

气相色谱-串联质谱法测定木制儿童用品中的 10 种木材防腐剂

吕庆^{1,2}, 李海玉¹, 李丕¹, 李文涛¹, 郭项羽¹,
王焯¹, 白桦¹, 齐美玲², 张庆¹

(1. 中国检验检疫科学研究院, 工业与消费品安全研究所, 北京 100123;
2. 北京理工大学化学学院, 北京 100081)

摘要:建立了固相萃取-气相色谱-串联质谱法(SPE-GC-MS/MS)同时测定木制儿童用品中氯酚类化合物和菊酯类化合物等 10 种木材防腐剂。采用甲醇溶剂提取, 乙酸酐试剂衍生、固相萃取净化后, 经 HP-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)分离, 串联质谱在多反应离子监测模式(MRM)下进行检测, 内标法定量。同时, 考察了多种实验参数对检测结果的影响, 并进行方法验证。结果表明, 该方法对于复杂基质的木材样品中目标物的检测具有良好的选择性与灵敏度。对于不同物质的定量限(LOQ)在 0.002 5~0.2 mg/kg 之间, 线性范围为 0.002 5~25 mg/kg, 低、中、高 3 个添加水平的平均回收率在 85.2%~100.1% 之间, 日内精密度(RSD, n=6)在 0.6%~9.1% 之间, 日间精密度(RSD, n=6)在 2.3%~7.2% 之间。将该方法应用于实际样品抽查中, 发现了多种木材防腐剂的残留。

关键词:气相色谱-串联质谱法; 木材防腐剂; 固相萃取; 木制儿童用品

中图分类号: O 657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2013)06-0321-09

doi: 10.7538/zpxb.2013.34.06.0321

Determination of 10 Preservatives in Wooden Children's Products by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

LV Qing^{1,2}, LI Hai-yu¹, LI Pi¹, LI Wen-tao¹,
GUO Xiang-yu¹, WANG Ye¹, BAI Hua¹, QI Mei-ling², ZHANG Qing¹

(1. *Institute of Industrial and Consumer Product Safety,
Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China;*
2. *College of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

Abstract: Ten kinds of wood preservatives of chlorophenols and pyrethroids in wooden children's products were determined simultaneously using solid phase extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-GC-MS/MS). The sample was ultrasonically extracted with methanol. The extract was evaporated and then derivatised with acetic anhydride. Finally the solution was purified using Oasis HLB SPE column. The sepa-

收稿日期: 2013-07-09; 修回日期: 2013-09-03

基金项目: 科技支撑计划(2013BAK04B03); 质检公益性行业科研专项(201310057); 中国检验检疫科学研究院基本科研业务费专项(2012JK018)资助

作者简介: 吕庆(1984~), 男, 河北人, 博士研究生, 从事消费品安全研究。E-mail: lvqing2009@126.com

通信作者: 张庆(1981~), 男, 江苏人, 副研究员, 从事消费品安全研究。E-mail: njuzhangqing@caiq.gov.cn

rations were performed on an Agilent HP-5MS column (30 m×0.25 mm×0.25 μm), then were determined by MS/MS and quantified by internal standard method. Procedures for extraction and purification were carefully optimized. The method was proved to be linear over a wide range of concentrations for all analytes with the correlation coefficients greater than 0.999 3. Limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) are in the range of 0.001—0.05 mg/kg and 0.002 5—0.2 mg/kg, respectively. Average recoveries of target compounds (spiked at three concentration levels) are in the range of 85.2%—100.1%. Intraday and interday repeatability (RSD, $n=6$) of the proposed method are vary of 0.6%—9.1% and 2.3%—7.2%, respectively. The proposed method was used to monitor preservatives in commercial wooden toys, and some preservatives were found.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry; wood preservatives; solid phase extraction; wooden children's products

生活中常见的木制儿童用品有木制玩具、木制儿童家具等。当前很多厂家宣称其产品“纯天然原木制造”、“健康环保无毒漆”等,给消费者一种健康环保的印象。然而“原木”、“无漆”并不等于绝对环保,木材原材料及成品一般都会经过防腐处理,而且有些木材防腐剂具有较强的毒性,如氯酚类化合物、菊酯类化合物等,这些物质会在儿童把玩过程中经唾液、汗液或吸入等方式迁移入体内,对身体健康构成严重危害,可能会致畸、致癌及致基因突变等^[1-2]。对本研究涉及的 10 种木材防腐剂,欧盟公布的玩具协调标准 EN71-9,10,11^[3-5]要求其最低限量为 1 mg/kg。

目前,对氯酚类、菊酯类农药或杀虫剂的检测方法有很多报道,涉及的产品主要有食品^[6-8]、环境样品^[9-13]、皮革^[14]、纺织品^[15]等,而针对木材及木制品的报道则较少。木制产品的检测方法主要是气相色谱法(GC/ECD)^[5,16-18]和气相色谱-质谱法(GC/MS)^[19-22]。然而,木材样品的成分复杂,采用气相色谱或气相色谱-质谱法不能提供足够的选择性及灵敏度,而串联质谱具有高选择性与高灵敏度的特点,能够在复杂基质中对痕量物质进行确证分析^[23-24]。

