

# 高效液相色谱-串联质谱法同时测定儿童彩泥类造型玩具中3种异噻唑啉酮类防腐剂

王瑾<sup>1\*</sup>, 任洁芳<sup>1</sup>, 张东雷<sup>1</sup>, 周敏<sup>2</sup>, 李祖光<sup>2</sup>, 张慧敏<sup>1</sup>

(1. 浙江省产品质量安全检测研究院, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江工业大学 化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

**摘要:**建立了儿童彩泥类造型玩具中异噻唑啉酮类防腐剂(2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MI)、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMI)和1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(BIT))的高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)测定方法。样品经甲醇超声提取、离心、过滤后,采用Kinetex® C<sub>18</sub>色谱柱(100 mm×3 mm, 2.6 μm)进行分离,流动相为甲醇-水,梯度洗脱,流速300 μL/min。在多反应监测(MRM)模式下定性,外标法定量。结果表明,3种异噻唑啉酮类防腐剂在1.0~100.0 μg/L质量浓度范围内线性关系良好( $r \geq 0.9990$ ),3种化合物的平均回收率为80.2%~109%,相对标准偏差(RSD,  $n=5$ )为1.3%~7.0%。MI、CMI和BIT的检出限(LOD)分别为10、10、20 μg/kg,定量下限(LOQ)分别为30、30、60 μg/kg。

**关键词:**高效液相色谱-串联质谱;异噻唑啉酮类防腐剂;儿童彩泥类造型玩具

中图分类号:O657.63;S482.294 文献标识码:A 文章编号:1004-4957(2019)11-01384-05

## Determination of Three Isothiazolinone Preservatives in Children's Color Clay Modeling Toys by High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

WANG Jin<sup>1\*</sup>, REN Jie-fang<sup>1</sup>, ZHANG Dong-lei<sup>1</sup>, ZHOU Min<sup>2</sup>, LI Zu-guang<sup>2</sup>, ZHANG Hui-min<sup>1</sup>

(1. Zhejiang Institute of Product Quality and Safety Inspection, Hangzhou 310018, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** A rapid analytical method was developed for the determination of three isothiazolinone preservatives, i. e. 2-methyl-4-isothiazoline-3-one (MI), 5-chloro-2-methyl-4-isothiazoline-3-one (CMI) and 1, 2-benzothiazol-3-one (BIT) in children's color clay modeling toys by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). The sample was ultrasonically extracted with methanol, then filtrated after centrifugation, and finally separated on a Kinetex® C<sub>18</sub> column (100 mm×3 mm, 2.6 μm) by gradient elution with methanol and water as mobile phases at a flow rate of 300 μL/min. The sample was analyzed by HPLC-MS/MS in multiple reaction monitoring (MRM) mode, and quantified by the external standard method. Results showed that there were good linear relationships for three analytes in the concentration range of 1.0-100.0 μg/L with correlation coefficients ( $r$ ) not less than 0.9990. Average recoveries for the analytes ranged from 80.2% to 109%, with relative standard deviations (RSD,  $n=5$ ) of 1.3%-7.0%. The limits of detection (LOD) for MI, CMI and BIT were 10, 10 and 20 μg/kg, and the limits of quantitation (LOQ) were 30, 30 and 60 μg/kg, respectively.

**Key words:** high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); isothiazolinone preservatives; children's color clay modeling toys

异噻唑啉酮类化合物是一种广谱、高效、非氧化性杀菌防腐剂,该化合物稳定性强、使用成本低,广泛应用于玩具、纺织品、造纸、皮革、涂料、化妆品等行业<sup>[1-5]</sup>,其中常见的有2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MI)、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMI)和1,2-苯并异噻唑啉-3-酮(BIT)等。研究表明,该类

收稿日期:2019-07-10;修回日期:2019-08-10

基金项目:浙江省质量技术监督系统科研计划项目(20180101)

\*通讯作者:王瑾,硕士,高级工程师,研究方向:日用消费品安全风险研究, E-mail: wjin\_920@163.com

物质是一类致敏剂,可能引起过敏或皮炎等反应,过量接触还可导致皮肤灼伤,其中以MI和CMI的致敏性和刺激性最强<sup>[6-7]</sup>。国内外对食品接触材料、化妆品、玩具等日用品中异噻唑啉酮类防腐剂的使用制定了严格的法规标准。欧盟玩具协调标准EN 71-9-2005<sup>[8]</sup>中明确限定了MI、CMI和BIT在玩具皮革、玩具中的液体、造型粘土及类似物等玩具材料中的限量分别为10、10、5 mg/kg,且MI和CMI的总限量为15 mg/kg。

