

固相萃取/液相色谱串联质谱法 测定饮用水中 7 种抗生素药物残留

狄鑫¹, 崔贤程¹, 孙康¹, 张珂¹, 黄天寅^{1,2,3*}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009;
2. 江苏省水处理技术与材料协同创新中心, 江苏 苏州 215009;
3. 江苏省环境科学与工程重点实验室, 江苏 苏州 215009)

摘要:建立了高效准确分析饮用水中痕量抗生素的固相萃取/液相色谱串联质谱法分析供水厂中磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、诺氟沙星、恩诺沙星、土霉素、头孢噻吩钠、罗红霉素 7 种抗生素残留的方法。通过优化固相萃取最终确定的样品前处理条件为: 固相萃取小柱类型为 Waters 公司的 Oasis HLB(500 mg, 6 cc); 过样体积 1 000 mL; 上样流速 10 mL/min; 水样 pH 4; 洗脱剂类型为甲醇; 洗脱剂用量 9 mL。运用三重四级杆质谱检测器, 在多反应选择监测离子模式(MRM)下进行目标物的分析检测, 采用含 0.1% 甲酸的水作为流动相无机相 A、乙腈作为流动相有机相 B 进行梯度洗脱。7 种抗生素在 0.5~200 ng/L 的范围内有良好的线性关系, 最低检出限为 0.1~1.2 ng/L, 平均加标回收率为 68%~112%, 相对标准偏差 1.6%~10.7%。该方法的回收率和精密度良好, 重现性佳且用时短, 可满足实际水样中痕量抗生素的检测。

关键词: 抗生素; 固相萃取; 三重四级杆质谱检测器;

中图分类号: TU991

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0243-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.051

Determination of antibiotics residues in drinking water sample by solid-phase extraction/high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

DI Xin¹, CUI Xian-cheng¹, SUN Kang¹, ZHANG Ke¹, HUANG Tian-yin^{1,2,3*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Jiangsu Provincial Collaborative Innovation Center of Water Treatment Technology and Material, Suzhou 215009, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of Environment Science and Engineering, Suzhou 215009, China)

Abstract: An efficient and accurate method for determination of antibiotic residues in drinking water is developed by solid phase extraction with high performance liquid chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry (HPLC-MS/MS). It is successfully applied to analyze sulfadiazine, sulfamethoxazole, norfloxacin, enrofloxacin, oxytetracycline, cefotaxime sodium, roxithromycin in the water supply plant in Suzhou. By optimizing the solid phase extraction methods, the sample pretreatment conditions are finally determined as follows: Oasis HLB (500 mg, 6cc) extraction cartridge is found to deliver the best extraction efficiency for antibiotic residues in water. The pH value of water samples is adjusted to 4. The samples are loaded onto the cartridge at a flow rate of 10 mL·min⁻¹. The cartridges are rinsed with 9 mL of methanol to a 10 mL of centrifugal tube with cork. HPLC/MS² is operated on the multi reaction monitoring (MRM) mode to analyze the target antibiotics. Formic acid aqueous solution with a concentration of 0.1% (v:v) and acetonitrile are used as the inorganic (A) and organic (B) mobile phases, respectively. By using this method, the calibration curves for seven kinds of antibiotic residues are linear in the range of 0.5~200 ng·L⁻¹, and the detection limits are in the range of 0.1~1.2 ng·L⁻¹, the average recovery rates in samples are in the range of 68%~112%, and RSD 1.6%~10.7%.

Key words: antibiotics; solid-phase extraction; triple quadrupole mass spectrometer; water supply plant

抗生素作为用途最为广泛的处方药,除了被用于预防和治疗人类的传染性疾病外,一些抗生素也被用于畜牧业、农业和水产品养殖等领域^[1-2]。据调查,中国有 70% 以上的处方药是抗生素,而美国

只占 30%^[3-4]。虽然抗生素在人类的健康和社会发展中的地位举足轻重,但由于抗生素的大量使用,也随之带来了抗生素药物污染的问题^[5-8]。这些抗生素通过各种途径进入环境中诱导微生物产生耐药性

收稿日期: 2019-03-21; 修回日期: 2019-10-13

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201001); 江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX17_0677)

作者简介: 狄鑫(1993-), 男, 硕士生; 黄天寅(1975-), 男, 博士, 教授, 博导, 研究方向为水污染控制与水环境修复, 通讯联系人, huangtianyin111@sohu.com。

