

双柱在线净化快速测定鱼肉中孔雀石绿、结晶紫及其代谢物

赵孔祥, 陈旭艳, 刘暘, 宓捷波, 章骅
(天津海关动植物与食品检测中心, 天津 300456)

摘要: 建立鱼肉中的孔雀石绿、结晶紫及隐色代谢物的双柱在线净化(阳离子净化柱 MCX 一维净化, 反相 C8 净化柱二维净化)-高效液相色谱-串联质谱测定方法。采用酸性乙腈提取样品, 提取液直接上机分析, 双柱在线净化系统净化, 高效液相色谱-串联质谱测定。结果表明, 鱼肉中孔雀石绿、结晶紫、隐色孔雀石绿、隐色结晶紫空白鱼肉 3 个不同水平的添加回收率($n=6$)为 76.8 %~109.4 %, 相对标准偏差为 2.0 %~14.1 %, 4 种药物定量限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。
关键词: 双柱; 在线净化; 鱼肉; 高效液相色谱-串联质谱; 孔雀石绿; 结晶紫; 隐色代谢物

Determination of Malachite Green, Crystal Violet and Their Leuco Metabolites in Fish by Double Column On-line Purification

ZHAO Kong-xiang, CHEN Xu-yan, LIU Yang, MI Jie-bo, ZHANG Hua

(Animal&Plant and Food Inspection Center of Tianjin Custom, Tianjin 300456, China)

Abstract: A double column on-line purification was builded through combining the first purification of MCX column and the second purification of C8 column to determine the residues of malachite green, crystal violet and their leuco metabolites in fish by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The samples were extracted with acid acetonitrile. The extract was directly injected into double column on-line purification system. The results showed that the average recoveries of three levels were from 76.8 % to 109.4 %, and the relative standard deviation ranged from 2.0 % to 14.1 %. The detection limits of the four drugs were 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Key words: double column; on-line purification clean-up; fish; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; malachite green; crystal violet; leuco metabolites

引文格式:

赵孔祥, 陈旭艳, 刘暘, 等. 双柱在线净化快速测定鱼肉中孔雀石绿、结晶紫及其代谢物[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(5): 191-197

ZHAO Kongxiang, CHEN Xuyan, LIU Yang, et al. Determination of Malachite Green, Crystal Violet and Their Leuco Metabolites in Fish by Double Column On-line Purification[J]. Food Research and Development, 2019, 40(5): 191-197

孔雀石绿(malachite green, MG)和结晶紫(crystal violet, CV)均属于三苯甲烷类工业染料, 由于其可以作为杀菌剂用于控制鱼类或鱼卵的寄生虫、真菌和细

菌感染, 早期在水产养殖上用来预防和治疗水产动物的鳃霉病、水霉病和水体环境消毒^[1-2]。它们在被鱼类吸收后, 大部分会快速地转化为隐色孔雀石绿(leuco-malachite green, LMG)和隐色结晶紫(leucocrystal violet, LCV), 代谢物由于其具有很好的亲脂性, 因而在鱼类的脂肪组织中会形成比较稳定的残留^[3]。研究表明, 此类药物具有致癌、致畸、致突变等副作用^[4], 欧盟、美国、日本以及我国等均宣布禁止其在水产品养

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2016IK251); 国家重点研发计划(2017YFF0210201)

作者简介: 赵孔祥(1979—), 男(汉), 高级工程师, 硕士研究生, 研究方向: 食品残留分析。

殖过程中使用。但由于其价格低廉、效果显著,且尚无更好的替代品,所以在水产养殖中的使用屡禁不止。

目前国内外孔雀石绿、结晶紫及其代谢产物的方法主要有高效液相色谱法 (high performancy liquid chromatography, HPLC)^[4-5]、高效液相色谱-串联质谱法 (high performancy liquid chromatography-mass tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[6-11]等。HPLC 方法前处理步骤复杂,检测灵敏度不高,且容易出现干扰,需要进一步的确证;HPLC-MS/MS 方法前处理复杂,且水产样品基质复杂,容易产生基质效应。在线净化技术是针对质谱分析的高级在线复杂样品萃取技术,结合了扩散、化学和体积排除的原理,在捕获目标化合物的同时能够快速净化样品^[12-14]。堵燕钰等^[15]采用 Turboflow 在线净化技术与 HPLC-MS/MS 联用技术检测水产品中孔雀石绿及隐性孔雀石绿的残留,但未对结晶紫及隐性结晶紫残留进行研究。本研究是对在线净化技术的改进,通过两根不同净化柱的串联使用,进一步提高了复杂样品的净化效果。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

