

分析与测试

编者按:分析测试技术主要是获取物质的组成、含量、结构、形态、形貌以及变化过程的技术、方法和仪器(装置)。现代分析测试技术的发展极大地促进现代科学的发展,广泛应用于生命科学、环境化学、材料科学等领域,随着科学技术的快速发展,分析测试技术正在向快速、准确、自动、灵敏及适应特殊分析的方向迅速发展。

本栏目特别精选 5 篇不同方向的分析测试技术文章,主要涉及沉积物中壬基酚和双酚 A 的分析、双标记氨基酸同位素丰度的测定、穿心莲药材中穿心莲内酯类成分的检测、牦牛肉中多种抗生素残留的测定、9V、11A、19A 型肺炎球菌多糖中碘化钠残留量的测定等方面。

高效液相色谱串联质谱法分析沉积物中壬基酚和双酚 A

王安冬,赵明,周刚,祝永卫*
(北京工业大学 分析测试中心,北京 100124)

摘要:建立并优化了基于超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱技术测定沉积物中壬基酚和双酚 A 含量的方法。沉积物样品经 HLB-SPE 萃取柱处理后,以甲醇-5 mmol/L 甲酸铵为流动相,通过 Agilent Eclipse Plus C18 RRHD 超高效液相色谱柱进行分离和分析,选择电喷雾离子源,多反应监测负离子模式下进行测定。结果表明,壬基酚和双酚 A 在质量浓度 5~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内均呈良好的线性关系, $R^2 \geq 0.99$,检出限范围为 0.066~0.14 $\mu\text{g/L}$,平均回收率为 88.9%~105%,精密密度为 2.97%~8.20%。方法的选择性、灵敏度及准确性均良好,可实现沉积物中壬基酚和双酚 A 含量的同时准确测定。

关键词:壬基酚;双酚 A;沉积物;高效液相色谱质谱联用;新污染物

中图分类号:0657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)06-0077-06

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0779

Analysis of Trace Nonylphenol and Bisphenol A in Soil Sediments by HPLC/MS/MS WANG An-dong, ZHAO Ming, ZHOU Gang, ZHU Yong-wei* (Analysis and Testing Center, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: A method for determining the content of nonylphenol and bisphenol A in soil sediment using high-performance liquid chromatography mass spectrometry was established via optimizing various parameters, such as mobile phase, chromatographic column, mass spectrometry parameters. After extracting, the soil sediments were concentrated and purified by solid phase extraction. While, methanol-5 mmol/L ammonium formate was used as mobile phase for separating and analyzing by Agilent Eclipse Plus C18 RRHD ultra high performance liquid chromatography column, in which, the negative electrospray (ESI⁻) under multiple reaction monitoring (MRM) mode was detected. The results demonstrated that its detection limit range was 0.066~0.14 $\mu\text{g/L}$ and its linear range was 5~100 $\mu\text{g/L}$ with $R^2 \geq 0.99$. especially, its average recovery range was 88.9%~105% and relative standard deviation range was 2.97%~8.20%. This method presented a good selectivity, sensitivity, accuracy, and repeatability, which could meet the needs of accurate trace determination of nonylphenol and bisphenol A content in soil sediments.

Key words: nonylphenol; bisphenol A; soil sediment; liquid chromatography-mass spectrometry; emerging contaminant

近年来环境内分泌干扰物(Endocrine disrupting chemicals, EEDs)对环境安全的影响和生命健康的危害引起广泛关注^[1-3]。其中壬基酚(Nonylphenol, NP)和双酚 A(Bisphenol A, BPA)作为典型的人

收稿日期:2023-12-06;网络首发日期:2024-03-22

基金项目:新工科背景下的大型仪器设备开放共享的多元模式运行机制项目(JSWZ201801)。

作者简介:王安冬(1993-),女,山东日照人,硕士,实验师,主要研究方向为有机小分子质谱分析。

通讯作者:祝永卫, E-mail: sh@bjut.edu.cn。

引用本文:王安冬,赵明,周刚,等.高效液相色谱串联质谱法分析沉积物中壬基酚和双酚 A[J].化学试剂,2024,46(6):77-82。

工合成酚类内分泌干扰物,是大量应用于工业生产的精细化工原料,在环境中分布广泛^[4]。二者表现出较强的雌激素活性,并通过食物链进入生物体内,对生殖和神经系统等产生严重的不良作用^[5,6],已先后被欧盟、美国、加拿大等国家列为优先危害物质^[7]。