和耐药基因,从而对人类健康和生态环境安全造成潜在影响^[9-12]。

目前来说,虽有大量文献对抗生素的检测方法进行报道^[13-14],但由于目标物质的理化性质不同以及所使用的前处理方法不同等原因,对于地表水、海水等自然水体的加标回收率变化范围很大^[15-17],这也一定程度上说明了在自然环境中对抗生素进行检测的难度之大。而这些已经建立的抗生素检测方法都有着各自的缺点,主要表现为以下 3 个方面。

(1) 受环境以及国家对药物管理制度不同等因素的影响,全球使用抗生素的情况不一,甚至同一个国家的不同地区都有较大差异,因此各地区对抗生素检测的侧重点也有所不同,选取的相同类别抗生素的代表性物质也会有所不同。

(2) 大部分文献选取动植物、食品、土壤、淤泥、各类污水作为抗生素的残留基质,由于不同基物理化性质的不同,一些优化的因素如萃取方法、萃取剂、萃取时间、pH 等的选择不同,而且这些基质的物理和化学性质与本实验研究的地表水体和饮用水体的基质有很大差异,因此直接使用已有的检测方法是不现实的。

(3) 本实验针对苏州市饮用水水源进行痕量抗生素的监测,对方法的回收率、定性定量检出限等均有较高要求,因此对于含有较高抗生素等药物残留的基质如污水等所用的检测方法并不适用。

因此,本实验根据饮用水痕量抗生素残留的特点建立了灵敏、高效的检测方法,并成功运用到苏州市主要供水水厂抗生素的检测分析中。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

Ultimate 3000 高效液相色谱仪与 TSQ Quantum Ultra EMR 三重四级杆质谱联用仪,美国 Thermo 公司;Zorbax Eclipse XDB-C18 反相色谱柱(3.0 mm×50 mm, 1.8 μm), Agilent 公司;OASIS HLB 6 cc/500 mg 固相萃取小柱,美国 Waters 公司;0.45 μm 有机滤膜,东都实验室。

1.2 药品与试剂

甲醇、乙腈、甲酸水溶液(色谱纯),美国 Sigma 公司;氢氧化钠、硫酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;高纯液氮购自空气化工产品(苏州)有限公司;实验用水均为 Milli-Q 超纯水。

抗生素目标物:磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、诺氟沙星、恩诺沙星、土霉素、头孢噻肟钠、罗红霉素标准

品,质量分数均达到 98.0%,美国 sigma 公司。

1.3 样品预处理

水样样品抽滤:连接抽滤装置采用 0.45 μm 有机滤膜,通过真空泵将采集的水样进行抽滤。抽滤完成后用 3 mol/L 的硫酸溶液和氢氧化钠溶液将水样的 pH 调至 4.0,并定容至 1 L;固相萃取小柱活化:HLB 固相萃取柱使用前先后用 3 mL 甲醇、3 mL 超纯水缓慢流经小柱,去除柱子干扰杂质;固相萃取:取 1 L 滤后水样,使样品以 10 mL/min 的流速通过活化的 Oasis HLB(500 mg, 6 cc)固相萃取小柱,水样过柱后,将固相萃取小柱在真空下抽 1 h 至干;洗脱:用 3×3 mL 甲醇洗脱固相萃取小柱(靠自然重力流下);浓缩:在 40℃ 水浴条件下用氮吹仪吹至近干;定容:最后用 V(乙腈):V(0.1%甲酸水)=10:90 溶液定容至 1 mL 待测。

1.4 仪器条件

色谱条件:分析仪器采用美国 Thermo 公司 TSQ Quantum Ultra EMR 三重四级杆质谱检测器;Zorbax Eclipse XDB-C18 反相色谱柱(3.0 mm×50 mm, 1.8 μm);柱温 30℃;流速 0.3 mL/min;进样量:10 μL;流动相 A 为含 0.1% 甲酸的水,流动相 B 为乙腈。

梯度淋洗条件:0~2 min, 2% B, 2~6 min, 由 2% B 升至 40% B, 6.0~6.1 min, 由 40% B 升至 50% B, 6.1~8.0 min, 由 50% B 降至 2% B, 8~12 min, 2% B。

