

实验技术与方法

超高效液相色谱-串联质谱法测定聚氯乙烯食品接触材料中
3种柠檬酸酯增塑剂

姚美伊,凌云,邓伟,姚桂红,雍炜,何佩霞,邢仕歌,张峰

(中国检验检疫科学研究院,国家市场监督管理总局重点实验室 食品质量与安全,北京 100176)

摘要:目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法测定聚氯乙烯食品接触材料中3种柠檬酸酯类增塑剂的方法。方法 采用正己烷/二氯甲烷(1:1, V/V)提取,经硅胶固相萃取柱净化,乙腈/乙酸乙酯(1:4, V/V)洗脱,进入UPLC-MS/MS分析,以乙腈和超纯水做流动相,经BEH C₁₈色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm)分离,采用ESI源在MRM正离子模式下检测,外标法定量。结果 3种化合物在线性范围内决定系数 $R^2>0.996$,方法检出限0.1~0.6 μg/kg,定量限0.3~2.2 μg/kg,回收率为70.3%~103.1%,相对标准偏差为0.9%~9.8%。结论 该方法分析快速、灵敏、准确,适用于塑料材料中柠檬酸酯类增塑剂含量的检测,为新型增塑剂的添加使用监管提供方法。

关键词:食品接触材料;柠檬酸酯增塑剂;聚氯乙烯;超高效液相色谱-串联质谱

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2023)07-1000-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2023.07.005

**Determination of three citrate ester plasticizers in PVC plastic food contact materials by
ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry**

YAO Meiyi, LING Yun, DENG Wei, YAO Guihong, YONG Wei, HE Peixia,
XING Shige, ZHANG Feng

(Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Key Laboratory of Food Quality and Safety for State
Market Regulation, Beijing 100176, China)

Abstract: Objective To establish an analytical method for determination of three types of citrate ester plasticizers in PVC plastic food contact materials using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with n-hexane/dichloromethane (1:1, V/V), purified via silica gel solid phase extraction column, eluted using acetonitrile/ethyl acetate (1:4, V/V), added into a UPLC-MS/MS system, separated by BEH C₁₈ column (2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm) with acetonitrile and ultrapure water as mobile phase, detected using an ESI source in MRM positive ion mode, and quantified using an external standard. **Results** The linear relationship of the method was good and the coefficient of determination (R^2) was greater than 0.996. The limits of detection were 0.1-0.6 μg/kg, and the limits of quantitation were 0.3-2.2 μg/kg. The recoveries of the three types of citrate esters plasticizers were 70.3%-103.1%, and the relative standard deviations (RSDs) ($n=6$) were 0.9%-9.8%. **Conclusion** The proposed method is highly sensitive, rapid, and highly applicable, and can meet the requirements for the detection of citrate ester plasticizers in plastic materials, which provides a means to supervise the addition of new plasticizers.

Key words: Food contact materials; citrate esters plasticizers; PVC; ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

增塑剂是树脂类材料加工生产过程中使用最广泛的添加剂之一,常被用于提高和改善玩具、食品包材、日用品等的可塑性和韧性^[1]。传统的增塑

剂是邻苯二甲酸酯类(Phthalate esters, PAEs)化合物,又称酞酸酯,是一种环境内分泌干扰物,对人体生殖系统有毒性和致癌性,国内外一直在不断增加对它的使用限制。为了提高塑料食品接触材料的安全性,同时保证材料的物理品质,可替代的非邻苯二甲酸酯类的增塑剂被广泛研究,其使用量不断提高。这些替代型增塑剂主要包括有机磷酸酯类、己二酸酯类和柠檬酸酯类化合物。其中,柠檬酸酯类增塑剂的研究使用时间最短。以往研究表明,柠

收稿日期:2023-02-15

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2020JK003)