沉积物作为水体环境的重要组成部分,其对有机污染物在环境中的迁移、转化、归宿和生态效应等起着重要的作用^[8,9]。壬基酚和双酚 A 等酚类物质由于其结构脂溶分配系数大,在环境中容易吸附在悬浮体上,然后转移到沉积物中。同时,平流、腐蚀以及生物扰动等自然事件也会导致蓄积在沉积物中的污染物再次释放到水体或大气等环境中^[5]。因此,沉积物中积存的污染物对生态环境存在的潜在危害亟需引起重视。

目前,环境中壬基酚和双酚 A 的分析检测方法主要为气相色谱质谱联用法^[10-12]、高效液相色谱法^[13,14]以及液相色谱质谱联用法^[15-17]等,其中,气相色谱质谱联用法需对壬基酚和双酚 A 进行衍生化处理,前处理操作较为繁琐耗时;高效液相色谱法需要将待测物与样品基质其他干扰组分完全分离,样品运行时间较长且分离分析方法也是难点,此外高效液相色谱通常使用紫外检测器和荧光检测器,分析灵敏度受限。相比于上述前两种方法,液相色谱质谱联用法通过电喷雾离子源将样品电离后对目标物进行分析,选择性好、灵敏度高且检测时间短,已成为壬基酚和双酚 A 等污染物最常用的检测方法。但是,目前国内外对于沉积物中壬基酚和双酚 A 的限量没有出台并指定明确的标准检测方法。环境沉积物样品基质复杂,有机质种类繁多、结构和性质存在一定的差异,实际样品检测时干扰较多,对检测方法的选择性和准确度要求更高,故针对以上情况,本文通过充分考察并优化色谱和质谱条件,建立前处理简单、选择性好、准确度高的测定方法,同时测定沉积物中双酚 A 和壬基酚。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

1290-6460C 型高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪(美国 Agilent 公司);Ultra clear TWF 型超纯水仪(德国 SIEMENS 公司);AG245 型万分之一天平(美国梅特勒公司);KQ3200DB 型超声波提取器(昆山市超声仪器有限公司);HLB-SPE

萃取柱(Oasis 3cc, 60 mg/L, 美国 Waters 公司);Lab-1A-50 型真空冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司);KD200 型氮气吹扫仪(杭州奥盛仪器有限公司)。

甲醇、乙腈、甲酸铵、氨水、甲酸(质谱纯,美国 Fisher Scientific 公司);壬基酚标准品、双酚 A 标准品、双酚 A 内标标准品(美国 Sigma-Aldrich 公司)。

样品是在辽宁省葫芦岛红海滩(经纬度:40.566 181, 120.745 262),使用不锈钢柱状采样器收集沉积物岩(约 15 cm)。保持沉积物垂直并立即转移到实验室。转移过程中,沉积物被放置在一个装满同一地点采集的湖水的水槽中,并使用曝气设备来维持水槽内的溶解氧水平,以模拟原位沉积环境。共采集沉积物样品 90 个。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

分别精确称取(10.0±0.05) mg 壬基酚标准品与双酚 A 标准品以及双酚 A 内标标准品,用甲醇溶解配制成质量浓度为 1 000 mg/L 的壬基酚标准储备液、双酚 A 标准储备液以及双酚 A 内标标准储备液,密封并置于冰箱 4 ℃ 保存备用。

准确移取适量上述标准储备液,用甲醇稀释并配制成质量浓度为 10.0 mg/L 的壬基酚与双酚 A 混合标准中间液和内标标准中间液。用甲醇稀释上述混合标准中间液将其配制成为壬基酚和双酚 A 质量浓度分别为 5、10、20、50、100 μg/L 的混标标准溶液,各混标标准溶液中 BPA-D₁₆ 内标物的质量浓度均为 50 μg/L。

1.2.2 样品前处理

将采集的沉积物样品在真空冷冻干燥机中冷冻干燥后研磨,过 100 目筛,准确称取(1.0±0.05) g 沉积物至玻璃离心管,加入 8 mL 丙酮超声提取 40 min,以 5 000 r/min 的速度离心 10 min,重复两次,合并上清液,氮气吹干至 1~2 mL,用超纯水稀释至 150 mL。过 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜后准备进行固相萃取。

