烷等不同溶剂作为萃取溶剂对 8 种性激素提取效果的影响,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,按平均提取率大小顺序依次为:丙酮/正己烷(93.1%)>丙酮/二氯甲烷(88.9%)>正己烷/二氯甲烷(80.9%)>100% 丙酮(79.1%)>100% 正己烷(74.9%),其中丙酮/正己烷(体积比为 1:1)的萃取效果最好。因此,选择丙酮/正己烷(体积比为 1:1)作为萃取溶剂。

表 3 不同萃取溶剂对性激素提取率的影响 %

溶剂	丙酮/ 正己烷	丙酮/ 二氯甲烷	正己烷/ 二氯甲烷	丙酮	正己烷
雄酮	88.1	87.0	85.7	84.1	83.4
异雄酮	87.3	83.4	76.8	77.1	65.1
睾酮	95.6	92.1	71.3	69.1	68.0
贾睾酮	97.8	95.6	87.2	84.0	79.0
去氢睾酮	89.1	84.5	77.1	76.1	74.2
去甲睾酮	94.0	87.0	71.1	68.4	69.1
雄烯二酮	97.0	87.1	86.0	85.2	80.1
司坦唑醇	95.6	94.3	92.1	89.0	80.1
平均值	93.1	88.9	80.9	79.1	74.9

### 2.1.2 萃取温度的选择

对空白沉积物样品进行加标,分别考察 60、70、80、90、100、110℃ 等不同温度对 8 种性激素提取效果的影响,结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,萃取温度在 60~100℃ 内,随着温度的升高,萃取效率明显增加,尤其是当温度为 100℃ 时,萃取效果最佳,提取率在 86.1%~97.2%,平均值 93.4%;当温度由 100℃ 升到 110℃ 后,萃取效率增加缓慢。这是因为温度升高使溶质在溶剂中解吸的速率和溶解过程加快,有利于萃取;但当温度继续升高时,引起部分性激素降解,从而导致部分性激素萃取效率降低。因此选择 100℃ 作为萃取温度。

表 4 温度对性激素提取率的影响 %

温度/℃	60	70	80	90	100	110
雄酮	71.0	74.0	84.0	86.0	94.3	74.0
异雄酮	72.0	78.6	82.0	87.0	96.8	79.1
睾酮	76.1	85.2	87.1	80.1	92.3	68.0
贾睾酮	80.1	84.3	92.6	92.1	95.2	82.0
去氢睾酮	77.1	79.5	84.1	77.1	91.0	83.4
去甲睾酮	68.4	71.1	69.1	68.4	86.1	65.1
雄烯二酮	81.0	86.0	88.2	87.0	94.0	80.1
司坦唑醇	61.7	86.0	86.2	91.0	97.2	80.1
平均值	73.4	80.6	84.2	83.6	93.4	76.5

### 2.1.3 萃取压力的选择

以丙酮/正己烷(体积比为 1:1)作萃取溶剂,萃取温度为 100℃ 条件下,考察不同压力对性激素提取率的影响。实验发现:随着萃取压力的逐渐增加,性激素提取率也相应增加;当压力升至 10 MPa 后,性激素提取率趋于平衡,继续增大压力对性激素提

取率无显著性变化。这是由于高压条件下,可促使溶剂进入沉积物中,提高目标物高效溶于萃取剂中,从而提高其提取率。因此选择 10 MPa 作为萃取压力。

### 2.1.4 循环萃取次数的优化

通过对同一沉积物样品进行 4 次萃取,并独立收集、处理每次的萃取液,考察循环萃取次数(1~4 次)对性激素提取率的影响。实验发现:第 1、2 次萃取液中的性激素含量占 4 次萃取液中性激素总量的 99% 以上,表明第 3、4 次循环萃取对提取率无显著性提升。综合溶剂损耗与萃取时间,选择循环萃取次数为 2 次。