作者简介:姚美伊 女 助理研究员 研究方向为食品安全

E-mail:yaomeiyi124@126.com

通信作者:张峰 男 研究员 研究方向为分析化学

E-mail:fengzhang@126.com

柠檬酸酯类增塑剂被认为是一种对哺乳动物较为安全的新型环保塑化剂^[2],因此它已经替代邻苯二甲酸酯类、有机磷酸酯类而应用于对安全要求较高的食品接触材料、医疗器械等领域,在市场上的使用量也逐年上升^[3]。德国、意大利、日本等国家已经允许柠檬酸酯类塑化剂应用于食品接触材料和医疗卫生用品,美国批准柠檬酸三丁酯(Tributyl Citrate, TBC)和乙酰柠檬酸三丁酯(Acetyl tributyl citrate, ATBC)直接加入食品中^[4]。我国食品安全国家标准 GB 9685—2016 规定了 ATBC 可以在食品接触用塑料材料及其制品的生产加工中添加使用。

但是近来有研究发现,ATBC 和乙酰柠檬酸三己酯(Atlantic thermohaline circulation, ATHC)对于青蛙等两栖动物胚胎发育具有明显毒性^[2],而 RASMUSSEN 等^[5]研究发现 ATBC 会减少小鼠卵巢的卵泡数量,柠檬酸酯类增塑剂对哺乳动物的遗传和生殖毒性逐渐引起重视。TAKESHITA 等^[6]实验证实 ATBC 会干扰类固醇的转录,随后 KIM 等^[7]在 2019 年发现乙酰柠檬酸三乙酯(Acetyl triethyl citrate, ATEC)会干扰细胞的抗糖代谢,它对人永生表皮细胞(HaCaT 细胞)DNA 引起的损伤和凋亡程度与邻苯二甲酸酯类相当,ATBC 和 ATHC 对细胞 DNA 表观遗传引起的变化速率和邻苯二甲酸酯相同。可见,柠檬酸酯类替代型增塑剂也可能成为一种内分泌干扰物。柠檬酸酯类增塑剂检测分析方法的建立,是定性定量分析、监督管理、迁移研究、毒性研究等之基础。

目前柠檬酸酯类化合物通常采用气相色谱-质谱法(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)方法进行检测分析和迁移研究。利用 GC-MS 检测其迁移量、塑料中含量、肉类中残留量的方法已经建立^[8-10]。相比 GC-MS,液相色谱-串联质谱法(Liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)检测时间更短,灵敏度更高,应用更广泛,在邻苯二甲酸酯类和有机磷酸酯类塑化剂的测定中,LC-MS/MS 已被广泛应用^[11-13]。研究显示,在以上两类常用塑化剂的检测中,LC-MS/MS 的定量限比 GC-MS 低 1~2 个数量级,检测时间可以缩短 3~4 倍^[14]。且 LC-MS/MS 方法有更好的拓展性和应用性,可以为现场分析、快速检测、实时分析、高通量筛查、组学分析等后续研究建立方法基础。但 LC-MS/MS 测定柠檬酸酯类新型增塑剂的研究很少,目前仅有 KIM 等^[15]在 2018 年针对 PVC 的迁移模拟物建立了 ATBC 的 LC-MS/MS 定量方法,尚未有针对塑料材料中柠檬酸酯类增塑剂含量检测的 LC-MS/MS 方法。

本研究针对塑料类食品接触材料中的柠檬酸

酯类塑化剂,建立 LC-MS/MS 检测方法,其相比 GC-MS 方法灵敏度更高,分析时间更短,方法拓展性更好,为后续此类增塑剂检测、监督管理、限量研究和制定、风险分析和研究等建立方法学支持。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

超高效液相色谱仪(Acquity UPLC H-Class, Waters),配三重四级杆串联质谱(Xevo-TQXS, Waters);超声仪(KQ-500DE,昆山市超声仪器有限公司);固相萃取装置(Visiprep 24TM DL, SUPELCO);真空泵(V-855,瑞士布奇);氮吹仪(TurboVap LV, Biotage);电子天平(十万分之一, METTLER TOLEDO);电子天平(千分之一, METTLER TOLEDO);高速台式冷冻离心机(BECKMAN COULTER);超纯水系统(Milli-Q, Millipore);6875 冷冻研磨机(美国 SPEX SamplePrep 公司)。