TSQ Quantum Ultra AM 三重四极质谱仪、Turboflow 在线液相色谱系统(包括两个 Transcend 600 泵和 CTC 多功能进样器)、Aria OS 及 Xcalibur 操作软件:美国 Thermo Fisher 公司;Waters 515 液相泵:美国 Waters 公司;08895-67 型超声波提取仪:美国 Cole Parmer 公司;CR22 高速离心机:日本日立公司;MIL-LI-Q 纯水器:美国 Millipore 公司。

1.1.2 试剂

甲醇、乙腈和甲酸(HPLC 纯):美国 Dikma 公司;醋酸铵(色谱纯):天津光复精细化工研究所;孔雀石绿(MG,纯度 $\geq 99\%$)、结晶紫(CV,纯度 $\geq 99\%$)、隐身孔

雀石绿(LMG,纯度 $\geq 99\%$)、隐色结晶紫(LCV,纯度 $\geq 99\%$)、同位素内标孔雀石绿-d5(MG-d5,纯度 $\geq 99\%$)、同位素内标隐色孔雀石绿-d6(LMG-d6,纯度 $\geq 99\%$):美国 Biopure 公司。

储备液及工作液的配制:用乙腈将各固体标准品配制为 0.1 mg/mL 的标准储备液。取各储备液适量,用乙腈将储备液配制为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合工作液。

内标储备液及工作液的配制:用乙腈将 MG-d5 和 LMG-d6 标准品配制为 0.1 mg/mL 的标准储备液。取各储备液适量,用乙腈将储备液配制为 1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的混合中间液和 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 混合内标工作液。

1.2 质谱条件的优化

采用针泵连续进样的方式,在正离子模式(ESI+)下,先对各个目标物进行母离子全扫描,然后对其子离子进行全扫描,分别选定定性离子和定量离子,并对喷雾电压、离子源温度、鞘气、辅助气、离子透镜电压等参数进行优化。

1.3 双柱在线净化原理

双柱在线净化技术通过柱切换实现样品的两步净化与测定一体化。主要包括 3 步:上样、一维净化、转移、二维净化、转移、测定,其中测定的同时包括在线净化柱的清洗与平衡。上样与测定步骤柱连接方式相同。图 1 为上样和测定过程的示意图,图 2、图 3 分别为转移过程示意图,图中 A、B、C 和 D 分别表示不同的洗脱溶剂。

1.4 双柱在线净化方法优化

根据孔雀石绿等药物性质,优化选择一维净化柱,试验不同上样溶液及洗脱溶液对药物的富集效果。一维富集后,药物洗脱至二维净化柱,优化选择二维净化柱类型,选择适当活性的萃取柱,试验不同洗脱溶剂的洗脱效果。

1.5 色谱条件优化

根据优化选择不同的流动相,使各药物质谱响应

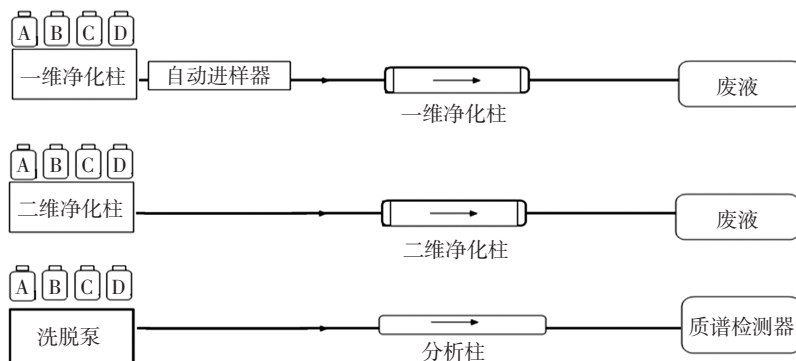


图 1 上样和测定过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of loading and detecting