## 2.2 GPC 流动相的选择

考察了以凝胶色谱柱 CLNpak EV-200(150 mm×2 mm×16 μm) 为净化柱,乙酸乙酯、二氯甲烷、环己烷、丙酮等不同流动相对 GPC 净化效果的影响(图 1)。实验发现:经 GPC 净化后,净化液呈白色透明,有效去除了杂质,降低了背景干扰;按净化效率从高到低顺序依次为:丙酮/环己烷(95.7%)>丙酮/二氯甲烷(89.6%)>环己烷/二氯甲烷(83.6%)>丙酮(83.4%)>环己烷(82.1%)>二氯甲烷(79.8%)>乙酸乙酯(76.4%),尤其是丙酮/环己烷(体积比为 5:7)的净化效果好,杂质去除率高,且 8 种性激素可在 6~7 min 内出峰,便于收集目标组份。因此,选择丙酮/环己烷(体积比为 5:7)作为 GPC 流动相。

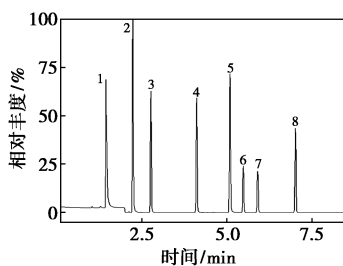
## 2.3 色谱条件的优化

为了优化被测物质的灵敏度,改善色谱峰峰形,提高色谱峰分辨率,考察了 Waters Symmetry C<sub>18</sub>(4.6 mm×150 mm×3.5 μm)、瓦里安 MICROSORB-MV C<sub>18</sub>(4.6 mm×150 mm×5 μm) 和安捷伦 Zorbax SB-Aq C<sub>18</sub>(4.6 mm×150 mm×5 μm) 等不同型号色谱柱对 8 种性激素的分离效果。结果表明:使用 Waters Symmetry C<sub>18</sub>(4.6 mm×150 mm×3.5 μm) 作为色谱柱时,能够有效优化分离峰的形状,实现基线色谱分离,其色谱图如图 1 所示。

比较了水相流动相分别为纯水、0.5 mmol/L 乙酸铵溶液、0.5 mmol/L 氟化铵溶液,有机流动相分别为纯甲醇、纯乙腈以及甲醇+乙腈混合溶剂时目标化合物的响应,结果发现,当水相流动相为 0.05 mmol/L 氟化铵溶液,有机流动相为甲醇+乙腈混合溶剂时,目标分析物的总体响应及峰形最佳。考虑到长期使用氟化铵溶液会影响质谱仪的寿命,因此,最终采用 0.5 mmol/L 乙酸铵作为水相流动相,其色谱图如图 1 所示。

## 2.4 质谱条件的优化

采用直接进样方式,在正负离子扫描模式下对母离子进行全扫描,选择质荷比大且丰度高的 2~3 个离子初步定为母离子。对于每一种化合物选择 1 个母离子,经过碰撞诱导解离使母离子裂解产生子离子。对母离子产生的二级质谱碎片离子进行扫描,选择响应最好的 2~3 个二级碎片离子作为子离子,再选择响应最好的母离子/子离子组合。优化后的母离子/子离子、扫描时间范围、碰撞能量、扫描峰宽等质谱分析参数如表 1 所示,色谱图如图 1 所示。



1—19-去甲睾酮;2—雄烯二酮;3—去氢睾酮;4—睾酮;  
5—异雄酮;6—雄酮;7—贾睾酮;8—司坦唑醇

图 1 8 种性激素 MRM 总离子流图

## 2.5 线性回归方程与检出限

依次配制性激素混标质量浓度依次为 10、20、50、100、250、500、1 000  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液,以性激素标准溶液浓度 ( $X$ ) 为横坐标,响应值 ( $Y$ ) 为纵坐标,绘制标准曲线,计算回归方程,结果如表 5 所示。试验结果表明:在 10~1 000  $\mu\text{g/L}$  范围内,线性关系良好,相关系数  $R^2 \geq 0.999$ 。

在不含目标化合物的空白沉积物样品中进行低浓度加标,11 次测定结果计算其标准偏差,按 3 倍标准偏差计算方法检出限(如表 5 所示)。结果表明:8 种性激素检出限在 10~100  $\mu\text{g/kg}$  之间。

表 5 线性关系、检出限、回收率和精密度 ( $n=6$ )

