

分散固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法 测定沼液中 7 种磺胺类兽药残留

徐彦^{1*}, 杨继伟¹, 李剑¹, 徐巧¹, 俞晓峰¹, 姜佳钦²
(1. 杭州谱育科技发展有限公司, 浙江 杭州 310000;
2. 浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310000)

摘要:本研究建立了一种使用金属有机框架材料 UiO-67 与氧化石墨烯合成的 UiO-67/GO 作为吸附剂的分散固相萃取结合超高效液相色谱-串联质谱法,用于检测沼液中 7 种磺胺类兽药的残留量。使用调 pH 为 6 的 Na₂EDTA-McIlvaine 缓冲溶液对样品提取,UiO-67/GO 作为吸附剂对目标物进行吸附。使用 5% 氨水-甲醇进行洗脱后,通过超高效液相色谱-串联质谱在 MRM 模式下进行定量分析,结果显示,在 0.1~500 μg/L 的浓度范围内,7 种磺胺类药物表现出良好的线性关系, r^2 均大于 0.99,加标回收率为 71.2%~92.9%,相对标准偏差(RSD)为 4.2%~9.0%,检出限为 0.1~0.4 μg/L,定量限为 0.3~1.2 μg/L。研究表明,该方法适用于检测养殖场沼液中的磺胺类药物残留。

关键词:金属有机框架;磺胺;沼液;超高效液相色谱-串联质谱;分散固相萃取

中图分类号:X83

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)08-0267-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.047

Dispersive solid phase extraction coupled with ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of seven kinds of sulfonamides residues in biogas slurry

XU Yan^{1*}, YANG Ji-wei¹, LI Jian¹, XU Qiao¹, YU Xiao-feng¹, JIANG Jia-qin²

(1. Hangzhou EXPEC Technology Co., Ltd., Hangzhou 310000, China;

2. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310000, China)

Abstract: In this study, a dispersive solid phase extraction coupled with ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method is established through using UiO-67/GO, which is synthesized from metal-organic framework material and graphene oxide, as the adsorbent for the determination of 7 kinds of sulfonamides residues in biogas slurry. The slurry samples are extracted by Na₂EDTA-McIlvaine buffer solution with a pH of 6, and UiO-67/GO is used as an adsorbent to adsorb the target substance. The target substance is purged with 5% ammonia-methanol, and quantitatively analyzed in MRM mode by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Results show that within the concentration range of 0.1~500 μg/L, these seven kinds of sulfonamides show good linear relationship, with R^2 above 0.99, the spike recoveries between 71.2% and 92.9%, the relative standard deviation (RSD) of 4.2%~9.0%, the limits of detection between 0.1 μg/L and 0.4 μg/L, and the limits of quantification between 0.3 μg/L and 1.2 μg/L. It is verified that this method is suitable for detecting sulfonamides residues in biogas slurry in breeding farms.

Key words: metal organic frameworks; sulfonamides; biogas slurry; ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; dispersive solid phase extraction

磺胺类药物作为一种广谱抗菌类药物,在控制革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌的感染,以及某些原生动物疾病方面,起到了极其关键的作用^[1]。由于磺胺类药物具有广谱抗菌能力强、效率高和成本低等优点,被广泛应用于临床、畜牧、水产养殖等领域^[2-3]。然而,由于磺胺类药物的极性较高,在水中具有良好的溶解性,很容易通过废弃未使用的药物、医院和畜牧场排放的废水以及人和动物的排泄物转移到水环境中,对生态系统造成危害^[4-6]。沼液是

指在养殖过程中产生的废水、水泡粪的粪水,经过干湿分离、厌氧处理以分解杂质,以及后续的好氧处理等一系列程序后,最终形成的有机肥料水,磺胺类药物作为沼液中常见的抗生素残留,对人体健康和环境造成的影响不容忽视^[7-8]。金属有机框架(MOFs)材料是一类由金属离子或团簇和有机配体构成的新型多孔材料^[9]。UiO-67/GO 是一种用 UiO-67 修饰在 GO 表面合成的新型 MOFs 材料。一方面,UiO-67 具有 MOFs 材料所特有的表面积