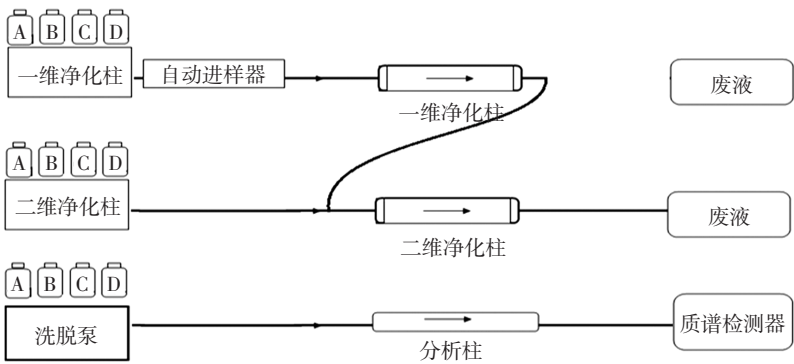


图 2 转移至二维净化过程示意图

Fig.2 Schematic diagram of transferring to the second cleanup-column

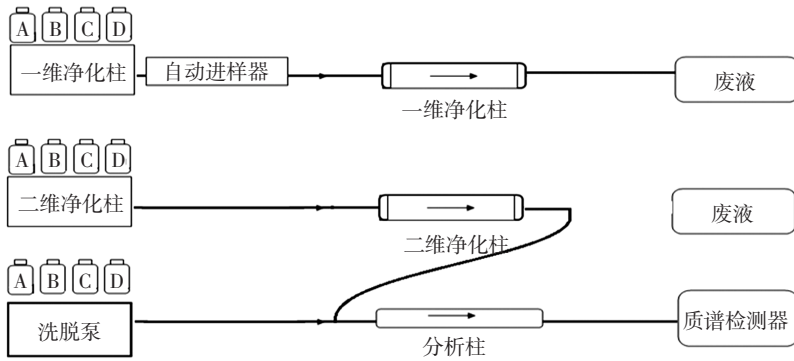


图 3 转移至分析柱净化过程示意图

Fig.3 Schematic diagram of transferring to analysis column

最佳。优化梯度洗脱程序,使各化合物峰形尖锐,对称。

1.6 基质工作曲线的绘制

以空白样品提取液,分别加入孔雀石绿等药物混标工作液以及内标工作液适量,配制系列标准基质溶液(0.1、0.2、0.5、1、2 ng/mL,内标为 1 ng/mL)进行测试,以药物浓度为横坐标,药物与相应内标峰面积比为纵坐标(孔雀石绿-d5 作为孔雀石绿和结晶紫的内标,隐色孔雀石绿-d6 作为隐形孔雀石绿和隐色结晶紫的内标),绘制标准工作曲线。

1.7 样品处理方法优化

优化建立与在线净化相适应的前处理方法,样品经简单的溶剂提取过滤后直接上机测定。比较不同溶剂的提取效果,以空白样品添加一定浓度的标准溶液,以绝对回收率评价提取效果。

1.8 加标回收试验

以未检测出孔雀石绿等药物的鱼肉作为空白基质,加入标准混合溶液及内标,选择优化后的前处理条件和仪器条件,上机检测,计算回收率。

1.9 仪器条件

1.9.1 色谱条件

一维净化柱为 Cyclone MCX (50 mm×0.5 mm),上样溶剂为 0.1 %甲酸水溶液,洗脱溶液为乙腈-丙酮-氨水(47.5+47.5+5,体积比),洗脱流速 0.4 mL/min。二维净化柱为 C8XL(50 mm×0.5 mm),上样溶剂为 0.1 %甲酸水溶液,洗脱溶液为 1 %氨水甲醇溶液,洗脱流速 0.3 mL/min。分析柱为 Atlantis dC18 色谱柱(150 mm×2.1 mm,3 μm),流动相为 0.1 %甲酸溶液(含有 0.01 mol/L 甲酸氨)+乙腈,洗脱程序见表 1。进样量 100 μL(每次

