

何晓明,余鹏飞,陈 可,等. 磁性石墨烯/ β -环糊精复合材料固相萃取-HPLC-MS/MS 法检测饲料中的 6 种镇静剂和 5 种 β -受体激动剂[J]. 江苏农业科学,2019,47(24):188-193.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.24.044

磁性石墨烯/ β -环糊精复合材料固相萃取-HPLC-MS/MS 法检测饲料中的 6 种镇静剂和 5 种 β -受体激动剂

何晓明,余鹏飞,陈 可,赵月钧,沈雄雅,胡永东,倪娟桢

(绿城农科检测技术有限公司,浙江杭州 31052)

摘要:利用原位共沉淀法制备了磁性石墨烯/ β -环糊精复合材料,将其作为磁固相萃取吸附剂,通过优化样品提取溶剂、吸附剂用量、pH 值、萃取温度、萃取时间、洗脱溶剂的种类及用量、洗脱时间等条件,并结合高效液相色谱-串联质谱技术,建立了饲料中 6 种镇静剂和 5 种 β -受体激动剂的检测方法。在优化的条件下,11 种待测物在相关范围内线性关系良好,相关系数不低于 0.99,定量限为 3.40~11.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$,在低、中、高 3 个不同加标水平下的平均回收率为 84.7%~96.8%,相对标准偏差为 3.2%~10.8%。该方法简便、快速、准确度高、灵敏度高、经济,且有效克服了基质干扰问题,可以满足日常饲料样品中的快速检测的需求,为监管部门提供技术支撑。

关键词:磁性石墨烯/ β -环糊精复合材料;磁性固相萃取;镇静剂; β -受体激动剂;饲料

中图分类号:TS207 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)24-0188-06

随着养殖业的快速发展,镇静剂和 β -受体激动剂作为促生长剂被广泛用于动物养殖过程中。镇静剂是一类对中枢神经系统具有抑制作用的药物,具有抗惊厥、镇静催眠、抗焦虑、肌肉松弛和安定作用,在饲养过程中将此类药物添加至饲料中以达到快速催肥、缩短出栏时间的目的^[1]。 β -受体激动剂,俗称“瘦肉精”,可以选择性地作用于肾上腺素,增加蛋白质合成、增强脂肪分解代谢,显著提高酮体瘦肉率^[2]。研究表明,镇静剂和 β -受体激动剂可通过饲料进入到动物组织,长期食用会对人体中枢神经系统等造成不良影响^[3-4]。我国原农业部 176 号、193 号公告中明确规定严禁在动物饲

养过程中使用该类药物。因此,建立一种快速、高效、灵敏、准确地检测饲料中多种镇静剂和 β -受体激动剂的方法,对保障畜产品的质量安全具有重要意义。

迄今为止,镇静剂和 β -受体激动剂的检测方法主要包括:酶联免疫法(ELISA)^[5]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[6-7]、液相色谱法(HPLC)^[8]和高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[9-10]。ELISA 法和 HPLC 法方法灵敏度较低,选择性较差,不能满足痕量检测的要求。GC-MS 法通常需要衍生化才能进行测定,费时较长。HPLC-MS/MS 法因其具有灵敏度高、选择性和抗干扰能力强,成为最常用的检测方法。

由于镇静剂和 β -受体激动剂在饲料中一般以痕量存在,且饲料基质复杂,易对分析造成干扰,在进行检测分析前需进行富集和净化。目前,饲料样品残留的前处理方法主要是固相萃取技术(SPE),存在如操作繁琐、处理时间长、成本

收稿日期:2018-08-31

作者简介:何晓明(1984—),男,浙江杭州人,工程师,从事食品安全和环境检测工作。Tel:(0571)85291130;E-mail:100he@163.com。

[7] 国家质量监督检验检疫总局. 烤烟:GB 2635—1992[S]. 北京:中国标准出版社,1992.

[8] 潘 登. 基于织物表面纹理组成的粗糙感研究[D]. 上海:东华大学,2011:16-42.

[9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 产品几何技术规范(GPS)表面结构 轮廓法 术语、定义及表面结构参数:GB/T 3505—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

[10] 信俊峰. 烤烟感官评级因子疏松度参比样制作研究[J]. 四川农业科技,2016(3):55-58.

[11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 感官分析 方法学 量值估计法:GB/T 19547—2004[S]. 北京:中国标准出版社,2004.