目前,异噻唑啉酮类物质的检测方法主要有分光光度法<sup>[9]</sup>、气相色谱法<sup>[10]</sup>、气相色谱-质谱联用法<sup>[11-13]</sup>、液相色谱<sup>[14-15]</sup>和LC-MS/MS<sup>[16-18]</sup>等。欧盟玩具协调标准EN 71-10<sup>[19]</sup>和EN 71-11<sup>[20]</sup>分别详细说明了异噻唑啉酮类化合物的提取和测定方法,以去离子水萃取玩具材料中的目标物后,采用液相色谱-紫外检测进行测定,但该方法灵敏度低,方法定量下限即为限量要求,且易出现假阳性,无法满足检测需求。而LC-MS/MS因分析时间短、选择性好、灵敏度高,更适用于复杂体系中高沸点或热稳定性差等物质的测定,同时随着色谱技术的不断发展,仪器普及率也较高,样品预处理也相对简单。然而,应用HPLC-MS/MS测定彩泥类造型玩具中异噻唑啉酮类物质的检测未见报道。因此,本文建立了一套简单、快速、准确测定儿童彩泥类造型玩具中异噻唑啉酮类物质的HPLC-MS/MS分析方法,该方法可满足欧盟玩具标准的相关限量要求。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

QTRAP® 5500 三重四极杆串联质谱仪(美国AB公司),LC-20AD<sub>XR</sub> 高效液相色谱仪(日本岛津公司),Milli-Q 超纯水仪(美国Millipore公司),台式高速离心机(Sigma公司),涡旋振荡器(IKA公司),超声波清洁器(上海科导公司),电子天平(梅特勒-托利多公司)。

标准品:MI(纯度97.01%),CMI(纯度98.51%),BIT(纯度99.58%),均购自德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司。

甲醇(色谱纯,Merck公司),乙酸铵(色谱级,≥99.0%,Aladdin公司),实验用水均符合GB/T 6682-2008<sup>[21]</sup>的实验室一级用水。

### 1.2 标准溶液的配制

标准储备液:分别准确称取10.0 mg(精确至0.1 mg)MI、CMI、BIT标准品于10 mL容量瓶中,甲醇溶解定容,配制成1 000 mg/L单标储备液,于-18 °C棕色玻璃瓶中保存。

混合标准中间液:分别准确移取1 000 mg/L单标储备液100 μL于10 mL容量瓶,甲醇稀释定容,得10 mg/L混合标准溶液,于4 °C棕色玻璃瓶中保存;再将10 mg/L混合标准溶液用甲醇稀释至1 mg/L,得1 mg/L混合标准溶液,现配现用。

空白基质提取液:样品按照“1.3”条件进行前处理和仪器分析,确定样品为阴性样品,其提取液可作为空白基质提取液。

溶剂混合标准溶液的配制:准确吸取1 mg/L混合标准溶液,以甲醇-水(1:1,体积比)稀释,配制成1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L的系列混合标准工作溶液。

基质混合标准溶液的配制:准确吸取1 mg/L混合标准溶液,以空白基质提取液稀释,配制成1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L的系列基质混合标准工作溶液。

### 1.3 样品前处理

准确称取0.50 g试样(精确至0.01 g)于50 mL聚丙烯离心管内,加入15.0 mL甲醇,超声提取30 min,8 000 r/min离心5 min,准确移取上清液1.0 mL,用水1:1稀释,涡旋混匀后过0.22 μm有机滤膜,上机测定。

若按上述前处理过程,提取液中分析物浓度超出方法的线性范围时,则需用甲醇-水(1:1,体积比)进行必要的稀释处理。

### 1.4 LC-MS/MS 条件

液相色谱条件:色谱柱Kinetex® C<sub>18</sub>柱(100 mm×3 mm,2.6 μm);柱温:35 °C;进样量:2 μL;流速:300 μL/min;流动相:A为甲醇,B为水,梯度洗脱:0~2.0 min,20% A;2.0~4.0 min,

20%~80% A; 4.0~8.0 min, 80% A; 8.0~9.0 min, 80%~20% A; 9.0~10.0 min, 20% A。

质谱条件: 离子源: 电喷雾离子源 (ESI); 扫描模式: 正离子模式; 检测方式: 多反应监测 (MRM); 离子源温度: 550 °C; 雾化气: 0.38 MPa; 辅助气: 0.38 MPa; 气帘气: 0.24 MPa; 喷雾电压: 5 000 V, 质谱采集参数见表 1。

