

## 快速溶剂萃取-固相萃取-液相色谱-串联质谱法同时检测 小型家用电器中溴代阻燃剂

卢晓宇<sup>1,2</sup>, 张敬轩<sup>2</sup>, 李 挥<sup>2</sup>, 张 岩<sup>2</sup>

(1. 北京出入境检验检疫局, 北京 100026; 2. 河北省食品质量监督检验研究院, 河北 石家庄 050051)

**摘要:**建立了快速溶剂萃取-固相萃取-超快速液相色谱-串联质谱(ASE-SPE-RRLC-MS/MS)测定小型家用电器中溴代阻燃剂残留(六溴环十二烷(HBCDs)、四溴双酚 A(TBBP-A))的方法。试样经冷冻粉碎后,以 V(丙酮):V(正己烷)=1:1 的溶液为萃取液,采用快速溶剂萃取法,萃取液经 C<sub>18</sub> 固相萃取柱富集净化,以水-甲醇为流动相,经 C<sub>18</sub> 柱分离后,以快速液相色谱-串联质谱法多反应监测扫描模式进行定性和定量分析。方法的线性相关系数  $r$  大于 0.998,检出限为 0.05~0.2 mg/kg,在 0.05~800 mg/kg 等浓度添加水平下,平均回收率为 87.72%~95.71%;相对标准偏差(RSD)为 4.42%~8.38%。该方法灵敏度高、重现性好、定性定量准确,适用小型家用电器的复杂基质样品检测,可为相关国家标准制定提供参考依据。

**关键词:**超快速液相色谱-串联质谱;溴代阻燃剂;快速溶剂萃取;固相萃取;家用电器

**中图分类号:**O 657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2013)02-0103-07

**doi:**10.7538/zpxb.2013.34.02.0103

## Determination of Brominated Flame Retardants in the Household Appliances by ASE-SPE-RRLC-MS/MS

LU Xiao-yu<sup>1,2</sup>, ZHANG Jing-xuan<sup>2</sup>, LI Hui<sup>2</sup>, ZHANG Yan<sup>2</sup>

(1. Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Beijing 100026, China;

2. Hebei Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Shijiazhuang 050051, China)

**Abstract:** A accelerated solvent extraction-solid phase extraction-rapid resolution liquid chromatography-tandem mass spectrometry (ASE-SPE-RRLC-MS/MS) method for the determination of brominated flame retardants (HBCDs, TBBP-A) in the household appliance was developed. V(acetone):V(hexane)=1:1 as an extraction solvent and accelerated solvent extraction method were been adopted. The brominated flame retardants in sample solution were separated and enriched by solid phase extraction (SPE) on C<sub>18</sub> column. The brominated flame retardants residue was separated by HPLC using methanol-water as the mobile phase, and was detective using electrospray ionization (ESI) on a tandem mass spectrometer in multiple reactions monitoring mode. The detection limits are 0.05—0.2 mg/kg,

收稿日期:2012-09-11;修回日期:2013-01-22

基金项目:国家质检总局科技计划项目(2009IK100)资助

作者简介:卢晓宇,男(汉族),北京人,工程师,从事化学危险品安全性评价技术研究。E-mail: luxiaoyu@bjciq.gov.cn

通信作者:张 岩,男(汉族),河北邢台人,高级工程师,从事食品安全性评价技术研究。E-mail: snowwinglv@126.com

and the correlation coefficient is larger than 0.998. At the spiked level of 0.05—800  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the recoveries are 87.72%—95.71%, and the relative standard deviations are in the range of 4.42% and 8.38% ( $n=10$ ). This method is sensitive, recurrent and accurate. It can be used for the determination of brominated flame retardants in the household appliances, and can provide reference for the relevant national standards setting.