固相萃取柱活化:依次用 5 mL 正己烷、5 mL 二氯甲烷和 5 mL 甲醇进行活化,抽干后用 5 mL 甲醇和 10 mL 超纯水进行平衡,流速均为 1 mL/min。上样:取 2 mL 该样品调整至 pH 3 左右,接下来以 5 mL/min 的流速经过 HLB 小柱。淋洗:用 10 mL V(甲醇):V(超纯水溶液)=1:4 的混合溶液和 6 mL 正己烷依次淋洗,抽干后备用。洗脱:用

3 mL 甲醇和 5 mL $V(\text{正己烷}):V(\text{丙酮溶液})=1:1$ 的混合溶液以 1 mL/min 的流速洗脱萃取柱上的目标物质收集至 10 mL 玻璃离心管中。将全部洗脱液氮吹浓缩至近干,用甲醇复溶至 1 mL。准确添加 5 μL (10.0 mg/L) BPA- D_{16} 内标,涡旋混合均匀后通过 0.22 μm 的 PTFE 滤膜至进样瓶中。

1.2.3 仪器条件

色谱条件:Agilent Eclipse Plus C18 RRHD 超高效液相色谱柱 (1.8 μm , 150 mm $\times$ 3.0 mm);柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;进样量:10 μL ;流速:0.3 mL/min;流动相:5 mmol 甲酸铵 (A) 和甲醇 (B);梯度洗脱程序:0 ~ 3.0 min, 30% B; 3.1 ~ 8.0 min, 95% B; 8.1 ~ 10.0 min, 95% B。

质谱条件:离子源:AJS ESI 源,负离子模式;扫描模式:多反应监测 (MRM);干燥气 (N_2) 温度:350 $^{\circ}\text{C}$;干燥气 (N_2) 流量:5 L/min;雾化器压力:310.275 kPa;鞘气温度:400 $^{\circ}\text{C}$;鞘气流量:12 L/min;毛细管电压:3 500 V。壬基酚和双酚 A 质谱参数见表 1。

表 1 NP、BPA 及同位素内标的质谱参数^注

Tab.1 Collections of the mass spectrometry parameters of NP, BPA and internal standards

目标物	保留时间/min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碎裂电压/V	碰撞能量/eV	离子模式
NP	6.35	219.0	147.2	120	32	Negative
			133.0*	120	30	Negative
BPA	3.72	226.8	210.7	90	30	Negative
			132.6*	90	30	Negative
BPA- D_{16} (IS)	3.63	241.2	222.7	120	15	Negative
			141.8*	120	40	Negative

注:标有*的共存物未做大允许量。

2 结果与讨论

2.1 实验条件优化

2.1.1 色谱条件的优化

根据目标化合物性质,本实验选用实验室现有的反相色谱柱进行考察,结果发现 Agilent Eclipse Plus C18 RRHD 超高效液相色谱柱 (1.8 μm , 150 mm $\times$ 3.0 mm) 能够将目标化合物实现完全基线分离,且出峰时间适中,峰形较佳。

基于 Agilent Eclipse Plus C18 RRHD 超高效液相色谱柱考察了流动相的有机相为乙腈或甲醇时对目标物分离情况的影响,结果发现甲醇-水作流动相时峰宽稍窄且基线更平稳,如图 1 所示。

这也与较多文献所报道的,甲醇用于流动相,相比于乙腈,质谱电喷雾电离效果更好的结论一致^[18]。此外,对于实际样品加标检测实验中发现使用甲醇作为流动相,相比于乙腈,目标化合物受基质干扰更小,推测是因为乙腈洗脱能力过强,不能很好将复杂的基质进行分离,基于上述考虑,最终选用甲醇作为流动相的有机相。

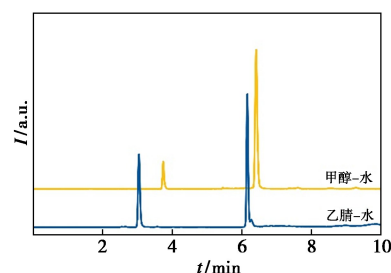


图 1 甲醇和乙腈作流动相有机相对目标物色谱峰的影响

Fig.1 Influence of methanol and acetonitrile as mobile organic phase on the chromatographic peaks of targets

