

# UPLC-MS/MS 法同时测定食品接触纸包装材料中的 异噻唑啉酮类和氯酚类杀菌防腐剂

张聪<sup>1,2,3</sup>, 黄金凤<sup>2</sup>, 蔡玮红<sup>2</sup>, 李秀英<sup>2</sup>, 郭新东<sup>2</sup>, 何敏恒<sup>2</sup>, 冯翔<sup>1</sup>

(1. 中山大学公共卫生学院, 广东广州 510080) (2. 广州质量监督检测研究院, 广东广州 510110)

(3. 广东省生产许可证审查服务中心, 广东广州 510620)

**摘要:** 建立了固相萃取 (SPE) 净化, 超高效液相色谱串联三重四极杆质谱法 (UPLC-MS/MS) 同时检测食品接触纸包装材料中 8 种异噻唑啉酮类和氯酚类杀菌防腐剂 (MI、CMI、BIT、2,4-DCP、2,4,6-TCP、2,3,4,6-TCP、PCP 和 OPP) 的分析方法。样品经甲醇超声提取, HLB 固相萃取小柱净化, 以甲醇-水为流动相在 Phenomenex Kinetex C18 色谱柱 (100 mm×3.0 mm, 2.6 μm) 上梯度洗脱分离, 在电喷雾正、负离子分段扫描和多反应监测 (MRM) 模式下检测, 以保留时间和特征离子对定性, 外标法定量。结果表明, 8 种待测物在 2.0~400 μg/L 范围内线性关系良好; 方法定量限 ( $S/N=10$ ) 在 10 μg/kg~30 μg/kg 之间; 添加水平为 10~300 μg/kg 时, 平均回收率在 80.3%~107% 之间; 相对标准偏差 (RSD,  $n=6$ ) 为 3.5%~9.3%。

**关键词:** 异噻唑啉酮类; 氯酚类; 食品接触纸包装材料; 超高效液相色谱-质谱/质谱法

文章编号: 1673-9078(2015)6-303-308

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.6.048

## Simultaneously Detecting Chlorophenols and Isothiazolinones in Food Contact Paper Packaging Materials using Ultrahigh-performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

ZHANG Cong<sup>1,2,3</sup>, HUANG Jin-feng<sup>2</sup>, CAI Wei-hong<sup>2</sup>, LI Xiu-ying<sup>2</sup>, GUO Xin-dong<sup>2</sup>, HE Min-heng<sup>2</sup>,  
FENG Xiang<sup>1</sup>

(1.School of Public Health, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510080, China)

(2.Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110, China)

(3.Manufacture License Review Service Center Of Guangdong Province, Guangzhou 510620, China)

**Abstract:** A comprehensive analytical method was developed to simultaneously detect chlorophenols and isothiazolinones (MI, CMI, BIT, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP, 2,3,4,6-TCP, PCP, and OPP) in food contact paper packaging materials using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) and solid phase extraction (SPE). The paper samples were subjected to ultrasonic methanol extraction, concentrated, and purified with an Oasis HLB SPE cartridge. The extract was separated in a Phenomenex Kinetex C18 column (100 mm × 3.0 mm, 2.6 μm) using gradient elution with a methanol-water mobile phase. The MS/MS analysis was performed in electrospray ionization mode with multiple reaction monitoring (MRM) and separated into two segments of positive and negative ionization modes. Eight compounds were identified by retention time and the ratio of characteristic ions, and these were quantified using the external standard methods. Under optimal conditions, the calibration curves for the eight analytes were linear within the range of 2.0 to 400 μg/L, with correlation coefficients more than 0.997. The quantitation limits of the method ( $S/N=10$ ) for the eight compounds were 10 to 30 μg/kg. The mean recoveries for paper samples at spiked concentration levels of 10 to 300 μg/kg were between 80.3% and 107%, while the relative standard deviations (RSDs,  $n = 6$ ) ranged from 3.5% to 9.3%.