**Key words:** rapid resolution liquid chromatography-tandem mass spectrometry (RRLC-MS/MS); brominated flame retardants; accelerated solvent extraction (ASE); solid phase extraction (SPE); household appliances

溴代阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)是世界上消费量最大的卤素有机阻燃剂<sup>[1]</sup>,目前正在使用的溴代阻燃剂约 75 种,其中最主要的是十溴二苯醚(DBDPO)、四溴双酚 A(TBBP-A)和六溴环十二烷(HBCDs),主要应用于印刷电路板、塑料、涂层、电线电缆及树脂类电子元件中。研究表明,HBCDs 具有很强的生物蓄积性、持久性和生物毒性<sup>[2-3]</sup>,被认为是一种新型的环境持久有机污染物<sup>[4]</sup>,已经受到了国际社会的广泛关注;TBBP-A 能够与人类的转甲状腺素蛋白(transthyretin)(前白蛋白)紧密结合,是一种免疫毒素<sup>[5]</sup>,对人体存在潜在危害。为了控制电子产品对环境的危害,欧盟在 2003 年 2 月 13 日就已正式公布两项针对电子电器产品环保的指令(RoHS 指令和 WEEK 指令),并于 2004 年 8 月 13 日启动两项关于电子垃圾的法规,冲击了中国出口欧盟各国的电子电器产品制造及材料、零部件供应,同时对材料、零部件及设计工艺提出了更高的环保要求。

目前,测定 HBCDs 和 TBBP-A 的方法主要有气相色谱法(GC)<sup>[5-6]</sup>、高效液相色谱法(HPLC)<sup>[7]</sup>和气相色谱-质谱联用法(GC/MS)<sup>[8-9]</sup>。GC、HPLC 法无法满足被测物准确性的要求;用 GC/MS 测定则需要繁琐的预处理和对样品进行衍生化。HBCDs 的 3 种异构体  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -HBCDs 在 160  $^{\circ}\text{C}$  以上会相互转化,导致三者无法准确定量;当温度高于 240  $^{\circ}\text{C}$  时,HBCDs 会发生脱溴降解,导致结果不准确且污染色谱柱<sup>[10]</sup>。近年来,随着液相色谱-质谱法(LC/MS),液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)以及其它辅助技术的快速发展,LC-MS/MS 方法逐步应用于 TBBP-A 和 HBCDs 的测定<sup>[11-19]</sup>。

本研究采用快速溶剂萃取进行待测物的提取,同时采用  $\text{C}_{18}$  固相萃取柱净化,再利用超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱(UPLC-

ESI-MS/MS)进行分析,建立了一种同时检测小家电中  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -HBCDs 和 TBBP-A 的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与装置

Agilent 1200-6460 超快速液相色谱-三重四极杆串联质谱仪:美国 Agilent 公司产品,配有电喷雾离子源(ESI)及 MassHunter 数据处理系统;ASE300 快速溶剂萃取仪:美国戴安公司产品,配有 12 位萃取池;10 通道固相萃取装置:美国 Agilent 公司产品; $\text{C}_{18}$  固相萃取柱(500 mg, 6 mL):美国 Agilent 公司产品。

### 1.2 材料与试剂

$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -六溴环十二烷(HBCDs)、四溴双酚 A(TBBP-A)标准品:美国 Sigma 公司产品,纯度均大于 98%;甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷(色谱纯):德国 Merck 公司产品。

### 1.3 实验处理

**1.3.1 制样** 称取约 100 g 试样,切成小块后放入液氮中冷冻,再用研磨机粉碎。

**1.3.2 提取** 称取粉碎好的 1 g(精确到 0.01 g)试样于定性滤纸中,包好后置于萃取池中进行快速溶剂萃取。萃取剂为丙酮-正己烷溶液,样品池温度 120  $^{\circ}\text{C}$ ,压力 10.3 MPa,加热时间 5 min,静态萃取时间 10 min,氮气吹扫时间 100 s,循环次数为 3 次,冲洗样品池的体积为 20%。萃取结束后,萃取液在 40  $^{\circ}\text{C}$  以下减压浓缩至近干,用正己烷定容至 3 mL,待净化。

**1.3.3 净化** 将  $\text{C}_{18}$  固相萃取柱依次用 2 mL 二氯甲烷和 2 mL 甲醇活化后,将试样溶液过柱,先用 12 mL 正己烷淋洗,再用 5 mL 甲醇洗脱,收集洗脱液,氮气吹干后加入  $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=50:50$  的溶液定容至 1 mL。旋涡振荡 1 min,经 0.22  $\mu\text{m}$  针头过滤器过滤,供 RRLC-MS/MS 测定。

## 1.4 实验条件

**1.4.1 色谱条件** C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm×1.8 μm);梯度洗脱:0~3.0 min, 75%~95%B, 3~5 min, 95%~95%B, 5~6 min, 95%~75%B,其中 A 为水,B 为甲醇;流速:0.3 mL/min;进样量:10 μL;柱温:10 ℃。

