

多壁碳纳米管净化-超高效液相色谱-串联质谱技术 同时测定牛奶中青霉素类药物残留

曹 慧^{1,2}, 陈小珍¹, 朱 岩², 李祖光³, 祝 颖¹, 郑军科¹

(1. 浙江省质量检测科学研究院, 浙江 杭州 310030; 2. 浙江大学化学系, 浙江 杭州 310028;
3. 浙江工业大学化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:研究了多壁碳纳米管净化-超高效液相色谱-串联质谱技术同时测定牛奶中的羟苄青霉素、青霉素 V、氨苄青霉素、苯唑青霉素、甲氧苄青霉素、青霉素 G、苯咪青霉素、邻氯青霉素、乙氧萘青霉素和双氯青霉素药物残留。样品用乙腈沉淀蛋白, 提取液用磷酸缓冲液稀释后, 经改性的多壁碳纳米管材料净化, 通过 Waters C18 色谱柱分离, 以乙腈和 10 mmol/L 乙酸铵 (pH 4.5) 溶液为流动相进行梯度洗脱, 采用电喷雾-正离子多反应监测模式检测, 内标法定量。10 种青霉素药物在相应浓度范围内的线性相关系数均大于 0.99, 方法的定量限在 0.1~10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。在低、中、高 3 个浓度添加水平下, 10 种青霉素药物的平均回收率为 72.0%~110%, 相对标准偏差在 1.83%~9.33% 之间。多壁碳纳米管材料具有较好的净化效果, 该方法可以快速、准确地测定牛奶中的青霉素类药物残留。

关键词:多壁碳纳米管; 固相萃取; 超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS); 牛奶; 青霉素

中图分类号: O 657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2015)01-0023-06

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2014.0043

Determination of Penicillin Residues in Milk by Multiwalled Carbon Nanotubes Cleaning and UPLC-MS/MS

CAO Hui^{1,2}, CHEN Xiao-zhen¹, ZHU Yan², LI Zu-guang³, ZHU Ying¹, ZHENG Jun-ke¹

(1. Zhejiang Institute of Quality Inspection Science, Hangzhou 310030, China;

2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China;

3. College of Chemical Engineering and Materials Science,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A method was established for determining penicillin residues in milk by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) and multiwalled carbon nanotubes cleaning. The samples were extracted by acetonitrile and diluted by phosphate buffer solution, a step for clean-up and preconcentration of the analytes by solid phase extraction cartridge packed with multi-walled carbon nanotubes

收稿日期: 2014-01-05; 修回日期: 2014-04-07

基金项目: 科技部国家重大科学仪器设备开发专项 (2012YQ09022903); 浙江省科技厅钱江人才科技计划项目 (2010R10044); 浙江省质量技术监督系统科研计划项目 (20110203) 资助

作者简介: 曹 慧 (1980—), 女 (汉族), 浙江湖州人, 高级工程师, 从事色谱和质谱检测与科研工作。E-mail: ch_zj_cn@163.com

通信作者: 陈小珍 (1960—), 女 (汉族), 浙江杭州人, 教授级高级工程师, 从事食品检测与研究工作。E-mail: cxz730@163.com

网络出版时间: 2014-08-20; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7538/zpxb.youxian.2014.0043.html>

(MWCNTs). The target analytes were separated by Waters C18 column with gradient elution using acetonitrile and 10 mmol/L ammonium acetate (pH 4.5) as mobile phases. The analytes were detected by tandem quadrupole mass spectrometry after positive electrospray ionization by multiple reaction monitoring (MRM). Internal standard method with matrix was used to determine the results. The correlation coefficient is greater than 0.99 for each drugs. The limits of quantitation (LOQ) are 0.1-10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The mean recoveries at the three spiked levels are 72.0%-110%. The relative standard deviations (RSDs) are 1.83%-9.33%. The results indicated that using multi-walled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent is efficient for the purification. The simplicity, sensitivity and good precision of the method made it is well suitable for determination of penicillin residues in milk.

