

QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法测定 乳粉中的双氰胺

罗海英, 冼燕萍, 侯向昶, 吴文海, 吴玉銮, 郭新东, 王莉

(广州市质量监督检测研究院, 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广州市食品安全检测技术重点实验室, 广州市食品安全风险动态监测与预警研究中心, 广东广州 510110)

摘要: 建立了QuEChERS净化-超高效液相色谱串联三重四极杆质谱(UPLC-MSMS)测定乳粉中双氰胺的新方法。样品用热水溶解和提取, 乙腈沉淀蛋白, 正己烷脱脂, QuEChERS净化, UPLC-MSMS检测, 以保留时间和特征离子对比比例定性, 外标法定量。探讨了脱脂乳粉、全脂乳粉、配方乳粉、酸乳粉和乳清粉5种样品的试验情况。结果表明, 双氰胺在一定浓度范围内线性关系良好; 方法定量限(S/N=10): 配方乳粉为25 μg/kg, 其余4种样品均为12 μg/kg; 添加水平为12~250 μg/kg时, 平均回收率在88.6~111%; 相对标准偏差(n=6)为3.1~8.2%; 日间精密度(n=5)为3.7~9.4%。应用本方法分析了25个样品, 其中2个样品呈阳性。本方法具有前处理简单、准确、回收率高等特点, 适用于不同乳粉样品中双氰胺的测定。

关键词: 双氰胺; 乳粉; 超高效液相色谱串联质谱法; QuEChERS法

文章编号: 1673-9078(2013)5-1148-1153

Determination of Dicyandiamide in Milk Powder Samples by QuEChERS-Ultra-HPLC-Tandem MS

LUO Hai-ying, XIAN Yan-ping, HOU Xiang-chang, WU Wen-hai, WU Yu-luan, GUO Xin-dong, WANG Li

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou City Key Laboratory of Detection Technology for Food Safety, Guangzhou City Research Center of Risk Dynamic Detection and Early Warning for Food Safety, Guangzhou Guangdong 510110, China)

Abstract: A new method was established to determine Dicyandiamide in milk powder samples by QuEChERS cleanup combined with ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MSMS). The sample was dissolved and extracted in hot water through ultrasonic wave, and protein was precipitated in acetonitrile. Then the extracted solution was purified by N-hexane and QuEChERS, and analyzed using UPLC-MSMS. Dicyandiamide was identified by retention time and the ratio of the characteristic ions, and quantitated with external standard method. In the study, the test situation and matrix effects of different samples matrix, including skimmed milk powder, whole milk powder, formula milk powder, acid milk powder and whey powder, were investigated. The result showed that the method quantitation limit (S/N=10) of dicyandiamide were 25 μg/kg in sample of formula milk powder and 12 μg/kg in the rest 4 kinds of sample. The average recoveries were between 88.6% and 111% at spiked levels of 12 - 250 μg/kg, the precision (n=6) ranged from 3.1% to 8.2%. The inter-day RSDs (n=5) were between 3.7% and 9.4%. Among 25 samples analyzed, only 2 samples were positive. The method was simple, sensitive, and accurate for the determination of dicyandiamide in milk powder samples.

Key words: dicyandiamide; milk powder samples; ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; QuEChERS

2013年1月, 在新西兰牛乳及乳制品中检出微量双氰胺的报道引起了广泛关注^[1-2]。我国是新西兰乳制品最大的出口市场, 目前市场上进口的新西兰大包奶(包

收稿日期: 2013-03-25

基金项目: 广州市科技计划项目([2011]233-34, 11C13190775)

作者简介: 罗海英(1976-), 高工, 主要从事食品安全检测技术研究工作

通讯作者: 吴玉銮, 教授级高工

括脱脂奶粉、全脂奶粉)占了总进口量的80%, 新西兰乳制品约占全进口婴幼儿乳制品的40%, 而且, 国内多家乳品企业采用新西兰奶粉作为原料乳^[2]。由于目前还没有乳粉中双氰胺的检测方法, 迫切需要开展相关研究, 为摸查国内乳制品中双氰胺污染残留情况和进行相关风险评估提供技术支持。