质谱条件:离子源为电喷雾电离源(ESI+);扫描模式为正离子扫描;检测模式为多反应监测(MRM);离子传输管温度 350℃;喷雾电压 3 500 V;喷雾温度 300℃;鞘气压力 20 Arb;辅助气压力 45 Arb;碰撞气压力 2 mTorr;MRM 模式的参数如表 1 所示。

表 1 7 种抗生素保留时间、母离子、子离子、碰撞能、Tune 参数

分析物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能/eV	Tune 参数/V
磺胺嘧啶	5.26	250.9	92.1, 107.9, 155.9	27, 22, 16	65
磺胺甲噁唑	7.16	253.9	65.2, 92.1, 108.0	45, 28, 27	63
诺氟沙星	5.77	320.0	231.0, 282.0, 302.0	39, 28, 22	100
恩诺沙星	6.03	347.9	106.2, 158.0, 174.0	29, 5, 14	87
土霉素	5.84	461.0	201.0, 282.9, 425.9	42, 38, 17	112
头孢噻肟钠	5.97	477.703	342.9, 345.8, 373.9	20, 16, 12	116
罗红霉素	7.79	837.3	157.770, 678.860	31, 21	114

2 结果与讨论

2.1 萃取条件优化

2.1.1 固相萃取小柱的影响

为比较不同填料的固相萃取小柱对目标污染物的富集效果,在以往实验以及文献调研的基础上,实验选取了 Supelclean LC-18、OASIS HLB 2种固相萃取小柱进行对比实验。

向 1 000 mL 超纯水中加入浓度为 1 mg/L 的混合标准溶液 200 μ L,作为待测水样,用 3 mol/L 的硫酸溶液和氢氧化钠溶液将水样的 pH 调至 4.0。随后按照 1.3 步骤进行样品处理。

不同固相萃取柱对目标抗生素的回收率结果如表 2 所示。

表 2 不同固相萃取小柱对目标抗生素回收率的影响 %

固相萃取柱	SDZ	SMX	NOR	EFX	OTC	CTX	RTM
Supelclean LC-18	73.8	62.1	55.8	58.9	65.8	40.8	62.7
OASIS HLB	101.5	95.6	84.2	87.1	92.7	85.0	90.0

实验结果表明,Supelclean LC-18 固相萃取小柱对 7 种目标抗生素的回收率均较低,OASIS HLB 固相萃取小柱的回收率较高。原因可能是 Supelclean LC-18 固相萃取小柱硅胶上接有十八烷基,含碳量约 11.5%,适用于从水溶液中萃取非极性到中等极性的分析物。OASIS HLB 固相萃取小柱的填料是由亲脂性二乙烯苯和亲水性 *N*-乙炔基吡咯烷酮 2 种单体按一定比例聚合而成的大孔共聚物,具有良好的化学稳定性,对极性和非极性化合物均有较好的保留性。总的来说,以聚合物为填料的萃取小柱回收率要优于硅胶键合 C18 柱。

2.1.2 上样流速的影响

理论上,在前处理富集过程中,水样的上样流速越慢越有利于固相萃取小柱的填料对目标物质的吸附,但考虑到实验批量处理时的分析效率,过慢的上样流速显然不能满足分析要求。而且,过慢的水流速度容易引起填料过于而造成填料颗粒间孔隙的坍塌和空气的进入,影响柱效^[18]。为了在最短的萃取时间内得到最大的回收率,本实验对水样前处理的上样流速进行了优化,考察了上样流速分别为 5、8、10、15 mL/min 时的水样添加回收率,见表 3。

从表 3 可以看出,上样流速分别为 5、8、10 mL/min 时,目标抗生素的回收率差别不大,而当上

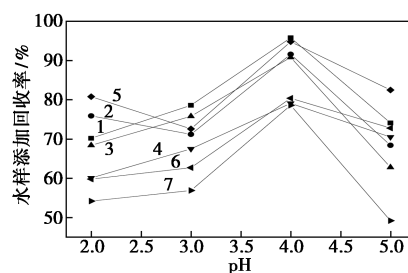
表 3 不同水样过柱流速对目标抗生素回收率的影响 %

上样流速/ (mL·min ⁻¹)	SDZ	SMX	NOR	EFX	OTC	CTX	RTM
5	93.2	98.7	103.5	86.9	105.6	85.4	84.2
8	90.8	93.4	95.6	81.2	98.3	81.2	79.6
10	95.1	91.0	98.9	80.8	92.8	78.4	75.3
15	71.2	64.5	61.2	59.8	65.3	51.4	49.6