表 1 MI、CMI、BIT 的质谱采集参数

Analyte	MRM Transition ( $m/z$ )	DP (V)	CE (V)
MI	115.9/70.9*, 115.9/101.0	70, 70	27, 29
CMI	149.9/87.0*, 149.9/134.9	70, 70	50, 31
BIT	152.0/109.0*, 152.0/105.0	70, 70	25, 30

\* quantitative ion pair

## 2 结果与讨论

### 2.1 质谱 - 色谱条件的优化

2.1.1 质谱条件的优化 MI、CMI、BIT 3 种化合物的结构中均含氮基团, 易结合质子得到正离子, 因此选择电喷雾电离正离子模式 (ESI<sup>+</sup>)。分别配制 50 μg/L 的 MI、CMI、BIT 单标溶液, 采用针泵进样模式, 进行一级母离子扫描, 获得准分子离子峰 [M + H]<sup>+</sup>。选择 3 种化合物的母离子 (MI:  $m/z$  115.9、CMI:  $m/z$  149.9、BIT:  $m/z$  152.0), 对每个母离子分别进行二级碎片扫描, 得到碎片的离子信息, 选取 2 个响应较大的碎片作为子离子, 建立 MRM 离子对, 分别优化 DP、CE 电压值, 3 种化合物的质谱参数见表 1。

2.1.2 色谱条件的优化 实验采用 Kinetex ® C<sub>18</sub> 柱 (100 mm × 3 mm, 2.6 μm) 进行分离, 以甲醇 - 水为流动相, 考察了甲醇 - 水的两相比例及梯度洗脱程序, 发现以甲醇 - 水 (20 : 80)、甲醇 - 水 (30 : 70) 等度洗脱时, BIT 的峰形差; 当采取梯度洗脱程序时, 3 种异噻唑啉酮类物质在 10 min 内有较好的分离度和峰形。实验同时考察了相同梯度洗脱条件下, 甲醇 - 水和甲醇 - 2 mmol/L 乙酸铵水溶液的分 离效果, 结果表明, 甲醇 - 2 mmol/L 乙酸铵梯度洗脱时, 3 种化合物的峰形较好, 可有效降低基线背景, 但响应强度低; 而以甲醇 - 水梯度洗脱时, 3 种化合物的峰形好、响应强度高。因此, 最终选用甲醇 - 水作为流动相, 在梯度洗脱程序下, 10 min 内可完成分析, MI、CMI、BIT 的保留时间分别为 1.91、4.86、5.59 min。图 1 为优化实验条件下, 5.0 μg/L 异噻唑啉酮类化合物混合标准溶液的总离子流色谱图。

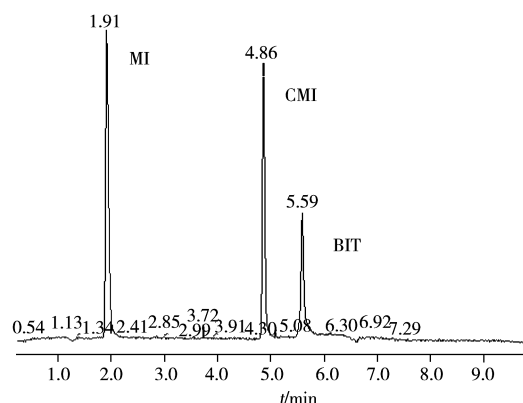


图 1 MI、CMI 和 BIT 的总离子流色谱图

Fig 1 Total ion chromatogram of MI, CMI and BIT

### 2.2 样品前处理条件的优化

2.2.1 提取溶剂的优化 选择超轻粘土、水晶泥阳性样品进行提取溶剂的优化, 由于异噻唑啉酮类化合物易溶于水、甲醇等有机溶剂, 因此本实验比较了水、甲醇、甲醇 - 水 (1 : 1, 体积比) 3 种提取溶剂的提取效果。结果显示, 甲醇的提取效率明显优于其他两种溶剂, 因此选择甲醇作为最佳提取溶剂。

2.2.2 超声提取时间的选择 以甲醇为提取溶剂, 比较了不同超声提取时间 (5、10、20、30、40 min) 对 3 种化合物提取效率的影响。结果显示, 随超声时间的延长, 3 种化合物的提取效率增大, 超声 30 min 后, 继续延长超声时间, 3 种化合物的提取效率基本不变, 故选择最佳超声时间为 30 min。

