

气相色谱-负离子化学电离质谱法分析深海鱼油 食品中的五种多溴联苯醚残留

林竹光¹, 涂逢樟^{1,2}, 马 玉¹, 陈美瑜¹, 张莉莉¹,
孙若男¹, 邹西梅¹, 李小波¹, 陈招斌¹

(1. 厦门大学化学化工学院化学系 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 龙岩学院化学与材料工程系, 福建 龙岩 364000)

摘要:建立了气相色谱-负离子化学电离质谱法(GC-NCI/MS)同时分析深海鱼油食品中5种多溴联苯醚残留的分析方法。深海鱼油食品用正己烷超声提取、中性与酸性硅胶色谱柱净化和正己烷洗脱后,以PCB103为内标物,采用GC-NCI/MS的选择离子监测方式(SIM)分析;同时探讨了5种多溴联苯醚的NCI/MS特征离子的断裂机理。当空白深海鱼油食品的加标浓度为20.0和100.0 μg/kg时,加标回收率为88.6%~111.3%,相对标准偏差为3.8%~13.5%,方法的检测限为0.77~1.34 μg/kg,线性范围为1.0~500.0 μg/kg,相关系数均大于0.999 2。此方法已成功应用于深海鱼油食品中5种痕量多溴联苯醚残留的同时分析。

关键词:气相色谱-负离子化学电离质谱(GC-NCI/MS);多溴联苯醚;深海鱼油

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2007)02-0262-05 栏目类别:研究论文

Determination of Five Polybrominated Diphenyl Ether Residues in Deep-Sea Fish Oil Using Gas Chromatography-Negative Chemical Ionization/Mass Spectrometry

LIN Zhuguang¹, TU Fengzhang^{1,2}, MA Yu¹, CHEN Meiyu¹, ZHANG Lili¹,
SUN Ruonan¹, ZOU Ximei¹, LI Xiaobo¹, CHEN Zhaobin¹

(1. Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education, Department of Chemistry,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Chemistry and Material Engineering, Longyan University, Longyan 364000, China)

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are a kind of brominated flame retardants (BFRs), which refer to compounds used in some plastics to impede or even suppress the combustion process. As the emission or disposal of plastics, PBDE residues have been found in both environment and biota. In this work, an analytical method was developed for the simultaneous determination of 5 PBDE residues in deep-sea fish oil. PBDEs were extracted from deep-sea fish oil with *n*-hexane, cleaned up on a silical gel column, and determined by using gas chromatography-negative chemical ionization/mass spectrometry (GC-NCI/MS) in the selected ion-monitoring (SIM) mode, with PCB103 as the internal standard. Meanwhile, the characteristic ion and fragmentation mechanism of some PBDEs in NCI/MS were evaluated. Recovery studies were performed at 20.0 and 100.0 μg/kg fortification levels for each PBDE, and the recoveries ranged from 88.6% to 111.3% with relative standard deviations between 3.8% and 13.5% for different PBDEs. The limits of detection (LOD) were from 0.77 to 1.34 μg/kg for different PBDEs. The developed method was linear over the range assayed, 1.0–500.0 μg/kg, with correlation coefficients larger than 0.999 2. The developed method has also been successfully applied to the determination of PBDEs in several deep-sea fish oil samples and the three most abundant PBDEs (PBDE-47, PBDE-99 and PBDE-100) were found.