化合物	质量浓度范围/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回归方程	相关系数 $R^2$	检出限/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	添加量/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	回收率/ %	RSD/ %
雄酮	20~	$Y=0.0842X+6.6867$	0.9997	20	20	88.4	1.6
	1000	500			91.5		
	1000	96.3					
异雄酮	10~	$Y=0.1439X+5.6694$	0.9999	10	10	97.5	2.7
	1000	500			101.4		
	1000	96.9					
睾酮	50~	$Y=0.0764X+7.0203$	0.9996	50	50	95.6	2.3
	1000	500			98.3		
	1000	97.8					

贾睾酮	50~	$Y=0.0668X+8.0647$	0.9998	50	50	87.7	0.8
	1000	500			89.6		
	1000	91.6					
去氢睾酮	20~	$Y=0.0913X+5.4158$	0.9998	20	20	92.6	1.8
	1000	500			93.9		
	1000	97.8					
19-去甲睾酮	100~	$Y=0.0284X+2.8479$	0.9996	100	100	85.9	1.5
	1000	500			87.2		
	1000	92.4					
雄烯二酮	100~	$Y=0.0318X+2.5072$	0.9996	100	100	85.6	2.2
	1000	500			88.7		
	1000	90.1					
司坦唑醇	50~	$Y=0.0584X+7.1263$	0.9998	50	50	89.7	2.1
	1000	500			91.4		
	1000	93.7					

## 2.6 加标回收率与精密度

以不含目标化合物的空白沉积物为测试对象,进行 10~1 000  $\mu\text{g/L}$  范围内中高低 3 个质量浓度水平的加标回收实验,每个质量浓度平行测定 6 次,计算加标回收率和精密度,结果如表 3 所示。试验结果显示:在 10~1 000  $\mu\text{g/L}$  3 个加标水平下,8 种性激素回收率为 85.6%~101.4%,回收率满足要求;相对标准偏差 (RSD) 为 0.8%~2.7%,精密度好,稳定性高,表明此法可满足沉积物检测要求。

## 2.7 基质效应

根据 Matuszewski 等<sup>[14]</sup>提出的方法评价基质效应,具体为:在流动相纯甲醇溶液、待测沉积物基质中,分别加入一定量的性激素混标,配制成低、中、高 3 种浓度溶液,按所建分析方法进行测定,比较纯甲醇和沉积物基质中被测目标组分的峰面积,计算基质效应 (matrix effect)  $ME = S_1/S_2$ ,其中: $S_1$  为沉积物基质中被测组分的峰面积; $S_2$  指纯甲醇中被测组分

表 6 基质效应

序号	化合物	ME			ME 平均值
		低浓度	中浓度	高浓度	
1	雄酮	0.98	0.99	1.01	0.99
2	异雄酮	0.99	1.00	1.02	1.00
3	睾酮	0.98	0.99	1.00	0.99
4	贾睾酮	0.98	0.99	0.99	0.99
5	去氢睾酮	0.98	0.99	0.99	0.99
6	19-去甲睾酮	0.93	0.95	0.96	0.95
7	雄烯二酮	0.94	0.94	0.95	0.94
8	司坦唑醇	0.96	0.97	0.98	0.97

的峰面积。若  $ME < 1.0$ , 表明基质对待测组分产生抑制作用; 若  $ME > 1.0$ , 表明基质对待测组分产生增强作用; 若  $ME = 1.0$ , 表明基质对待测组分未受影响, 如表 6 所示。从表 6 中可以看出, 被测组分的基质效应在  $0.93 \sim 1.02$ , 平均值为  $0.98$ , 说明沉积物基质对待测组分没有产生明显抑制作用, 没有明显的基质效应。

表 7 实际样品的检测

化合物	实际样品测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
雄酮	26.3	—	—	32.6	—	—	48.9	—	—	—	—	—	—	57.4	—
异雄酮	—	—	18.4	—	—	48.6	—	—	56.1	—	—	—	—	—	—
睾酮	87.1	—	—	—	—	71.5	56.2	—	—	—	—	—	—	98.6	—
睾酮	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
去氢睾酮	—	43.6	52.9	—	48.2	37.2	—	—	—	—	—	—	—	39.3	—
19-去甲睾酮	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
雄烯二酮	—	156.3	254.1	—	115.4	—	142.6	—	312.6	—	—	—	—	138.7	—
司坦唑醇	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注: “—”表示测定值低于检出限, 即未检出。