样流速升高到 15 mL/min 时,回收率显著降低。考虑到缩短萃取时间提高分析效率,本实验最终选择上样流速为 10 mL/min。但也有一些研究表明,上样流速对固相萃取的回收率并无显著影响,原因可能与目标分析物质的组分和萃取小柱的填料的性质有关^[19-21]。

2.1.3 水样 pH 的影响

水样的 pH 可以影响抗生素与固相萃取小柱的结合效率,影响到最终的萃取效果,因此选择合适的 pH 很有必要。有研究表明,抗生素在酸性条件下比中性、碱性条件与萃取小柱的结合效果更高^[22]。因此,本实验将过柱的水样 pH 分别调成 2.0、3.0、4.0、5.0 4 种水平以考察 pH 对萃取效率的影响,结果见图 1。由图可知,目标抗生素的萃取效率在 pH 2.0~4.0 逐渐上升,在 pH 5.0 迅速下降。



1—SDZ;2—SMX;3—NOR;4—EFX;5—OTC;6—CTX;7—RTM

图 1 水样 pH 对目标抗生素回收率的影响

2.1.4 水样离子强度的影响

文献[23]指出,在水样中加入适量的盐可以提高离子强度,从而降低有机目标物在水中的溶解度,进一步提高实验的萃取效率。本实验分别在水样中加入不同质量分数(0~20%)的 NaCl 考察离子强度对萃取效率的影响。实验结果显示,水样中离子强度的存在与否对萃取效果并没有显著影响。所以本实验最终选择不额外添加 NaCl。

2.1.5 洗脱剂种类以及使用量的影响

为了找到合适种类的洗脱液洗脱分析物,实验

考察了甲醇、乙腈 2 种常见的有机溶剂,如表 4 所示,结果表明,使用甲醇为洗脱剂时获得了最高的洗脱效率。

表 4 洗脱剂种类对目标抗生素回收率的影响 %

洗脱剂	SDZ	SMX	NOR	EFX	OTC	CTX	RTM
甲醇	90.4	96.5	91.3	88.9	90.8	86.5	92.6
乙腈	52.5	52.8	87.6	79.8	65.3	26.2	22.8

为了使目标物质从萃取小柱上洗脱完全,实验考察了洗脱剂体积 6、9、12 mL 对萃取回收率的影响。结果发现,6 mL 的甲醇溶液能够得到最高的洗脱效果,因此选择 6 mL 的甲醇作为洗脱剂。

2.2 方法的线性范围和检出限

配制浓度为 0.5、1、5、10、50、100、200 ng/L 的系列标准溶液。在上述前处理条件下进行萃取富集并测定,每个浓度水平平行测定 3 次。以标准溶液浓度(X)对色谱峰峰面积(Y)做线性拟合(线性拟合方程见表 5),得出 7 种抗生素在 0.5~200 ng/L 的范围内有较好的线性关系,如表 2 所示,相关系数 $R^2 \geq 0.99$ 。

表 5 目标抗生素的线性拟合方程、线性范围、相关系数

抗生素名称	线性方程	线性范围/ (ng·L ⁻¹)	检出限/ (ng·L ⁻¹)	相关系数 (R^2)
磺胺嘧啶	$y=19429.0x-39593.3$	0.5~200	0.10	0.99903
磺胺甲噁唑	$y=18238.8x-61592.1$	0.5~200	0.13	0.99821
诺氟沙星	$y=2824.9x-21545.08$	0.5~200	0.36	0.9978
恩诺沙星	$y=60714.0x-438797.3$	0.5~200	0.01	0.99593
土霉素	$y=19034.3x-98922.2$	0.5~200	0.18	0.99705
头孢噻肟钠	$y=1179.0x-1163.9$	0.5~200	1.20	0.99451
罗红霉素	$y=73417.2x+247218$	0.5~200	0.12	0.99451

2.3 实际样品分析

为了进一步证实该方法对实际水样中抗生素分析的可靠性,本研究采集了苏州市某给水厂出水,并对实际水样进行 50、100、200 ng/L 3 个浓度水平的加标回收实验,每个浓度平行测定 5 次,各自的检出浓度、回收率和相对标准偏差的平均值见表 6。结果显示,自来水样品中未检测出抗生素残留,水厂样品中检测出低浓度水平的磺胺甲噁唑,浓度为 5.24 ng/L。7 种抗生素的平均加标回收率在 68%~112%,相对标准偏差在 1.6%~10.7%。因此,本方法的回收率和精密度良好,可满足项目检测需求。