**Key words:** isothiazolinones; chlorophenols; food contact paper packaging materials; ultrahigh-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

收稿日期: 2014-09-27

基金项目: 国家质检总局科技计划项目 (2014QK049)

作者简介: 张聪 (1979-), 男, 工程师, 研究方向为食品及相关产品分析技术; 通讯作者: 冯翔 (1969-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为营养与食品安全

纸包装材料具有性能良好和可再生等特点, 现已成为国内外食品包装工业的重要包装材料。在纸包装材料的生产环节中常会添加一些化学添加剂, 这些添加剂会残留在纸张中, 在特定条件下迁移至食品, 影响食品安全<sup>[1-3]</sup>。杀菌防腐剂, 是以消除霉菌细菌等微生物引起的造纸腐浆障碍, 保证纸品质量为目的而添加的<sup>[4-5]</sup>。其中, 异噻唑啉酮类化合物[如1,2-苯并异噻唑基-3(2H)-酮 (BIT)、2-甲基-3(2H)-异噻唑啉酮 (MI) 和5-氯-2-甲基-2H-异噻唑-3-酮 (CMI)]因具有高效、广谱的杀菌性能, 被国内外造纸业广泛使用, 但该类物质具有细胞毒性和神经毒性, 对皮肤有致敏反应<sup>[5]</sup>, GB 9685-2008<sup>[6]</sup>规定了纸包装材料中异噻唑啉酮类杀菌剂的使用添加量和特定迁移限量, 其中BIT和MI的最大使用量分别为0.16 mg/dm<sup>2</sup>、50 mg/kg, 特定迁移限量分别为1.2 mg/kg、0.5 mg/kg; CMI、CMI与MI的混合物(3:1)的最大使用量均为50 mg/kg。氯酚类化合物(CPs)也常被用作木材和植物纤维的防腐剂, 由于其毒性和残留持久性, 尤其是五氯苯酚(PCP), 具有致癌、致畸和致突变性, 现已被严格限制使用, 欧盟Resolution ResAP(2002) 1指令法规<sup>[7]</sup>限定PCP在纸质食品包装材料中的最大残留量为0.15 mg/kg。因此, 通过检测来监控食品接触纸包装制品中杀菌防腐剂的情况, 是保障食品接触纸包装制品安全的重要的举措。

目前, 文献报道的均为分别检测异噻唑啉酮类<sup>[8-11]</sup>或CPs<sup>[12-18]</sup>的方法, 主要有液相色谱(LC)法、气相色谱(GC)法、气相色谱-质谱(GC-MS)法、气相色谱串联质谱(GC-MS/MS)法和液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)法, 异噻唑啉酮类化合物的研究基质主要为化妆品和玩具, CPs的研究基质涉及水、纺织品、化妆品、纸制品和木制品等。现有方法中, LC法和GC法灵敏度不高, 定性能力不足; CPs极性较强, 为获得较好的色谱峰形和灵敏度, 常需衍生后再进行GC、GC-MS或GC-MS/MS分析, 操作繁琐; LC-MS/MS选择性强, 灵敏度高, 定性定量优势明显, 已在食品安全检测领域广泛应用<sup>[19-20]</sup>。鉴于尚未见同时检测异噻唑啉酮类和氯酚类防腐杀菌剂的方法报道, 且缺乏对食品接触纸包装制品的研究, 本研究利用超高效液相色谱串联三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)的快速分离和正负检测模式快速切换功能, 结合固相萃取净化技术, 建立了食品接触纸包装制品中8种禁限用的异噻唑啉酮类和氯酚类防腐杀菌剂的同时测定方法, 方法简便、准确, 有利于提高检测工作效率。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

ACQUITY™ 超高效液相色谱和 Waters Xevo™ TQ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; Milli-Q 去离子水发生器, 美国 Millipore 公司; 固相萃取装置, Waters 公司; HLB 固相萃取小柱, 3 mL/60 mg, Waters 公司, 临用前依次用 3 mL 甲醇和 3 mL 水活化。

MI、CMI、BIT、2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)、2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP)、2,3,4,6-四氯苯酚(2,3,4,6-TCP)、五氯苯酚(PCP)和邻苯基苯酚(OPP)标准品均购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 甲醇、二氯甲烷(HPLC 级), 德国 Merck 公司, 超纯水(18.2 MΩ)。

试验样品: 各种食品包装纸质材料, 包括袋泡茶的纸泡袋、纸杯、纸巾、糕点纸托、纸盒等, 共 10 个样品, 于广州市场上购买。

### 1.2 标准溶液的配制

准确称取各标准品, 用甲醇配成浓度为 100 μg/mL 的单标准贮备液, 再用甲醇配成 8 种待测物的混合标准贮备液, 用 50% 甲醇水溶液(V/V) 稀释成所需浓度的混合标准工作液, 4 °C 冰箱保存。