Key words: multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs); solid phase extraction; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); milk; penicillin

青霉素是一类广谱抗生素,具有消炎抗感染等作用,被广泛应用于畜牧养殖业^[1]。由于不合理使用、不遵守休药期等原因,其残留问题逐渐成为人们关注的社会焦点,并成为引起畜禽产品消费安全和食品贸易争端的主要原因之一。

青霉素类药物残留的分析方法有微生物法、高效液相色谱法和液相色谱-串联质谱法。微生物法和高效液相色谱法的基质干扰严重,容易产生假阳性。超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)技术是利用液相色谱的高分离能力与质谱的高选择性、高灵敏度及丰富的结构信息相结合的强有力的分析工具,以其操作简便、准确度和灵敏度高、选择性强等优点成为药物残留检测的有效手段,是目前常用的检测方法^[2-5]。国家标准 GB/T 21315—2007 中关于青霉素的检测不仅前处理复杂,且需要以固相萃取小柱净化来消除杂质干扰,由于商品化的固相萃取小柱价格昂贵,导致检测成本较高,而且长时间的前处理操作致使部分稳定性差的青霉素药物回收率不理想。

多壁碳纳米管(MWCNTs)是一种具有较强吸附性能的纳米材料,一般由 2~50 层石墨片组成,直径在几到几十纳米之间,长度可达几十甚至上百微米。由于其比表面积大,吸附能力强,对有机化合物、金属离子和有机金属化合物等具有较高的富集能力,可用作固相萃取吸附剂^[6]。近年来,MWCNTs 及其改性材料开始应用于挥发性物质^[7]、农药^[8-9]、兽药^[10-13]的吸附研究,并

作为新型材料应用于不同基质的净化^[14-15]。

本工作利用改性后的 MWCNTs 固相萃取小柱净化牛奶基质,建立超高效液相色谱-串联质谱同时测定牛奶中青霉素类药物残留的方法,采用内标法定量,旨在为日常牛奶的检测提供方法参考和技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

超高效液相色谱-质谱联用仪为 XevoTM TQ-MS 质谱仪,配备 AcquityTM 超高效液相色谱;美国 Waters 公司产品,配有电喷雾电离接口(ESI)及 Masslynx 数据处理系统;Milli-Q 超纯水器;美国 Millipore 公司产品;高速离心机;美国 Thermo 公司产品;氮气吹干仪;天津市恒奥科技有限公司产品;涡旋混合器;太仓市华利达实验设备有限公司产品;固相萃取装置;美国 Waters 公司产品。

1.2 主要材料与试剂

乙腈(色谱纯):德国 Merck 公司产品;甲酸(色谱纯):美国 Tedia 公司产品;磷酸氢二钾(分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品;水为 Milli-Q 系统纯化水;MWCNTs(纯度大于 97%,直径 40~60 nm,长度 5~15 μm):深圳市纳米港有限公司产品。

羟苄青霉素(纯度 $\geq 98.0\%$),青霉素 V(纯度 $\geq 98.8\%$),氨苄青霉素(纯度 $\geq 99.0\%$),苯咪青霉素(纯度 $\geq 99.8\%$),甲氧苄青霉素(纯

度 $\geq 85.0\%$),青霉素 G(纯度 $\geq 99.6\%$),苯唑青霉素(纯度 $\geq 92.0\%$),邻氯青霉素(纯度 $\geq 99.5\%$),乙氧萘青霉素(纯度 $\geq 86.0\%$),双氯青霉素(纯度 $\geq 99.0\%$),青霉素 G-D₇(纯度 $\geq 99.7\%$)标准品:均为德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司产品。

标准溶液的配制:分别准确称取 10 mg 上述标准品于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容,配制成 1 g/L 储备液,密封储存于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中。分别吸取 50 μL 1 g/L 标准溶液于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容,配制成 5 mg/L 混合标准溶液,用时稀释成一系列浓度的标准溶液,待测。