表 1 双柱在线净化系统洗脱程序表

Table 1 Elution program of positive electrospray ionization

时间/ min	MCX 柱操作条件				C8 柱操作条件				分析柱操作条件			步骤说明
	上样液/ %	洗脱液/ %	流速/ (mL/min)	A 阀 位置	上样液/ %	洗脱液/ %	流速/ (mL/min)	B 阀 位置	乙腈/%	水相/%	流速/ (mL/min)	
0	100	0	2.0	B	100	0	2.0	B	5	95	0.3	上样
1.0	100	0	2.0	B	100	0	2.0	B	5	95	0.3	MCX 柱淋洗

续表 1 双柱在线净化系统洗脱程序表

Continue table 1 Elution program of positive electrospray ionization

时间/ min	MCX 柱操作条件				C8 柱操作条件				分析柱操作条件			步骤说明
	上样液/ %	洗脱液/ %	流速/ (mL/min)	A 阀 位置	上样液/ %	洗脱液/ %	流速/ (mL/min)	B 阀 位置	乙腈/%	水相/%	流速/ (mL/min)	
1.1	0	100	0.4	A	100	0	2.0	B	5	95	0.3	MCX 柱开始洗脱
2.5	0	100	0.4	A	100	0	2.0	B	5	95	0.3	转移至 C8 柱
2.6	0	100	2.0	B	0	100	0.3	A	5	95	0.3	MCX 开始洗脱
4.1	0	100	2.0	B	0	100	0.3	A	5	95	0.3	转移至分析柱
4.6	0	100	2.0	B	0	100	2.0	B	5	95	0.3	分析柱平衡
8.6	100	0	2.0	B	0	100	2.0	B	82	18	0.3	分析柱洗脱
9.6	100	0	0.5	B	100	0	2.0	B	82	18	0.3	分析柱洗脱
10.6	100	0	0.5	B	0	100	2.0	B	82	18	0.3	分析柱洗脱
14.6	100	0	0.5	B	0	100	2.0	B	82	18	0.3	分析柱平衡
16.0	100	0	2.0	B	100	0	2.0	B	5	95	0.3	系统平衡

进样 25 μL , 共 4 次, 计 100 μL), 外标法定量。

1.9.2 质谱条件

电喷雾离子源(ESI), 正离子模式, 喷雾电压设定为 3 000 V, 喷雾加热器温度 350 $^{\circ}\text{C}$, 离子传输管温度 300 $^{\circ}\text{C}$, 鞘气压力 8 750 kPa, 辅助气压力 2 625 kPa。

采用选择性反应监测模式(selective reaction monitoring, SRM)采集质谱数据, 质谱条件分别见表 2。

表 2 SRM 质谱分析条件

Table 2 Experimental condition of tandem mass spectrometry

化合物	保留时间/min	母离子/ m/z	子离子/ m/z	碰撞能 量/eV	离子透镜 电压/V
MG	10.02	329.0	313.0 [*]	35	95
			208.0	36	
MG-d5	10.01	334.0	318.0 [*]	35	95
CV	10.82	372.0	356.4 [*]	34	110
			340.4	52	
LCV	13.75	374.3	358.5 [*]	31	100
			239.2	34	
LMG	14.02	331.0	239.0 [*]	36	100
			316.0	21	
LMG-d6	13.91	337.0	240.0 [*]	36	100

注: * 表示定量离子。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

1.0 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液直接泵入质谱, 在 ESI+模式进行一级全扫描, 调节喷雾电压、鞘气、辅助气、离子透镜电压等质谱条件, 获得丰度较高的各化合物准分子离子峰, 优化各母离子的离子透镜电压。以其作为母离子进行二级质谱扫描, 选取响应信号最强的两个特