Key words: gas chromatography-negative chemical ionization/mass spectrometry (GC-NCI/MS); polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); deep-sea fish oil

多溴联苯醚(PBDEs)是含溴持久性有机污染物,具有阻燃效率高、热稳定性好和价格便宜等特点,已被作为一种添加型阻燃剂广泛应用在电子、电器、化工、交通、建材、纺织、石油和采矿等领域^[1]。

PBDEs具有一定的挥发性,亲脂性强,化学性质稳定,可以随着食物链而发生生物富集和放大。最近的研究证实,PBDEs这一类溴化物会干扰甲状腺激素,妨碍人类和动物脑部与中枢神经系统的正常发育^[2,3]。基于PBDEs残留的危害性,其分析监测和寻找替代物问题已引起广泛重视。PBDEs共有209个同类异构体,其分子结构见图1。

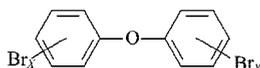


图 1 多溴联苯醚的分子结构式($X + Y \leq 10$)

Fig. 1 The chemical structures of PBDEs ($X + Y \leq 10$)

我国PBDEs污染状况的分析研究报道较少,主要集中于海洋和河流近岸沉积物的分析研究^[4-7],这些分析研究主要建立在气相色谱的分离与分析技术基础之上,即样品经过严格的提取和净化后,采用气相色谱-电子捕获检测法(GC-ECD)分析,或者采用气相色谱-电子轰击电离质谱法(GC-EL/MS)分析,或者采用气相色谱-负离子化学电离质谱法(GC-NCI/MS)分析,也有采用灵敏度高和选择性强的高分辨质谱(HRMS)进行分析的。

国外已有对半成品深海鱼油中PBDEs残留的分析报道^[8,9],但国内未见相关的报道。由于海洋生物对含4~6个溴的PBDEs吸收强、代谢慢和生物富集性强^[10],因此生物体内主要富集有PBDE-47、PBDE-99、PBDE-100、PBDE-153和PBDE-154;其中以PBDE-47残留最多,一般占PBDEs总残留的50%以上。

本文采用GC-NCI/MS选择离子监测(SIM)方法对深海鱼油食品中5种PBDEs的残留进行了分析测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:Shimadzu GC/MS-QP 2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司);配备NCI源;KQ 3200E 超声波清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司);DK-S22型电热恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司);SHB-ⅢA循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);自制的氮吹浓缩装置;自制的减压过滤装置。

试剂:正己烷和二氯甲烷,均为农残级试剂(美

国Tedia公司);异辛烷(纯度为100%,购于美国Accu Standard公司);无水硫酸钠(分析纯),于650℃马弗炉中烘烤4h;硅胶(分析纯),100~200目,于650℃马弗炉中烘烤4h,使用前于140℃烘箱中烘烤2h以上,加5%超纯水去活化,按质量比1:1加入浓硫酸,搅拌均匀,保存于密闭容器内。

PBDEs标准物质:PBDE-47(2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether),PBDE-99(2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether),PBDE-100(2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether),PBDE-153(2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether),PBDE-154(2,2',4,4',5,6-hexabromodiphenyl ether),质量浓度均为 $(50.02 \pm 2.000) \mu\text{g/mL}$,密封于玻璃安瓿瓶中,溶剂为异辛烷。

内标物(IS):PCB103(2,2',4,5',6-pentachlorobiphenyl),购于美国Accu Standard公司。

PBDEs系列混合标准溶液的配制:用正己烷将上述5种PBDE标准溶液稀释成每种PBDE均为10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的储备液,再根据分析需要,用正己烷稀释成不同浓度的含有10 ng/mL PCB103的系列混合标准溶液。

1.2 深海鱼油食品的提取和净化

提取:称取0.5~1.0 g深海鱼油食品于25 mL离心试管中,加入5.0 mL正己烷,置于超声波清洗器内水浴超声提取10 min。

净化:在20 cm \times 1.5 cm的玻璃色谱柱(带双通活塞)内填入适量的玻璃毛,再依次填入1.0 cm高无水硫酸钠、2.0 g中性硅胶、7.0 g酸化硅胶(用50%的浓硫酸酸化)和1.0 cm高无水硫酸钠。先用10 mL正己烷淋洗玻璃色谱柱,再将提取液转移至玻璃色谱柱内,在减压过滤装置中先用15.0 mL正己烷洗脱,再用10.0 mL二氯甲烷洗脱,洗脱过程中控制双通活塞使洗脱液的流速为1~2滴/s。将洗脱液置于40℃恒温水浴中氮吹浓缩近干,然后加入用正己烷配制的10 ng/mL PCB103标准溶液1.00 mL于带刻度的小测试瓶中,氮吹定容至1.00 mL,供下一步进行仪器分析。