本工作拟采用固相萃取-气相色谱-串联质谱法(SPE-GC-MS/MS)测定木制儿童用品中 10 种木材防腐剂。通过对木材样品前处理过程进行优化,详细考察多种实验参数对结果的影响,并进行方法验证及实际样品的测定,确保该方法可应用于木材样品中防腐剂的检测工作。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7890A 气相色谱仪:美国 Agilent 公司产品;Quattro Micro 三重四极杆质谱仪:美国 Waters 公司产品,配 EI 源;固相萃取装置:美国 Supelco 公司产品;NVC-2000 型旋转蒸发器:日本 Eyela 公司产品;P300H 超声波清洗器:德国 Elma 公司产品;SM2000 型切割研磨仪:德国 Retsch 公司产品;离心机:日本 Hitachi 公司产品;Oasis HLB 固相萃取柱(6 mL/200 mg):美国 Waters 公司产品。

2,4,5-三氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、2,3,4-三氯苯酚、2,3,4,6-四氯苯酚、林丹、氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、溴氰菊酯(纯度≥98%)等标准品:购自美国 Accustandard 公司;五氯苯酚、2,4-二氯苯酚(纯度≥99%):购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;氯菊酯(纯度≥98%):购自美国 Fluka 公司;其中,氯菊酯、氯氰菊酯、氟氯氰菊酯均为异构体的混合物。实验用水为经 Milli-Q 净化系统制备的去离子水;氦气、氩气纯度均大于 99.999%;甲醇、乙腈、乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷、正己烷(色谱纯):购自美国 J. T. Baker 公司;实验中所使用的其他试剂均为分析纯。

1.2 标准溶液的配制

待测物质:准确称取 10 种防腐剂标准品各 50 mg 于 50 mL 棕色容量瓶中,用 V(乙醇):V(冰醋酸)=9:1 的溶液定容,配制成浓度为 1 000 mg/L 单标储备液,利用单标储备液配制浓度为 50 mg/L 全混储备液。根据需要,用

V(乙醇):V(冰醋酸)=9:1 的溶液稀释至所需浓度的系列工作溶液。

内标物质:准确称取 50 mg 2, 3, 4-三氯苯酚于 100 mL 棕色容量瓶中,用 V(乙醇):V(冰醋酸)=9:1 的溶液作为溶剂定容,配制成质量浓度为 500 mg/L 内标储备液,然后将其稀释至浓度为 5 mg/L 内标工作溶液。

1.3 阳性样品的制作

将空白木材样品用研磨仪粉碎成小于 2 mm 的木屑,称取适量木屑于具塞圆底烧瓶中,在一锥形瓶中加入适量全混标准溶液,并添加适量甲醇稀释,保证稀释后的溶液倒入圆底烧瓶内能将全部木屑浸没。将圆底烧瓶置于摇床振荡 2 h 后静置过夜,以确保防腐剂充分渗透至木材内部。然后在 35 °C、170 hPa(开始时 300 hPa,逐渐过渡到 170 hPa,以避免溶液爆沸)下旋蒸,将溶剂缓慢蒸发至近干。将近干的木屑样品平铺在聚四氟乙烯托盘或大表面皿上,直至溶剂完全挥发,即得到阳性样品。

1.4 样品前处理

将样品用研磨仪粉碎成小于 2 mm 的木屑,准确称取 2 g 样品于 50 mL 具塞试管中,用甲醇超声提取 2 次,每次 20 mL,提取 15 min。过滤并合并滤液至离心管中,加入 1 mL 内标工作溶

液,在 4 °C、13 000 r/min 条件下离心 5 min,经 0.45 μm PTFE(聚四氟乙烯)滤膜过滤后转移至鸡心瓶中,于 35 °C、170 hpa 下旋蒸浓缩至 2 mL 左右。向浓缩液中加入 40 mL 0.1 mol/L 碳酸钾溶液,摇匀后加入 1 mL 乙酸酐进行衍生化,边振荡边放气,操作约 1 min 后,置于摇床振荡 10 min。将衍生化后去离子水平衡的溶液经 5 mL 甲醇活化、5 mL 去离子水平衡 Oasis HLB 固相萃取柱,5 mL 去离子水淋洗,利用真空泵将水抽干,最后用 10 mL 乙酸乙酯洗脱,收集洗脱液,加入适量无水硫酸钠干燥,涡旋 30 s 后,上机测定。

1.5 色谱-质谱条件

Agilent HP-5 MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度 280 °C;载气流速 1.0 mL/min;不分流进样,进样量 2 μL;程序升温:初始温度 60 °C,以 20 °C/min 升至 200 °C,然后以 10 °C/min 升至 280 °C(保持 8 min);溶剂延迟 5 min;传输线温度 250 °C;离子源温度 180 °C;EI 电离方式,电离能量 70 eV;多反应监测(MRM)方式测定。