[12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 感官分析 选拔、培训与管理评价员一般导则 第 1 部分:优选评价员:GB/T 16291.1—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.

[13] 国家烟草专卖局. 烟叶分级实验室环境条件:YC/T 291—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

[14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 感官分析 建立感官特性参比样的一般导则:GB/T 29604—2013[S]. 北京:中国标准出版社,2013.

[15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 感官分析 方法学 排序法:GB/T 12315—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[16] 赵 镭,解 楠,汪厚银,等. 基于心理物理学食品硬度参比样建立研究[J]. 食品科学,2015,36(21):41-45.

高等问题。相比之下,基于磁性石墨烯的磁性固相萃取技术因结合了磁性萃取操作简单、传质迅速、材料可回收利用和石墨烯具有巨大的比表面积和对有机化合物产生强大的 $\pi-\pi$ 相互作用等特点,目前已被应用于多个领域^[11-13]。然而,石墨烯作为一种疏水性的碳基纳米材料,在萃取过程中容易团聚,极大地阻碍了其在预处理技术中的应用。

β -环糊精(β -CD)是由 7 个 D-(+)吡喃葡萄糖通过 $\alpha-1,4$ 糖苷键首尾相连而成环形低聚糖,具有一个环外亲水的疏水腔,能够选择性吸附各类客体分子在疏水空腔内形成稳定的主客体络合物。利用 β -环糊精修饰磁性石墨烯制备纳米复合材料,保留了磁性石墨烯和 β -环糊精两者的自身优点,也可以增加石墨烯的亲水性和分散性,避免石墨烯由于 $\pi-\pi$ 作用和范德华力作用而团聚的现象,提高萃取效率^[14-17]。

本研究利用改进的磁固相萃取对饲料进行预处理,自制了一种新型的吸附剂($\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{G}/\beta-\text{CD}$)对饲料中的 6 种镇静剂和 5 种 β -受体激动剂进行萃取,同时结合 HPLC-MS/MS 对其进行测定。本方法具有较高的灵敏度及精密性、较短的实验时间、较低的分析成本等特点,能满足目前的检测要求。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

LC-MS/MS 8050 三重四级杆液相色谱-串联质谱仪(日本 Shimadzu 公司);ST16R 高速冷冻离心机(美国 Thermo 公司);DZF-0632 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。

β -受体激动剂类:克伦特罗、沙丁胺醇、莱克多巴胺、西马特罗、特布他林;镇静剂类:氯丙嗪、地西泮、艾司唑仑、咪达唑仑、奥沙西泮、硝西泮纯度均大于 95%,购于 Dr. Ehrenstorfer 公司。

磁性石墨烯 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{G}$ (笔者所在实验室自制^[17]);甲酸、乙腈和甲醇(HPLC 级,美国 Thermo 公司);实验用水为 Milli-Q(美国 Millipore 公司)超纯水;其他试剂均为国产分析纯试剂。

1.2 标准储备液的配制

分别准确称取 10 mg 上述标准物质,采用甲醇配制成浓

度为 100 mg/L 的储备液,置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存,分别吸取 100 μL 配制好的标准溶液于 10 mL 容量瓶中,采用甲醇定容,配制成 1 mg/L 混合标准溶液,临用时稀释成适当浓度的混合标准工作液。

1.3 磁性石墨烯/ β -环糊精复合材料($\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{G}/\beta-\text{CD}$)的制备

$\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{G}/\beta-\text{CD}$ 参照文献[17]采用原位沉淀法制得。取磁性石墨烯 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{G}$ 600 mg 分散于 150 mL 水中,超声 1 h,加入 2.5 mL 浓氨水,室温下搅拌 10 min,加入 4.8 g β -环糊精,于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中搅拌 5 h。待溶液冷却至室温,用乙醇和水洗涤数次去除过量的 β -环糊精,用磁铁分离, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 h 后得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{G}/\beta-\text{CD}$ 。

1.4 样品前处理

称取 2.0 g 均质处理好的饲料样品于 50 mL 聚乙烯离心管中,加入 10 mL 80% 乙腈-水溶液,涡旋混匀,超声提取 5 min 后, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下以 4 000 r/min 离心 3 min,取上清液于 50 mL 鸡心瓶中。残渣用 10 mL 80% 乙腈-水溶液重复提取 1 次,合并 2 次提取液,旋转蒸发至干,用 10 mL 水复溶,转移至 15 mL 离心管中。