为充分考察并优化流动相水相对目标化合物离子化的影响,对比了甲醇-水、甲醇-0.1%氨水、甲醇-5 mmol 甲酸铵、甲醇-0.1%甲酸 4 种不同流动相体系下壬基酚和双酚 A 的响应强度、色谱峰形及分离效果。4 种流动相体系下的色谱图如图 2 所示,甲醇-5 mmol 甲酸铵流动相体系下目标化合物离子的响应信号更强,且基线平稳、峰形较好,推测原因是 NP 和 BPA 结构中的羟基能够电离出氢离子而呈现出一定的弱酸性,流动相体系加入一定量的呈弱碱性的离子化试剂,能够促进目标化合物电离,提高其离子化效率^[19],从而提高质谱响应;此外,实验发现,在水相中添加了 0.1% 的甲酸作流动相时也使目标化合物离子获得了较好的响应,虽然从质谱电离的角度考虑, NP 和 BPA 在碱性条件下更易解离,但在色谱的

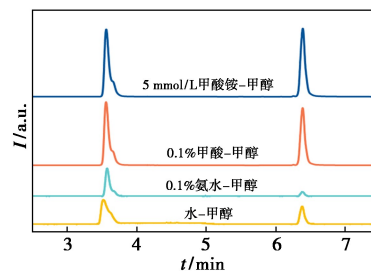


图 2 不同流动相体系下壬基酚、双酚 A 及同位素内标的总离子流图

Fig.2 TIC chromatograms profiles of NP, BPA, BPA- D_{16} in different mobile phases

分离过程中,弱酸的加入在一定程度上抑制了溶质离子化效应,减弱了 C18 色谱柱键合相表面残存硅羟基的影响和干扰,对峰形起到了较好的改善作用,使基线更平稳进而有利于提高质谱响应。

基于上述对流动相有机相和水相的考察,最终选用甲醇-5 mmol/L 甲酸铵作为本实验的流动相体系。

2.1.2 质谱参数的优化

由于酚类化合物结构中酚离子官能团带负电荷,在电喷雾电离源负离子模式下易产生较高响应,因此,本实验在 ESI-模式下进行质谱条件的建立及优化。

首先通过 SCAN 模式进行一级母离子扫描,确定壬基酚、双酚 A 及双酚 A 内标的母离子,分别为 m/z 219.0、 m/z 226.8、 m/z 241.2。随后用 Product Ion Scan 模式对其子离子进行扫描分析,分别选择丰度较高、响应强度较好的两个离子碎片作为该目标物的定量离子和辅助定性离子(表 1)。最后在 MRM 模式下通过调整和优化毛

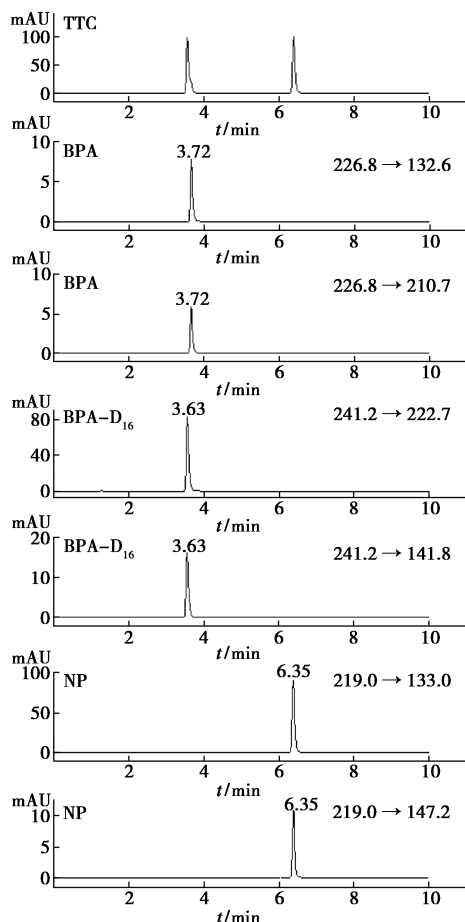


图 3 条件优化后的总离子流及 MRM 色谱图

Fig.3 Total ion flow and MRM chromatogram spectra after optimization of conditions

细管电压、碎裂电压、碰撞能量、雾化器压力、干燥气(N_2)温度及流量、鞘气温度及流量等质谱采集参数,使 NP、BPA 及 BPA- D_{16} 的母离子与特征碎片离子对响应强度最大。最终,本方法优化后的质谱采集参数见表 1,优化后的总离子流图及各目标化合物的 MRM 谱图如图 3 所示。