甲醇、乙腈、乙酸乙酯、丙酮(色谱纯, Fisher scientific);二氯甲烷、正己烷(色谱纯,安谱科技);甲酸(质谱纯, Honeywell);硅胶柱、弗罗里硅土柱、Oasis HLB 柱(6 cc/500 mg, Waters);C₁₈柱(6 cc/500 mg, 中国思谱);柠檬酸三甲酯(Trimethyl citrate, TMC)、ATBC、ATEC 标准品(纯度≥97.0%, Macklin);尼龙滤膜(0.22 μm, 津隆)。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

准确称取 3 种柠檬酸酯类增塑剂标准品各 10 mg,置于 10 mL 棕色容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,配制成 1 000 mg/L 的标准储备液,置于冰箱 4 °C 保存。分别准确移取标准储备液 100 μL~10 mL 至棕色容量瓶,用甲醇定容至 10 mL,配制成 10 mg/L 混合标准中间液。移取适量中间液,用甲醇分别稀释成 0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 mg/L 混标工作液,现用现配。

1.2.2 样品的制备

将聚氯乙烯类塑料样品剪成约 1 cm×1 cm 的小块,用冷冻研磨机制成直径<0.5 mm 的细小颗粒,准确称取 0.50 g(精确至 0.01 g)于 25 mL 带盖玻璃离心管中,加入 10 mL 正己烷/二氯甲烷(1:1, V/V)溶液,混匀 1 min,40 °C 超声提取 20 min,4 000 r/min 离心 5 min(离心力为 6 000×g),上清液待净化。将硅胶萃取柱依次用 3 mL 乙酸乙酯、3 mL 正己烷/二氯甲烷(4:1, V/V)和 3 mL 正己烷活化,然后将样品上清液上样于萃取柱上,用 2 mL 正己烷淋洗,弃去流出液,用 5 mL 乙酸乙酯/乙腈(4:1, V/V)洗脱并用玻璃试管收集。收集液氮吹至近干,用 1 mL 乙腈/

水(1:1, V/V)溶解混匀后过 0.22 μm 尼龙滤膜, 上机检测。

1.2.3 仪器条件

1.2.3.1 色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY BEH C_{18} 色谱柱 (2.1 mm \times 50 mm, 1.7 μm); 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$; 样品池温度 25 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 5 μL ; 流动相 A 为超纯水; 流动相 B 为乙腈; 流速 0.3 mL/min。梯度洗脱程序见表 1。

1.2.3.2 质谱条件

采用 ESI 源, MRM⁺ 模式采集, 离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 去溶剂温度 500 $^{\circ}\text{C}$, 毛细管电压 1.5 kV, 去

溶剂化气体为氮气, 流速 900 L/Hr, 雾化气为氮气, 压力 7.0 bar, 碰撞气为氩气, 流速 0.15 mL/min, 锥孔气流速为 150 L/Hr, 碰撞池入口和出口电压均为 0.8 V。

1.3 统计学分析

采用 waters 公司 Masslynx V4.2 软件进行数据处理和分析。

2 结果

2.1 色谱条件和质谱条件的优化

根据柠檬酸酯类物质的极性, 选用 BEH C_{18} 色谱柱分析可以得到合适的保留时间和峰型。流动相有机试剂在生产过程中存在塑化剂污染^[15], 不同试剂生产过程不同, 受到污染的风险也不同。实验用乙腈作为流动相, 无显著背景峰。采用 20 $\mu\text{g/L}$ 混标溶液直接进样进行质谱条件优化, 通过 MRM⁺ 模式对目标物进行扫描, 确定母离子、定量离子、定性离子、锥孔电压和碰撞电压, 3 种柠檬酸酯的提取离子色谱图见图 1, 质谱参数见表 2。

2.2 提取溶剂的选择

本研究考察了正己烷、丙酮、二氯甲烷 3 种常用的树脂材料添加剂提取溶剂对柠檬酸酯类增塑

表 1 UPLC-MS/MS 流动相梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program of HPLC-MS/MS

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	93	7
1.5	93	7
5.0	65	35
5.2	60	40
8.0	60	40
9.0	40	60
10.0	40	60
13.0	0	100
15.0	0	100
16.0	93	7
18.0	93	7