收稿日期:2024-11-13;修回日期:2025-06-20

作者简介:徐彦(1995-),硕士,工程师,从事色谱质谱应用工作,通讯联系人,17816876399@163.com。

大、孔隙率高、大孔径的优点,而且在水和有机溶剂中具有较高的热稳定和化学稳定性^[10-11]。UiO-67 中含有联苯骨架以及大量的 Zr—O 键,同时还存在未成键的不饱和 Zr 原子^[12]。因此,通过 π - π 相互作用、疏水作用以及 Zr—O—NH₂—和 Zr—O_{2s}—之间的氢键作用,可以高效率吸附芳香结构的磺胺类药物^[13-14]。另一方面,氧化石墨烯(GO)具有亲水性,可利用羟基、环氧基和羧基,在溶液具有良好的分散性,是制备新型复合材料的理想平台^[15]。本研究将自主合成的 UiO-67/GO 材料作为沼液样品的吸附剂,并进一步对影响前处理的条件进行优化,结合超高效液相色谱-串联质谱法,该方法简单方便,用于检测沼液中 7 种磺胺类兽药的残留量。易于操作,为沼液中磺胺类抗生素的检测提供了一种新选择。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)配备超高效液相色谱仪和 EXPEC 5210 三重四级杆质谱仪(中国杭州谱育科技公司)。

氧化石墨烯(GO)、氯化锆(ZrCl₄)、4,4'-联苯二甲酸(H₂BPDC)、二甲基甲酰胺(DMF)(上海麦克林公司);乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA·2H₂O)、一水合柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)、Na₂HPO₄(分析纯,华东医药集团);冰醋酸(HAC)、盐酸(HCl)、氨水(分析纯,上海凌峰)、甲酸(FA,色谱级,西班牙 Scharlau 公司);甲醇(色谱级,德国 Merck 公司);超纯水由美国 Millipore 的水净化系统制得;沼液样品来源于中国杭州市临安区正兴牧业。

标准试剂:磺胺噻唑、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺氯吡啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺喹沙啉购自安谱(上海)。

1.2 标准溶液配制

将上述 7 种标准溶液溶解在甲醇中,配置成浓度为 500 μ g/L 的标准储备液,并通过甲醇进一步稀释以制备标准工作溶液,且溶液需即配即用,放置于冰箱 4℃ 避光保存。通过将上述 7 种标准工作溶液加入空白基质溶液中,逐级稀释,制备基质校准曲线,即配即用。

1.3 UiO-67/GO 的制备

将 30 mg GO 和 93.2 mg ZrCl₄ 溶解在 20 mL 的 DMF 溶液中,水浴超声,形成均一溶液。通过离心分离沉淀物,加入 96.8 mg 4,4'-联苯二甲酸、

0.1 mL HCl(37%, 12 mol/L) 和 400 mg 冰醋酸,磁力搅拌约 30 min。在此过程中,混合溶液转移至 50 mL 不锈钢高压釜中,在 120℃ 条件下连续反应 24 h,离心得到 UiO-67/GO 黑色物质,并用 DMF 溶液多次洗涤以去除游离的锆离子。沉淀物用甲醇洗涤 3 次,在 60℃ 真空干燥 8 h,合成 UiO-67/GO 材料。

1.4 样品前处理

取 10 mL 样品溶液,加入 Na₂EDTA-McIlvaine 缓冲溶液,调节 pH=6,涡旋混匀,向离心管中加入 15 mg 的 UiO-67/GO 纳米材料,涡旋 10 min 进行吸附。离心(8 000 r/min, 5 min),弃去上清液,超纯水清洗。随后加入 5 mL 洗脱液 5% 氨水-甲醇,涡旋 10 min,将目标分析物从吸附剂中洗脱下来,在 40℃ 下氮吹至干,用 1 mL 甲醇-水(体积比 1:1)复溶,过 0.22 μ m 滤膜,供 LC-MS/MS 进样分析。

1.5 色谱和质谱条件

1.5.1 色谱条件

色谱柱:Waters BEH C₁₈ 色谱柱(2.1×100 mm, 1.7 μ m);柱温:40℃;流速:0.3 mL/min;进样体积:5.0 μ L;流动相 A:含 0.1% 甲酸的 2 mmol/L 甲酸铵水;流动相 B:甲醇。梯度洗脱程序:流动相 A 在 0~0.5 min, 95%;0.5~2 min, 95%~70%;2~5 min, 70%~60%;5~8 min, 60%~20%;8~10 min, 20%~5%;10~10.1 min, 5%~95%;10.1~12 min, 95%。