双氰胺(Dicyandiamide, DCD, 结构式见图1)

是氰胺的二聚体,也是胍的氰基衍生物,可用作三聚氰胺的生产原料,也可用来提高氮肥的利用率^[3]。根据双氰胺的结构特性,可采用液相色谱-紫外检测器(LC-DAD)^[4-5]和液相色谱串联三重四极杆质谱(LC-MS/MS)^[6-7]进行检测。但是,双氰胺的最大紫外吸收约为220 nm,接近甲醇、乙腈等有机溶剂的紫外吸收,且强极性的双氰胺在反相色谱上不保留,乳粉基质复杂,所以液相色谱法存在检测灵敏度低、易受杂质干扰、难以准确定性等不足;而LC-MS/MS的多反应监测(MRM)具有很好的选择性和灵敏度,在食品中痕量有害物的检测领域应用广泛^[8-16],因此更适用于检测确证乳粉中微量的双氰胺。

QuEChERS(Quick、Easy、Cheap、Rugged、Safe)是近年来国际上最新发展起来的一种多用于农药残留检测的快速净化技术^[12-13],是利用吸附剂填料与基质中的杂质相互作用,吸附杂质从而达到除杂净化的目的。QuEChERS具有回收率高、分析速度快、操作简便、溶剂使用量少,污染小等优点。

本研究通过优化对比试验,探讨了提取、净化等前处理条件,以及色谱、质谱仪器条件,考察了脱脂乳粉、全脂乳粉、配方乳粉、酸乳粉和乳清粉5种乳粉样品基质的实验情况和基质效应,研究了方法的检出限、回收率和精密度等技术指标,建立了以乙腈沉淀蛋白,正己烷脱脂,QuEChERS法净化,UPLC-MS/MS法测定乳粉中双氰胺的方法。方法可具有快速、准确、灵敏等优点,并成功应用于实际乳粉样品的检测,可为检测机构开展乳粉中双氰胺的检测提供有效的检测方法。

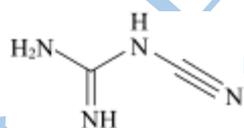


图1 双氰胺的结构式

Fig.1 Structure of Dicyandiamide

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

ACQUITY™ 超高效液相色谱和 Waters Xevo™ TQ MS 三重四极杆串联质谱仪, UPLC-MS/MS, 美国 Waters 公司; MS3 basic 漩涡混合器, 德国 IKA 公司; KQ-250DV 型数控超声波清洗仪, 昆山市超声仪器有限公司; LD5-2A 离心机, 北京京立离心机有限公司; 高速离心机 5418, 德国 Eppendorf 公司; Milli-Q 去离子水发生器, 美国 Millipore 公司。

双氰胺标准品(纯度≥98.0%)购于安谱公司。乙腈(HPLC级,德国Merck公司),乙酸铵(HPLC

级,美国sigma公司),QuEChERS净化管(2 mL,管内含乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)50 mg、石墨碳黑(Carbon)50 mg和Mg₂SO₄150 mg,美国Agilent公司),超纯水(18.2 MΩ)。

双氰胺用水溶解后,用乙腈配成标准储备液,用水:乙腈=1:9(V/V)溶液逐级稀释成浓度为1.0、2.0、5.0、20.0、50.0、100.0 μg/L系列标准工作溶液。对于配方乳粉样品,选用阴性配方乳粉按1.2处理后样液配制浓度为2.0、4.0、10.0、40.0、100.0、200.0 μg/L系列基质校准工作溶液。

25个分析样品:脱脂乳粉3个,全脂乳粉3个,配方乳粉15个,酸乳粉2个,乳清粉2个,均购于本地市场。

1.2 样品的处理

称取1.0 g样品于10 mL玻璃比色管中,加入2 mL 60 °C热水,涡漩溶解后,超声提取10 min;取出,边涡漩边滴加乙腈至刻度,超声20 min,2500 r/min离心5 min后,取2 mL上清液于10 mL氮吹管中,用正己烷脱脂2次,每次3 mL,然后取1 mL下层样液于QuEChERS净化管中,涡漩振荡1 min,超声1 min,13 000 r/min离心5 min,上清液转移至液相进样瓶中,待UPLC-MS/MS测定。