### 2.3 方法学评价

2.3.1 基质效应 基质效应是指样品中除目标物以外的组分对目标物测定值的影响, 一般有基质增强效应和基质减弱效应。在色谱 - 质谱联用分析中, 需对基质效应进行评价, 并采取措施, 保证结果的准确可靠。降低基质效应的常见方法有稀释样品溶液、增加净化步骤、优化色谱分离条件、采用同位素内标、配制基质匹配标准溶液等<sup>[22]</sup>。本实验考察了 3 种化合物在两类造型玩具 (水晶泥、超轻粘土) 中的基质效应。采用标准曲线斜率比较法, 即使用相对响应值法研究不同样品对 3 种异噻唑啉酮类

防腐剂的基质效应, 根据公式  $Me = Am/Ac \times 100\%$  进行量化评估, 式中  $Me$  表示基质效应,  $Am$  表示基质匹配标准曲线斜率,  $Ac$  表示纯溶剂标准曲线斜率。当  $Me < 100\%$  时, 为基质抑制效应; 当  $Me$  大于  $100\%$  时, 为基质增强效应。当  $90\% \leq Me \leq 110\%$  为弱基质效应, 无需采取补偿措施。结果显示, 对于水晶泥样品, MI 的基质效应最明显; 对于超轻粘土样品, MI、CMI 的基质效应明显(见表2)。为了消除基质效应的影响, 本研究采用基质匹配标准曲线进行定量分析。

针对异噻唑啉酮类防腐剂含量较高的样品, 提取液上机浓度已超出标准曲线的线性范围, 需对提取液进行必要的稀释处理。经实验研究发现, 当提取液稀释 10 倍后进样时, 基质效应影响较小, 可不考虑基质效应的影响。

表2 基质匹配标准曲线与溶剂标准曲线的比较

Table 2 Comparison of matrix-matched calibration and solvent calibration

Analyte	Matrix	Me(%)	Regression equation	r	LOD( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	LOQ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
MI	Methanol-water(甲醇-水)	-*	$Y = 1.74 \times 10^5 X - 1.74 \times 10^4$	0.999 8	-	-
	Slime(水晶泥)	133.3	$Y = 2.32 \times 10^5 X + 7.40 \times 10^4$	0.999 1	10	30
	Ultra-light clay(超轻粘土)	117.8	$Y = 2.05 \times 10^5 X + 1.57 \times 10^5$	0.999 1	10	30
CMI	Methanol-water(甲醇-水)	-	$Y = 1.54 \times 10^5 X - 2.64 \times 10^4$	0.999 7	-	-
	Slime(水晶泥)	109.7	$Y = 1.69 \times 10^5 X + 1.39 \times 10^4$	0.999 2	10	30
	Ultra-light clay(超轻粘土)	124.7	$Y = 1.92 \times 10^5 X + 1.49 \times 10^5$	0.999 0	10	30
BIT	Methanol-water(甲醇-水)	-	$Y = 8.08 \times 10^4 X - 3.34 \times 10^4$	0.999 3	-	-
	Slime(水晶泥)	105.2	$Y = 8.50 \times 10^4 X + 2.45 \times 10^4$	0.999 8	20	60
	Ultra-light clay(超轻粘土)	98.3	$Y = 7.94 \times 10^4 X - 1.13 \times 10^4$	1.000 0	20	60

\* : no data

**2.3.2 线性范围与检出限** 在优化条件下, 按“1.2”配制 MI、CMI、BIT 的系列浓度基质混合标准溶液, 经 LC-MS/MS 测定后, 以定量离子峰面积( $Y$ )为纵坐标, 分析物质量浓度( $X$ ,  $\mu\text{g}/\text{L}$ )为横坐标, 绘制标准曲线。MI、CMI、BIT 在甲醇-水、水晶泥基质、超轻粘土基质中的线性方程、相关系数( $r$ )、检出限(LOD,  $S/N=3$ )及定量下限(LOQ,  $S/N=10$ )列于表2。结果显示, MI、CMI、BIT 均在  $1.0 \sim 100.0 \mu\text{g}/\text{L}$  范围内呈良好的线性关系, 相关系数均不小于 0.999 0, MI、CMI 和 BIT 的仪器定量下限分别为 0.5、0.5、1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 方法检出限分别为 10、10、20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 方法定量下限分别为 30、30、60  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