征碎片离子, 作为子离子, 较高的作为定量离子, 次之的为定性离子, 优化子离子碰撞能量, 最终优化后质谱参数见表 2。

2.2 双柱在线净化系统优化

2.2.1 一维净化柱的操作条件优化

孔雀石绿等药物为阳离子药物, 同时其极性较弱, 因此其在阳离子交换柱(MCX)和反相 C18 或 C8 上都有较好的保留。由于 MCX 作用机理主要是离子交换, 其抗干扰能力和选择性由于反相净化柱。因此选择 MCX 作为一维净化柱。

上样溶剂选择 0.1 % 甲酸水最为方便, 酸性条件有利于孔雀石绿等药物在净化柱上的保留。纯水作为上样溶剂经过洗脱后, 活性无法完全恢复, 影响孔雀石绿等药物的吸附。

MCX 作为离子交换柱, 洗脱溶剂需要一定浓度的氨水, 且由于孔雀石绿等药物极性较弱, 洗脱溶剂极性需要调节适当。洗脱溶剂试验了甲醇-氨水体系, 乙腈-氨水体系, 乙腈-丙酮-氨水体系, 采用乙腈-丙酮-氨水体系时结晶紫和隐色结晶紫洗脱峰尖锐, 其他溶剂体系洗脱能力不够, 最终优化采用乙腈-丙酮-氨水(47.5+47.5+5, 体积比)作为一维净化柱的洗脱溶剂。

2.2.2 二维净化柱的操作条件优化

孔雀石绿等药物经一维 MCX 柱净化后转移至二维净化柱, 进一步富集净化。二维净化柱选择与一维净化柱不同净化机理的有助于进一步去除干扰, 因此二维净化柱选择反相柱。由于反相 C18 或 C8 上都有较好的保留, 试验优化了 HLB、C18P、C18XL、C8XL 等反相净化柱, 发现各净化柱对结晶紫和隐色结晶紫吸附能力为 HLB>C18P>C18XL>C8XL, 由于二维净化柱

洗脱液进入分析柱,需要该净化柱适当保留即可,洗脱液洗脱能力过大将影响分析柱上的保留及洗脱,最后导致峰形较差,影响定量。因此选择 C8XL 作为二维净化柱。

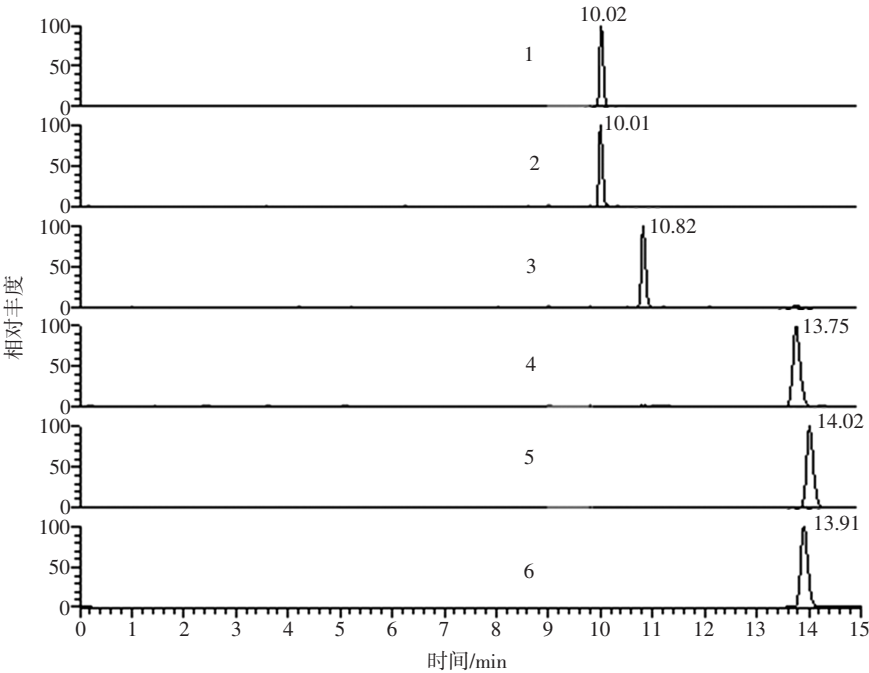
C8XL 净化柱的洗脱液可使用机溶剂,试验发现一定浓度的氨水可以提高洗脱能力,避免使用极性较弱的溶剂影响孔雀石绿等药物在分析柱上的保留。洗脱溶剂要求极性越强越好,氨水比例越低越好,经优化 1 %的氨水-甲醇即可完成 C8XL 柱的洗脱。