1.3 仪器条件

色谱柱:ACQUITY UPLC BEH Amide色谱柱,50 mm×2.1 mm,1.7 μm;流动相:10 mmol/L乙酸铵+乙腈=10+90,等度洗脱;流速:0.2 mL/min;进样量:2 μL;柱温:30 °C。

质谱条件:ESI正模式,毛细管电压2.5 kV;离子源温度150 °C;去溶剂气温度500 °C;去溶剂气:氮气,800 L/h;锥孔气:氮气,50 L/h;碰撞气:高纯氩气,0.15 mL/min;检测模式:多反应监测(MRM)模式;双氰胺的监测离子对(m/z)及锥孔电压、碰撞能等参数见表1,每个离子对的驻留时间均为0.16 s。

表1 双氰胺的质谱分析条件

Table 1 MS parameters for the analysis of dicyandiamide

Compound	Precursor	Daughter	Cone voltage	Collision energy
	Ion/(m/z)	ion/(m/z)	/V	/eV
Dicyandiamide	84.9	67.8 ^a	20	15
		42.9	20	10

注:^a Transitions for quantification.

2 结果与讨论

2.1 提取条件的确定

双氰胺具有很好的水溶性。对于乳粉中水溶性目标物的提取,一般采用水溶解提取、乙腈沉淀蛋白的

方式,水与乙腈的比例应该根据乳粉中待测物的含量水平来确定,既要提取充分,又要沉淀蛋白效果良好。对于痕量的双氰胺,比较了4种提取条件:(1)以2 mL热水(约60℃)溶解,超声10 min,然后边涡旋边滴加乙腈至10 mL,再超声提取;(2)以5 mL热水(约60℃)溶解,超声10 min,其余步骤同(1);(3)加入2%甲酸水+乙腈=20+80(体积比)至10 mL,涡旋2 min,超声2次,每次30 min,中间取出涡旋1 min;(4)加入水+乙腈=30+70(体积比)至10 mL,涡旋2 min,其余步骤同(2)。

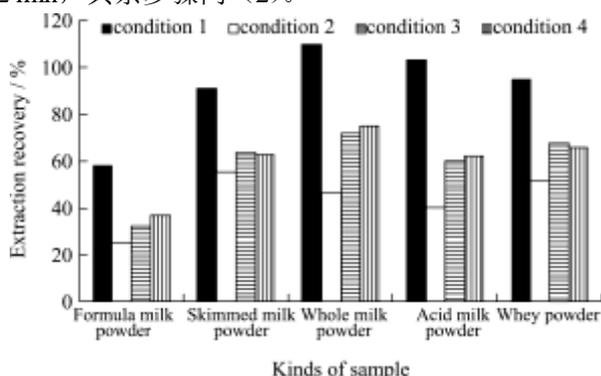


图2 不同提取条件的提取结果

Fig.2 Extraction of dicyandiamide under different extraction conditions

实验发现,条件(3)容易将全脂乳粉和脱脂乳粉形成胶块状,超声也难以分散,影响了提取回收率;条件(4)对部分全脂乳粉和脱脂乳粉样品的分散效果也欠理想,且水分比例偏高,在后续QuEChERS净化时,因Mg₂SO₄的量不够而使填料形成块状,难以良好分散净化;条件(2)沉淀蛋白的效果欠佳,且水分比例高,样液中溶解了大量水溶性杂质,QuEChERS净化时的情形同条件(4),无法良好分散净化;条件(1)溶解样品和超声提取充分,缓慢沉淀蛋白,避免因蛋白沉淀过快而同时吸附待测物,降低提取率。实验结果如图2所示,在4种提取条件中,条件(1)的提取回收率最高,因此,本实验选用条件(1)进行提取。