称取 60 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{G}/\beta-\text{CD}$ 加入到上述离心管中, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下超声 6 min,用磁铁分离固液两相。弃去上清液,加入 3 mL 乙腈,涡旋 2 min,磁性分离后将上清液转移至另一离心管中,重复解析 1 次,合并收集 2 次解析液, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氮吹近干。用 1.0 mL 甲醇复溶,过 0.22 μm 有机相滤膜,供 HPLC-MS/MS 测定。

1.5 测定方法

1.5.1 色谱条件 色谱柱:ACQUITY UPLC HSS T3($2.1\times 100\text{ mm},1.8\text{ }\mu\text{m}$);柱温: $40\text{ }^{\circ}\text{C}$;流速:0.3 mL/min;进样量:3 μL ;流动相:A 相为 0.1% 甲酸水溶液,B 相为 0.1% 甲酸甲醇溶液;梯度顺序:0~1.0 min,7% B;1.0~3.0 min,7%~25% B;3.0~5.0 min,25%~95% B;5.0~7.0 min,95% B;7.0~8.0 min,95%~7% B。

1.5.2 质谱条件 电喷雾离子源(ESI):正离子模式;温度: $400\text{ }^{\circ}\text{C}$;毛细管电压:4 000 V;雾化气流量:3.0 L/min;加热气流量:10.0 L/min;定性与定量离子对、碰撞能量等参数见表 1。

表 1 11 种待测物的质谱参数

编号	化合物	保留时间 (min)	监测离子对 (m/z)	Q1 pre bias (V)	碰撞能量 (eV)	Q3 pre bias (V)
1	西马特罗	3.91	220.20/143.10,220.20/202.15 [*]	11,11	24,10	28,21
2	沙丁胺醇	2.57	240.20/148.15,240.20/222.20 [*]	12,12	17,9	15,24
3	特布他林	3.79	226.20/125.10,226.20/152.10 [*]	20,20	22,15	23,10
4	莱克多巴胺	4.73	302.20/164.15,302.20/284.15 [*]	21,21	11,17	19,18
5	克伦特罗	4.44	277.10/259.10,277.10/203.05 [*]	18,18	11,16	19,21
6	咪达唑仑	4.98	326.10/249.05,326.10/291.10 [*]	12,12	37,27	27,14
7	硝西泮	5.72	281.90/180.05,281.90/236.00 [*]	14,14	38,24	19,25
8	氯丙嗪	5.99	319.10/246.00,319.10/86.10 [*]	11,11	23,20	26,16
9	艾司唑仑	5.40	294.90/192.00,294.90/267.10 [*]	14,15	23,24	20,28
10	奥沙西泮	5.53	287.25/241.05,287.25/193.10 [*]	11,11	23,31	25,21
11	地西泮	7.14	285.10/222.05,285.10/193.15 [*]	30,30	27,31	23,20

注: * 表示定量离子对(quantitative ion pair)。

2 结果与讨论

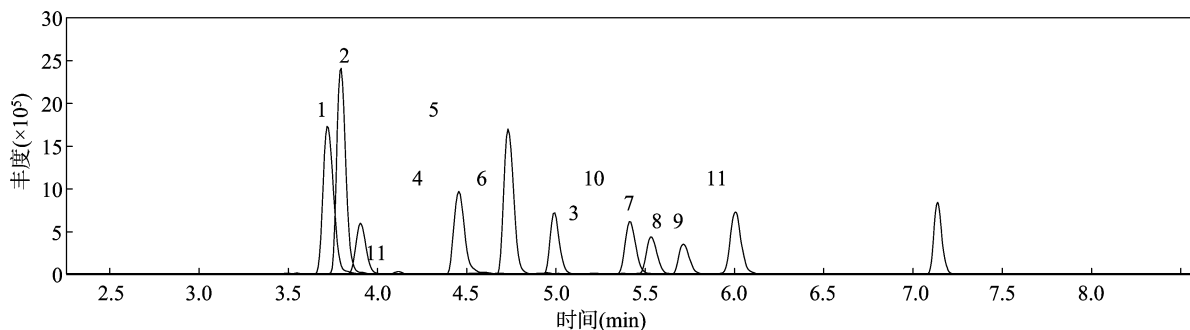
2.1 色谱及质谱条件优化

根据待测物特点,本研究选用 ESI 正离子模式作为其离子化方式。分别配制质量浓度为 200 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,采用一级质谱全扫描的方式获得各待测物的准分子离子,再对其进行二级质谱分析,确定每个待测物的定量、定性离子对,最后在多反应监测模式下进一步优化各种质谱参数。所选择的母离子、子离子和碰撞能量等参数见表 1。