注: A: H_2O ; B: ACN

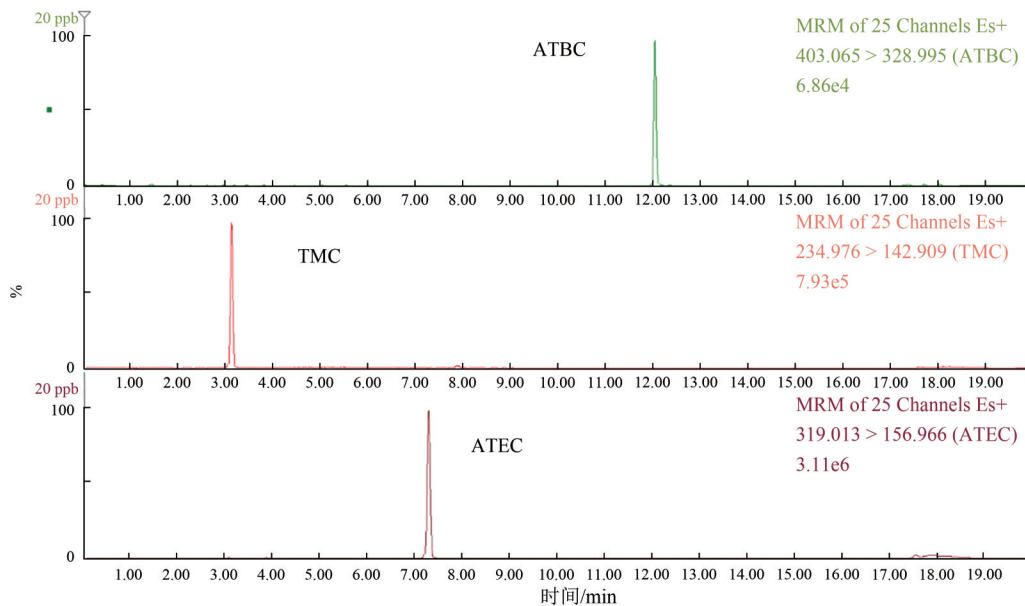


图 1 3 种柠檬酸酯的提取离子色谱图

Figure 1 Extracted ion chromatogram of the citrate ester plasticizers

表 2 3 种柠檬酸酯增塑剂的质谱参数

Table 2 The MS parameters of the 3 plasticizers

化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	锥孔电压/V	子离子/(m/z)	碰撞电压/V
乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)	12.00	403.1	10	329.0*, 185.0	8, 22
乙酰柠檬酸三乙酯(ATEC)	7.26	319.0	20	157.0*, 272.9	20, 6
柠檬酸三甲酯(TMC)	3.11	235.0	2	142.9*, 100.9	14, 20

注: *代表定量离子

剂的提取效率。向空白样品中添加一定量的标准工作液,制备定量限水平的添加样品,分别用10 mL不同溶液提取,40 °C超声提取20 min,4 000 r/min离心5 min(离心力为6 000 \times g),上清液浓缩后检测。每个实验组3个平行样品。不同提取溶剂对回收率的影响如图2所示。只采用丙酮提取时,3种目标物的回收率均低于30.0%,且塑料样品稍微溶胀成絮状,提取液不易分离。加入正己烷后,丙酮/正己烷(1:2, V/V)溶液提升了目标物的提取效率,但是ATEC的回收率依然低于50.0%。在以往的GC-MS检测方法研究中,二氯甲烷提取邻苯二甲酸酯类增塑剂的方法回收率明显高于正己烷和丙酮^[16],而二氯甲烷提取ATBC和TBC的方法回收率略高于正己烷^[17]。考虑到单用二氯甲烷做提取溶剂对环境的危害较大,因此考察了正己烷/二氯甲烷(1:1, V/V)溶液,三种目标物的回收率为72.8%~86.5%,且塑料聚合物不会溶解,上清液与聚合物完全分离。因此选择其为提取溶剂。

2.3 固相萃取材料的选择

研究对比了 Florisil、C₁₈、Oasis HLB、Silica 4种

常用的萃取柱上柠檬酸酯的回收率,结果见图3。以 Florisil 和 Oasis HLB 净化的实验组3种目标物回收率都很差,C₁₈小柱虽然对TMC的净化回收率与硅胶柱相当,但是ATEC回收率为124.2%,而ATBC的回收率小于40.0%,3种目标物经硅胶柱净化后的回收率为81.5%~118.7%,可以满足检测方法要求。