1.3 GC-NCI/MS分析条件

GC分析条件:DB-5 MS毛细管柱(30 m \times 0.25 mm ϕ , 0.25 μm);载气为He(纯度>99.999%);柱头压61.8 kPa;载气恒线速度36.8 cm/s;不分流进样,进样量1.00 μL ;进样口温度270℃;GC-MS接口温度250℃。色谱柱升温程序:80℃(保持2 min),以25℃/min的速率升至240℃,再以3℃/min的速率升至280℃(保持5 min)。

NCI/MS分析条件:甲烷反应气(纯度>

99.95%) ;反应气输出压力 0.25 MPa ;离子源真空度 4.00 mPa ;离子源电压 70 V ;灯丝发射电流 60 μ A ;检测器电压 1.00 kV ;离子源温度 200 $^{\circ}$ C ;溶剂延迟时间 6.5 min ;质谱扫描方式 ,全扫描 (Full Scan) 间隔 0.4 s (定性分析) ;SIM 扫描间隔 0.2 s (定量分析) 。

2 结果与讨论

2.1 深海鱼油样品前处理条件的选择

深海鱼油食品的基体较为复杂 ,并含有大量的油脂成分 ,因此对样品的前处理过程要求较严格。但大多数 PBDEs 残留物都是相当稳定的化合物 ,因而可以采用皂化或浓硫酸处理的方法去除样品中的油脂。紫外-可见吸收光谱的分析结果表明 ,浓硫酸磺化法确实能快速、有效地去除深海鱼油食品中大量的油脂。

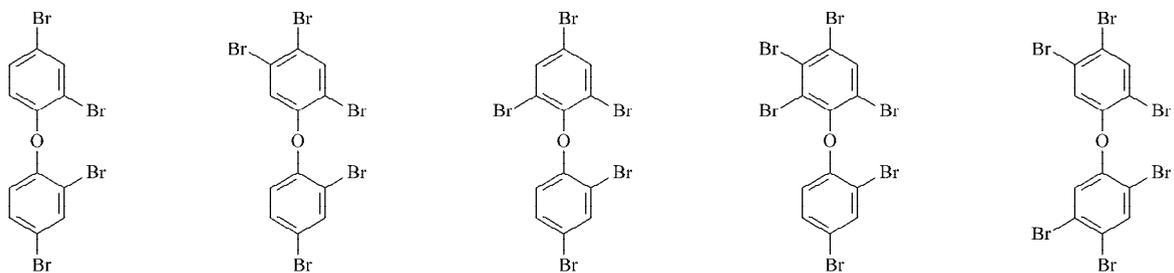
当深海鱼油食品的取样量为 0.5 ~ 1.0 g 时 ,用经 50% 浓硫酸酸化的硅胶 7.0 g 和中性硅胶 2.0 g 进行样品前处理就能使油脂的去除率达 99.9% 以上。如果深海鱼油食品直接采用浓硫酸磺化、水洗、正己烷提取和硅胶柱净化的前处理方法 ,提取和净化的效果也很好 ,但磺化和水洗的过程反应激烈。

在以上实验的基础上 ,本文分别以正己烷、二氯甲烷、丙酮和乙酸乙酯作为洗脱剂 ,进行洗脱效率对

比实验。实验结果表明 :丙酮和乙酸乙酯洗脱剂的极性较强 ,会使浓硫酸磺化后的油脂产物随 PBDEs 残留同时洗脱下来 ,净化效果很差 ;单独用正己烷作为洗脱剂洗脱 ,又要消耗较多的洗脱剂 ;分别以 15.0 mL 正己烷和 10.0 mL 二氯甲烷作为洗脱剂进行先后洗脱 ,洗脱效果最佳。