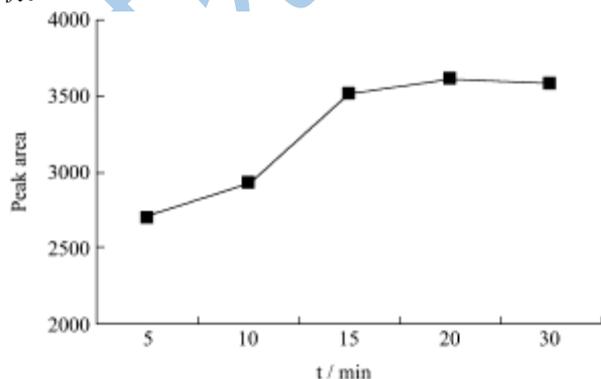


图3 超声时间的优化

Fig.3 Optimization of the time of ultrasonic extraction

由于超声提取时间会影响提取率,本实验对加入乙腈后的超声时间进行了优化。采用阳性全脂乳粉,考察超声5、10、15、20、30 min对提取率的影响。试验结果如图3所示,表明超声15 min已提取充分,但综合考虑不同样品基质的情况,本实验选择超声20 min。

2.2 净化条件的选择

乳粉富含蛋白质、脂肪、碳水化合物、矿物质和维生素等营养成分,不同乳粉样品的组份含量也不尽相同,如全脂乳粉中含有较多的脂肪、配方乳粉中添加了亚油酸、亚麻酸、核苷酸等多种营养物质,复杂的基质组成对双氰胺的检测造成了干扰。在提取过程中,通过加入乙腈沉淀除去了大量的蛋白质,但是,样品的乙腈水提取液中仍然溶解了部分脂肪和较多的水溶性杂质等,在液质检测时产生严重的基质抑制,需要进一步净化除去。试验发现,正己烷可以有效除去脂肪的干扰,降低约50%基质干扰

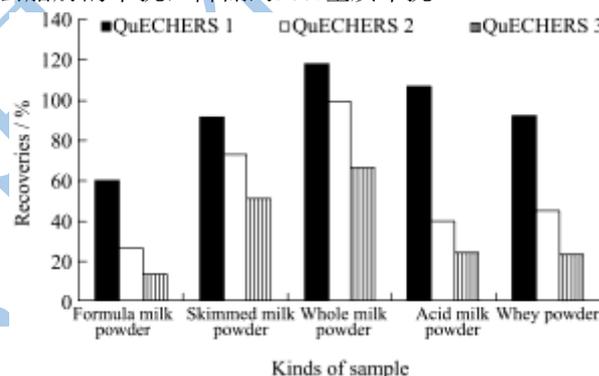


图4 3种QuEChERS净化管对5种样品基质的净化效果

Fig.4 The effect of three kinds of QuEChERS on five sample matrix

本研究初期曾参考三聚氰胺的净化方法^[5],以MCX固相萃取小柱进行净化试验,但是试验发现双氰胺在上柱时已有大部分流出,无法实现净化。于是,根据待测物的水溶性,选择以正己烷脱脂净化;考虑到PSA可以吸附脂肪酸、有机酸、碳水化合物等极性杂质,Mg₂SO₄可通过吸水降低大部分水溶性杂质在样品提取液中的溶解度,达到净化的目的,比较了3种QuEChERS净化管(规格均为2 mL)对5种样品基质(脱脂乳粉、全脂乳粉、配方乳粉、酸乳粉和乳清粉)的净化除杂效果,其中:QuEChERS净化管1为PSA 50 mg、Carbon 50 mg和Mg₂SO₄ 150 mg;净化管2为PSA 50 mg、C18EC 50 mg和Mg₂SO₄ 150 mg;净化管3为PSA 50 mg和Mg₂SO₄ 150 mg。QuEChERS净化管1中的Carbon具有较大的比表面积和较强的吸附力,可以吸附乳粉的乳黄色以及其它有机物的干扰,最后样液

澄清透明, 净化效果最佳, 如图4所示; 净化管2中的C18可以进一步吸附除去少量脂肪等非极性杂质, 最后样液呈浅乳黄色, 净化效果次之; 净化管3处理后的样液呈乳黄色, 净化效果最差。5种样品基质分别使用3种QuEChERS净化管净化处理后的TIC色谱图分别见图5(A~E), 对比可见净化管1净化后的杂质峰明显降低或减少。所以, 本试验采用QuEChERS净化管1(即PSA 50mg、Carbon 50 mg和Mg₂SO₄ 150 mg)进一步净化, 获得满意的净化效果。