**1.4.2 质谱条件** MRM 监测方式;正离子模式;离子化方式:电喷雾电离;气体温度:300 ℃;气体流量:7 μL/min;压力:3.1×10<sup>5</sup> Pa;鞘气温度:300 ℃;鞘气流量:10 μL/min;毛细管电压:2 000 V;喷嘴电压:1 900 V;离子源温度:120 ℃。溴代阻燃剂的质谱分析优化参数列于表 1。

表 1 溴代阻燃剂的质谱分析优化参数

Table 1 Optimized parameters for analysis of brominated flame retardants using MS/MS with MRM mode

药物名称	监测离子对(m/z)	驻留时间/ms	锥孔电压/V	碰撞能量/V
四溴双酚 A (TBBPA)	542.8/445.8*	400	160	35
α-六溴环十二烷 (α-HBCDs)	640.7/78.9*	400	80	6
β-六溴环十二烷 (β-HBCDs)	640.7/80.9	400	80	6
γ-六溴环十二烷 (γ-HBCDs)	640.7/78.9*	400	80	6
	640.7/80.9	400	80	6
	640.7/78.9*	400	80	6
	640.7/80.9	400	80	6

注: \* 为定量离子对

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理条件的选择及优化

**2.1.1 萃取方式的选择** 日常检验中常用的萃取方式有 3 种:索氏抽提、快速溶剂萃取(ASE)和微波萃取(MWE),根据文献<sup>[17]</sup>中有关萃取方式的研究结果,本研究选择 ASE 作为首选的萃取方式。同时优化了快速溶剂萃取条件:通过加标回收实验(样品中加标浓度为 1 mg/kg)对比萃取剂甲醇、丙酮、二氯甲烷、正己烷以及相关混合溶液的萃取效率,发现 V(丙酮):V(正己烷)=1:1 溶液的萃取率可达 92%,其余溶剂组合方式萃取率均小于 80%。另外还确定了其他萃取条件:样品池温度 120 ℃,压力 10.3 MPa,加热时间 5 min,静态萃取时间 10 min,N<sub>2</sub> 吹扫时间 100 s,循环次数 3 次,冲洗样品池的体积为 20%。

**2.1.2 固相萃取条件的优化** 考察了 C<sub>18</sub> 柱(Supelclean LC-C<sub>18</sub>、Sep-Pak C<sub>18</sub>)、亲水亲脂柱(Oasis HLB)、石墨化碳黑柱(Supelclean Envi-Carb)和石墨化碳黑/氨基复合柱(Sep-Pak Carbon/NH<sub>2</sub>)。结果表明,Sep-Pak C<sub>18</sub> 固相萃取柱的净化效果和回收率最佳。实验选用 500 mg/6 mL C<sub>18</sub> 固相萃取柱做富集和净化,然后用 500 μg/L 四溴双酚 A 和 2 000 μg/L 六溴环十二烷标准混合溶液做 C<sub>18</sub> 固相萃取柱洗脱实验,结果

示于图 1。其中 1~12 mL 为正己烷淋洗,13~19 mL 为甲醇洗脱。结果表明,正己烷淋洗不会使被测物流失,而使用 5 mL 甲醇洗脱则可得到 94% 以上的回收率,洗脱效果良好。

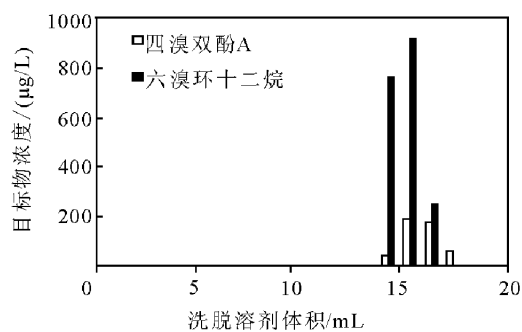


图 1 C<sub>18</sub> 固相萃取柱洗脱实验图

Fig. 1 The figure of elution test for C<sub>18</sub> solid phase extraction column

### 2.2 色谱分离的优化

根据四溴双酚 A 和六溴环十二烷的分子结构特性,选择了 Eclipse Plus C<sub>18</sub> 色谱柱(1.8 μm×2.1 mm×100 mm)。由于电喷雾质谱的电离是在溶液状态电离,因此流动相的组成和添加剂除了影响目标化合物的保留时间和峰形外,还影响离子化效率,从而影响检测灵敏度。实验在满足较好的色谱分离的同时,比较了甲醇-水和乙