上述条件下各待测物质的保留时间、特征离子对等参数列于表 1。

表 1 待测物质的 CAS 号、线性范围、保留时间及质谱参数

Table 1 CAS registry numbers, linear ranges, retention times and MS/MS parameters of analytes

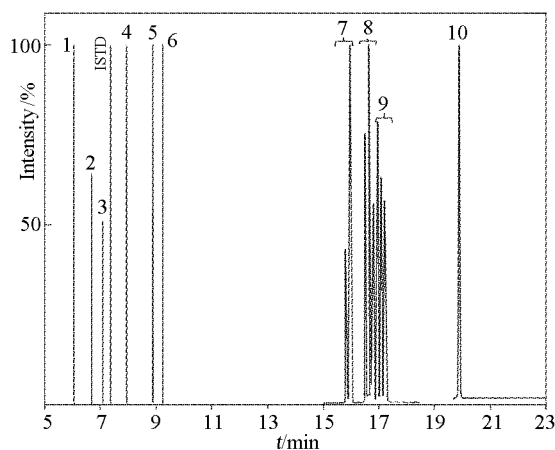
编号	化合物	CAS	t_R /min	定量离子对 m/z (碰撞能量/eV)	辅助定性离子对 m/z (碰撞能量/eV)	线性范围/ (mg/kg)	相关系数
1	2, 4-二氯苯酚	120-83-2	6.02	162.1 > 98.1 (16)	162.1 > 126.1 (12)	0.002 5~10	0.999 4
2	2, 4, 6-三氯苯酚	88-06-2	6.68	196.1 > 97.1 (23)	196.1 > 132.1 (15)	0.002 5~10	0.999 9
3	2, 4, 5-三氯苯酚	95-95-4	7.08	196.1 > 97.1 (23)	196.1 > 132.1 (15)	0.002 5~10	0.999 9
ISTD	2, 3, 4-三氯苯酚	15 950-66-0	7.35	196.1 > 97.1 (24)	196.1 > 132.1 (16)		
4	2, 3, 4, 6-四氯苯酚	58-90-2	7.91	232.0 > 131.1 (30)	232.0 > 168.1 (22)	0.002 5~10	0.999 6
5	林丹	58-89-9	8.87	183.0 > 147.0 (12)	218.9 > 183.0 (5)	0.025~10	0.999 7
6	五氯苯酚	87-86-5	9.20	266.0 > 167.1 (30)	266.0 > 202.1 (15)	0.01~10	0.999 6
7	氯菊酯	52 645-53-1	15.78, 15.92	183.1 > 153.1 (12)	183.1 > 115.1 (19)	0.025~10	0.999 3
8	氟氯菊酯	68 359-37-5	16.47, 16.58, 16.70, 16.71	163.1 > 127.1 (6)	206.1 > 151.2 (18)	0.05~10	0.999 6
9	氯氟菊酯	52 315-07-8	16.90, 17.02, 17.14, 17.19	163.1 > 127.1 (6)	163.1 > 91.1 (11)	0.05~10	0.999 7
10	溴氯菊酯	52 918-63-5	19.80	253.0 > 174.1 (7)	253.0 > 93.1 (15)	0.2~25	0.999 6

注:对于氯酚类物质,监测的离子对均为经乙酸酐衍生化后的酯所产生的离子,如五氯苯酚对应的为五氯苯酚乙酸酯

2 结果与讨论

2.1 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS) 检测

在 1.5 设定的条件下,10 种木材防腐剂和内标物达到很好的分离,所有物质能在 21 min 内被检测。10 种物质的典型色谱分离图示于图 1。



注:1. 2,4-二氯苯酚; 2. 2,4,6-三氯苯酚;
3. 2,4,5-三氯苯酚; ISTD. 2,3,4-三氯苯酚;
4. 2,3,4,6-四氯苯酚; 5. 林丹; 6. 五氯苯酚;
7. 氯菊酯; 8. 氟氯氰菊酯; 9. 氯氰菊酯; 10. 溴氰菊酯

图 1 10 种木材防腐剂
标准溶液的 MRM 色谱图(2 mg/L)

Fig. 1 MRM chromatogram for standard solution
of 10 wood preservatives (2 mg/L)

串联质谱方法通过如下步骤建立:首先,在全扫描模式下对各物质进行扫描,扫描范围 m/z 40~400,选定信号较强且具有较高质荷比的离子作为母离子。然后,采用子离子扫描模式进行二级质谱分析,对子离子进行优化选择,确定定量离子和辅助定性离子。通过优化透镜电压、碰撞能量、质谱分辨率等质谱参数,使木材防腐剂的分子离子与特征碎片离子产生的离子对强度达到最大。