本研究考察了 ACQUITY UPLC HSS T3 (2.1 \times 100 mm, 1.8 μm)、Ultimate UHPLC AQ-C₁₈ (2.1 \times 100 mm, 1.8 μm) 和 Kinetex@2.6 μm XB-C₁₈ (2.1 \times 100 mm, 2.6 μm) 3 种不同类型的色谱柱对 11 种待测物的灵敏度和分离效果。结果

表明,3 种色谱柱的灵敏度均能满足要求,但采用 ACQUITY UPLC HSS T3 柱时,待测物谱峰峰形较好,因此选用 ACQUITY UPLC HSS T3 色谱柱。

ESI 电离是在溶液状态下完成的,因此本研究进一步对流动相进行优化。文献表明,使用甲醇或在水相中添加 0.1% 甲酸均能使待测物获得较好的分离度和响应强度^[9-10]。本研究在此基础上考察了在甲醇中加入 0.1% 甲酸对 11 种待测物分离及峰型的影响。结果表明,当甲醇中加入 0.1% 甲酸后,虽对待测物响应强度影响不大,但峰型和重复性有明显改善。这可能是甲醇和水相中酸浓度相同,保证了在梯度洗脱过程中,2 种流动相混合时,pH 值恒定,容易平衡梯度。因此本研究选择 0.1% 甲酸甲醇-0.1% 甲酸水溶液作为流动相。11 种化合物的总离子流色谱图见图 1。



1—沙丁胺醇; 2—特布他林; 3—西马特罗; 4—克伦特罗; 5—莱克多巴胺; 6—咪达唑仑; 7—艾司唑仑; 8—奥沙西洋; 9—硝西洋; 10—氯丙嗪; 11—地西洋

图1 6种镇静剂和5种 β -受体激动剂混合标准溶液(50 $\mu\text{g/L}$)的总离子流(TIC)色谱

2.2 提取条件优化

文献显示,甲醇、乙酸乙酯和乙腈是兽药提取的常用试剂,由于饲料中蛋白质和脂类物质是主要的基质干扰物,所以选择了有更好的蛋白沉淀作用的乙腈作为提取试剂。

饲料的水分含量较低,直接用有机溶剂提取效果不佳。为改善提取效果,在提取时加入一定量水用以分散样品,增加有机试剂与样品的接触面积,从而提高提取效率。本研究进一步对体积分数为 60%、70%、80%、90% 的乙腈-水溶液和纯乙腈 5 种提取试剂进行比较。结果表明,当提取溶剂中乙腈体积分数为 80% 时,提取效率最高,通过 2 次分步提取,11 种待测物的回收率均大于 85%。

2.3 萃取条件优化

为得到 11 种待测物的最佳萃取条件,本研究分别考察了吸附剂用量、pH 值、萃取温度、萃取时间、洗脱溶剂的种类及用量、洗脱时间等因素对萃取效果的影响。

2.3.1 吸附剂用量 吸附剂的用量是影响萃取效率的重要因素,本研究分别对 20、40、60、80、100 mg 的 Fe_3O_4 -G/ β -CD 用量进行了考察,由图 2-A 可知,当 Fe_3O_4 -G/ β -CD 用量为 20~60 mg 时,萃取效率随 Fe_3O_4 -G/ β -CD 用量的增加而明显提高;继续增加用量萃取效率反而有降低趋势,可能是过多的 Fe_3O_4 -G/ β -CD 导致待测物洗脱不完全,因此选择吸附剂的用量为 60 mg。

2.3.2 pH 值 pH 值是影响吸附剂和待测物物化性质的重要因素,本研究考察了 pH 值在 2~10 时对 11 种待测物的萃取效率的影响,由图 2-B 可知,pH 值在 2~8 时,萃取效率随着 pH 值的增高而增大,这是由于 11 种待测物均为碱性化合

物,酸度系数(pKa) > 7,碱性条件下非离子状态存在,易与吸附剂吸附。pH 值继续升高,回收率有所下降,产生这现象的原因可能是活性基团容易在强碱条件下电离,影响了待测物与吸附剂之间的相互作用,因此选择 pH 值为 8。