0.05 mol/L 磷酸缓冲溶液的配制:称取 8.7 g 磷酸氢二钾,超纯水溶解,稀释至 1 000 mL,调节 pH 8.5。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱:Waters Acquity BEH C18 柱(2.1 mm \times 100 mm \times 1.7 μm);柱温 35 $^{\circ}\text{C}$;样品温度 25 $^{\circ}\text{C}$;进样体积 5 μL ;流速 0.2 mL/min;流动相:pH 4.5 的 10 mmol/L 乙酸铵溶液(A),乙腈(B);梯度洗脱程序:0~1.5 min、20%B,1.5~2 min、20%~40%B,2~7.2 min、40%B,7.2~7.6 min、40%~95%B,7.6~9.5 min、95%B,9.5~10 min、95%~20%B。

1.3.2 质谱条件 电喷雾离子源(ESI),正离子扫描,多反应监测(MRM)模式,毛细管电压 2.50 kV,离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$,脱溶剂气温度 500 $^{\circ}\text{C}$,脱溶剂气流量 1 000 L/h。青霉素类药物的质谱参数列于表 1。

表 1 青霉素类药物的质谱参数

Table 1 The mass spectrometry conditions of penicillins

编号	化合物	保留时间/ min	监测离子对(m/z)	锥孔 电压/V	碰撞能量/ eV
1	羟氨苄青霉素	1.55	366.0/114.0*, 366.0/349.0	25	15, 12
2	青霉素 V	1.84	351.0/160.0*, 351.0/114.0	28	15, 22
3	氨苄青霉素	3.60	350.0/106.0*, 350.0/192.0	25	25, 20
4	苯唑青霉素	3.96	462.0/218.0*, 462.0/246.0	25	22, 20
5	甲氧苄青霉素	4.38	381.0/165.0*, 381.0/222.0	26	25, 20
6	青霉素 G	4.77	335.0/160.0*, 335.0/176.0	28	25, 25
7	苯唑青霉素	5.37	402.0/160.0*, 402.0/243.0	28	20, 22
8	邻氯青霉素	6.32	436.0/277.0*, 436.0/160.0	25	22, 18
9	乙氧萘青霉素	6.68	415.0/199.0*, 415.0/256.0	25	22, 18
10	双氯青霉素	8.48	492.0/182.0*, 492.0/333.0	22	18, 20
11	青霉素 G-D ₇	4.75	342.20/160.0	25	20

注:* 为定量离子对

1.4 多壁碳纳米管材料的处理

称取 2 g 多壁碳纳米管粉末于 250 mL 单口烧瓶中,分别加入 50 mL 浓硫酸和 100 mL 浓硝酸,超声振荡 1 h,静置后除去上层酸液,反复水洗至中性,烘箱烘干后研磨成细粉末。称取 150 mg 多壁碳纳米管细粉末于 6 mL 固相萃取空管中,垫上柱筛板压实,使用前用 5 mL 甲醇、5 mL 水和 5 mL 磷酸缓冲液活化。

1.5 前处理方法

称取 5 g 牛奶于 50 mL 离心管中,加入 5 mL 乙腈,涡旋 2 min,混匀,离心后将上清液转移至

100 mL 容量瓶中,用 0.05 mol/L 磷酸缓冲液定容,混匀后转移至 MWCNTs 固相萃取小柱上,用 10 mL 水淋洗,抽至近干后,用 5.0 mL 乙腈洗脱,整个过程控制流速小于 1 mL/min,洗脱液于 45 $^{\circ}\text{C}$ 下氮吹至干,加入 1 mL 乙腈水溶液(2:8, V/V)溶解,涡旋 1 min,过 0.22 μm 微孔滤膜后,待 UPLC-MS/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