采用三重四极杆质谱的 Scan 模式(全扫描模式)、SIM 模式(选择离子扫描模式)和 MRM 模式(多反应离子监测模式)分别测定某一款木制玩具样品(检测实际样品时检出的阳性样品,未进行任何标准物或内标物的添加),结果示于图 2。从 Scan 模式下色谱图可见,木材样品中物质成分复杂。当采用单级质谱 SIM 模式时,部分物质,特别是具有异构体的氟氯氰菊酯(8)和氯氰菊酯(9)仍然受到基质干扰影响,一方面

不能提供足够的选择性,导致定性时可能会出现“假阳性”或“难以定量”等情况,另一方面不能提供足够的灵敏度。而采用 MRM 模式时,基质干扰的情况得到明显改善,选择性明显提高,使得定性、定量更为准确,同时灵敏度也获得提高。

2.2 前处理条件的优化

2.2.1 提取溶剂的选择 以回收率为指标,分别考察了甲醇、V(乙醇):V(冰醋酸)=9:1 的溶液、乙酸乙酯、乙腈 4 种提取液对木材防腐剂的提取效果。分别用 4 种提取液对 2 g 含有 10 种木材防腐剂的木材阳性样品(5 mg/kg,相当于上机浓度 1 mg/L)超声提取,并在相同条件下进行浓缩、衍生、固相萃取及上机测定,与标准溶液进行对比,得到的回收率示于图 3。结果表明,4 种溶剂的提取效果具有显著差别,其中乙酸乙酯的提取效果最差(回收率<65%);乙腈和 V(乙醇):V(冰醋酸)=9:1 的溶液提取效果居中;甲醇的提取效果最好(回收率>74%),而且重复性也相对较好(RSD≤12.4%, $n=4$)。因此选择甲醇作为本实验的提取溶剂。

2.2.2 固相萃取条件的选择 参考课题组前期工作^[21],选取 Waters Oasis HLB 固相萃取柱对衍生化后溶液中的 10 种物质进行固相萃取。

保持其他实验条件不变,考察了甲醇、丙酮、正己烷、二氯甲烷和乙酸乙酯 5 种不同洗脱溶剂对 Oasis HLB 固相萃取柱上 10 种防腐剂的洗脱效果。每次用 2 mL 洗脱液,洗脱 7 次,收集洗脱液,上机测定,由得到的各物质洗脱曲线判定,乙酸乙酯的洗脱效果最佳,且体积定为 10 mL,可保证 10 种物质洗脱完全。将 5 种洗脱溶剂体积均为 10 mL 时的洗脱效果进行对比,回收率最高的洗脱溶剂峰面积定义为 100%,其他洗脱溶剂的峰面积与其相比计算相对百分比,结果示于图 4。由图 4 可见,甲醇和丙酮对 10 种物质的洗脱能力较差,正己烷对菊酯类物质洗脱能力较差,乙酸乙酯的洗脱效果相对较好。因此,选择 10 mL 乙酸乙酯作为洗脱溶剂。

2.2.3 衍生化条件的选择 保持其他实验条件不变,分别考察了 10、15、20、25、30、35、40、45、50 mL 衍生化介质(0.1 mol/L 碳酸钾溶液),并比较其回收率,最终选择加入 40 mL 0.1 mol/L 碳酸钾溶液。

分别考察 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 乙酸酐作为衍生化试剂,并比较其回收率,发现使用