2.4 洗脱溶剂的选择

研究对比了丙酮、二氯甲烷/丙酮溶液、乙腈/乙酸乙酯溶液对目标物的洗脱效果,TMC在硅胶柱上有强保留,一个柱体积纯丙酮溶液或加入二氯甲烷均不能达到良好的洗脱效果,更换为乙腈/乙酸乙酯(1:4, V/V)溶液时可以实现完全洗脱。

2.5 方法学评价

2.5.1 线性关系和灵敏度

为了对塑料材料中目标物准确定量,需要考察方法的基质效应。基质效应公式为

$$C(\%) = (1 - \frac{S_s}{S_m}) \times 100$$

其中 S_s 代表基质匹配标曲的斜率, S_m 代表溶剂标曲的斜率。

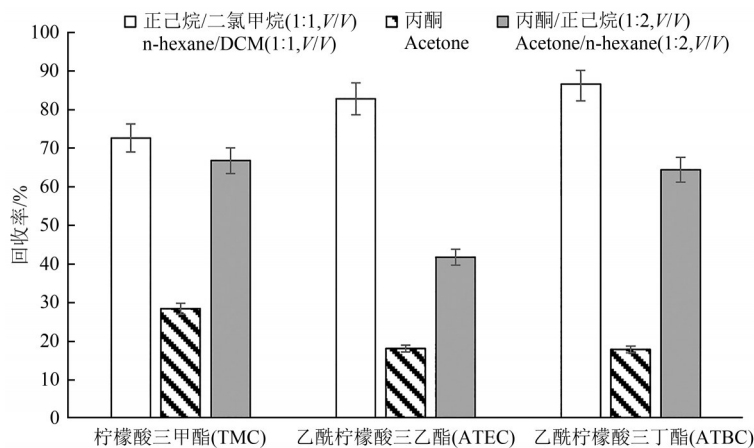


图2 提取溶剂种类对回收率的影响(n=3)

Figure 2 Effects of extraction rate on different solvents (n=3)

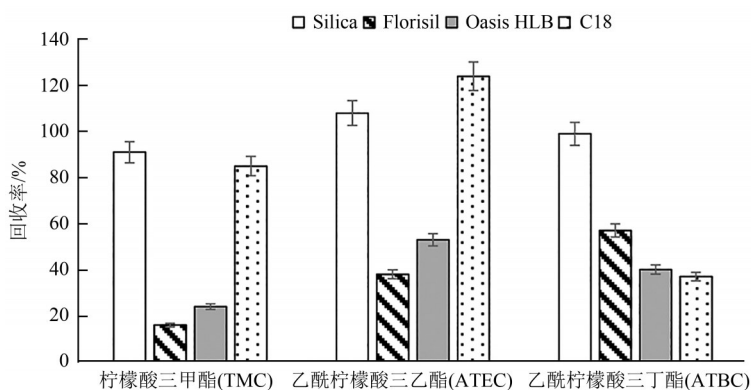


图3 固相萃取材料对回收率的影响(n=3)

Figure 3 Influence of solid phase extraction material on recoveries of citrate esters plasticizers (n=3)

结果表明 ATBC、ATEC、TMC 的基质效应分别为 11.0%、-19.1%、-14.3%。其中 ATEC 接近 20.0%，存在一定的基质抑制效应，可能由于部分低分子量聚合物降低了目标物的离子化效率，因此采用基质匹配标准曲线定量，以消除基质干扰、提高定量准确度。

选择不含有 ATBC、ATEC、TMC 的 PVC 原料作为空白基质，按照样品制备过程(1.2.2)得到空白基质溶液，用其作为稀释溶液逐级稀释 10 mg/L 混合标准中间液，得到基质匹配标准工作液，按照建立的仪器方法进行检测，以目标化合物的质量浓度为横坐标，峰面积为纵坐标绘制标准曲线。以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比确定检出限(Limit of detection,