### 1.3 样品及加标样品的前处理

用剪刀将样品剪成约 5 mm × 5 mm 大小, 混合均匀。

样品前处理: 准确称取 1.0 g (精确至 0.001 g) 试样于 10 mL 具塞比色管中, 加入 7 mL 甲醇, 超声提取 30 min, 取出放至室温后, 定容至刻度, 涡旋混匀, 2500 r/min 离心 5 min。转移提取液于 15 mL 氮吹管中, 于 40 °C 水浴中氮吹浓缩至干, 用 1 mL 5% 甲醇水溶液(V/V) 复溶。然后倾入已活化的 HLB 固相萃取小柱中, 待溶液全部流出后, 用 2 mL 水淋洗, 弃去淋洗液, 用 5 mL 甲醇-二氯甲烷(1:1, V/V) 洗脱, 收集洗脱液, 于 40 °C 水浴中氮吹浓缩至干, 用 50% 甲醇水溶液(V/V) 定容至 5.0 mL, 过 0.22 μm 滤膜, 待 UPLC-MS/MS 测定。

加标样品制备: 准确称取 1.0 g (精确至 0.001 g) 阴性试样于 10 mL 具塞比色管中, 加入适量混合标准溶液, 室温放置, 待样品吸收标液至干后, 按上述步骤进行前处理。

### 1.4 色谱和质谱条件

色谱柱: Phenomenex kinetex C18 色谱柱 (100

mm×3.0 mm, 2.6 μm); 流动相: A为甲醇, B为水, 梯度洗脱: 0.0~1.2 min, 50%~100% A; 1.2~3.5 min, 100% A; 3.5~3.6 min, 100%~50% A; 3.6~5.5 min, 50% A; 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 30 °C; 进样量: 5 μL。

质谱条件: ESI正、负模式分段采集; ESI正、负模式下, 毛细管电压均为0.5 kV; 正负模式切换20 ms;

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; 8种待测物的监测离子对( $m/z$ )及锥孔电压、碰撞能和驻留时间等参数见表1。

表1 8种待测物的质谱分析条件

Table 1 MS parameters for the analysis of eight compounds

Segment time/min	Polarity of ionization	Compound	Precursor ion $m/z$	Daughter ion $m/z$	Cone voltage /V	Collision energy /eV	Dwell time /s
0-2.3	+	MI	116.1	70.9	30	17	0.045
				100.9 <sup>a</sup>	30	20	0.045
		CMI	150.1	86.9 <sup>a</sup>	30	30	0.045
				134.9	30	20	0.045
		BIT	152.1	109.0	20	20	0.045
				133.9 <sup>a</sup>	20	20	0.045
2.3-5.5	-	2,4-DCP	161.0	89.0	35	20	0.032
				124.9 <sup>a</sup>	35	15	0.032
		OPP	169.1	115.0	35	27	0.032
				141.0 <sup>a</sup>	35	20	0.032
		2,4,6-TCP	195.0	122.9	55	25	0.035
				158.9 <sup>a</sup>	55	17	0.032
		2,3,4,6-TCP	230.9	194.9	35	20	0.018
				230.9 <sup>a</sup>	35	2	0.015
		PCP	264.9	264.9 <sup>a</sup>	35	2	0.015

注: <sup>a</sup>Transitions for quantification.

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理条件的优化

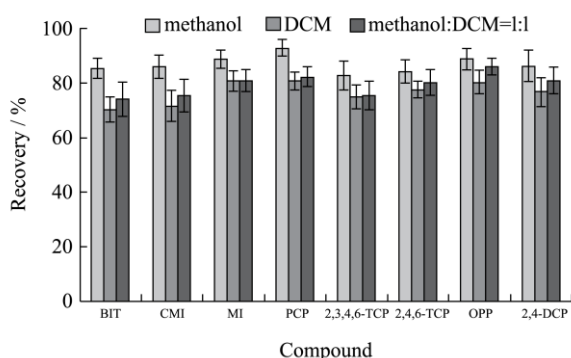


图1 不同提取剂的提取效果对比

Fig.1 Comparing the effect of different extraction solvents

异噻唑啉酮类化合物易溶于水, 以及醇和二氯甲烷等有机溶剂; 氯酚类化合物易溶于醇、二氯甲烷等有机溶剂, 微溶于水。根据相似相溶原理, 实验选择甲醇、二氯甲烷、甲醇-二氯甲烷(1:1, V/V)作为提