2.2 方法学考察

2.2.1 基质效应

基质效应(Matrix effect, ME)是在分析复杂样品时,样品中共流出的其他组分或杂质在质谱 ESI 离子源竞相离子化,导致目标化合物的离子化效果被抑制或增强^[18],进而影响其质谱响应强度。在一定的实验条件下,根据标准溶液与基质标准溶液的响应强度对基质效应进行评估。具体公式如式(1)所示。

$$ME(\%) = (A_{\text{matrix}}/A_{\text{methanol}}) \times 100\% \quad (1)$$

一般来说,ME 值介于 0.85~1.15 之间,说明不存在明显的基质效应,ME>1.15 表示基质增强,ME<0.85 则表示基质抑制^[19]。

本实验在空白样品中分别加入低(10 $\mu\text{g/L}$)、中(20 $\mu\text{g/L}$)、高(50 $\mu\text{g/L}$)3 个水平浓度的标准溶液,同时准备以甲醇为基质的同浓度标准溶液,平行进样测定 3 次。测得结果为沉积物样品中 NP 和 BPA 的平均 ME 值分别为 0.85 和 0.69。该结果表明实际样品对 NP 和 BPA 的含量测定存在一定的基质抑制效应,且 BPA 的基质抑制效应明显。为了尽量规避和降低基质效应对含量测定的影响,本实验在建立定量方法时使用内标法进行含量测定,选用具有与双酚 A 类似的物理化学性质和离子化效率的同位素内标,最大程度抵消基质效应的干扰。

2.2.2 标准曲线及方法的检出限和定量限

采用内标法进行定量,将 5 种不同浓度(5、10、20、50、100 $\mu\text{g/L}$)的混标标准溶液在优化好的实验条件下进行测定,以目标化合物定量离子与

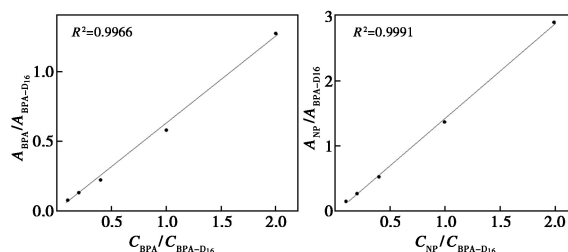


图 4 BPA 及 NP 的内标标准曲线

Fig.4 Internal standard curves of BPA and NP

内标物定量离子的峰面积比值为纵坐标,浓度比值为横坐标,绘制标准工作曲线。如图 4 所示,壬基酚、双酚 A 在上述线性范围内线性关系良好,相关系数(R^2)分别为 0.999 1 和 0.996 6,能够满足定量分析的需要。

在该实验条件下,以 3 倍和 10 倍信噪比(S/N)对应的质量浓度确定本方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ)。结果表明 NP 及 BPA 的检出限分别为 0.14 和 0.060 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限分别为 0.47 和 0.22 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2.3 加标回收率及精密度

以实际空白样品进行 3 个水平的壬基酚和双酚 A 加标回收试验,加标水平分别为 5、20 和 100 $\mu\text{g}/\text{L}$,每个水平进行 6 次平行试验,按照 1.2.2 前处理后,在 1.2.3 仪器条件下进行测定。其回收率结果如表 2 所示,NP 和 BPA 的平均回收率为 88.9%~105%,相对标准偏差(RSD)为 2.97%~8.20%。

表 2 方法回收率及精密度测定结果

Tab.2 Summaries of the recovery and precision measurement results of the proposed method

目标物	(n=6,%)					
	加标水平 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标水平 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标水平 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	平均 回收率	相对标 准偏差	平均 回收率	相对标 准偏差	平均 回收率	相对标 准偏差
NP	90.1	5.11	102	4.23	98.6	2.97
BPA	88.9	8.20	105	3.77	103.0	3.46

2.2.4 决定限度($CC\alpha$)和检测容量($CC\beta$)