2.3.3 萃取温度 温度可以改变待测物从样品扩散到吸附剂的传质速率,选择适当的温度有利于待测物的萃取,考察了萃取温度分别为 20、30、40、50、60 $^{\circ}\text{C}$ 时的萃取效果,由图 2-C 可知,萃取效率随着温度的升高而逐渐增加,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时萃取效率达到最大;温度继续升高萃取效率反而有所下降,可能是随着温度升高待测物在吸附剂和样品间分配系数降低的原因,因此最终选择萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3.4 萃取时间 固相萃取本质是待测物在提取试剂与吸附剂之间达到一个分配平衡,萃取效率与萃取时间有着直接的关系。选择适当的萃取时间不仅能提高萃取效果,还可以缩短萃取时间。本研究对萃取时间为 2、4、6、8、10 min 时的萃取效率进行比较,由图 2-D 可知,随着萃取时间的延长,萃取效率逐渐增大,当萃取时间达到 6 min 后萃取效率基本稳定,吸附已经饱和,达到萃取动态平衡。因此本研究选择萃取时间为 6 min。

2.3.5 洗脱溶剂的种类及体积 洗脱溶剂的种类是影响洗脱效率的重要因素,为了将待测物尽可能地由 Fe_3O_4 -G/ β -CD 中洗脱,本研究考察了甲醇、乙腈、乙酸乙酯和三氯甲烷 4 种试剂的洗脱效果,由图 2-E 可知,采用乙腈作为洗脱溶剂时对 11 种待测物的洗脱效率最好,因此选择乙腈作为洗脱溶剂。进一步考察了洗脱溶剂用量 1、2、3、4、5 mL 对洗脱效率的影响,由图 2-F 可知,当洗脱溶剂用量为 3 mL 时,11 种待

测物的回收率均大于 85%，继续增加洗脱溶剂用量，回收率无明显变化，因此选择 3 mL 乙腈作为洗脱溶剂。

2.3.6 洗脱时间 洗脱时间也是影响洗脱效率的一个重要因素，为更高效地将待测物从 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-G}/\beta\text{-CD}$ 中洗脱，考察洗脱时间 1、2、3、4、5 min 时的洗脱效果，由图 2-G 可知，2 min 就足以完全洗脱待测物。因此，选择洗脱时间为 2 min。

2.3.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-G}/\beta\text{-CD}$ 的重复利用 为考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-G}/\beta\text{-CD}$ 的重复利用性能，每次试验后，采用乙腈洗涤 3 次，

60℃ 烘干，再重新按“1.5”节进行处理。结果显示，当循环使用 5 次后，待测物的回收率仍在 80% 以上，说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-G}/\beta\text{-CD}$ 具有良好的稳定性和较高的重复利用率。