取剂, 分别考察了提取效果。结果显示(见图1), 甲醇的整体提取效果最好, 故本实验采用甲醇作为提取剂。

超声波提取具有操作简单、提取效率高等特点, 是实验室常用的提取方法。实验采用超声提取方式, 比较了不同超声时间(10、20、30、40、50 min)对提取效率的影响。结果显示(见图2), 氯酚类化合物在超声20 min后, 异噻唑啉酮类化合物在超声30 min后, 提取回收率已趋于平衡, 所以实验选取超声时间为30 min。

由于纸包装材料在生产过程中会添加多种化学助剂, 大部分制品会有印刷油墨, 这些物质有可能被共提取出来, 在仪器检测时造成基质干扰, 因此需对提取液进行净化。HLB固相萃取小柱属于亲水亲脂的通用型固相萃取柱, 常用于氯酚类化合物的富集净化, 故本实验考察了HLB固相萃取小柱的净化效果。实验发现, 提取液浓缩至干后, 若以纯水复溶后上HLB柱净化, 由于OPP水溶性稍差而造成回收率偏低, 故考察添加一定比例甲醇(2%~10%)对样品进行复溶, 结果

表明, 上样溶液中的甲醇比例若超过5%, 则会出现3种异噻唑啉酮类化合物部分直接从HLB小柱流出, 平均回收率约由97%下降到85%, 且随着甲醇比例的进一步增加, 回收率下降明显; 5种氯酚类化合物的回收率在甲醇比例考察范围内呈缓慢上升趋势, 在甲醇比例为2%~5%时, 平均回收率约由78%上升到86%。综合考虑, 实验选择以5%甲醇水溶液 (V/V) 复溶, 使OPP和3种异噻唑啉酮类化合物均获得较为满意的提取效果。同时, 实验对比了不同配比的甲醇-二氯甲烷混合液(用量均为5 mL)的洗脱效果(见图3), 以甲醇-二氯甲烷(1:1, V/V)为洗脱液时, 回收率较佳, 且净化效果较好, 故将其作为洗脱液。

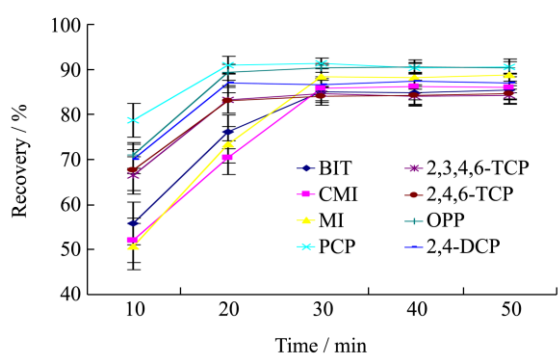


图2 不同超声时间的提取效果

Fig.2 Effect of different durations of ultrasonic treatment on

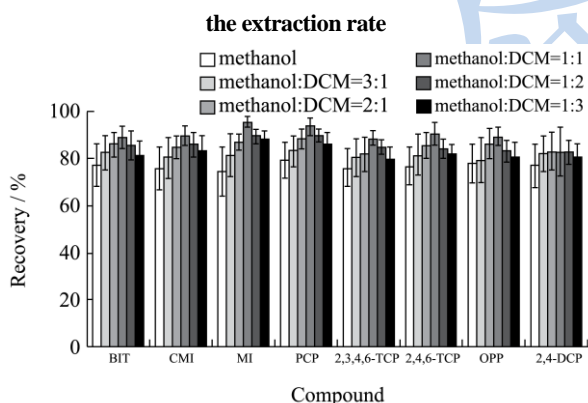


图3 不同洗脱剂的回收率

Fig.3 Recovery using different eluent solvents

## 2.2 色谱和质谱条件的选择

将浓度均为1 mg/L的8种待测物通过蠕动泵和流动相分别注入质谱, 确定特征离子。8种待测物中, 3种异噻唑啉酮类化合物的分子结构中均含有叔氮原子, 在ESI<sup>+</sup>模式下获得较高响应的[M+H]<sup>+</sup>分子离子峰; CPs类化合物的分子结构中均含有酚羟基, 易在ESI<sup>-</sup>模式下失去H, 形成较高响应的[M-H]<sup>-</sup>分子离子峰。因此, 本实验选用ESI正负模式切换对8种待测物进行分段扫描检测。在相应的ESI模式下, 再分别