腈-水这两种流动相对目标化合物离子化程度的影响。结果表明,当流动相为甲醇-水时,响应值明显高于以乙腈-水为流动相时的响应值(约为 2~4 倍)。因此,选用甲醇-水为流动相。

除了考察流动相组成外,还比较了流动相为甲醇-水和分别在此流动相中加入一定量的醋酸铵和氨水等添加剂对目标化合物离子化效率的影响。结果表明:当加入一定量的醋酸铵或氨水后,目标化合物的响应值均有所降低,因此,实验采用甲醇-水混合液作为流动相。

### 2.3 质谱条件的优化

采用多反应监测(MRM)模式,利用流动注射泵连续进样,在正负离子模式下进行全扫描,以选择适当的分子离子峰和电离方式。结果表明:在负离子模式下,全扫描的分子离子 $[M-H]^-$   $m/z$  543 最为理想,因此,选用 TBBP-A 的 $[M-H]^-$  作为碰撞诱导解离的母离子。在二级质谱图中,观察到  $m/z$  526、446、418 和 291 等碎片离子峰,示于图 2。其中, $m/z$  526 离子是失去一个羟基产生的碎片离子, $m/z$  446 碎片离子是 $[M-Br-OH]^-$ ,  $m/z$  418 离子是 $[M-Br-OH-CO]^-$ ,  $m/z$  291 碎片离子是 $[M-C_6H_3Br_2O]^-$ 。

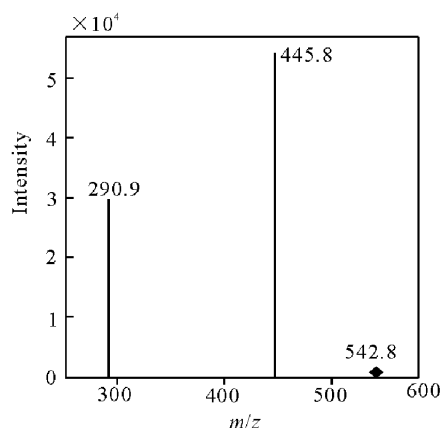


图 2 四溴双酚 A 的子离子质谱图  
Fig. 2 Ion mass spectrum of TBBP-A

分析六溴环十二烷时,同样利用流动注射泵连续进样,在正负离子模式下进行全扫描,以选择适当的分子离子峰和电离方式。结果表明:在负离子模式下,全扫描的分子离子 $[M-H]^-$   $m/z$  641 最理想,但是对于二级质谱,该化合物

只能检测  $Br^-$ , 所以采用选择离子(SIM)模式。依据六溴环十二烷与四溴双酚 A 同时检测的原则,选择了  $m/z$  80 和  $m/z$  81 作为子离子,其子离子质谱图示于图 3。在确定母离子和子离子的基础上,对毛细管电压、锥孔电压、离子源温度、脱溶剂温度等条件进行了优化。

### 2.4 方法灵敏度

采用在空白样品中添加目标化合物的方法,得到本方法的检出限为 0.05~0.2 mg/kg,低于欧盟制定的最高限量标准。方法的线性方程、相关系数、检出限列于表 2。可以看出,所分析药物的线性相关系数都大于 0.998,相关性良好。