2.4 基质效应

基质效应在液相色谱-串联质谱分析中普遍存在，是基质成分和待测物在电喷雾离子源进行离子化时相互竞争所

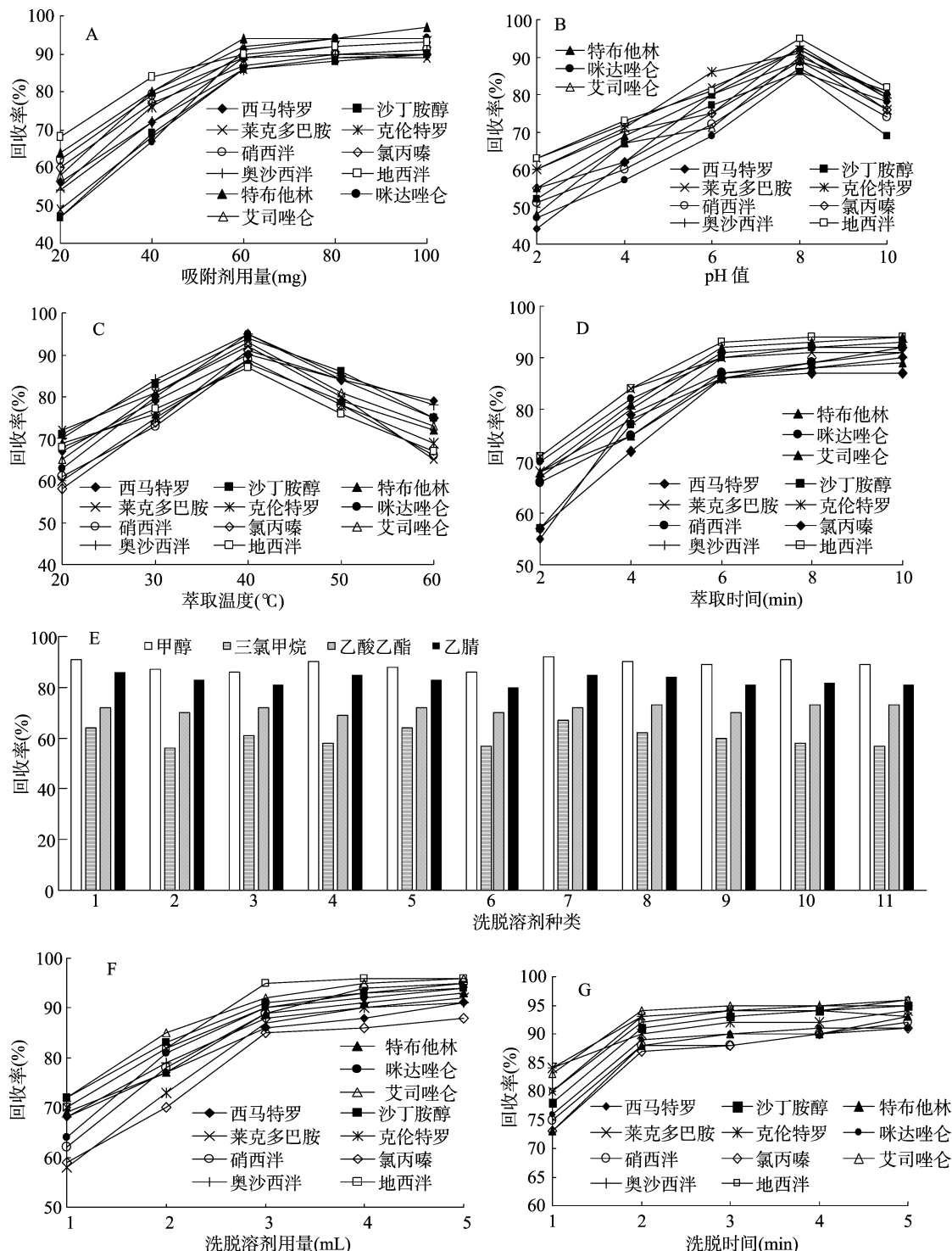


图2 吸附剂用量(A)、pH 值(B)、萃取温度(C)、萃取时间(D)、洗脱溶剂种类(E)、洗脱溶剂用量(F)和洗脱时间(G)对 11 种待测物磁固相萃取效果的影响

致。为评价基质效应,分别配制基质匹配标准曲线(添加含量为 1、5、10、20、50、100 μg/L)及对应的纯溶剂标准曲线。根据基质标准曲线与纯溶剂标准曲线的斜率比值评价 11 种待测物的基质效应。若斜率在 0.8~1.2 之间,表明基质效应不明显。结果表明,11 种待测物斜率在 0.833~0.905 之间,说明本研究的前处理方法可以有效消除饲料中蛋白质和脂类物质等引起的基质效应。但为了获得更加准确的定量结果,本研究仍采用基质匹配标准曲线以消除基质效应的影响。

表 2 11 种待测物的线性方程、回归方程、相关系数和定量限

化合物	线性关系 (μg/L)	回归方程	相关系数	定量限 (μg/kg)
西马特罗	1~100	$Y=721.15X-5\ 515.4$	0.991 5	2.53
沙丁胺醇	1~100	$Y=1\ 430.9X+1\ 431.8$	0.999 0	3.77
特布他林	1~100	$Y=1\ 068.1X+340.2$	0.992 7	3.54
莱克多巴胺	1~100	$Y=4\ 596.8X+354.51$	0.998 5	2.01
克伦特罗	1~100	$Y=1\ 067.32X+1\ 454.5$	0.993 7	1.95
咪达唑仑	1~100	$Y=1\ 314.7X+1\ 189.9$	0.999 5	3.55
硝西洋	1~100	$Y=2\ 422.5X+338.55$	0.998 6	4.16
氯丙嗪	1~100	$Y=2\ 726.1X+7\ 173.2$	0.994 3	2.50
艾司唑仑	1~100	$Y=4\ 142.9X+5\ 487.1$	0.995 8	1.38
奥沙西洋	1~100	$Y=1\ 446.2X+412.6$	0.999 2	2.66
地西洋	1~100	$Y=4\ 555.1X+8\ 191.5$	0.996 9	4.43