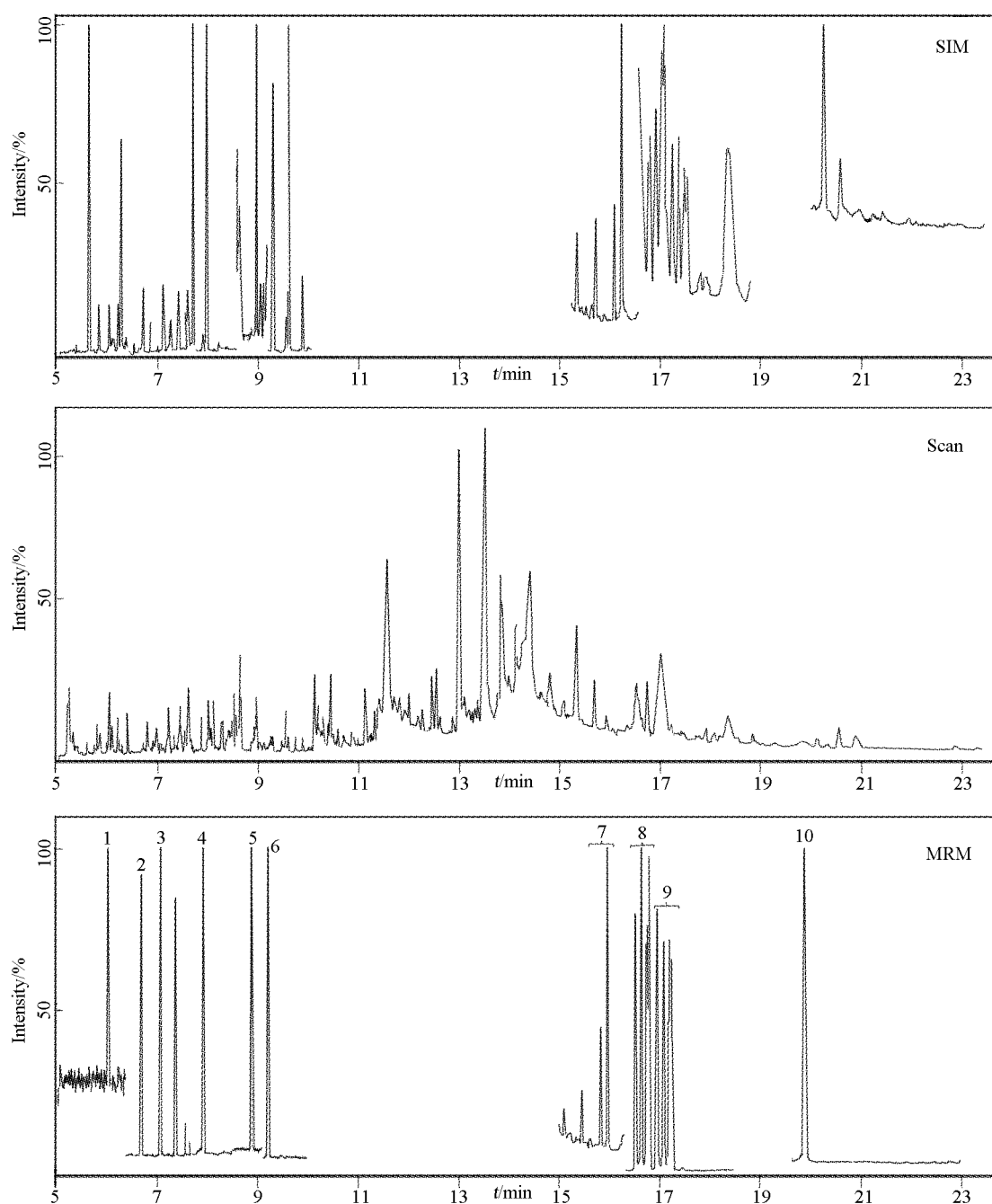


图 2 3 种扫描模式测定木材玩具样品的色谱图对比

Fig. 2 Comparison of a wooden toy sample using Scan mode, SIM mode and MRM mode

量 0.6 mL 以上时,回收率没有明显增加,最终将乙酸酐的体积定为 1.0 mL,略过量的乙酸酐可保证氯酚类物质被充分衍生化。

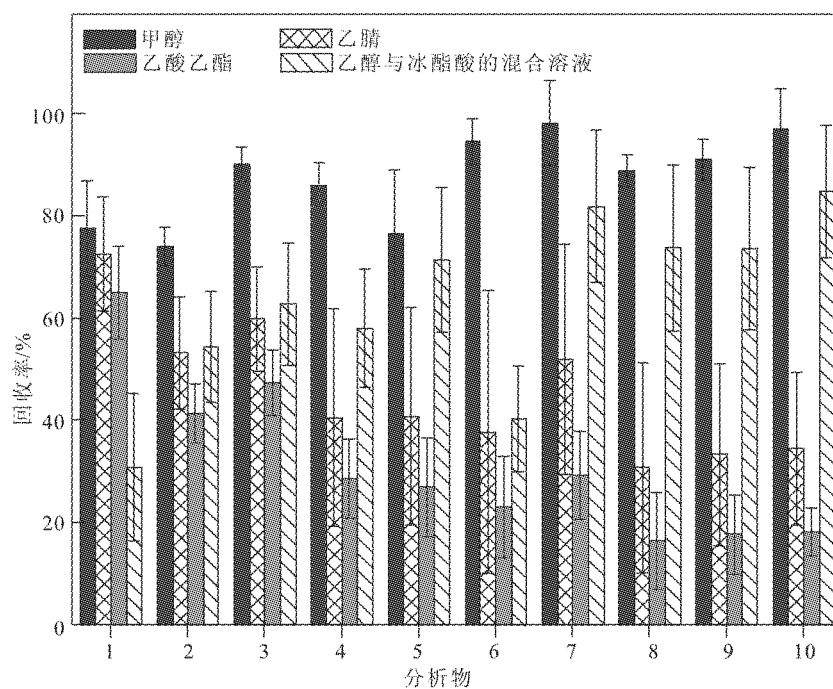
2.3 方法验证

目前,市面上出售的木制玩具许多并未标识木材材质,部分标识为松木、榉木、荷木、桦木。实验过程中,选取 10 份各种材质的木制玩具样品,分别进行样品空白实验。各类木材样品在本