对获得的分子离子峰进行二级扫描, 确定二级特征离子, 并优化质谱参数, 使各个化合物的响应达到最佳。由于2,3,4,6-TCP和PCP的结构较难打碎, 难以获得理想的碎片离子, 故选择将这2种化合物以母离子与母离子组对的方式进行检测, 可以提高检测灵敏度。经优化的8种待测物的特征离子、锥孔电压和碰撞电压等质谱参数见表1。

鉴于本实验采用ESI正负切换扫描模式检测, 为了兼顾考虑两种模式的电离特性, 故选择甲醇-水体系为流动相。两类待测物的检测多采用C18柱进行分离, 本实验选用了基于核-壳颗粒技术的Phenomenex kinetex C18色谱柱(100 mm×3.0 mm, 2.6 μm)作为分析柱, 既可以获得良好的分离性能, 又因该柱的管径和粒径较大, 使用压力较低, 在甲醇-水流动相体系下, 经梯度优化(优化后的梯度条件见1.4), 获得了较合适的保留时间、分离效率和半峰宽, 确保了扫描精度。

8种待测物标准溶液在优化好的仪器条件下的提取离子色谱图见图4。

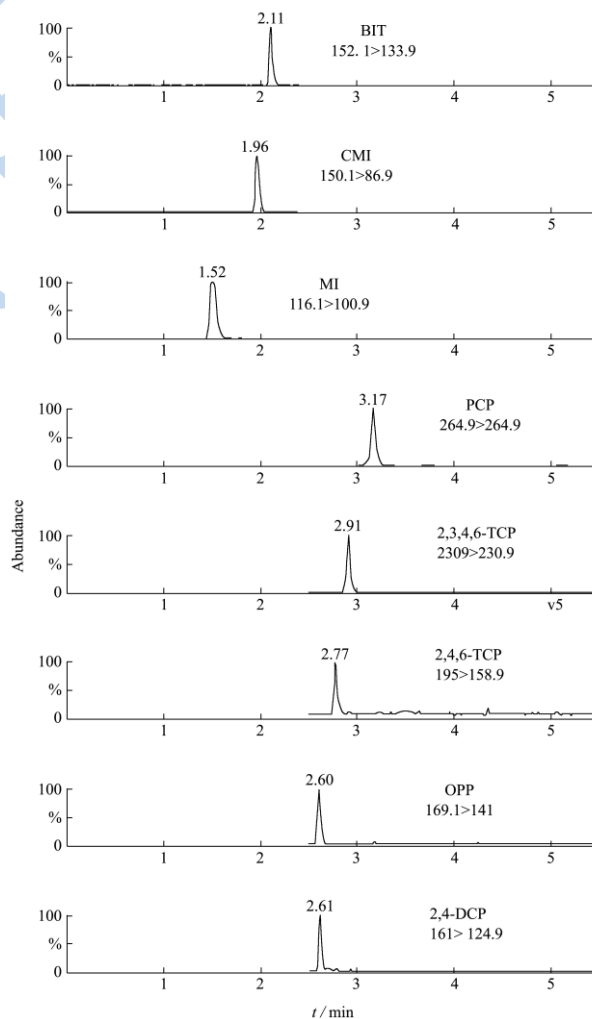


图4 标准溶液提取离子色谱图 (10.0 μg/L)

Fig.4 Selective ion chromatogram of the standard (10.0 μg/L)

### 2.3 线性范围和检出限

配制质量浓度为 2.0~400  $\mu\text{g/L}$  的 8 种待测物系列混合标准溶液, 在优化的实验条件下测试, 以提取目标离子的峰面积  $y$  对相应的质量浓度  $x$  ( $\mu\text{g/L}$ ) 进行线性回归, 由表 2 可见相关系数均大于 0.997, 表明线性