表 6 给水厂、自来水中抗生素的检出值、加标回收率和相对标准偏差($n=5$)

抗生素名称	加标浓度/ (ng·L ⁻¹)	给水厂			自来水		
		检出值/ (ng·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%	检出值/ (ng·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
磺胺嘧啶	0	ND	—	—	ND	—	—
	50	41.15	82.3	9.9	48.78	97.6	6.0
	100	89.23	89.2	6.5	92.72	92.8	7.9
	200	195.10	97.6	4.2	208.51	104.3	9.0
磺胺甲噁唑	0	5.24	104.8	2.3	ND	—	—
	50	51.32	92.9	7.3	55.83	111.7	2.5
	100	93.24	88.6	6.8	98.74	98.7	9.0
	200	200.32	97.6	8.9	191.24	95.6	2.8
诺氟沙星	0	ND	—	—	ND	—	—
	50	38.25	76.5	11.7	41.02	82.0	7.8
	100	87.59	87.6	3.7	102.87	102.3	8.5
	200	185.80	92.9	3.7	178.24	89.1	6.8
恩诺沙星	0	ND	—	—	ND	—	—
	50	54.58	109.2	4.8	41.04	82.1	6.4
	100	91.07	91.1	5.9	85.02	85.0	2.3
	200	202.20	101.1	3.4	185.22	92.6	1.6
土霉素	0	ND	—	—	ND	—	—
	50	39.55	79.1	8.5	48.71	97.4	2.8
	100	103.85	103.9	3.1	110.85	110.9	8.2
	200	190.07	95.0	3.7	195.28	97.6	3.4
头孢噻肟钠	0	ND	—	—	ND	—	—
	50	35.28	70.1	3.4	38.85	77.7	6.4
	100	84.04	84.0	2.3	88.07	88.1	6.1
	200	175.02	87.5	6.5	180.04	90.0	4.5
罗红霉素	0	ND	—	—	ND	—	—
	50	34.08	68.2	8.2	36.12	72.2	7.3
	100	87.07	87.1	2.7	89.05	89.1	6.0
	200	175.06	87.5	2.6	186.05	93.0	5.4

3 结论

建立了高效准确分析饮用水源水中痕量抗生素的固相萃取/液相色谱串联质谱法测定苏州市主要供水水厂的 7 种抗生素(磺胺嘧啶、磺胺甲噁唑、诺氟沙星、恩诺沙星、土霉素、头孢噻肟钠、罗红霉素)残留的分析方法。所分析的 7 种抗生素在 0.5~200 ng/L 都有较好的线性,相关系数大于 0.99,检出限在 0.1~1.2 ng/L,实际水样加标回收率在