LOD)和定量限(Limit of quantitation, LOQ)。三种目标物的定量限为 0.1~0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，定量限为 0.3~2.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.5.2 方法回收率和精密度

向空白塑料样品中添加 1LOQ、2LOQ、4LOQ 三个浓度水平进行加标回收实验，每个加标水平做 6 个平行，连续测定 6 d，考察方法的回收率和精密度。3 种柠檬酸酯增塑剂的平均回收率在 70.3%~103.1%，日内和日间相对标准偏差(Relative standard deviations, RSDs)在 0.9%~9.8%。结果表明，方法重复性良好，回收率和精密度能满足塑料中 3 种柠檬酸酯增塑剂定量检测的要求。

表 3 3 种柠檬酸酯增塑剂的线性关系、检出限和定量限

Table 3 Linear equations, LODs and LOQs of 3 kind of plasticizers

化合物	线性范围/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	线性方程	判定系数/ r^2	检出限/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	定量限/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)	5~500	$Y=128.209X+595.77$	0.996 2	0.6	2.2
乙酰柠檬酸三乙酯(ATEC)	5~500	$Y=5\ 699.70X+17\ 693.50$	0.996 3	0.1	0.3
柠檬酸三甲酯(TMC)	2~200	$Y=1\ 989.05X-122.60$	0.996 8	0.4	1.3

表 4 3 种柠檬酸酯增塑剂的加标回收率、精密度

Table 4 Recoveries and relative standard deviations

化合物	加标浓度/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	平均回收率/%	日内相对标准偏差/%	日间相对标准偏差/%
乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)	10	84.9	4.6	5.9
	20	92.6	7.9	4.2
	40	103.1	5.4	9.5
乙酰柠檬酸三乙酯(ATEC)	10	83.5	7.8	9.7
	20	74.1	1.1	5.4
	40	96.5	9.5	9.8
柠檬酸三甲酯(TMC)	10	73.2	0.9	7.0
	20	79.2	4.3	6.7
	40	70.3	1.9	5.4

2.5.3 实际样品的测定

应用本方法对市场上获得聚氯乙烯食品接触材料典型样品进行检测，包括 3 份塑料餐具、3 份保鲜膜、3 份塑料餐盒样品，均检出 ATBC，浓度范围在 4.2~246.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，符合食品安全国家标准 GB 9685—2016 对三种目标物的使用要求。

3 结论

本文针对食品接触塑料类材料，建立了检测 3

表 5 实际样品中柠檬酸酯增塑剂浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$, $n=3$)

Table 5 Results of determination of 3 citrate esters plasticizers in actual samples ($\mu\text{g}/\text{kg}$, $n=3$)

样品	乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)	乙酰柠檬酸三乙酯(ATEC)	柠檬酸三甲酯(TMC)
餐具 1 号	101	—	—
餐具 2 号	26.4	—	—
餐具 3 号	19.9	—	—
餐盒 1 号	246.0	—	—
餐盒 2 号	10.5	—	—
餐盒 3 号	27.3	—	—
保鲜膜 1 号	15.6	—	—
保鲜膜 2 号	10.7	—	—
保鲜膜 3 号	4.2	—	—

种柠檬酸酯类新型增塑剂的超高效液相色谱-串联质谱检测方法，相较于 GC-MS 方法检测时间更短、定量限更低，方法灵敏度高、精密度高、可操作性好，可为检测塑料中柠檬酸酯增塑剂含量提供可靠方法，为柠檬酸酯类增塑剂的监管和监测提供帮助。

参考文献

- [1] 凌云, 毕静波, 雍炜, 等. 超高效液相色谱法测定聚乙烯类食品接触材料中 8 种添加剂[J]. 色谱, 2021, 39(5): 488-493.
- [2] LING Y, BI J B, YONG W, et al. Simultaneous determination of eight additives in polyethylene food contact materials by ultrahigh-performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(5): 488-493.
- [3] XU Y, GYE M C. Developmental toxicity of dibutyl phthalate and citrate ester plasticizers in *Xenopus laevis* embryos [J]. Chemosphere, 2018, 204: 523-534.
- [4] ERICKSON B E. Pressure on plasticizers [J]. Chemical & Engineering News Archive, 2015, 93(25): 11-15.
- [5] YANG Y, ZHANG L S, XIONG Z, et al. Research progress in the heat resistance, toughening and filling modification of PLA