1.5.2 质谱条件

选用电喷雾电离源(ESI)为离子源,电离模式为正离子模式,离子喷雾电压为 4.8 kV,去溶剂气温度为 480℃,雾化气和碰撞气均为氮气,分别为 0.6、0.4 MPa,选用多反应监测(MRM)扫描模式。表 1 中列出了 7 种目标分析物的质谱信息。

表 1 优化后的 7 种磺胺类抗生素多反应监测条件

化合物	缩写	质荷比(<i>m/z</i>)		锥孔电压/V	碰撞能量/V
		母离子	子离子		
磺胺噻唑	STZ'	256.15	156.05*, 108.05	50	24, 35
磺胺对甲氧嘧啶	SMT	281.15	156.05*, 108.05	50	25, 37
磺胺二甲嘧啶	SM2	279.15	156.05*, 186.05	50	19, 18
磺胺甲氧嘧啶	SMP	281.05	156.05*, 108.05	50	17, 31
磺胺氯吡啶	SCP	285.05	156.05*, 108.05	50	13, 27
磺胺间甲氧嘧啶	SMM	281.15	156.05*, 108.05	50	19, 28
磺胺喹沙啉	SQX	301.15	156.05*, 108.05	50	25, 36

注: * 为定量离子对。

2 结果与讨论

2.1 通过不同表征验证 UiO-67/GO 合成

2.1.1 红外

如图1所示的傅里叶变换红外光谱进一步证实了 UiO-67/GO 的存在。GO、UiO-67 和 UiO-67/GO 的红外光谱有一些共同之处,在 UiO-67/GO 中观察到了 UiO-67 的 Zr—O₂ 键(位于 660、770 cm⁻¹ 处)以及 C—O—Zr 键(位于 1 500、1 650 cm⁻¹ 处),进一步验证了锆基 MOF 在纳米复合材料中的结构保持不变^[16];此外,在 UiO-67/GO 中观察到了属于 GO 羧基的 C—O 键(1 042 cm⁻¹),这可以归因于 GO 在纳米复合材料中的保存,进一步证明了 UiO-67/GO 的成功合成^[17]。

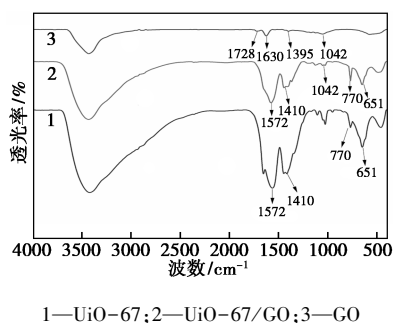


图1 UiO-67/GO、UiO-67、GO 的 FT-IR 谱图

2.1.2 X 射线衍射

如图2所示的 UiO-67/GO 的晶体结构表征对 GO 和 UiO-67 的典型晶体结构进行了 X 射线衍射分析和指标化,UiO-67/GO 与 UiO-67 的数据一致,说明 GO 的存在并没有阻碍 UiO-67 的形成,UiO-67 的结构得到了保留。此外,在 UiO-67/GO 图中没有明显出现 GO 峰,这可能是由于 GO 含量较低或 Zr 离子被捕获在纳米片表面所致。

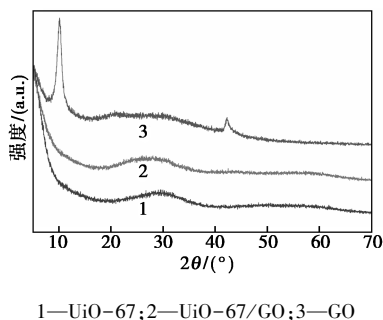


图2 UiO-67/GO、UiO-67、GO 的 X 射线衍射图

2.1.3 扫描电镜和透射电镜

图3显示了在扫描电镜和透射电镜下,UiO-67 呈现不规则晶体性质紧密分布。而对于 UiO-67/

GO,UiO-67 颗粒无序分散在 GO 表面,阻止了 GO 片层的聚集。由于 Zr 离子和 GO 的结合使 GO 表面的空间有限,晶体粒径比母体 UiO-67 要略小。