**2.3.3 回收率与相对标准偏差** 在水晶泥、超轻粘土阴性样品中分别添加 0.06、0.6、2.0  $\text{mg}/\text{kg}$  混合标准溶液, 指画颜料阳性样品中分别添加 4、8、10  $\text{mg}/\text{kg}$  混合标准溶液, 每个浓度水平加标 5 次, 按优化方法进行加标回收率实验。考虑基质效应, 其中水晶泥、超轻粘土阴性样品用基质匹配标准曲线校正, 指画颜料阳性样品用甲醇-水配制的标准曲线校正, 并计算回收率和相对标准偏差(RSD), 结果见表3。结果表明: MI、CMI、BIT 的平均回收率为 80.2%~109%, RSD 不大于 8%, 方法的准确度及精密度均满足日常检测的需求。

表3 不同基质中 MI、CMI 和 BIT 的回收率及相对标准偏差

Table 3 Recoveries and RSDs of MI, CMI, BIT in different matrixes

Sample	Compound	Original (mg/kg)	Spiked (mg/kg)	Found (mg/kg)	Recovery (%)	RSD ( $n=5, \%$ )
Slime (水晶泥)	MI	-*	0.060, 0.600, 2.000	0.060, 1.008, 2.029	100, 101, 101	4.6, 3.3, 2.0
	CMI	-	0.060, 0.600, 2.000	0.063, 4.057, 9.184	106, 96.3, 92.5	3.2, 3.4, 2.2
	BIT	-	0.060, 0.600, 2.000	0.062, 7.015, 9.201	104, 103, 101	1.8, 1.7, 2.6
Ultra-light clay (超轻粘土)	MI	-	0.060, 0.600, 2.000	0.055, 3.058, 1.604	92.2, 96.7, 80.2	3.4, 1.6, 3.8
	CMI	-	0.060, 0.600, 2.000	0.065, 5.059, 3.165	109, 99.7, 82.9	2.5, 4.7, 4.0
	BIT	-	0.060, 0.600, 2.000	0.062, 8.053, 3.162	105, 89.2, 81.3	5.0, 2.9, 2.1
Finger paint (指画颜料)	MI	4.16	4.00, 8.00, 10.00	7.73, 10.71, 12.91	89.1, 81.8, 87.5	2.1, 1.3, 2.4
	CMI	8.30	4.00, 8.00, 10.00	12.25, 16.25, 19.10	98.9, 99.4, 108	2.6, 1.3, 3.5
	BIT	-	4.00, 8.00, 10.00	3.93, 7.33, 9.73	98.3, 91.6, 97.3	7.0, 2.0, 5.1

\* no detected

**2.3.4 实际样品的检测** 取市售 15 种儿童彩泥类造型玩具, 采用本方法测定样品中 MI、CMI 和 BIT

含量。结果显示,7批次产品中检出异噻唑啉酮类防腐剂(如表5),检出样品包括水晶泥类、超轻粘土类和指画颜料类,其中有3批次超出了欧盟玩具指令中规定的限量要求。

表5 7种儿童彩泥类造型玩具中3种异噻唑啉酮类防腐剂的含量  
Table 5 Contents of three isothiazolinone preservatives in 7 samples of modeling toys

Sample No.	Sample	Content(mg/kg)			Sample No.	Sample	Content(mg/kg)		
		MI	CMI	BIT			MI	CMI	BIT
1	Ultra-light clay(超轻粘土)	5.97	9.72	-*	10	Slime(神奇水晶泥)	9.18	-	-
2	Slime(水晶泥)	8.76	22.1	-	11	Slime(水晶泥)	3.39	3.99	-
6	Ultra-light clay(超轻粘土)	0.72	4.83	-	15	Ultra-light clay(超轻粘土)	-	-	230
8	Finger paint(手指彩数字画)	4.16	8.30	-					

\* no detected

### 3 结论

本文建立了HPLC-MS/MS快速测定儿童彩泥类造型玩具中3种异噻唑啉酮类防腐剂的分析方法。该方法简单、灵敏,具有较高的准确性和重现性,方法的检出限和定量下限可满足欧盟玩具协调标准EN 71-9:2005+A1:2007中对3种防腐剂的限量要求。应用本方法对15批彩泥类造型玩具样品进行了检测,检出7批次阳性样品,其中3批次超出限量要求,说明该类玩具在生产过程中存在超量使用3种异噻唑啉酮类防腐剂的情况,存在安全风险,政府应加强监管。