2.3 色谱条件的优化

为获得良好的峰形,最佳的质谱响应,考察了甲

酸溶液、甲酸氨-甲酸溶液分别作为水相,甲醇、乙腈分别作为有机相,试验优化发现采用甲酸氨-甲酸溶液+乙腈作为流动相,梯度洗脱,各化合物峰形最尖锐,且质谱响应最佳。

流动相起始比例为 95 %水相,用于稀释转移至分析柱的高比例有机相及中和氨水,试验发现转移过程中各药物无不保留流出情况,梯度洗脱,逐渐增加有机相比比例,各药物依次洗脱,分离良好且峰形尖锐、对称。优化后 1 ng/mL 混合标准溶液定量离子色谱图见图 4。



1. MG; 2. MG-d5; 3.CV; 4. LCV; 5.LMG; 6.LMG-d6。

图 4 标准溶液 SRM 定量离子色谱图
Fig.4 Quantitative ion chromatography

2.4 样品前处理方法优化

孔雀石绿等 4 种药物为阳离子型药物,同时极性较弱,可以使用一定极性有机溶剂提取。为获得最大的提取效率,试验了甲醇、乙腈、甲醇-甲酸、甲醇-氨水、乙腈-甲酸、乙腈-氨水等提取溶剂,试验发现酸化乙腈对 4 种药物提取效果最好,进一步试验发现 1 %

甲酸最佳。

2.5 方法的线性范围与检测限

以空白样品提取液,配制系列标准基质溶液(0.1、0.2、0.5、1、2 ng/mL,内标为 1 ng/mL)曲线进行测试,绘制标准工作曲线,各药物线性回归方程、相关系数(R²)、线性范围和定量限(10 倍信噪比)。

表 3 孔雀石绿等 4 种药物的线性回归方程、相关系数(R²)及定量限(LOQs,S/N=10)
Table 3 Regression equation correlation coefficient(R²) and limits of quantization(LOQs,S/N=10) of four drug

药物	回归方程	R ²	线性范围/(ng/mL)	定量限/(μg/kg)
MG	Y=2.312 66x-0.017 383 9	0.999 2	0.1~2.0	0.5
CV	Y=1.391 62x-0.003 022 9	0.999 0	0.1~2.0	0.5
LCV	Y=1.635 23x+0.004 332 1	0.999 4	0.1~2.0	0.5
LMG	Y=3.809 56x+0.035 294 6	0.999 6	0.1~2.0	0.5

2.6 方法的准确度与精密度

方法的准确度和精密度通过加标回收试验进行评价。在空白鱼肉样品中按 0.5、1.0、2.0 $\mu\text{g/kg}$ 的水平进行标准添加,测定回收率,平行测定 6 份,考察方法的回收率与重现性,结果见表 4。