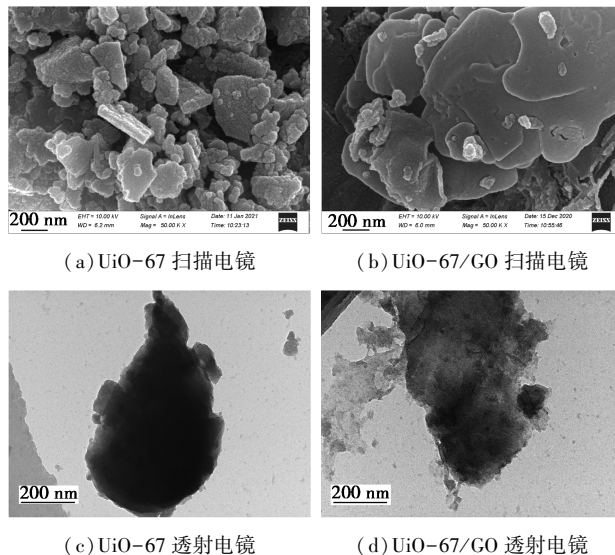


图3 UiO-67 和 UiO-67/GO 的扫描和透射电镜图

2.1.4 氮气吸附脱附

根据图4显示,能够观察到在高压条件下,等温线呈现出一个滞后环,从这一点起,吸附量显著上升。依据 IUPAC 对曲线形态的分类标准,该吸附与解吸过程被界定为 IV 型的吸附-解吸等温线,这一过程可以细分为 3 个阶段。第一个阶段是单分子层的吸附过程。第二个阶段是多分子层的吸附过程。第三个阶段是发生毛细凝聚的过程,是仅在介孔材料中观察到的独特现象^[18]。实验结果表明,UiO-67/GO 的比表面积、孔体积和孔径分别为 191.38 m²/g、0.14 cm³/g 和 5.72 nm,呈现良好吸附性。

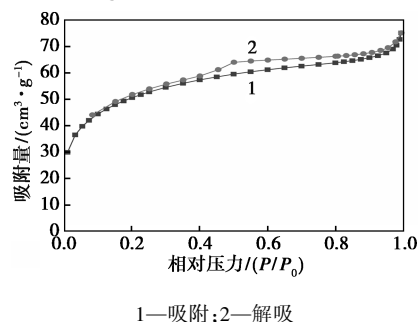
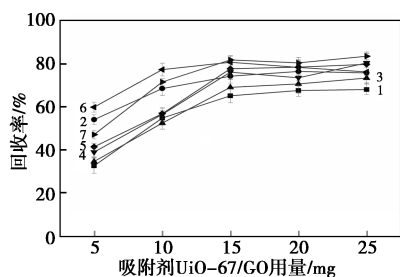


图4 UiO-67/GO 的 N₂ 吸附脱附图

2.2 UiO-67/GO 用量

在分散固相萃取过程中,吸附剂用量的多少关系着目标物是否能够尽可能地被吸附并且干扰杂质的影响能否降到最低。在加标 20 μg/L 的 10 mL 空白沼液样品中,如图5所示,通过比较不同量的 UiO-67/GO (范围 5~25 mg) 对萃取回收率的影响,

可以观察到当 UiO-67/GO 的使用量低于 15 mg 时, 吸附剂的用量超过 15 mg 时, 回收率随着 UiO-67/GO 含量的提升而逐步提高; 然而, 当吸附材料的使用量超过 15 mg 时, 继续增加吸附剂的使用量, 目标物质的回收率并未显示出显著的提升。基于经济性的考量, 采用 15 mg UiO-67/GO 作为吸附剂的最优使用量。

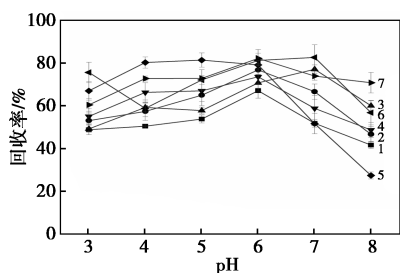


1—磺胺噻唑; 2—磺胺对甲氧嘧啶; 3—磺胺二甲嘧啶;
4—磺胺甲氧嘧啶; 5—磺胺氯吡啶; 6—磺胺间甲氧嘧啶;
7—磺胺喹沙啉

图 5 吸附剂用量的影响

2.3 提取缓冲液 pH

提取缓冲液 pH 对吸附速率有显著影响。据报道, 通常采用 pH 4~6 的弱酸性溶液对磺胺类药物进行提取^[19]。因此, Na₂EDTA-McIlvaine 缓冲溶液被选为后续实验的样品提取溶液, 根据目标物性质和提取液缓冲范围, 在 3~8 范围内考察了提取缓冲液 pH 的影响。结果如图 6 所示, pH 从 3 逐步升高至 6 时, 各目标物回收率总体呈上升趋势, 而当 pH>6 时开始明显降低。为了确保每种目标物都有令人满意的回收率, 选用 pH=6 为最佳条件。