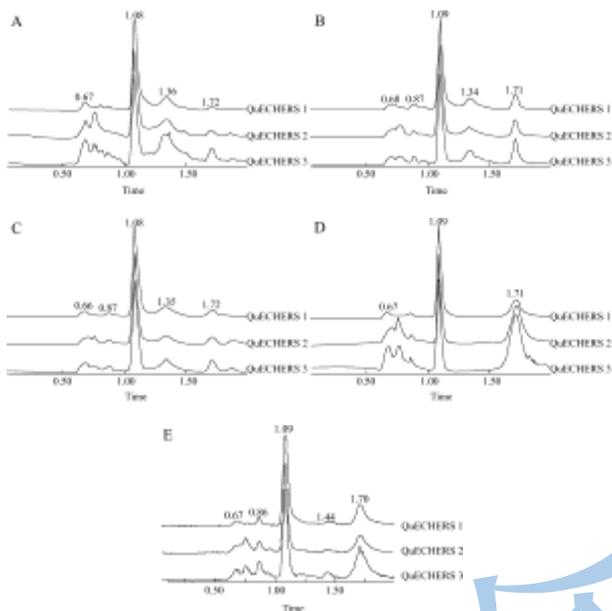


图5 3种净化管对5种样品基质净化后的TIC谱图

Fig.5 Total ion chromatograms of five sample matrix purified by three kinds of QuEChERS

注: A 配方乳粉, B 脱脂乳粉, C 全脂乳粉, D 酸乳粉, E 乳清粉。

2.3 仪器条件的优化

根据双氰胺的结构性质, 选择在ESI⁺模式下对双氰胺进行一级质谱扫描, 获得了较高丰度的[M+H]⁺ (m/z 84.9) 准分子离子峰。以此为母离子进行二级质谱分析, 得到2个明显的碎片(m/z 67.8和m/z 42.9), 双氰胺的质谱图和裂解规律如图6所示。根据2002/657/EC指令的要求, 选择这2个碎片作为定性定量离子, 优化各自的碰撞电压, 使其强度达到最大。双氰胺的质谱参数见表1。

双氰胺是一个极性强的分子化合物, 在常规的反相C18色谱柱上基本没有保留。本实验比较了ACQUITY UPLC BEH HILIC (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)、ACQUITY UPLC BEH Shield RP18 (2.1 mm×100 mm, 1.7 μm) 和 ACQUITY UPLC BEH Amide (2.1 mm×50 mm, 1.7 μm) 3根色谱柱对双氰胺的保留和检测效果。