2.7 实际样品测试

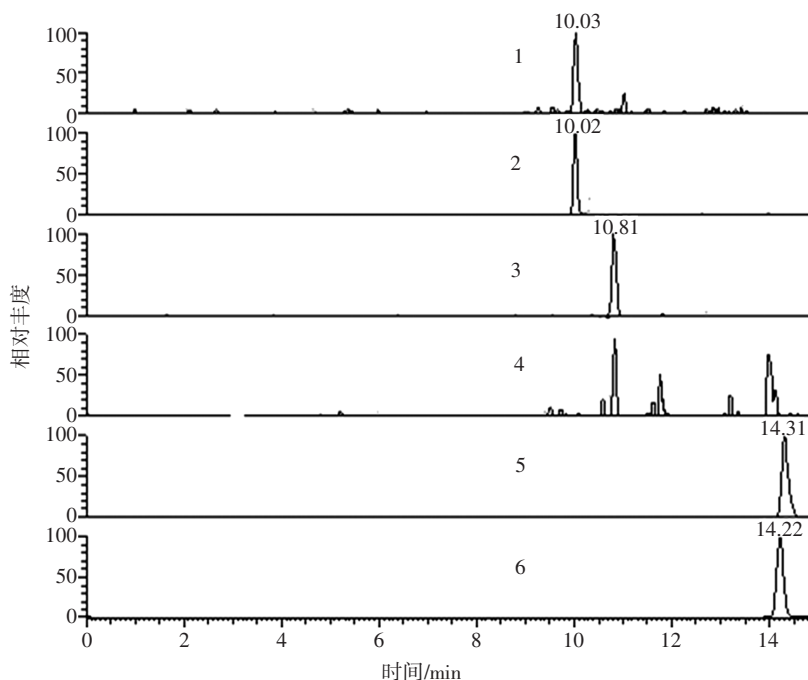
应用本方法对市售 20 个鱼样品进行测定,其中 1 个样品检出隐色孔雀石绿,含量为 0.68 $\mu\text{g/kg}$,同时检出低于定量限的孔雀石绿及结晶紫;其他样品各药物均未检出。实际样品测定结果显示,各药物基线平稳,峰形对称,无明显杂峰干扰,说明在线净化效果较好。

表 4 空白鱼样的加标回收率和相对标准偏差($n=6$)

Table 4 Spiked recoveries and relative standard deviations(RSD) ($n=6$)

药物	0.5 $\mu\text{g/kg}$		1.0 $\mu\text{g/kg}$		2.0 $\mu\text{g/kg}$	
	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
MG	105.7	7.9	97.6	8.3	90.6	2.6
CV	108.1	5.4	109.4	3.7	106.0	5.7
LCV	87.6	14.1	79.0	6.8	76.8	2.0
LMG	99.3	2.3	95.7	5.0	90.9	2.3

阳性样品 SRM 定量离子色谱图见图 5。



1.MG; 2. MG-d5; 3.CV; 4. LCV; 5.LMG; 6.LMG-d6。

图 5 阳性样品 SRM 定量离子色谱图

Fig.5 Quantitative ion chromatography of postive sample

3 结论

本研究利用双柱在线净化、HPLC-MS/MS 技术,建立了一种快速、灵敏测定鱼中孔雀石绿、结晶紫、隐色结晶紫、隐色孔雀石绿的方法。该方法 4 种药物的定量限为 0.5 $\mu\text{g/kg}$,达到较高灵敏度。双柱在线净化,实现了样品净化的自动化,节省了检测成本,同时净化效率高,净化效果好,加快了检测速度。本方法回收率稳定,重现性好,适合于鱼肉样品中孔雀石绿、结晶紫、隐色结晶紫、隐色孔雀石绿的快速测定。

参考文献:

[1] 李永生,刘艳辉.禁用药物孔雀石绿的毒性、危害及控制措施[J].吉林水利,2010,30(5): 100-102

[2] 翟毓秀,郭莹莹,耿霞,等.孔雀石绿的代谢机理及生物毒性研究进展[J].中国海洋大学学报,2007,37(1): 27-32

[3] 刘军,胡华军,张明渊,等.鱼药孔雀石绿的毒性、危害和检测现状[J].浙江农业学报,2006,18(5): 337-340

[4] 郭德华,叶长淋,朱莹洁.液相色谱法测定鳊鱼中孔雀石绿[J].化学分析计量,2002,11(2): 20-21

[5] 张彤晴,杨洪生,林海,等.高效液相色谱法测定养殖水体中孔雀石绿和无色孔雀石绿[J].水产学报,2007,31(5): 609-703

[6] Valle L, Diaz C, Zanocco A, et al. Determination of the sum of malachite green and leucomalachite green in salmon muscle by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1067(1-2): 101-105