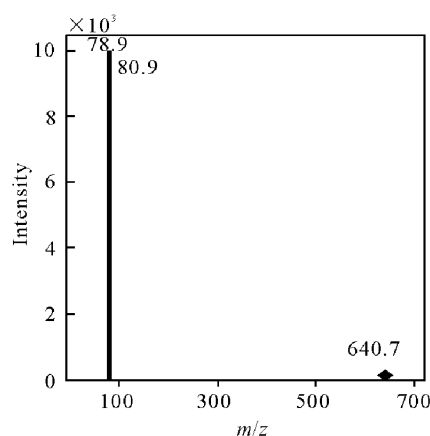


图 3 六溴环十二烷的子离子质谱图  
Fig. 3 Ion mass spectrum of HBCDs

### 2.5 方法回收率和精密度

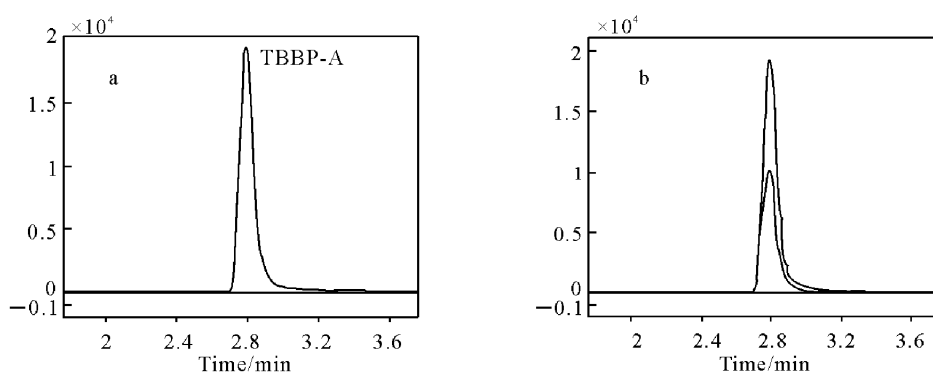
采用空白样品加标的方式进行回收率实验,分别在添加 3 个水平、快速溶剂萃取、富集净化后浓缩,每个水平单独测定 10 次,回收率及精密度结果列于表 2。空白样加标 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  四溴双酚 A 和加标 400  $\mu\text{g}/\text{kg}$  六溴环十二烷的 MRM 图分别示于图 4,图 5。实验结果表明,四溴双酚 A 回收率为 87.72%~93.26%,相对标准偏差为 6.53%~8.38%;六溴环十二烷的回收率为 88.20%~95.71%,相对标准偏差为 4.42%~7.17%。本方法具有良好的精密度。

### 2.6 实际样品检测

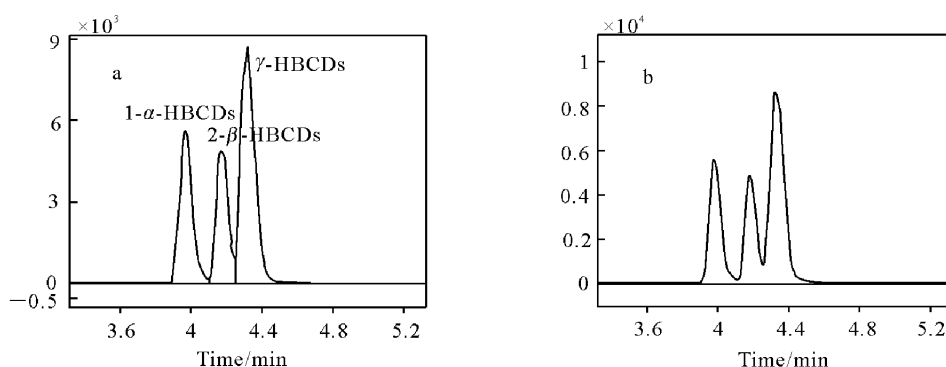
按照本方法对市售小型家用电器中的塑料部件进行检测,仅在 5 种产品中检出四溴双酚 A,含量为 10.1~73.2 mg/kg,均未检出六溴环十二烷,其他产品未检出目标组分,示于图 6。

表2 线性方程、相关系数、检出限、回收率和精密度( $n=10$ )Table 2 Linear equations, correlation factors, limits of detection (LOD), recovery and precision ( $n=10$ )

药物名称	线性方程	相关系数 $r$	LOD/(mg/kg)	加标浓度/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率 $\pm$ RSD/%
四溴双酚 A	$y=992.74x+5\ 149$	0.999 5	0.05	50	89.35 $\pm$ 6.53
				100	93.26 $\pm$ 8.38
				200	87.72 $\pm$ 7.82
$\alpha$ -六溴环十二烷	$y=193.6x+4\ 312.3$	0.999 8	0.20	200	88.20 $\pm$ 4.42
				400	94.92 $\pm$ 4.66
				800	92.19 $\pm$ 7.17
$\beta$ -六溴环十二烷	$y=172.9x+3\ 392.5$	0.999 3	0.20	200	89.72 $\pm$ 5.34
				400	92.19 $\pm$ 6.12
				800	89.22 $\pm$ 5.22
$\gamma$ -六溴环十二烷	$y=287.4x+2\ 341.6$	0.999 1	0.20	200	92.10 $\pm$ 6.98
				400	90.24 $\pm$ 6.91
				800	95.71 $\pm$ 5.09