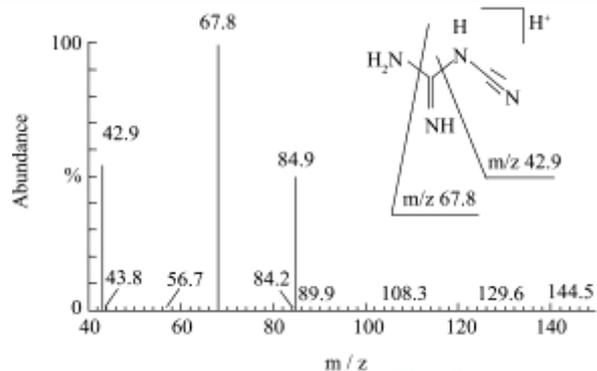


图6 双氰胺的二级质谱图和裂解途径

Fig.6 Mass spectrum and fragmentation pathways of

Dicyandiamide

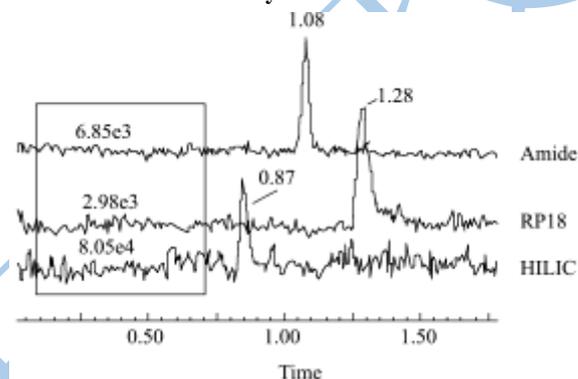


图7 3根色谱柱对双氰胺的保留情况

Fig.7 The reserved of DCD in three columns

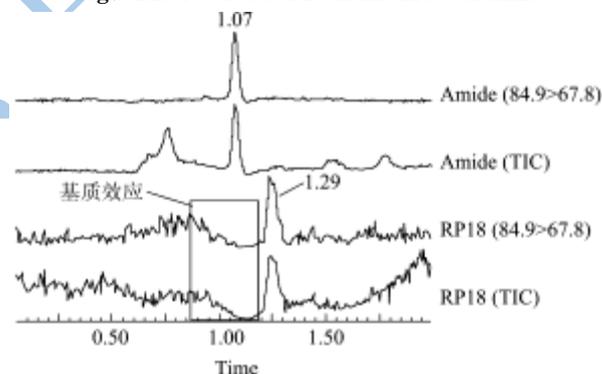


图8 同一样品在2根色谱柱上的谱图对比

Fig.8 Comparison of chromatograms of the same sample in two columns

HILIC柱以10 mmol/L 乙酸铵+乙腈=5+95等度洗脱, Amide柱以10 mmol/L 乙酸铵+乙腈=10+90等度洗脱, RP18柱以水+乙腈=90+10等度洗脱, 流速均为0.2 mL/min, 3根色谱柱对双氰胺(1.0 μg/L)的保留情况如图7所示, 双氰胺在HILIC、RP18和Amide柱的保留时间分别为0.87、1.28、1.08 min, 信噪比(S/N, 峰对峰)分别为3、10、15, 而HILIC柱的基线噪音高达8.05e⁴, Amide柱的基线噪音比RP18柱稍高, 可能是使用乙酸铵为流动相的缘故。实验表明, 此种没有键合相的50 mm HILIC柱对强极性的

双氰胺的保留效果不理想,而且可能由于填料稳定性的原因,造成基线噪音偏高,降低了信噪比;Shield RP18柱是内嵌极性基团和屏蔽硅醇基的C18,可能因为这种“屏蔽”键合相技术和100 mm的色谱柱,使双氰胺稍呈保留;键合了酰胺相的Amide柱,柱流失较少,信噪比最高,对双氰胺也呈较好的保留。基于此,选择RP18和Amide柱是比较适合的。但是,在实际样品分析中,RP18柱的色谱条件却无法避免与双氰胺共流出杂质产生的严重的基质抑制效应,影响双氰胺的定性定量,图8所示为同一样液分别使用RP18柱和Amide柱检测所获得的总离子流色谱图(TIC)和提取离子色谱图(m/z 84.9>67.8),在RP18柱上明显可见基质抑制效应,大大影响了检测的准确性,而Amide柱却未见此基质效应,可以准确定性定量。综上,本实验优选Amide色谱柱。

使用Amide色谱柱,对比了10 mmol/L乙酸铵和水分别为水相流动相的效果,发现乙酸铵缓冲液可以得到重现性更好的结果和峰型改善的效果,因此,本实验选用10 mmol/L乙酸铵为水相流动相。

在选定的质谱参数和色谱条件下,双氰胺(1.0 $\mu\text{g/L}$)的提取离子色谱图见图9。

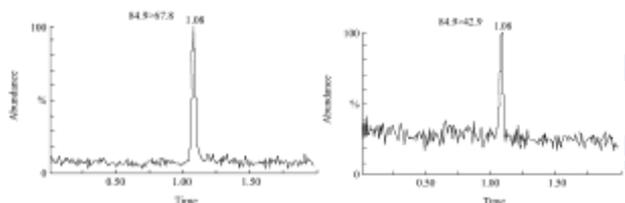


图9 双氰胺标准溶液(1.0 $\mu\text{g/L}$)的提取离子色谱图

Fig.9 Selected ion chromatograms of the standard solution of Dicyandiamide (1.0 $\mu\text{g/L}$)

2.4 基质效应

应用串联质谱检测复杂基质样品时,应注意是否存在基质效应,否则会影响定量分析的准确度和精密度[17-18]。本实验采用Matusewski^[17]等建立的基质效应的确认方法进行了基质效应的考察。