2.6 回收率与精密度

在空白配合饲料、浓缩饲料和预混饲料中分别添加 5、10、25 μg/kg 3 个水平的混合标准溶液,按照“1.4”节和“1.5”节前处理方法及测定条件重复测定 6 次。由表 3 可知,11 种待测物平均回收率为 84.7%~96.8%,相对标准偏差为 3.2%~10.8%,说明该方法具有较高的准确度和精密度。

与现行国家标准^[18-19]和文献^[9-10]相比,本方法在保证灵敏度的前提下,操作更加简便,同时将检测周期缩短至 1 h,更适合大批量样品的检测。

2.7 实际样品分析

用本方法对日常送检的配合饲料、浓缩饲料和预混饲料各 10 份进行分析,均无药物残留检出。

3 结论

本研究以自制的β-环糊精磁性石墨烯纳米材料为新型吸附剂,采用磁固相萃取技术,并结合 HPLC-MS/MS 建立了可同时测定饲料中 6 种镇静剂和 5 种β-受体激动剂的快速检测方法。结果表明,该方法具有简便、快速、准确度高、灵敏度高、经济的特点,且有效克服了基质干扰的问题,可以满足日常饲料样品快速检测的需求,为监管部门提供技术支撑。

参考文献:

[1]李秋生,胥传来,彭池方,等. 动物源食品中苯二氮卓类残留分析方法研究进展[J]. 食品科学,2007,28(8):521-524.
[2]王培龙. β-受体激动剂及其检测技术研究[J]. 农产品质量与安全,2014(1):44-51.
[3]孙 婷,王鹭晓,曾三妹,等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定猪肉中 20 种精神药物残留[J]. 色谱,2014(7):

2.5 线性范围和定量限

配制 6 个水平的基质匹配混合标准溶液进行测定,以色谱峰面积为纵坐标(Y),相应的质量浓度(μg/L)为横坐标(X)绘制标准曲线,得出 11 种待测物线性范围、线性回归方程和相关系数(表 2)。同时,根据 10 倍信噪比(S/N)确定待测物方法定量限(LOQ),表明 11 种待测物的线性关系良好,定量限为 μg/kg 数量级。

702-706.

[4]沈建忠,江海洋. 畜产品中β-受体激动剂残留及其危害[J]. 中国动物检疫,2011,28(6):27-28.
[5]蔡文金,应永飞,陆春波,等. 猪尿液中 7 种β-受体激动剂残留的一步法酶联免疫检测试剂盒的评价[J]. 中国兽药杂志,2017,51(8):26-29.
[6]汪丽萍,李 翔,孙 英,等. 气相色谱/质谱法测定猪肉中 4 种苯二氮类镇静剂残留[J]. 分析化学,2005,33(7):951-954.
[7]岳韩笑,雷 雯,杜晓宁,等. 同位素稀释-气相色谱-串联质谱法测定猪肉中残留的 4 种β-受体激动剂[J]. 质谱学报,2018,39(1):61-68.
[8]魏晋梅,罗玉柱,白云旭. 高效液相色谱法同时测定羊肉中的 11 种镇静剂类药物[J]. 食品工业科技,2014,35(10):95-97,102.
[9]周 鹏,林 钦,黄红霞,等. 稳定同位素稀释超高效液相色谱-串联质谱法测定饲料中 24 种禁用兽药含量[J]. 分析化学,2014,42(2):233-238.
[10]孙珊珊,朱丽君,胡廷喜,等. 超高效液相色谱-串联质谱测定饲料中镇静剂类和β-受体激素类药物残留[J]. 色谱,2018,36(2):150-158.
[11]Zhao Y, Wan L H, Bai X L, et al. Quantification of mycotoxins in vegetable oil by UPLC-MS/MS after magnetic solid-phase extraction[J]. Food Additives and Contaminants Part A-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2017, 34(7):1201-1210.
[12]白沙沙,李 芝,臧晓欢,等. 磁性石墨烯固相萃取-分散液液微萃取-气相色谱法测定水和绿茶中酰胺类除草剂残留[J]. 分析化学,2013,41(8):1177-1182.
[13]张贵江,臧晓欢,周 欣,等. 磁性石墨烯纳米粒子固相萃取与气相色谱-质谱相结合测定环境水样中的三嗪类除草剂[J]. 色谱,2013,31(11):1071-1075.
[14]冯 刚,平文卉,朱霞石. Fe₃O₄-β-环糊精聚合物固相萃取紫