### 3 结论

采用 PLE 萃取沉积物中 8 种性激素, 经 GPC 净化后, 利用 LC-MS/MS 法测定性激素质量分数。结果表明: 8 种性激素在  $10 \sim 1\,000 \mu\text{g}/\text{L}$  范围内呈良好的线性关系, 相关系数  $R^2 \geq 0.999\,6$ ; 检出限在  $10 \sim 100 \mu\text{g}/\text{kg}$  之间; 加标回收率为  $85.6\% \sim 101.4\%$ ,  $RSD$  为  $0.8\% \sim 2.7\%$ 。该法自动化程度高, 灵敏度高, 回收率好, 可为环境中性激素残留量测定提供有效分析方法, 为企事业单位提供检验检测技术服务。

### 参考文献

- [1] 胥志祥, 刘君, 孙雯雯. 复杂环境介质中典型雄激素和孕激素的分析方法研究进展[J]. 分析试验室, 2015, 34(9): 1109-1116.
- [2] 郑玥瑶, 周俊良, 黄民生. 污水处理厂中雄激素分布及行为的研究进展[J]. 中国环境科学, 2015, 35(12): 3653-3662.
- [3] 戚瑞卿, 石峰, 牟卫伟, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定中药和保健食品中 13 种禁用壮阳类药物含量[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(1): 44-49.
- [4] 秦伟, 刘桂华. 动物源性食品中性激素残留检测方法研究进展[J]. 中国预防医学杂志, 2010, 11(7): 746-749.
- [5] 王敏荣, 单琴. 薄层层析法测定化妆品中部分雌性激素[J]. 中国公共卫生, 1997, 13(12): 749-750.

### 2.8 实际样品的测定

针对实际沉积物样品, 按照所建立的 PLE 萃取-GPC 净化-LC-MS/MS 法测定沉积物中 8 种性激素, 结果如表 7 所示。结果表明: 15 份沉积物中, 9 份检测出含有性激素, 测定值在  $18.4 \sim 312.6 \mu\text{g}/\text{kg}$  之间, 这说明沉积物中含有一定量的性激素, 应加强对其监管, 减少对环境的污染。

- [6] 王珊, 李琼, 武晓剑, 等. 高效液相色谱法测定化妆品中 5 种性激素[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(3): 333-337.
- [7] 程俊, 余佩佩, 顾华, 等. 高效液相色谱-二极管阵列/荧光检测器串联法同时测定化妆品中 8 种性激素[J]. 分析试验室, 2016, 35(1): 112-116.
- [8] Yuan K, Kang H, Yue Z, et al. Determination of 13 endocrine disrupting chemicals in sediments by gas chromatography-mass spectrometry using subcritical water extraction coupled with dispersed liquid-liquid microextraction and derivatization[J]. Anal Chim Acta, 2015, 866(3): 41-47.
- [9] 罗庆, 孙丽娜, 杨悦锁, 等. 固相萃取-衍生化-气相色谱-质谱法测定水中类固醇类雌激素[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(10): 1406-1410.
- [10] 王超, 马强, 王星, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定化妆品中的 16 种激素[J]. 分析化学, 2007, 35(9): 1257-1262.
- [11] 贾丽, 刘希诺, 王荣艳, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定化妆品中 10 种性激素残留[J]. 分析试验室, 2011, 30(6): 57-60.
- [12] 王珍珍, 许惠英, 王维, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定沉积物中 15 种多氯联苯[J]. 分析科学学报, 2014, 23(1): 44-48.
- [13] 王道玮, 赵世民, 金伟, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-气相色谱/质谱法测定沉积物中多氯联苯和多环芳烃[J]. 分析化学, 2013, 6(41): 861-868.
- [14] Matuszewski B K, Constanzer M L, Chavez-Eng C M. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS[J]. Anal Chem, 2003, 75(13): 3019-3030. ■