选择高效的色谱柱是多组分分析的前提条

件。本实验选用 Waters 公司的 UPLC BEH C18(2.1 mm×100 mm×1.7 μm) 色谱柱分离青霉素类药物, 此色谱柱对 10 种青霉素类药物具有较强的保留, 各色谱峰能得到有效地分离, 干扰较小。由于乙腈的离子化效率优于甲醇, 本实验采用乙腈作为强洗脱流动相, 用甲酸调节流动相溶液为 pH 4.5, 这可以有效改善峰形, 提高离子化效率, 且避免部分青霉素产生双峰, 其总离子流图示于图 1。

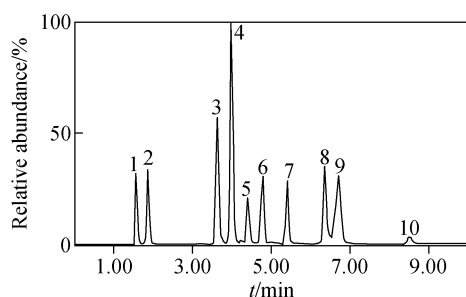


图 1 10 种青霉素类药物的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of 10 penicillins

2.2 前处理方法的优化

本实验分别采用乙腈、甲醇、三氯乙酸、醋酸锌与亚铁氰化钾溶液(1:1, V/V) 沉淀牛奶中的蛋白质, 比较其提取效果。虽然醋酸锌和亚铁氰化钾沉淀蛋白的效果很好, 但部分青霉素类药物被沉淀物包裹, 严重影响回收率。由于青霉素类药物在酸性条件下稳定性较差, 故三氯乙酸不适合作为提取溶液。乙腈沉淀蛋白的能力较甲醇强, 沉淀效果好, 且易于分离, 故采用乙腈作为提取溶剂。

牛奶成分复杂, 通常采用固相萃取方式进行净化处理, 由于提取溶剂极性高, 直接过柱净化药物不能被保留, 因此本实验分别考察了浓缩提取液后净化和稀释提取液后净化两种方式。结果表明: 由于提取液中含有大量水, 浓缩速度慢, 部分目标化合物损失率大, 而采用 0.05 mol/L 磷酸缓冲溶液稀释提取液, 使乙腈含量控制在 5% 左右, 目标化合物在净化柱上都能得到保留。因此, 本实验选择将提取液稀释后过柱。

2.3 净化条件的选择

多壁碳纳米管填料是影响净化效果的直接因素, 为了保证萃取小柱填料的均匀性, 减少萃取柱中气泡的产生, 本实验采用湿法装柱。与干法装柱相比, 多壁碳纳米管填料更紧密结实, 净化效果较好。分别称取 30、60、150 mg 多壁碳纳米管, 以湿法方式装柱, 考察不同柱容量的净化效果。结果表明: 奶粉基质成分复杂, 60 mg 填充量的除杂效果优于 30 mg 填充量, 且 60 mg 填充量已完全满足分析的要求, 故本实验采用 60 mg 多壁碳纳米管以湿法填充萃取柱。

2.4 方法学验证

2.4.1 线性范围和定量限 本实验采用空白基质溶液配制系列浓度的标准溶液, 以各分析物的峰面积(y)为纵坐标, 质量浓度(x)为横坐标绘制基质标准曲线, 10 种青霉素类药物在各自的浓度范围内呈良好的线性关系, 各药物的相关系数 r 均在 0.99 以上, 以 10 倍信噪比($S/N=10$) 计算 10 种青霉素类药物的最低定量限, 结果列于表 2。

表 2 青霉素类药物的线性方程、相关系数和定量限

Table 2 The linear equation, correlation coefficient and LOQs of penicillins

编号	化合物	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数 r	定量限
1	羟苄青霉素	5~500	$y=381.935x+18.7507$	0.999	5
2	青霉素 V	1~200	$y=2054.94x+214.157$	0.995	1
3	氨苄青霉素	5~500	$y=1216.27x+121.713$	0.999	5
4	苯唑青霉素	5~500	$y=1698.87x+71.4978$	0.997	5
5	甲氧苄青霉素	1~200	$y=4788.41x+40.1898$	0.999	1
6	青霉素 G	5~500	$y=1583.46x+187.507$	0.991	5
7	苯唑青霉素	5~500	$y=1519.62x-394.728$	0.998	5
8	邻氯青霉素	5~500	$y=1865.32x-276.044$	0.996	5
9	乙氧萘青霉素	5~500	$y=1454.48x-276.044$	0.999	5
10	双氯青霉素	10~500	$y=271.733x+83.694$	0.999	10