关系良好。分别以 3 倍信噪比 ( $S/N=3$ ) 和 10 倍信噪比 ( $S/N=10$ ) 计算仪器的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ), 结合前处理过程 (稀释 5 倍) 和回收率情况, 得到 8 种待测物的方法检出限 (MLOD) 为 3~10  $\mu\text{g/kg}$ , 方法定量限 (MLOQ) 为 10~30  $\mu\text{g/kg}$ , 表明方法灵敏, 能满足监控要求。

表 2 8 种待测物的线性方程、相关系数、方法检出限和方法定量限

Table 2 Calibration curve, correlation coefficient, MLOD and MLOQ of eight compounds

Compounds	Regression equation	Linear range/ $(\mu\text{g/L})$	Correlation coefficients	MLOD/ $(\mu\text{g/kg})$	MLOQ/ $(\mu\text{g/kg})$
MI	$y=287.5x+47.2$	3.0~400	0.9983	5	15
CMI	$y=227.5x+156.4$	2.0~400	0.9990	3	10
BIT	$y=210.2x+126.7$	2.0~400	0.9993	3	10
2,4-DCP	$y=202.8x+144.2$	4.0~400	0.9990	7	20
2,4,6-TCP	$y=150.9x+36.7$	7.0~400	0.9974	10	30
2,3,4,6-TCP	$y=2289.6x+473.4$	6.0~400	0.9987	7	20
PCP	$y=5050.6x+405.1$	2.0~400	0.9993	3	10
OPP	$y=123.9x+67.1$	2.0~400	0.9991	5	15

### 2.4 回收率、精密度和实际样品的测定

按本文的实验条件, 在阴性样品基质中进行 3 个添加水平的加标回收试验, 每个添加水平平行 6 次实验。结果见表 3, 3 个添加水平的平均回收率为 80.3%~107%, 相对标准偏差为 3.5%~9.3%, 表明方法具有良好的精密度和准确度。

表 3 8 种待测物的方法回收率和精密度 ( $n=6$ )

Table 3 The method recovery and precision for eight compounds ( $n=6$ )

Compound	Added/ $(\mu\text{g/kg})$	Recovery/%	RSD/%
MI	15, 30, 150	80.3, 84.1, 90.2	5.3, 3.7, 3.9
CMI	10, 20, 100	83.3, 85.4, 91.5	6.1, 3.5, 4.4
BIT	10, 20, 100	87.1, 90.6, 88.7	6.3, 5.1, 5.0
2,4-DCP	20, 40, 200	82.9, 86.6, 89.4	7.1, 6.0, 4.9
2,4,6-TCP	30, 60, 300	81.4, 85.7, 84.3	9.3, 7.2, 6.4
2,3,4,6-TCP	20, 40, 200	81.9, 84.8, 86.5	7.7, 5.0, 5.2
PCP	10, 20, 100	107, 95.8, 89.2	8.2, 6.3, 5.7
OPP	15, 30, 150	85.5, 87.9, 93.4	6.5, 7.3, 6.2

应用本方法检测了 10 个样品, 在 1 个纸盒样品中检出含有 BIT, 含量为 21.3  $\mu\text{g/kg}$ , 其余样品均未检出 8 种待测化合物。

### 3 结论

基于固相萃取净化技术和超高效液相色谱串联三重四级杆质谱的 ESI 正负模式快速切换扫描功能, 通过实验优化, 建立了同时检测食品接触纸包装材料中

3 种异噻唑啉酮类和 5 种氯酚类杀菌防腐剂的分析方法。方法处理简单、准确灵敏、回收率高、适用性好, 有利于快速监测食品接触纸包装材料中异噻唑啉酮类和氯酚类杀菌防腐剂的残留情况。

### 参考文献

- [1] 黄崇杏. 食品包装纸中残留污染物的分析及其迁移行为研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008  
HUANG Chong-xing. Research on the analysis and the migration behavior of residual contaminants in paper and board food packaging materials [D]. Jiangnan University, 2008
- [2] Triantafyllou V I, Akrida-Demertzi K, Demertzi P G. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices [J]. Food Chemistry, 2007, (101): 1759-1768
- [3] Escabasse J Y, Ottenio D. Food-contact paper and board based on recycled fibres regul: regulatory aspects-new rules and guidelines [J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 19(Supplement): 79-92
- [4] 岳青青. 纸杯中有害物质的迁移研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2012  
YUE Qing-qing. Study on the migration of harmful substances in paper cups [D]. Tianjin University of Science Technology, 2012
- [5] 杨仁党, 陈克复, 谭美华. 腐浆成因及异噻唑啉酮类杀菌剂的生产应用试验[J]. 造纸科学与技术, 2001, 20(3): 33-35  
YANG Ren-dang, CHEN Ke-fu, TAN Mei-hua. The reasons of slime formation and the application experiment of