方法提取及测定条件下,杂质干扰少,对目标化合物的测定无明显影响。最终选择其中一种基质最为干净且不含待测物质的榉木作为空白样品,用于阳性样品的制作及回收率的测定。

在空白木材样品的提取液中标,得到各物质的线性范围、相关系数列于表 1。

将待测物质的标准储备液用 V(乙醇):V(冰醋酸)=9:1 的溶液稀释至 0.001~50



注: 1. 2, 4-二氯苯酚; 2. 2, 4, 6-三氯苯酚; 3. 2, 4, 5-五氯苯酚;
ISTD. 2, 3, 4-三氯苯酚; 4. 2, 3, 4, 6-四氯苯酚; 5. 林丹; 6. 五氯苯酚; 7. 氯菊酯;
8. 氟氯氰菊酯; 9. 氯氰菊酯; 10. 臭氰菊酯

图 3 不同溶剂对 10 种木材防腐剂提取效果的比较

Fig. 3 Comparison of extraction effects of 10 wood preservatives with different solvents

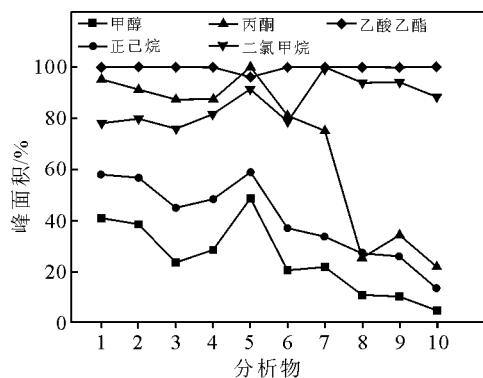


图 4 不同洗脱溶剂对 10 种木材防腐剂洗脱效果的比较

Fig. 4 Comparison of elution effects of 10 wood preservatives with different solvents

mg/L, 以空白木材样品为基质, 进行低浓度水平的加标实验, 得到各物质的检测限 (LOD, $S/N > 3$) 与定量限 (LOQ, $S/N > 10$) 分别为 0.001~0.05 mg/kg 和 0.002 5~0.2 mg/kg。可以看出, 得到的各物质定量限远低于欧盟玩具安全标准 EN71-9 中规定的限量 (2, 4-二氯苯酚、

2, 4, 6-三氯苯酚的限量为 5 mg/kg, 2, 3, 4, 6-四氯苯酚的限量为 1 mg/kg, 五氯苯酚、林丹的限量为 2 mg/kg, 2, 4, 5-三氯苯酚、氯菊酯、氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯的限量为 10 mg/kg)。

通过在空白样品中对每种防腐剂分别设定低、中、高 3 个不同添加水平, 得到各物质的回收率在 85.2%~100.1% 之间, 日内精密度 (RSD, $n=6$) 小于 9.1%, 均值为 3.1%; 日间精密度 (RSD, $n=6$) 在 2.3%~7.2% 之间, 具体数据列于表 2。空白样品及加标样品 (2 mg/kg) 的 MRM 色谱图示于图 5。

2.4 实际样品的测定

应用本方法对市场采集到的 12 款木制玩具样品进行测定。结果发现, 在 7 款玩具样品中至少检出 1 种木材防腐剂, 其中有 4 款玩具样品检出超过 3 种防腐剂, 其余 5 款玩具未有检出。从待测物质角度来说, 共检出了 9 种木材防腐剂。其中氯氰菊酯、氟氯氰菊酯和溴氰菊酯在 7 款玩具中几乎都有检出, 可以推测, 它们更常被用于木制玩具产品的防腐处理, 具体情况列于表 3。

表 2 10 种防腐剂的回收率、检测限、定量限以及重复性数据

Table 2 Recoveries, LOD, LOQ, intraday and interday repeatabilities of 10 preservatives

化合物	检测限(LOD)/ 定量限(LOQ)/ (mg/kg)		回收率/% (日内精密性, n=6)			日间精密 度/%
	(mg/kg)	(mg/kg)	低浓度	中浓度	高浓度	2 mg/kg
2, 4-二氯苯酚	0.001	0.002 5	92.0(2.3)	96.1(1.5)	97.2(1.5)	6.8
2, 4, 6-三氯苯酚	0.001	0.002 5	90.2(6.1)	98.8(1.7)	93.0(2.7)	2.3
2, 4, 5-三氯苯酚	0.001	0.002 5	94.6(4.5)	95.3(1.0)	100.1(0.6)	2.6
2, 3, 4, 6-四氯苯酚	0.001	0.002 5	96.5(2.8)	98.8(4.7)	97.6(1.1)	6.0
林丹	0.01	0.025	96.7(1.6)	93.3(4.6)	99.1(2.0)	2.7
五氯苯酚	0.002 5	0.01	92.5(2.3)	96.8(2.2)	99.9(1.7)	3.5
氯菊酯	0.01	0.025	90.3(2.8)	99.8(3.3)	91.5(3.2)	7.2
氟氯菊酯	0.02	0.05	95.3(1.9)	86.6(2.6)	94.7(7.7)	6.2
氯氟菊酯	0.02	0.05	90.7(3.2)	85.2(4.0)	91.9(9.1)	6.2
溴氟菊酯	0.05	0.2	97.8(1.4)	97.7(3.8)	90.8(4.8)	4.8