取接1.2处理后的5种阴性乳粉基质样液分别配制浓度为5 $\mu\text{g/L}$ 的双氰胺基质校准溶液,与纯溶剂标准溶液(5 $\mu\text{g/L}$)同时检测,比较各种基质校准溶液与纯溶剂标准溶液的双氰胺的峰面积。实验发现,对于配方乳粉样品,比值为0.6,说明配方乳粉样品净化后的样液中仍存在一定的基质抑制,可能是由于配方乳粉的组成比其余4种样品组成更复杂,基质未能很好净化。配方乳粉样品的加标试验以阴性配方乳粉基质校准溶液校正后的回收率约为100%,为了保证定量结果,本实验对此样品选用基质校准溶液工作曲线进行定量;而其余4种样品基质,比值为0.9~1.1,说明基

质效应很小,可忽略,在检测中可采用纯溶剂标准溶液工作曲线定量。

2.5 线性关系、检出限和定量限

按本实验仪器条件检测1.1所示的双氰胺系列标准溶液,以双氰胺峰面积为纵坐标(y),以相应的质量浓度为横坐标(x)作曲线,得到双氰胺纯溶剂标准溶液的线性方程为 $y=554.44x-262.86$,相关系数为0.9991;双氰胺的配方乳粉基质校准溶液的线性方程为 $y=338.21x-230.72$,相关系数为0.9993;表明相关性均良好。以 $S/N=10$ 计算定量限(LOQ),结合样品前处理过程(稀释10倍)和回收率情况,得到脱脂乳粉、全脂乳粉、酸乳粉和乳清粉样品的定量限为12 $\mu\text{g/kg}$,配方乳粉样品的定量限为25 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.6 方法回收率与精密度

表2 回收率和精密度测定结果

Table 2 Determination results of recoveries and precisions

Samples	Spiked /($\mu\text{g/kg}$)	Recovery /(% , n=6)	RSD /(% ,n=6)	Inter-precision /(% , n=5)
Formula milk powder	25,50,250	103,95.8,92.3	8.2,5.2,2.6,5	9.4,7.5,6.3
Skimmed milk powder	12,24,120	95.7,89.8,92.0	6.4,4.1,5.7	6.6,5.2,4.8
Whole milk powder	12,24,120	105,93.2,88.6	6.6,3.3,3.1	7.0,3.7,4.1
Acid milk powder	12,24,120	111,93.6,97.8	7.3,4.7,5.2	6.8,5.0,5.4
Whey powder	12,24,120	95.6,93.8,91.7	6.0,5.4,3.6	4.6,5.3,3.9

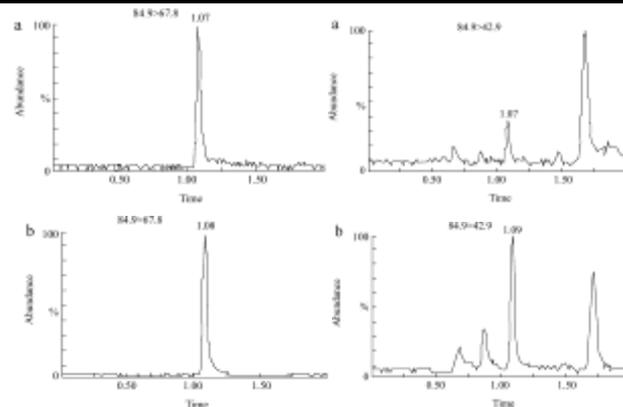


图10 阳性乳粉的提取离子色谱图

Fig.10 Selected ion chromatograms of DCD in the positive samples

注: a: 脱脂乳粉; b: 全脂乳粉。

选取阴性脱脂乳粉、全脂乳粉、配方乳粉、酸乳粉和乳清粉样品分别进行3个水平的加标回收实验,配方乳粉样品的回收率以基质校准曲线计算,其余4种样品基质的回收率以纯溶剂标准溶液计算,6次平

行实验的结果见表 2。可见,在添加浓度范围内,双氰胺的平均回收率在 88.6~111%; 相对标准偏差 (RSD, n=6) 为 3.1~8.2%; 日间精密度 (n=5) 为 3.7%~9.4%。