根据《执行关于分析方法运行和结果解释的欧盟委员会指令》(2002/657/EC)中提出的,决定限度(Decision limit, $CC\alpha$)是指大于等于此浓度,实验将有 5%的可能性出现假阴性结果;检测容量(Detection capability, $CC\beta$)则表示该目标物可以准确定性定量的最低浓度。如果样品中该物质含量超过 $CC\beta$,表示实验将有 5%的可能性出现假阳性结果^[20]。由于目前本研究中的目标物壬基酚和双酚 A 在土壤沉积物中并未有限量标准及确证限度(Validation limit, VL)要求,因此,参考欧盟的规定并结合其他研究制定了使用本实验中 $CC\alpha$ 和 $CC\beta$ 的计算方法^[21,22]。公式如下所示。

$$CC\alpha = 0.2 \times VL + 1.64 \times SD_{0.2} \times VL \quad (2)$$

$$CC\beta = CC\alpha + 1.64 \times SD_{0.2} \times VL \quad (3)$$

其中,根据相关研究中壬基酚和双酚 A 的检出水平以及毒害剂量等综合因素考虑,本次实验

把 VL 设置为 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (壬基酚)^[23]和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (双酚 A)^[24], $SD_{0.2} \times VL$ 为添加 0.2 $\times VL$ 水平的分析物的样品的标准差。

经计算,本研究中壬基酚的 $CC\alpha$ 、 $CC\beta$ 分别是 9.75 和 13.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$;双酚 A 的 $CC\alpha$ 、 $CC\beta$ 分别是 5.56 和 7.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均在本方法准确定量的浓度范围内,因为本文所建立的方法能够适用于土壤沉积物中的统计确定性为 95%的壬基酚与双酚 A 的检测。

2.3 实际样品检测

采用本文优化得到的实验条件对采集的土壤沉积物样品进行分析。样品经 1.2.2 方法处理后,在 1.2.3 仪器条件下进行检测。结果表明该批样品中壬基酚含量范围为 7.73~36.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$,双酚 A 的含量范围是 3.30~16.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$,样品浓度信息如表 3 所示。说明该采样点具有一定程度的壬基酚和双酚 A 的暴露风险,亟需进一步对其开展研究。

表 3 沉积物样品中 NP 和 BPA 含量测定结果

Tab.3 Determination results of NP and BPA content in sediment samples ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	浓度范围	浓度中位数	浓度平均值
NP	7.73~36.9	11.35	12.52
BPA	3.30~16.3	6.68	8.03

图 5 为实际样品中目标化合物的总离子流及目标成分壬基酚和双酚 A 的 MRM 谱图。

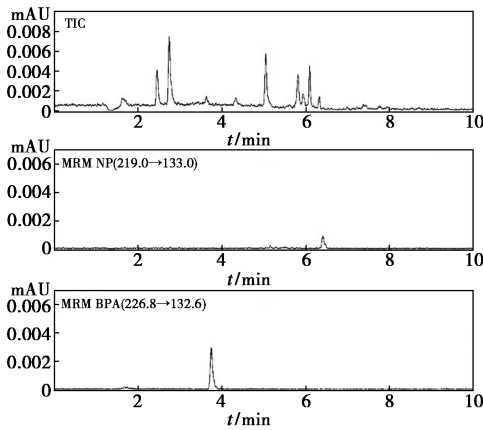


图 5 实际土壤沉积物样品的总离子流及 MRM 谱图

Fig.5 Total ion flow and MRM Spectrograms of samples in actual soil sediment

3 结论

本文建立了使用高效液相色谱质谱联用法同时检测土壤沉积物中壬基酚和双酚 A 含量的方

法,考察并优化了色谱柱、流动相、质谱参数等影响方法选择性和定量准确度的因素,并对其基质效应、决定限度和检测容量等进行了详细的分析考察。本方法前处理简单,使用内标法定量一定程度上降低了复杂土壤沉积物样品的基质效应,灵敏度、准确性高,可满足土壤沉积物中痕量壬基酚和双酚 A 等内分泌干扰物的快速高效检测要求。

参考文献:

- [1] LE G. Twenty-five years after “Wingspread”—Environmental endocrine disruptors (EEDs) and human health [J]. *Curr. Opin. Toxicol.*, 2017, **3**(4): 40-47.
- [2] LI L, YING Y, ZHANG C, et al. Bisphenol A exposure and risk of thyroid nodules in Chinese women: A case-control study [J]. *Environ. Inter.*, 2019, **126**(5): 321-328.
- [3] BANG D Y, KYUNG M, KIM M J, et al. Human risk assessment of endocrine-disrupting chemicals derived from plastic food containers [J]. *Compre. Rev. Food Sci. Food Safe.*, 2012, **11**(5): 453-470.
- [4] HIPWELL A E, KAHN L G, FACTOR-LITVAK P, et al. Exposure to non-persistent chemicals in consumer products and fecundability: A systematic review [J]. *Hum. Reprod. Update*, 2019, **25**(1): 51-71.
- [5] 向昆仑. 壬基酚、辛基酚、双酚 A 在珠江口水生动物体内的积累特征[D]. 广东: 暨南大学, 2015.
- [6] KORKMAZ A, AHBAB M, KOLANKAYA D, et al. Influence of vitamin C on bisphenol A, nonylphenol and octylphenol induced oxidative damages in liver of male rats [J]. *Food Chem. Toxicol.*, 2010, **48**(10): 2 865-2 871.
- [7] ROCHESTER J R. Bisphenol A and human health: A review of the literature [J]. *Reproductive Toxicol.*, 2013, **42**(12): 132-155.
- [8] 宋杰玉, 徐婵, 李进, 等. 长江流域全氟化合物污染现状及环境基准探讨 [J]. *环境科学与技术*, 2022, **45**(9): 219-229.
- [9] 马嘉宝, 刘斯文, 魏吉鑫, 等. 持久性有机污染物环境地球化学调查研究进展与展望 [J]. *中国地质调查*, 2023, **10**(3): 117-130.
- [10] 周益奇, 许宜平, 马梅, 等. 柱前衍生/气相色谱-质谱法同时测定壬基酚方法研究 [J]. *分析测试学报*, 2005, **24**(1): 49-52.
- [11] 侯博, 范艳, 韩永辉, 等. 酸碱净化-改进的衍生化气相色谱/质谱法测定土壤中 11 种酚类化合物 [J]. *化学试剂*, 2022, **44**(1): 110-115.
- [12] CARME V, MONICA I, VICTORIA S. Two polydimethylsiloxane rod extraction methods for the sensitive determination of phenolic compounds in water samples [J]. *J. Sep. Sci.*, 2014, **37**(24): 3 706-3 713.
- [13] 郭文建, 王超, 吕怡兵, 等. 固相萃取-液相色谱/荧光检测法同时测定水中 8 种烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚 [J]. *环境化学*, 2018, **37**(3): 497-504.
- [14] 曾文芳, 王小芳, 虞爱旭, 等. 水中双酚 A 和辛基酚及 4-壬基酚的高效液相色谱荧光检测法 [J]. *环境与健康杂志*, 2013, **30**(11): 1 017-1 018.
- [15] 陈剑刚, 赵倩宁, 谭爱军. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定水源水中的壬基酚、辛酚和双酚 A [J]. *中国卫生检验杂志*, 2012, **22**(12): 2 798-2 801.
- [16] 殷伟, 范德玲, 汪贞, 等. 天津市地表水体与沉积物中 7 种高关注酚类化合物的污染特征与生态风险分析 [J]. *生态毒理学报*, 2020, **15**(1): 230-241.
- [17] 马燕玲, 王一名, 初坤, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定葡萄酒中酚酸和酚醛类化合物 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(2): 141-147.
- [18] 公丕学, 廉贞霞, 薛霞, 等. UPLC-MS/MS 测定婴幼儿配方乳粉中双酚 A 和壬基酚 [J]. *食品工业科技*, 2019, **40**(17): 238-243; 250.
- [19] MENG M H, HE Z Y, XU Y P, et al. Simultaneous extraction and determination of antibiotics in soils using a QuEChERS-based method and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J. Agro-Environ. Sci.*, 2017, **36**(8): 1 672-1 679.
- [20] ZHOU L J, YING G G, LIU S, et al. Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2012, **1 244**: 123-138.
- [21] CARRETERO V, BLASCO C, PICÓ Y. Multi-class determination of antimicrobials in meat by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2008, **1 209**(1): 162-173.
- [22] 尹志强. 动物源性食品中多族药物高通量筛查确证技术研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
- [23] PETERS R, BOLCK Y, RUTGERS P, et al. Multi-residue screening of veterinary drugs in egg, fish and meat using high-resolution liquid chromatography accurate mass time-of-flight mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2009, **1 216**(46): 8 206-8 216.
- [24] BOUSOVA K, SENYUVA H, MITTENDORF K. Quantitative multi-residue method for determination antibiotics in chicken meat using turbulent flow chromatography coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. A*, 2013, **1 274**: 19-27.