注:低浓度:0.01, 0.01, 0.01, 0.01, 0.05, 0.01, 0.05, 0.1, 0.1, 0.2 mg/kg;

中浓度:2.5, 2.5, 5, 0.5, 1, 1, 5, 5, 5, 5 mg/kg;

高浓度:5, 5, 10, 1, 2, 2, 10, 10, 10, 10 mg/kg

表 3 实际木制玩具样品的检测结果

Table 3 Contents of preservatives in different wooden toys

化合物	木制玩具样品/(mg/kg)											
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
2, 4-二氯苯酚												
2, 4, 6-三氯苯酚							0.112					
2, 4, 5-三氯苯酚							0.039					
2, 3, 4, 6-四氯苯酚							0.050					
林丹							0.157					
五氯苯酚							0.157					
氯菊酯							0.650			0.215		
氟氯菊酯	0.081			0.191		0.330	1.275	0.143		0.899	0.225	
氯氟菊酯	0.078			0.202		0.327	1.249	0.147		0.870	0.234	
溴氟菊酯						0.557	1.313			1.154	0.378	

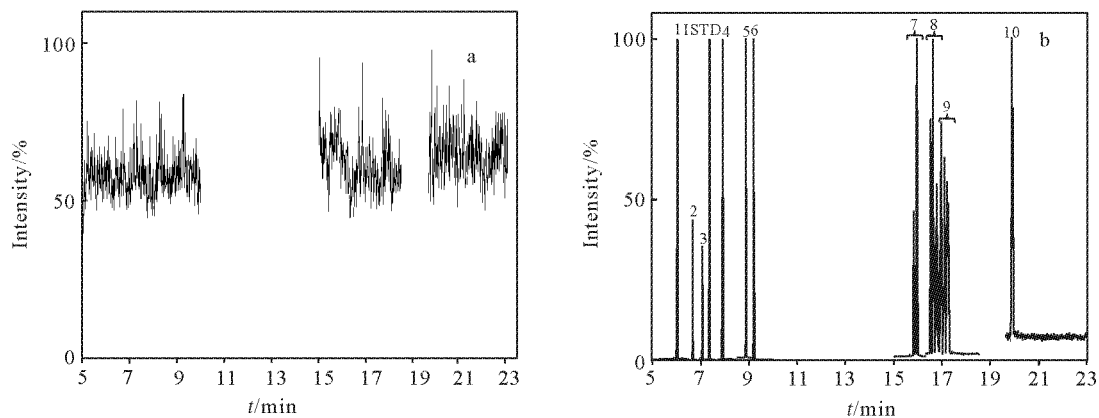


图 5 空白样品(a)和加标样品(b)的 MRM 色谱图

Fig. 5 MRM chromatogram of blank sample(a) and spiked sample (b)

3 结论

本研究所建立的固相萃取-气相色谱-串联质谱(SPE-GC-MS/MS)法可同时测定木制儿童用品中的 10 种木材防腐剂。实验优化了前处理条件及仪器条件,进行了方法验证,最后对 12 种木制玩具样品进行检测。结果表明,该方法可有效排除复杂木材样品基质的干扰,检测结果准确、灵敏、稳定,可用于木材样品中该 10 种防腐剂的检测工作。

参考文献:

- [1] 庞国芳. 农药兽药残留现代分析技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 215-220.
- [2] LYON F, THEVENON M F, PIZZI A, et al. Wood preservation by a mixed anhydride treatment: A C-13-NMR investigation of simple models of polymeric wood constituents [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112 (1): 44-51.
- [3] Safety of Toys Part 9. Organic chemical compounds-Requirements[S]. BS EN71-9: 2005.
- [4] Safety of Toys Part 10. Organic chemical compounds-Sample preparation and Extraction [S]. BS EN71-10: 2005.
- [5] Safety of Toys Part 11. Organic chemical compounds-Methods of analysis [S]. BS EN71-11: 2005.
- [6] 刘琪, 孙雷, 张骊. 牛肉中 7 种拟除虫菊酯类农药残留的固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(10): 1 048-1 052.
- LIU Qi, SUN Lei, ZHANG Li. Simultaneous determination of 7 pyrethroids pesticide residues in cattle muscle by SPE-UPLC-MS/MS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 29(10): 1 048-1 052(in Chinese).
- [7] 陈树兵, 孟原, 施瑛, 等. 顶空-固相微萃取-气相色谱串联质谱法测定葡萄酒中多种氯酚及氯代茴香醚[J]. *食品科学*, 2012, 33(16): 146-149.
- CHEN Shubing, MENG Yuan, SHI Ying, et al. Determination of chlorophenols and chloroanisols in wine by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2012, 33(16): 146-149(in Chinese).
- [8] 李南, 石志红, 庞国芳, 等. 坚果中 185 种农药残留的气相色谱-串联质谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(5): 513-521.
- LI Nan, SHI Zhihong, PANG Guofang, et al. Determination of 185 pesticide residues in nuts by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2011, 30 (5): 513-521(in Chinese).
- [9] 马云云, 李红莉, 时杰, 等. C18-固相萃取/气相色谱法检测水中氯酚类[J]. *中国环境监测*, 2009, 25(4): 46-48.
- MA Yunyun, LI Hongli, SHI Jie, et al. Chlorophenols monitoring in water by C18-SPE/GC[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2009, 25(4): 46-48(in Chinese).
- [10] 孙磊, 蒋新, 周健民, 等. 红壤中痕量五氯酚的气相色谱法测定[J]. *分析化学*, 2003, 31 (6): 716-719.
- SUN Lei, JIANG Xin, ZHOU Jianmin, et al. Method for determination of trace pentachlorophenol in red earth by gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 31(6): 716-719(in Chinese).
- [11] 宋伟, 林姗姗, 孙广大, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用同时测定河水和海水中 87 种农药[J]. *色谱*, 2012, 30(3): 318-326.
- SONG Wei, LIN Shanshan, SUN Guangda, et al. Simultaneous determination of 87 pesticides in river water and seawater using solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2012, 30(3): 318-326(in Chinese).
- [12] CHUNG L W, LEE M R. Evaluation of liquid-phase microextraction conditions for determination of chlorophenols in environmental samples using gas chromatography-mass spectrometry without derivatization [J]. *Talanta*, 2008, 76 (1): 154-160.
- [13] BAGHERI H, BABANEZHAD E, KHALILIAN F. A novel sol-gel-based amino-functionalized fiber for headspace solid-phase microextraction of phenol and chlorophenols from environmental samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 616 (1): 49-55.
- [14] 李琳, 薛秀玲, 连小彬. 加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定皮革和纺织品中含氯苯酚的含量[J]. *分析化学*, 2010, 38(10): 1 469-1 473.
- LI Lin, XUE Xiuling, LIAN Xiaobin. Determination of chlorophenols in leathers and textiles by accelerated solvent extraction and high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal*

- of Analytical Chemistry, 2010, 38(10): 1 469-1 473(in Chinese).
- [15] 洪爱华,尹平河,黄晓兰. 高效液相色谱-质谱联用法测定纺织品中的含氯苯酚[J]. 分析测试学报, 2009, 28(11): 88-90.
HONG Aihua, YIN Pinghe, HUANG Xiaolan. Determination of the content of chlorinated phenols in textiles by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(11): 88-90(in Chinese).
- [16] ROLAND B, HANS-GERHARD B, TIN W. Determination of pentachlorophenol (PCP) in waste wood-method comparison by a collaborative trial [J]. Chemosphere, 2002, 47 (9): 1 001-1 006.
- [17] PIZARRO C, PÉREZ-DEL-NOTARIO N, GONZÁLEZ-SÁIZ J M. Optimisation of a microwave-assisted extraction method for the simultaneous determination of haloanisoles and halophenols in cork stoppers[J]. J Chromatogr A, 2007, 1 149 (2): 138-144.
- [18] 叶曦雯,牛增元,姚鹏,等. 木材及木制品中有机氯杀虫剂残留的GC-ECD法测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(5): 449-454.
YE Xiwen, NIU Zengyuan, YAO Peng, et al. Determination of organ chlorine pesticide residues in wood preservatives and treated timber by GC-ECD [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29 (5): 449-454(in Chinese).
- [19] DISERENS J M. Rapid determination of nineteen chlorophenols in wood, paper, cardboard, fruits, and fruit juices by gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of AOAC International, 2001, 84 (3): 853-860.
- [20] NICHKOVA M, GERMANI M, MARCO M P. Immunochemical analysis of 2,4,6-tribromophenol for assessment of wood contamination[J]. J Agric Food Chem, 2008, 56 (1): 29-34.
- [21] 李海玉,张庆,康苏媛,等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定木制家具中氯酚类及菊酯类防腐剂[J]. 色谱, 2012, 30(6): 596-601.
LI Haiyu, ZHANG Qing, KANG Suyuan, et al. Determination of chlorophenol and pyrethroid preservatives in wooden furniture by solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30 (6): 596-601(in Chinese).
- [22] 卫碧文,于文佳,郑翊,等. 气相色谱/质谱联用分析玩具材料中木材防腐剂[J]. 环境化学, 2011, 30(6): 1 210-1 213.
WEI Biwen, YU Wenjia, ZHENG Yi, et al. Environmental Chemistry, 2011, 30 (6): 1 210-1 213(in Chinese).
- [23] PARKER J A, WEBSTER J P, KOVER S C, et al. Analysis of trenbolone acetate metabolites and melengestrol in environmental matrices using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Talanta, 2012, 99: 238-246.
- [24] PARINET J, RODRIGUEZ M J, SERODES J, et al. Automated analysis of geosmin, 2-methylisoborneol, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 2-isobutyl-3-methoxypyrazine and 2,4,6-trichloroanisole in water by SPME-GC-ITDMS/MS[J]. Intern J Environ Anal Chem, 2011, 91 (6): 505-515.