2.7 实际样品的检测

使用本方法测定了 25 个本地市场上购买的样品,其中 1 个脱脂乳粉和 1 个全脂乳粉检出含有双氰胺。2 个阳性乳粉样品的提取离子色谱图如图 10 所示。

3 结论

建立了正己烷脱脂和 QuEChERS 净化,超高效液相色谱串联三重四极杆质谱 (UPLC-MS/MS) 定性定量分析乳粉中双氰胺的新方法。试验探讨了提取和净化条件、色谱条件、质谱参数等影响检测结果的因素,选出最佳的实验条件;考察了脱脂乳粉、全脂乳粉、配方乳粉、酸乳粉和乳清粉 5 种样品基质的试验情况和基质效应。通过对方法检出限、回收率、精密度等方法学技术指标的研究,表明方法准确、灵敏,前处理简单,具有良好的回收率和精密度,可为开展乳粉中双氰胺的检测提供准确有效的检测方法。

参考文献

- [1] 质检总局召开新闻发布会通报烟花爆竹产品质量国家监督检查结果等情况.中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 http://www.aqsiq.gov.cn/zjxw/zjxw/x_wfbt/201301/t20130129_341653.htm
- [2] 新华网.新西兰牛奶查出双氰胺引全球关注将影响中国.http://news.xinhuanet.com/world/2013-01/26/c_124281878.htm
- [3] 霍敏霞,邹杰,黄芳英,等.氮肥增效剂对海南砖红壤土壤氮转化影响的研究[J].中国土壤与肥料,2012,4:34-38
- [4] 朱慧琴.高效液相色谱法分析单氰胺中的双氰胺[J].宁夏石油化工,2004,4:30-32
- [5] 徐继建,刘华,尚丽江.高效液相色谱法测定复方二甲双胍格列本脲片中杂质双氰胺的含量[J].中国药房,2006,17(13):1015-1016
- [6] 王祖翔,蒋俊,孙莉,等.高效液相色谱-串联质谱法测定食品中的尿素、缩二脲与双氰胺[J].分析测试学报,2012,31(5):593-599
- [7] 吴莉,石蓓佳,王玉.HPLC-MS/MS 测定盐酸苯乙双胍及片剂中双氰胺的含量[J].中国药学杂志,2010,45(10):780-783
- [8] 罗海英,蔡依军,洗燕萍,等.液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中的七种全氟有机物[J].食品工业科技,2011,32(2):325-327
- [9] 洗燕萍,罗海英,罗东辉,等.奶粉中 VK1 的超高效液相色谱定量和串联液质确证分析[J].食品研究与开发,2011,32(4):130-133
- [10] 郭新东,洗燕萍,罗海英,等.凝胶净化/超高效液相色谱串联质谱法测定调味酱中 32 种工业染料[J].分析测试学报,2012,31(6):658-663
- [11] 郑军红,庞国芳,范春林,等.液相色谱-串联四极杆质谱法测定牛奶中 128 种农药残留[J].色谱,2009,27(3):254-263
- [12] 李锋格,苏敏,李晓岩,等.分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肝中磺胺类、喹诺酮类和苯并咪唑类药物及其代谢物的残留量[J].色谱,2011,29(2):120-125
- [13] 叶瑞洪,苏建峰.分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定果蔬、牛奶、植物油和动物肌肉中残留的 61 种有机磷农药[J].色谱,2011,29(7):618-623
- [14] 姚珊珊,赵永纲,李小平,等.多重机制杂质吸附萃取净化-快速液相色谱-串联质谱法测定鱼组织中 11 种同化激素[J].色谱,2012,30(6):572-577
- [15] GB/T 22388-2008 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法[S].
- [16] MacMahon S, Begley T H, Diachenko G W, et al. A Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method for the Detection of Economically Motivated Adulteration in Protein-containing Foods [J]. J. Chromatogr. A, 2012 1220: 101-107
- [17] 姚梦侃,马秉亮,马越鸣.生物样品液质联用分析中的基质效应研究概况[J].药物分析杂志,2010,30(12):2436-2440
- [18] 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