2.4.2 回收率和精密度 在阴性的牛奶样品中分别添加低、中、高 3 种不同浓度水平(青霉素 V 和甲氧苄青霉素的浓度分别为 1、5、10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其余青霉素的浓度分别为 10、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的混合标准溶液,每个浓度做 3 次

平行实验,按 1.5 方法进行预处理,青霉素类药物的回收率和相对标准偏差列于表 3。

由表 3 可知,青霉素类药物的回收率为 72.0%~110%,精密度为 1.83%~9.33%,能满足日常检测的要求。

表 3 青霉素类药物的回收率和相对标准偏差

Table 3 Recoveries and relative standard deviations of penicillins

编号	化合物	10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 或 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$		50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 或 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 或 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
1	羟苄青霉素	78.5	6.73	80.6	7.84	77.5	8.25
2	青霉素 V	86.7	5.44	89.1	4.63	90.3	6.24
3	氨苄青霉素	77.4	3.95	72.6	2.82	72.0	1.83
4	苯唑青霉素	97.5	6.57	96.6	6.69	89.1	5.78
5	甲氧苄青霉素	93.5	5.46	104	5.18	99.8	4.35
6	青霉素 G	104	3.70	108	4.17	97.7	3.87
7	苯唑青霉素	102	5.67	101	6.36	110	5.53
8	邻氯青霉素	93.2	7.34	97.5	6.95	92.1	6.89
9	乙氧萘青霉素	82.2	6.91	88.4	7.14	87.8	7.56
10	双氯青霉素	87.5	7.23	87.9	9.33	89.5	8.27

2.5 国家标准方法比较

在阴性的牛奶样品中添加青霉素混合标准溶液(青霉素 V 和甲氧苄青霉素的浓度为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其余青霉素的浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$),分别进行 3 次平行实验,按照国家标准 GB/T 21315—2007 中的方法进行前处理,10 种青霉素类药物的回收率为 61.4%~84.1%,精密度为 2.48%~12.4%。

国家标准所采用的前处理方法为乙腈水溶液提取,旋转蒸发去除高浓度的乙腈,但存在速度较慢,部分青霉素稳定性差,在前处理过程中容易损失和降解,造成回收率较低等问题。而本实验的前处理过程较国家标准简单,并采用内标法进行定量,实验结果更准确。此外,国家标准采用 HLB 固相萃取小柱对样品进行净化,价格昂贵、检测成本高。因此,采用改性后的多壁碳纳米管进行净化,不仅前处理简单,而且价格低廉,在一定程度上降低了检测成本。

3 结论

本实验建立了改性多壁碳纳米管固相萃取技术净化牛奶样品中青霉素类药物的分析方

法,用酸将多壁碳纳米管材料表面羧酸化,处理后的材料纯度高,在溶液中分散均匀,净化效果更好。该方法的回收率为 72.0%~110%,相对标准偏差为 1.83%~9.33%。与国家标准 GB/T 21315—2007 相比,该方法具有前处理简单、操作成本低、回收率高、稳定性好等优点,适合日常样品的检测分析。

参考文献:

- [1] 赵维,杜钢,李向荣. 高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中 9 种青霉素类药物的残留量[J]. 浙江大学学报:医学版,2012,41(2):171-177.
ZHAO Wei, DU Gang, LI Xiangrong. Determination of nine penicillin residues in milk by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Zhejiang University (Medical Sciences), 2012, 41 (2): 171-177 (in Chinese).
- [2] LEPORATI M, CAPRA P, BRIZIO P, et al. Fit-for-purpose in veterinary drug residue analysis: Development and validation of an LC-MS/MS method for the screening of thirty illicit drugs