- isothiazolinone pesticide in paper production [J]. Paper Science & Technology, 2001, 20(3): 33-35
- [6] GB9685-2008食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S]  
GB 9685-2008 Hygienic standards for uses of additives in food containers and packaging materials [S]
- [7] Council of Europe Committee. ResAP (2002) 1 No.1 technical document list of substances to be used with the food contact paper and board materials and products[S]. 2002
- [8] 冯靓,应英,谭莹,等.高效液相色谱法同时测定化妆品中的12种防腐剂[J].中国卫生检验杂志,2010,20(9):2171-2174  
FENG Liang, YING Ying TAN Ying, et al. Determination 12 kinds of preservatives in cosmetics simultaneous by HPLC [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2010, 20(9): 2171-2174
- [9] Speksnijder P, Ravestijn J V, Voogt P D. Trace analysis of isothiazolinones in water samples by large-volume direct injection liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(32):5184-5189
- [10] Raftery A, Gabriel S, Sacher F, et al. Analysis of isothiazolinones in environmental waters by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A. 2007, 1164(1-2): 74-81
- [11] Alvarez-Rivera G, Dagnac T, Lores M, et al. Determination of isothiazolinone preservatives in cosmetics and household products by matrix solid-phase dispersion followed by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1270: 41-50
- [12] Chao Y Y, Tu Y M, Jian Z X, et al. Direct determination of chlorophenols in water samples through ultrasound-assisted hollow fiber liquid-liquid-liquid microextraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1271(1): 41-49
- [13] Wang C, Na R Y, Wu Q H, et al. Magnetic porous carbon as an adsorbent for the enrichment of chlorophenols from water and peach juice samples [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1361: 60-66
- [14] Cacho J L, Campillo N, Viñas P, et al. Stir bar sorptive extraction polar coatings for the determination of chlorophenols and chloroanisoles in wines using gas chromatography and mass spectrometry [J]. Talanta, 2014, 118: 30-36
- [15] Paredes R M G, Pinto C G, Jos é Luis Pérez Pavón J L, et al. In situ derivatization combined to automated microextraction by packed sorbents for the determination of chlorophenols in soil samples by gas chromatography mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1359: 52-59
- [16] HO T T, Chen C Y, Li Z G, et al. Determination of chlorophenols in landfill leachate using headspace sampling with ionic liquid-coated solid-phase microextraction fibers combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 712: 72-77
- [17] Farhadi K, Matin A A, Amanzadeh A, et al. A novel dispersive micro solid phase extraction using zein nanoparticles as the sorbent combined with headspace solid phase micro-extraction to determine chlorophenols in water and honey samples by GC-ECD [J]. Talanta, 2014, 128: 493-499
- [18] 杨秋红,程小艳,杨坪,等.固相萃取-高效液相色谱串联质谱法同时检测地表水中的2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚[J].分析化学,2011,39(8):1208-1212  
YANG Qiu-hong, CHENG Xiao-yan, YANG Ping, et al. Simultaneous determination of 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol in surface water by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with solid phase extraction [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry., 2011, 39(8): 1208-1212
- [19] 杜志峰,洗燕萍,刘付建,等.LC-MS/MS法测定发泡塑料餐具中5种荧光增白剂[J].现代食品科技,2013,29(12):3014-3018  
DU Zhi-feng, XIAN Yan-ping, LIU Fu-jian, et al. Determination of five fluorescent whitening agents in foam plastic tableware by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(12): 3014-3018
- [20] 蔡玮红,洗燕萍,罗海英,等.UPLC-MS/MS法同时测定焙烤食品中的丙烯酰胺、4-甲基咪唑与5-羟甲基糠醛[J].现代食品科技,2014,30(2):249-254  
CAI Wei-hong, XIAN Yan-ping, LUO Hai-ying, et al. Determination of acrylamide, 4-methylimidazole and 5-hydroxymethylfurfural in baked food using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 249-254