- [J]. *Science China-Chemistry*, 2016, 59(11): 1355-1368.
- [5] RASMUSSEN L M, SEN N, LIU X S, et al. Effects of oral exposure to the phthalate substitute acetyl tributyl citrate on female reproduction in mice[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2017, 37(6): 668-675.
- [6] TAKESHITA A, IGARASHI-MIGITAKA J, NISHIYAMA K, et al. Acetyl tributyl citrate, the most widely used phthalate substitute plasticizer, induces cytochrome P450 3A through steroid and xenobiotic receptor [J]. *Toxicological Sciences*, 2011, 123(2): 460-470.
- [7] KIM H, NAM K S, OH S, et al. Toxicological assessment of phthalates and their alternatives using human keratinocytes[J]. *Environmental Research*, 2019, 175: 316-322.
- [8] 贾芳, 侯向昶, 谢文斌, 等. 食品包装材料中柠檬酸酯增塑剂的迁移研究[J]. *塑料科技*, 2014, 42(10): 108-111.
JIA F, HOU X C, XIE W J, et al. Study on migration of citrate plasticizers in food packaging materials[J]. *Plastics Science and Technology*, 2014, 42(10): 108-111.
- [9] 李树恒, 赵海娟, 李文伟, 等. 气相色谱-质谱法测定日化产品包装材料中非邻苯酯类增塑剂含量的研究[J]. *化学试剂*, 2018, 40(4): 361-364.
LI S H, ZHAO H J, LI W W, et al. Analysis of non-phthalic ester plasticizers content in chemicals packing materials by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Chemical Reagents*, 2018, 40(4): 361-364.
- [10] 陈克云, 鞠香, 李芳芳, 等. 气相色谱-质谱法同时测定肉制品中6种新型柠檬酸酯类物质残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(17): 5709-5715.
CHEN K Y, JU X, LI F F, Et al. Simultaneous determination of 6 kinds of new citrate esters residues in meat products by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(17): 5709-5715.
- [11] WOUNDNEH M B, BENSKIN J P, WANG G, et al. Quantitative determination of 13 organophosphorous flame retardants and plasticizers in a wastewater treatment system by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1400: 149-155.
- [12] HAOC, HELM P A, MORSE D, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry direct injection analysis of organophosphorus flame retardants in Ontario surface water and wastewater effluent [J]. *Chemosphere*, 2018, 191: 288-295.
- [13] 陈攻宏, 徐怀洲, 宋宁慧, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水体和沉积物中12种有机磷酸酯类化合物[J]. *分析化学*, 2017, 45(7): 987-995.
CHEN M H, XU H Z, SONG N H, et al. Simultaneous determination of 12 kinds of organophosphates in water and sediment by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(7): 987-995.
- [14] TOKUMURA M, MIYAKE Y, WANG Q, et al. Methods for the analysis of organophosphorus flame retardants-Comparison of GC-EI-MS, GC-NCI-MS, LC-ESI-MS/MS, and LC-APCI-MS/MS[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2018, 53(5): 475-481.
- [15] KIM H, KIM G B, CHOI M S, et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis of acetyl tributyl citrate for migration testing of food contact materials [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 139: 475-479.
- [16] 王佳. 超声波萃取法中溶剂对塑料中增塑剂萃取效果的比较[J]. *轻工标准与质量*, 2021, (6): 66-68.
WANG J. Comparison of extraction effects of solvents on plasticizers in plastics by ultrasonic extraction [J]. *Standard & Quality of Light Industry*, 2021, (6): 66-68.
- [17] 赵海娟, 董振山, 李文伟, 等. 食品包装材料中柠檬酸酯类增塑剂 GC/MS/SIM 分析[J]. *食品工业*, 2018, 39(4): 268-271.
ZHAO H J, DONG Z S, LI W W, et al. Analysis of citrate ester plasticizer in plastic food packaging by GC/MS/SIM [J]. *The Food Industry*, 2018, 39(4): 268-271.