[7] 赵东豪,黎智广,林钦,等.高效液相色谱串联质谱测定沉积物中的孔雀石绿、结晶紫及其隐色代谢物[J].广东农业科学,2011,

食用明胶中微量铬含量测定的方法研究

管川南

(广西-东盟食品药品安全检验检测中心, 广西 南宁 530021)

摘要: 为优化食用明胶中微量铬测定方法, 通过微波消解, 湿法消解, 干法灰化等3种前处理方法, 采取原子吸收-石墨炉法和电感耦合等离子质谱法测定明胶中铬含量。结果表明, 食用明胶经硝酸-双氧水消解体系进行微波密闭消解, 采用原子吸收-石墨炉法测定其微量铬, 铬在0~16 ng/mL浓度范围内线性关系良好, 相关系数 $r^2=0.9991$, 方法检出限为0.01 mg/kg, 加标平均回收率98.7%, 相对标准偏差1.7% ($n=7$), 质控样测定结果接近其中值。

关键词: 食用明胶; 微量铬; 原子吸收-石墨炉; 电感耦合等离子质谱; 质控样

The Research on Determination of Trace Chromium in Edible Gelatin

ZAN Chuan-nan

(Guangxi-ASEAN Center For Food and Drug Safety Control, Nanning 530021, Guangxi, China)

Abstract: In order to find a better method for determination of trace chromium in edible gelatin, the content of chromium in gelatin was determined by atomic absorption-graphite furnace method and inductively coupled plasma mass spectrometry through microwave digestion, wet digestion and dry ashing. The results showed that edible gelatin was digested with nitric acid and hydrogen peroxide in a microwave sealed digestion system, and the trace chromium was determined by graphite furnace atomic absorptionspectrometry method. the linear relationship of chromium was good in the concentration range of 0-16 ng/ml, the correlation coefficient $r^2 = 0.9991$, its detection limit was 0.01 mg/kg, its average recovery rate was 98.7%, and RSD value was 1.7% ($n=7$), the results of quality control material was close to the median.

Key words: edible gelatin; trace chromium; graphite furnace atomic absorptionspectrometry; inductively coupled plasma mass spectrometry; quality control material

作者简介: 管川南(1985—), 男(汉), 工程师, 本科, 研究方向: 食品质量与安全。

- 38(2): 171-173
- [8] 高华鹏, 李永夫, 沈维军, 等. 高效液相色谱-串联质谱联用测定鳊鱼中孔雀石绿、结晶紫及其代谢物残留量[J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(2): 103-106
- [9] 周贻兵, 吴坤, 刘利亚, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定鱼中孔雀石绿、结晶紫及其代谢物残留量[J]. 质谱学报, 2013, 34(5): 294-299
- [10] 冯富, 孙文通, 李波, 等. 水产品中残留孔雀石绿和无色孔雀石绿液质联用分析方法研究[J]. 食品科学, 2009, 30(4): 193-196
- [11] 朱宽正, 王鹏, 林雁飞, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中孔雀石绿、结晶紫以及它们的隐性代谢物残留[J]. 色谱, 2007, 25(1): 66-69
- [12] Holtzapfel C K, Buckley S A, Stanker L H. Determination of fluoroquinolones in serum using an on-line clean-up column coupled to high-performance immunoaffinity-reversed-phase liquid chromatography[J]. Journal of chromatography B Biomed Sci Appl, 2001, 754(1): 1-9
- [13] 李丹妮, 严凤, 吴剑平, 等. 在线净化液相色谱-串联质谱法测定畜禽粪便中7种 β -受体激动剂[J]. 分析化学, 2014, 42(12): 1797-1803
- [14] 曹亚青, 宋歌, 王曼曼, 等. Turbo Flow 在线净化/液相色谱-串联质谱法快速测定动物源性食品中聚醚类抗生素的研究[J]. 分析测试学报, 2016, 35(10): 1273-1277
- [15] 堵燕钰, 罗漪涟, 吴冬梅, 等. 在线净化/LC-MS-MS 测定淡水鱼中孔雀石绿及隐性孔雀石绿[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2015, 27(1): 71-75

收稿日期: 2018-07-17