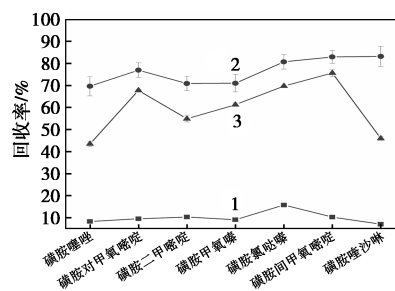
1—磺胺噻唑; 2—磺胺对甲氧嘧啶; 3—磺胺二甲嘧啶;
4—磺胺甲氧嘧啶; 5—磺胺氯吡啶; 6—磺胺间甲氧嘧啶;
7—磺胺喹沙啉

图 6 提取液 pH 的影响

2.4 洗脱液类型

洗脱溶剂的类型对洗脱效率有显著影响, 因此选择一种合适的洗脱液十分重要。在以往的文献中, 对于磺胺类药物通常选择甲醇作为洗脱液^[3,5]。本研究分别采用甲醇、5% 甲酸-甲醇和 5% 氨水-甲

醇作为洗脱液, 对吸附目标物的 UiO-67/GO 进行洗脱。结果如图 7 所示, 当使用 5% 甲酸-甲醇作为洗脱液时, 各目标物的回收率均低于 20%, 要明显低于其他 2 种洗脱液; 而采用 5% 氨水-甲醇作为洗脱液的回收率要优于单独采用和目标物结合的质子, 起到中和作用, 显著增强洗脱效果。该现象与文献的研究结果一致。因此, 在后续的实验中采用 5% 氨水-甲醇作为洗脱液。

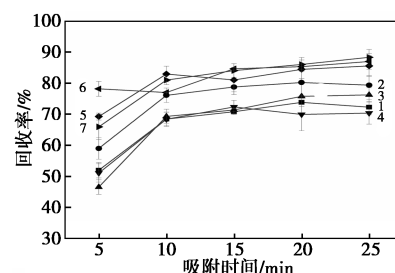


1—5% 甲酸-甲醇; 2—5% 氨水-甲醇; 3—甲醇

图 7 洗脱液的影响

2.5 吸附时间和洗脱时间

因为吸附时间对化合物在吸附剂与样品溶液间达到分配平衡有重要影响, 所以在很大程度上决定了吸附效率和分析所需的时间。因此, 在 5~25 min 的时间段内对吸附时间进行了优化。如图 8 所示, 当提取时间由 5 min 逐渐增加至 10 min 时, 提取效率呈现出明显的提升, 15 min 后观察到的变化并不显著, 这表明在 10 min 内已经达到了吸附平衡状态。较短的平衡时间说明 UiO-67/GO 对磺胺类化合物的吸附速率非常快。因此, 最佳吸附时间为 10 min。

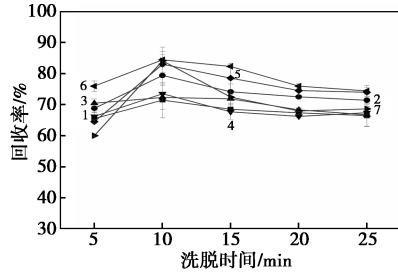


1—磺胺噻唑; 2—磺胺对甲氧嘧啶; 3—磺胺二甲嘧啶;
4—磺胺甲氧嘧啶; 5—磺胺氯吡啶; 6—磺胺间甲氧嘧啶;
7—磺胺喹沙啉

图 8 吸附时间的影响

充分的洗脱时间在样品制备过程中起着至关重要的作用, 能保证样品的充分解吸, 获得满意的回收率。因此, 同样考察了 5~25 min 不同洗脱时间的影响。如图 9 所示, 在 5~10 min 的时间段内, 回收率