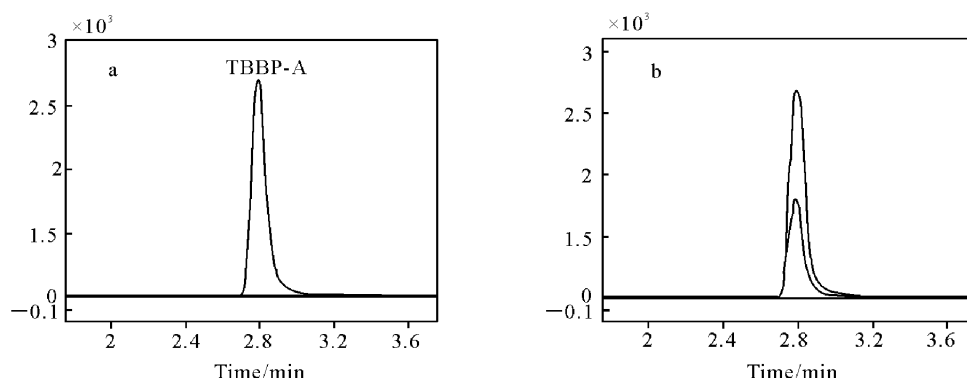


注:a 为定量离子对  $m/z$  542.8 $\rightarrow$ 445.8;b 为定性离子对  $m/z$  542.8 $\rightarrow$ 445.8 和  $m/z$  542.8 $\rightarrow$ 290.9

图4 空白样品加标 50.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  四溴双酚 A 的 MRM 图Fig. 4 MRM chromatograms of blank sample spiked(50.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )TBBP-A

注:a 为定量离子对  $m/z$  640.7 $\rightarrow$ 78.9;b 为定性离子对  $m/z$  640.7 $\rightarrow$ 78.9 和  $m/z$  640.7 $\rightarrow$ 80.9

图5 空白样品加标 400.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$   $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -六溴环十二烷的 MRM 图Fig. 5 MRM chromatograms of blank sample spiked(400.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )HBCDs



注:a 为定量离子对  $m/z$  640.7 $\rightarrow$ 78.9;b 为定性离子对  $m/z$  640.7 $\rightarrow$ 78.9 和  $m/z$  640.7 $\rightarrow$ 80.9

图 6 样品 MRM 图

Fig. 6 MRM chromatogram of sample

### 3 结论

本研究所建立的 AES-SPE-LC-MS/MS 方法可同时测定家用小电器中溴代阻燃剂,样品前处理提取率高、重现性好,方法灵敏度高、选择性和特异性好、条件易于控制,同单组分检测相比,有效缩短了检测时间,结果准确、加标回收率高。将本方法应用于实际样品测定,可从源头上保障电子产品安全,为消费者的健康提供保障。

#### 参考文献:

- [1] 潘荷芳,惠阳,王静,等. 土壤中痕量六溴环十二烷的超高效液相色谱-质谱联用分析[J]. 分析科学学报, 2008, 24(4): 414-416.
- [2] MAKOTO E, SAKIKO F, MUTSUKO H K. Two-generation reproductive toxicity study of the flame retardant hexabromocyclododecane in rats [J]. Reproductive Toxicology, 2008, 25 (3): 335-351.
- [3] 冀秀玲,刘洋,刘芳,等. 六溴环十二烷转甲状腺素蛋白结合活性及其发育期暴露的甲状腺激素干扰效应研究[J]. 环境科学, 2010, 30 (9): 2191-2195.
- [4] ROBIN J L, DORTE H, STUART H, et al. Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments, with some information for other BFRs[J]. Chemosphere, 2008, 73 (2): 223-241.
- [5] 李彬,刘丽,陈麒宇,等. 微波辅助萃取-衍生气相色谱-电子捕获检测器法测定电子电气产品中的四溴双酚 A[J]. 分析实验室, 2010, 29(1): 64-67.
- [6] KORYTÁRA P, COVACIC A, LEONARDA

PEG, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography of polybrominated diphenyl ethers [J]. Chromatogr A, 2005, 1100(2): 200-207.