表 3 空白样品中 11 种待测物的回收率和相对标准偏差 (n = 6)

序号	化合物	添加水平 ($\mu\text{g/kg}$)	配合饲料		浓缩饲料		预混饲料	
			回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
1	西马特罗	5	85.1	3.5	85.6	6.2	89.3	5.7
		10	91.6	6.6	88.7	7.1	90.2	4.8
		25	90.0	4.3	89.4	4.5	93.7	4.0
2	沙丁胺醇	5	86.8	7.1	85.6	10.3	88.5	7.5
		10	89.3	6.4	86.4	8.7	87.0	5.9
		25	92.5	3.2	88.5	7.3	92.5	4.2
3	特布他林	5	88.6	6.8	86.2	9.4	91.0	7.3
		10	84.7	9.5	88.7	5.8	87.6	3.4
		25	90.5	4.6	92.1	4.4	96.5	4.4
4	莱克多巴胺	5	89.5	8.1	86.1	9.2	88.7	7.9
		10	87.1	4.2	88.4	8.5	86.4	7.2
		25	95.7	4.9	93.2	7.2	93.8	5.0
5	克伦特罗	5	90.3	7.8	85.4	8.1	86.1	10.2
		10	93.5	5.6	94.2	7.4	88.2	7.7
		25	95.9	3.4	89.1	5.2	91.2	6.9
6	咪达唑仑	5	86.7	8.1	86.1	7.8	93.3	8.5
		10	89.6	6.7	86.7	5.8	88.0	7.2
		25	92.3	4.2	92.0	3.5	94.6	6.1
7	硝西洋	5	87.1	7.1	85.6	7.9	87.5	6.8
		10	89.5	4.6	88.3	8.1	88.9	5.2
		25	92.7	5.4	93.2	4.6	92.2	4.6
8	氯丙嗪	5	90.3	7.0	86.7	6.0	85.7	9.1
		10	92.5	4.6	89.5	6.8	88.6	7.7
		25	87.4	5.2	90.8	4.3	90.4	4.3
9	艾司唑仑	5	88.1	9.3	87.5	8.0	86.6	7.2
		10	86.5	5.8	89.2	7.6	92.6	5.7
		25	93.8	7.4	96.3	4.8	96.8	6.0
10	奥沙西洋	5	90.3	7.0	85.9	5.0	85.3	6.1
		10	92.5	5.7	89.3	4.8	89.4	5.6
		25	94.4	4.4	92.7	3.2	93.7	4.1
11	地西洋	5	87.9	6.8	87.6	7.8	90.2	9.7
		10	90.3	4.6	85.6	6.1	93.5	10.8
		25	94.7	5.7	90.3	4.3	96.4	6.4

外可见光谱法分离分析孔雀石绿[J]. 光谱学与光谱分析, 2016,36(2):436-441.

[15] Mahpishanian S, Sereshti H. One - step green synthesis of beta - cyclodextrin/Iron oxide - reduced graphene oxide nanocomposite with high supramolecular recognition capability: Application for vortex - assisted magnetic solid phase extraction of organochlorine pesticides residue from honey samples [J]. Journal of Chromatography A, 2017,1485(226):32-43.

[16] Bakheet A, Zhu X S. Determination of rhodamine b in food ssamples by Fe₃O₄ ionic liquids - β - cyclodextrin cross linked polymer solid phase extraction coupled with fluorescence spectrophotometry [J]. Journal of Fluorescence, 2017,27(3):1087-1094.

[17] 史冬峰,唐振平,黄华勇,等. β - 环糊精复合材料对 U(VI) 的吸附性能及机理[J]. 原子能科学技术, 2016,50(9):1556-1564.

[18] 中华人民共和国农业部. 饲料中 13 种 β - 受体激动剂的检测液相色谱 - 串联质谱法: 农业部 1063 号公告 - 6 - 2008 [S]. 2008.

[19] 中华人民共和国农业部. 饲料中盐酸异丙嗪、盐酸氯丙嗪、地西洋、盐酸疏利达嗪和奋乃静的同步测定 高效液相色谱法和液相色谱质谱联用法: NY/T 1458—2007. [S]. 北京, 2007.