随着洗脱时间的延长而持续提升,并在10 min时达到了最高点。之后回收率未发生显著变化。因此,最佳洗脱时间为10 min。



1—磺胺噻唑;2—磺胺对甲氧嘧啶;3—磺胺二甲嘧啶;
4—磺胺甲氧嘧;5—磺胺氯哒嗪;6—磺胺间甲氧嘧啶;
7—磺胺喹沙琳

图9 洗脱时间的影响

2.6 方法学验证

在最优条件下对本实验的线性范围、检出限、定量限与加标回收率进行了评估。基质匹配校准曲线的线性范围为0.1~500 $\mu\text{g/L}$,7种目标物的线性拟合曲线相关系数 r^2 均大于0.99,说明线性良好。在2、20、50 $\mu\text{g/L}$ 3个添加水平下对方法的准确度和精密度进行验证,结果在表2中列出。不同加标水平下7种磺胺类抗生素的回收率为71.2%~92.9%。日内精密密度为4.2%~9.0%,日间精密密度为6.1%~14.5%。本实验的检出限(LODs)为0.1~0.4 $\mu\text{g/L}$,定量限(LOQs)为0.3~1.2 $\mu\text{g/L}$ 。

表2 目标物回收率、检出限、定量限结果

化合物	回收率($RSD^{①}$, $RSD^{②}$)/%			LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
	2 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	50 $\mu\text{g/L}$		
STZ'	75.9 (7.8,9.2)	73.7 (7.6,9.2)	77.4 (8.2,12.8)	0.4	1.2
SMT	80.6 (7.2,10.5)	81.0 (6.8,6.1)	83.1 (7.9,13.1)	0.3	0.9
SM2	71.2 (5.9,10.4)	75.0 (9.0,14.5)	73.6 (5.6,12.2)	0.1	0.3
SMP	78.5 (7.6,11.2)	75.1 (8.3,13.6)	79.9 (7.2,13.5)	0.1	0.3
SCP	83.6 (6.3,10.3)	84.8 (7.4,9.4)	88.7 (7.1,12.6)	0.1	0.3
SMM	86.5 (8.7,10)	87.0 (4.2,11.3)	92.6 (4.3,11.4)	0.2	0.6
SQX	88.3 (4.8,10.8)	87.3 (8.4,12.6)	92.9 (7.2,10.9)	0.3	0.9

注:①为日内 $RSD(n=3)$;②为日间 $RSD(n=9)$ 。

2.7 样品分析

为评价所建立方法的实用性,检测了杭州市临安区35份沼液样品(15份养牛场沼液和20份养猪场沼液)。在2个养猪场沼液样本中各检出了磺胺氯哒嗪和磺胺间甲氧嘧啶,检出浓度分别为2.9、47.5 $\mu\text{g/L}$,其他目标物均未在样品中检出。

3 结论

利用UiO-67对磺胺类药物的选择性吸附以及氧化石墨烯(GO)在水中良好的分散性和吸附性,将UiO-67与GO作为原料合成了UiO-67/GO材料,将其作为吸附剂,开发了一种通过分散固相萃取结合超高效液相色谱串联质谱法来测定沼液中7种磺胺类兽药的分析方法,具有操作便捷、提取效率高和经济环保等优点,在沼液中7种磺胺类兽药残留量的检测中具有很大的发展前景。

参考文献

- [1] Argentina A, Summa S, Magro S L, *et al.* Rapid method for the quantification of 13 sulphonamides in milk by conventional high-performance liquid chromatography with diode array ultraviolet detection using a column packed with core-shell particles[J]. *J Sep Sci A*, 2018, 1531:46-52.
- [2] Yuan X C, Wu D, Liu C, *et al.* Polypyrrole-modified magnetic multi-walled carbon nanotube-based magnetic solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction followed by UH-PLC-MS/MS for the analysis of sulfonamides in environmental water samples[J]. *New J Chem*, 2018, 42(24):19578-19590.
- [3] Dmitrienko S G, Kochuk, E V, Apyari V V, *et al.* Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection-A review[J]. *Anal Chim Acta*, 2014, 850:6-25.
- [4] Lin A Y C, Yu T H, Lin C F, *et al.* Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan[J]. *Chemosphere*, 2008, 74:131-141.
- [5] Garcí'A-Gala'N M J, Di'Az-Cruz M S, Barcelo D, *et al.* Combining chemical analysis and ecotoxicity to determine environmental exposure and to assess risk from sulfonamides[J]. *Trends Anal Chem*, 2009, 28(6):804-819.
- [6] Garcí'A-Gala'N M J, Di'Az-Cruz M S, Barcelo D. Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics[J]. *Trends Anal Chem*, 2008, 27(11):1008-1022.
- [7] 万金保,付煜,余郭龙.改良UASB-两级A/O-混凝工艺处理猪场沼液[J]. *工业水处理*, 2017, 37(12):94-97.
- [8] 陈军平,杨艳丽,吴志强,等.江西省畜禽养殖废水及环境中抗