- [7] 宋保靓,李彬,邹春海,等. 微波萃取-高效液相色谱法测定塑料电子电气产品中四溴双酚 A 的含量[J]. 广东化工, 2010, 37(10): 117-118.
- [8] 吴惠勤,黄晓兰,黄芳,等. 气相色谱-质谱法测定电子电气产品中多溴二苯醚及多溴联苯[J]. 分析化学, 2007, 35(3): 325-329.
- [9] LARRAZÁBAL D, ÁNGELES M M, ELJARRAT E, et al. Optimization of quadrupole ion storage mass spectrometric conditions for the analysis of selected polybrominated diphenyl ethers. Comparative approach with negative chemical ionization and electron impact mass spectrometry[J]. Mass Spectrometry, 2004, 39(10): 1168-1175.
- [10] COVACI A, VOORSPOELS S, de BOER J, et al. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A Review [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(2): 679-688.
- [11] SUZUKI S, HASEGAWA A. Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers and tetrabromobisphenol A in water and sediment by liquid chromatography/mass spectrometry [J]. Analytical Sciences, 2006, 22: 469-474.
- [12] SAMBEA H, HOSHINAA K, HOSOYA K, et al. Simultaneous determination of bisphenol A and its halogenated derivatives in river water by combination of isotope imprinting and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Chromatogr A, 2006, 1134(2): 16-23.
- [13] YU Z Q, PENG P A, SHENG G Y, et al. Determination of hexabromocyclododecane diastere-

- oisomers in air and soil by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Chromatogr A*, 2008, 1 190(1):74-79.
- [14] BORIS J R, DOUGLAS H A, KURUNTHAC-HALAM K. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in tissues of humans, dolphins, and sharks from the United States[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(11): 1 935-1 944.
- [15] 彭浩,金军,王英,等. 液相色谱-电喷雾离子阱质谱分析土壤中四溴双酚-A[J]. *分析化学*, 2007, 35(4):549-551.
- [16] 施致雄,封锦芳,李敬光,等. 超高效液相色谱-电喷雾质谱法结合同位素稀释技术检测动物源性食品中的六溴环十二烷异构体[J]. *色谱*, 2008, 26(1):1-5.
- [17] 张岩,马晓斐,吕品,等. 液相色谱-串联质谱法测定小型家用电器塑料部件中双酚 A[J]. *色谱*, 2012, 30(1):95-98.
- [18] 郭巧珍,杜振霞,张云,等. 超高效液相色谱-串联四极杆质谱法检测小型家电外壳中的六溴环十二烷[J]. *分析化学*, 2012, 40(5):687-692.
- [19] 王豪,邬蓓蕾,林振兴,等. 微波萃取-高效液相色谱法测定橡胶制品中六溴环十二烷[J]. *理化检验*, 2012, 48(6):702-704.

=====

(上接第 102 页)

- [14] LIU Z Y, YU C H, WAN L R, et al. Fragmentation study of five trichothecenes using electrospray hybrid ion trap/time-of-flight mass spectrometry with accurate mass measurements[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 309: 133-140.
- [15] BARNES J S, SCHUG K A. Structural characterization of cyanidin-3, 5-diglucoside and pelargonidin-3, 5-diglucoside anthocyanins: Multi-dimensional fragmentation pathways using high performance liquid chromatography-electrospray ionization-ion trap-time of flight mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 308: 71-80.
- [16] 徐英,董静,王弘,等. 电喷雾-离子阱-飞行时间质谱联用研究黄酮和异黄酮苷元 C 环上的裂解规律[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(1): 46-50.
- [17] 陈学国,赖永权,蔡宗苇. 液相色谱-电喷雾离子阱质谱分析乌头碱及其代谢物[J]. *质谱学报*, 2012, 33(2): 65-73.
- [18] 陈怀侠,沈少林,韩凤梅,等. 高效液相色谱-电喷雾离子阱串联质谱分析水苏碱及其大鼠体内代谢物[J]. *药学报*, 2006, 41(5):467-470.
- [19] MA S, ZHU M. Recent advances in applications of liquid chromatography-tandem mass spectrometry to the analysis of reactive drug metabolites [J]. *Chem Biol Interact*, 2009, 179(1):25-37.
- [20] 王杨,高丽英,吴艳平,等. 6 种他汀类药物的电喷雾离子阱质谱分析[J]. *质谱学报*, 2010, 31(6): 368-375.
- [21] 霍佳丽,王建华,吴志军. 舒它西林的电喷雾-四极杆-飞行时间串联质谱裂解规律研究[J]. *质谱学报*, 2012, 33(3): 155-159.