68%~112%,相对标准偏差在1.6%~10.7%。该方法的回收率和精密度良好,重现性佳且用时短,可满足实际水样中痕量抗生素的检测。

参考文献

- [1] Aidan Hollin, Ziana Ahmed. Preserving antibiotics, rationally[J]. The New England Journal of Medicine, 2013, 369(26): 2474-2476.
- [2] 吴青峰,洪汉烈.环境中抗生素污染物的研究进展[J].安全与环境工程,2010,(2):68-72.
- [3] Richardson B J, Lam P K S, Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 50(9): 913-920.
- [4] Yang C, Wang L, Hou X, et al. Analysis of pollution levels of 16 antibiotics in the river water of Daliao River water system[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(8): 756.
- [5] Karthikeyan K G, Meyer M T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA[J]. Science of The Total Environment, 2006, 361(1/2/3): 196-207.
- [6] Xiusheng M, Farida B, Mei C, et al. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13): 3533-3541.
- [7] Rizzo L, Manaiá C, Merlin C, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review[J]. Science of The Total Environment, 2013, 447: 345-360.
- [8] Liu X, Lu S, Guo W, et al. Antibiotics in the aquatic environments: A review of lakes, China[J]. Science of The Total Environment, 2018, 627: 1195-1208.
- [9] Davies J, Davies D. Origins and evolution of antibiotic resistance[J]. Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2010, 74(3): 417.
- [10] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment[J]. Science of The Total Environment, 1999, 225(1): 109-118.
- [11] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A national reconnaissance[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6): 1202-1211.
- [12] Rysz M, Alvarez P J J. Amplification and attenuation of tetracycline resistance in soil bacteria: Aquifer column experiments[J]. Water Research, 2004, 38(17): 3705-3712.
- [13] Lehotay S J, Schaner A, Nemoto S, et al. Determination of pesticide residues in nonfatty foods by supercritical fluid extraction and gas chromatography/mass spectrometry: Collaborative study[J]. Journal of Aoac International, 2002, 85(5): 1148-1166.
- [14] Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany pharmaceuticals in groundwaters[Z].
- [15] 祁彦洁,刘菲.地下水中抗生素污染检测分析研究进展[J].岩矿测试,2014,(1):1-11.
- [16] 张秀蓝,张焯,董亮,等.固相萃取/液相色谱-串联质谱法检测医院废水中21种抗生素药物残留[J].分析测试学报,2012,(4):453-458.
- [17] 郑锋,庞国芳,李岩,等.凝胶渗透色谱净化气相色谱-质谱法检测河豚鱼、鳗鱼和对虾中191种农药残留[J].色谱,2009,(5):700-710.
- [18] 陈永山,骆永明,章海波,等.固相萃取法处理环境水样中酞酸酯:流速与除水方式的影响[J].环境化学,2010,29(5):954-959.
- [19] Junk G A, Richard J J. Organics in water: Solid phase extraction on a small scale[J]. Analytical Chemistry, 1988, 60(5): 451-454.
- [20] Shahtaheri S J, Khadem M, Golbabaee F, et al. Solid phase extraction for monitoring of occupational exposure to Cr(III)[J]. Analytical Chemistry Insights, 2007, 2: 125-132.
- [21] 戴树桂,张东梅,张仁江,等.环境水样中邻苯二甲酸酯固相萃取预富集方法[J].中国环境科学,2000,20(2):146-149.
- [22] 董晓,李兆新,孙晓杰,等.固相萃取-液相色谱串联质谱法同时测定养殖海水中17种喹诺酮类药物[J].渔业科学进展,2017,38(6):127-138.
- [23] 郭宇彤.磁性石墨烯复合材料的合成及其在环境水样中农药和抗生素残留分析中的应用[D].苏州:苏州科技大学,2016. ■
- [8] Souza M C O, Rocha B A, Souza J M O, et al. Microextraction by packed sorbent (MEPS) for the determination of polybrominated diphenyl ether (PBDE) in eggs by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)[J]. Toxicology Letters, 2018, 21(2): 295-301.
- [9] 赵亚娟,鲁炳闻,黄林艳,等.加速溶剂萃取分离-气相色谱-质谱法测定土壤中多溴二苯醚和六溴联苯的含量[J].理化检验:化学分册,2018,54(7):825-830.
- [10] 张亚芳. GC/MSD 测定电子电气产品中的多溴联苯和多溴二苯醚[J]. 家电科技, 2008, 12(21): 26-29.
- [11] 叶曦雯,牛增元,张清智,等.气相色谱-质谱法测定压敏胶及其制品中的多溴联苯与多溴二苯醚[J].分析测试学报,2013,32(10):1251-1255.
- [12] 李彬,袁嫣昊,任聪,等.热解析-裂解-气相色谱/质谱联用法测定电子电气产品中的多溴二苯醚[J].分析实验室,2015,34(2):159-162.
- [13] 赵欣,王格慧,刘树深,等.气相色谱/离子阱串联质谱法检测大气中的多溴二苯醚[J].分析化学,2008,21(2):137-142.
- [14] Chu Zhenhua, Li Yu. Designing modified polybrominated diphenyl ether BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-183, and BDE-209 molecules with decreased estrogenic activities using 3D-QSAR, pharmacophore models coupled with resolution V of the 2×10^{-3} fractional factorial design and molecular docking[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 9(3): 31-38.
- [15] 丁倩,庄惠生.高效液相色谱法测定大气污染物中多溴二苯醚的含量[J].理化检验:化学分册,2018,54(7):847-850.
- [16] 李锦花,李赛花,许海峰,等.加速溶剂萃取-高效液相色谱法检测瓦楞纸箱(板)中的多溴二苯醚[J].食品安全质量检测学报,2016,7(1):159-165.
- [17] 马明,肖玲艳,黄姣,等.加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定塑料制品中多溴二苯醚[J].理化检验:化学分册,2011,47(10):1152-1158. ■

(上接第242页)