#### 参考文献:

- [1] Fu Z Y, Wang Q, Jia L N, Yu L M. *Mater. Rev.* (付忠叶, 王庆, 贾兰妮, 于良民. 材料导报), **2012**, 26(S19): 291-296.
- [2] Chen Y C, Xie X B, Shi Q S, Ouyang Y S, Chen Y B. *Fine and Specialty Chemicals*(陈艺彩, 谢小保, 施庆珊, 欧阳友生, 陈仪本. 精细与专用化学品), **2010**, 18(1): 43-46.
- [3] Li S C, Tang C B. *J. Silk*(李世超, 唐长波. 丝绸), **2009**, (9): 29-31.
- [4] Liu Y Y, Kong L H, Zhu Q, Guo Y L. *Textile Auxiliaries*(刘玉勇, 孔令红, 朱泉, 郭玉良. 印染助剂), **2009**, 26(10): 15-18.
- [5] Li H, Zhou J, Shi R, Chen W Y. *Afr. J. Biotechnol.*, **2011**, 10(65): 14493-14497.
- [6] Hahn S, Schneider K, Gartiser S, Heger W, Mangelsdorf I. *Environ. Health*, **2010**, 9(7): 1-11.
- [7] Si X S, Yang J W, Hang L. *Appl. Chem. Ind.*(司新生, 杨俊伟, 杭磊. 应用化工), **2011**, 40(10): 1789-1791.
- [8] EN 71-9:2005+A1:2007 Safety of Toys—Part 9. Organic Chemical Compounds—Requirements.
- [9] Zheng J, Chen Y Q, Gong C, Huang H. *J. Zhengzhou Univ. : Nat. Sci. Ed.*(郑静, 陈燕青, 龚晨, 黄焕. 郑州大学学报:理学版), **2011**, 43(1): 122-124.
- [10] Lu J, Jiao X M, Tong X B, Pang Y J, Li Y. *China Surfactant Detergent Cosmetics*(陆军, 矫筱蔓, 佟晓波, 庞燕军, 李莹. 日用化学工业), **2012**, 42(2): 146-149.
- [11] Park S K, Kwon J H. *Chemosphere*, **2016**, 144: 2270-2276.
- [12] Sun J, Tan L, Cao L, Wang W G, Feng Y L, Hang T J. *Chin. J. Chromatogr.*(孙晶, 谭力, 曹玲, 王伟国, 冯有龙, 杭太俊. 色谱), **2019**, 37(3): 331-339.
- [13] Zhang P Q, Xu A F, Du X M, Han L P, Li Q. *Mod. Chem. Ind.*(章平泉, 许嵩飞, 杜秀敏, 韩丽萍, 李青. 现代化工), **2018**, 38(6): 233-236.
- [14] Jiang X D, Zhang Y B, Gao Z L, Cao X N. *Chem. Reagents*(蒋晓丹, 张祎彬, 高忠林, 曹旭妮. 化学试剂), **2015**, 37(3): 235-238.
- [15] Wang C, Zhang Q, Wang X. *J. Environ. Healthy*(王超, 张青, 王星. 环境与健康杂志), **2007**, 24(6): 449-450.
- [16] Kawakami T, Isama K, Ikarashi Y. *J. Environ. Sci. Health A*, **2014**, 49(11): 1209-1217.
- [17] Wei Z D, Han F. *Anhui Chem. Ind.*(卫志东, 韩枫. 安徽化工), **2018**, 44(3): 105-107.
- [18] Wittenberg J B, Canas B J, Zhou W, Wang P G, Rua D, Krynetsky A J. *J. Sep. Sci.*, **2015**, 38(17): 2983-2988.
- [19] EN 71-10:2005 Safety of Toys—Part 10. Organic Chemical Compounds—Sample Preparation and Extraction.
- [20] EN 71-11:2005 Safety of Toys—Part 10. Organic Chemical Compounds—Methods of Analysis.
- [21] GB/T 6682-2008. Water for Analytical Laboratory Use—Specification and Test Methods. National Standard of the People's Republic of China(分析实验室用水规格和试验方法. 中华人民共和国国家标准).
- [22] Tian C X, Jin S Q, Zhu B Q, Wang Y Y, Zhen L Q, Chen W Q, Luo J W. *Chin. J. Anal. Lab.*(田春霞, 金绍强, 朱炳祺, 王远远, 郑丽琼, 陈万勤, 罗金文. 分析实验室), **2019**, 38(4): 438-441.

(责任编辑:龙秀芬)