- 生素残留现状调查[J].安徽农业科学,2015,43(31):224-227.
- [9] Ma Y J, Xu J H, Wei F D, *et al.* One-pot synthesis of a magnetic, ratiometric fluorescent nanoprobe by encapsulating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and dual-emissive rhodamine B modified carbon dots in metal-organic framework for enhanced hclo sensing[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2018, 10(24):20801-20805.
- [10] Yang Q F, Wang J, Zhang W T, *et al.* Interface engineering of metal organic framework on graphene oxide with enhanced adsorption capacity for organophosphorus pesticide[J]. *Chem Eng J*, 2017, 313: 19-26.
- [11] Yang Q F, Wang Y, Wang J, *et al.* High effective adsorption/removal of illegal food dyes from contaminated aqueous solution by Zr-mofs (UiO-67) [J]. *Food Chem*, 2018, 254:241-248.
- [12] Xu C Y, Pan Y T, Wan G. Turning on visible-light photocatalytic C—H oxidation over metalorganic frameworks by introducing metal-to-cluster charge transfer[J]. *J Am Chem Soc*, 2019:19110-19117.
- [13] Katz M J, Brown Z J, Colo'N Y J, *et al.* A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives [J]. *Chem Commun*, 2013, 49(82):9449-9451.
- [14] Xia L, Dou Y N, Gao J, *et al.* Adsorption behavior of a metal organic framework of University in Oslo 67 and its application to the extraction of sulfonamides in meat samples [J]. *J Chromatogr A*, 2020, 1619:460949.
- [15] Li L, Liu X L, Geng H Y, *et al.* A MOF/graphite oxide hybrid (MOF:HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from aqueous solution[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(35):10292-10299.
- [16] Singh V V, Martin A, Kaufmann K, *et al.* Zirconia/graphene oxide hybrid micromotors for selective capture of nerve agents[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(23):8162-8169.
- [17] Zhu C Z, Guo S J, Wang P, *et al.* One-pot, water-phase approach to high-quality graphene/TiO₂ composite nanosheets [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(38):7148-7150.
- [18] Duo H X, Wang Y H, Wang L C, *et al.* Zirconium (IV)-based metal-organic frameworks (UiO-67) as solid-phase extraction adsorbents for extraction of phenoxyacetic acid herbicides from vegetables[J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(22):4149-4158.
- [19] Xu X, Luo J, Chen W, *et al.* Determination of veterinary drugs residues in honey by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with magnetic muhi-walled carbon nanotubes [J]. *J Inst Anal*, 2017, 36(1):61-66. ■

蓝星埃肯发布低环体有机硅创新配方

近日,蓝星埃肯在法国里昂宣布推出采用低环体有机硅成分的创新化妆品配方。该系列配方可广泛应用于彩妆、卸妆、护发及护肤领域,为行业带来更加安全、可持续与高性能的突破性解决方案。

此次发布的新型配方,采用蓝星埃肯低环体有机硅技术,将化妆品、个护等产品中的 D4、D5 和 D6 三类硅基化合物浓度,严格控制在 0.1%(重量比)以下,充分

满足市场对安全、可持续化妆品的严苛要求。

作为该系列配方的首发成果,口红专用配方采用 PURESIL TMS IDD 50 和 PURESIL TMS DM 30 成分,依托 MQ 硅树脂技术,可在唇部表面形成轻薄、柔韧的网状薄膜,同时具备出色的防水、防油性能与持久的附着效果,可实现全天候抗掉色,成为口红、粉底和防晒产品原材料的理想之选。 (蓝星埃肯)