- in bovine urine[J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35(3): 400-409.
- [3] AGUILERA-LUIZ M M, MARTINEZ VIDAL J L, ROMERO-GONZALEZ R, et al. Multiclass method for fast determination of veterinary drug residues in baby food by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2012, 132(4): 2 171-2 180.
- [4] 杜振霞,孙姝琦. 牛肉中三种喹诺酮类兽药残留的 UPLC-MS/MS 分析方法[J]. *质谱学报*, 2007,28(4):219-223.
DU Zhenxia, SUN Shuqi. Determination of fluoroquinolones veterinary drug residues in bovine muscle by UPLC-MS/MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2007, 28(4): 219-223(in Chinese).
- [5] 殷居易,谢东华,陈杰,等. SPE 净化 HPLC-APCI(+)-MS/MS 分析肉类食品中硝基咪唑类药物原药及代谢物残留量[J]. *质谱学报*,2009,30(4):193-200.
YIN Juyi, XIE Donghua, LIU Yongming, et al. Determination of nine nitroimidazole drug residues in bee products by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-tandem quadrupole mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2009, 30(4): 193-200(in Chinese).
- [6] KIM K S, PARK S J. Influence of carbon shell structure on electrochemical performance of multi-walled carbon nanotube electrodes[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 788: 17-23.
- [7] RASTKARI N, AHMADKHANIHA R. Magnetic solid-phase extraction based on magnetic multi-walled carbon nanotubes for the determination of phthalate monoesters in urine samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1 286: 22-28.
- [8] LI M M, LIU X G, DONG F S, et al. Simultaneous determination of cyflumetofen and its main metabolite residues in samples of plant and animal origin using multi-walled carbon nanotubes in dispersive solid-phase extraction and ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1 300: 95-103.
- [9] SPRINGER V H, LISTA A G. A simple and fast method for chlorsulfuron and metsulfuron methyl determination in water samples using multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and capillary electrophoresis[J]. *Talanta*, 2010, 83(1): 126-129.
- [10] DU X D, WU Y L, YANG H J, et al. Simultaneous determination of 10 β -agonists in swine urine using liquid chromatography-tandem mass spectrometry and multi-walled carbon nanotubes as a reversed dispersive solid phase extraction sorbent[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1 260: 25-32.
- [11] YANG Y, CHEN J, SHI Y P. Determination of diethylstilbestrol in milk using carbon nanotube-reinforced hollow fiber solid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography[J]. *Talanta*, 2012, 97: 222-228.
- [12] YING Y F, WU Y L, WEN Y, et al. Simultaneous determination of six resoreylic acid lactones in feed using liquid chromatography-tandem mass spectrometry and multi-walled carbon nanotubes as a dispersive solid phase extraction sorbent[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1 307: 41-48.
- [13] DAHANE S, GIL GARCIA M D, MARTINEZ BUENO M J, et al. Determination of drugs in river and wastewaters using solid-phase extraction by packed multi-walled carbon nanotubes and liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1 297: 17-28.
- [14] ZHANG H F, SHI Y P. Preparation of Fe_3O_4 nanoparticle enclosure hydroxylated multi-walled carbon nanotubes for the determination of aconitines in human serum samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 724: 54-60.
- [15] 曹慧,陈小珍,朱岩,等. 多壁碳纳米管固相萃取技术同时测定蜂蜜中多类兽药残留[J]. *高等学校化学学报*,2013,34(12):2 710-2 715.
CAO Hui, CHEN Xiaozhen, ZHU Yan, et al. Simultaneous determination of multi-veterinary drug residues in honey by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and multiwalled carbon nanotubes cleaning [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2013, 34(12): 2 710-2 715(in Chinese).