2.2 NCI/MS 谱图及碎片离子的断裂机理

负离子化学电离源主要通过两个过程产生阴离子 (1) 由分子或离子捕获低能量的电子 (2) 由反应气和分子离子以及碎片离子反应产生阴离子。PBDEs 在负离子化学电离源的离子化过程属于后者。在 NCI/MS SIM 的定量分析中 ,所选择的特征离子既要能反映出分析物的特征而其他共存干扰物质并不具备 ,以避免干扰 ,又要求其相对丰度较高 ,以提高检测灵敏度^[11]。为了准确识别 NCI/MS 的特征阴离子与样品基体和色谱固定液流失所产生的干扰阴离子 ,对 5 种 PBDE 特征阴离子的断裂机理和结构进行了初步解析。图 2 是它们的分子结构及其相对同位素丰度 ,可以看出 5 种 PBDE 分子都含有一 Br 特征基团 ,GC-NCI/MS SIM 分析方法也是依据这些特征基团选择特征离子的。在它们的 NCI/MS 谱图中都没有出现图 2 中的 5 种分子阴离子峰 ,表明这些物质在负离子化学电离源中都不稳定 ,容易分解。



PBDE-47 $C_{12}H_6Br_4O$ m/z^*	PBDE-99 $C_{12}H_5Br_5O$ m/z^*	PBDE-100 $C_{12}H_5Br_5O$ m/z^*	PBDE-154 $C_{12}H_4Br_6O$ m/z^*	PBDE-153 $C_{12}H_4Br_6O$ m/z^*
486 (100.0%)	564 (100.0%)	564 (100.0%)	644 (100.0%)	644 (100.0%)
484 (68.2%)	566 (97.8%)	566 (97.8%)	642 (76.8%)	642 (76.8%)
488 (65.4%)	562 (51.2%)	562 (51.2%)	646 (73.4%)	646 (73.4%)
482 (17.5%)	568 (48.0%)	568 (48.0%)	640 (31.5%)	640 (31.5%)
490 (16.3%)	565 (13.0%)	565 (13.0%)	648 (28.9%)	648 (28.9%)
487 (13.0%)	567 (12.7%)	567 (12.7%)	645 (13.0%)	645 (13.0%)
485 (8.9%)	560 (10.5%)	560 (10.5%)	643 (10.0%)	643 (10.0%)
489 (8.5%)	570 (9.6%)	570 (9.6%)	647 (9.5%)	647 (9.5%)
483 (2.3%)	563 (6.7%)	563 (6.7%)	638 (5.4%)	638 (5.4%)
491 (2.1%)	569 (6.2%)	569 (6.2%)	650 (4.8%)	650 (4.8%)
	561 (1.4%)	561 (1.4%)	641 (4.1%)	641 (4.1%)
	571 (1.2%)	571 (1.2%)	649 (3.7%)	649 (3.7%)

图 2 5 种多溴联苯醚的分子结构及其相对同位素丰度

Fig. 2 The molecular structures of five PBDEs and their relative isotope abundances

* The data in parentheses are the relative isotope abundances of the PBDEs.

图 3 是 PBDE-100 的 NCI/MS 谱图及其初步解析结果,从中可看出 PBDE-100 的 m/z 79 特征阴离子(1)的相对丰度最大, m/z 161 特征阴离子(2)的相对丰度很弱;由于溴元素存在 ^{79}Br 和 ^{81}Br 两种天然同位素,它们的同位素相对丰度比为 100:98,因此 Br^- 离子形成 1:1 两个质谱峰, Br_2H^- 离子形成 1:2:1 三个质谱峰。这是 PBDEs 在 GC-NCI/MS SIM 分析中的主要阴离子;PBDE-47 和 PBDE-99 的 NCI/MS 谱图及其解析结果与此相同。

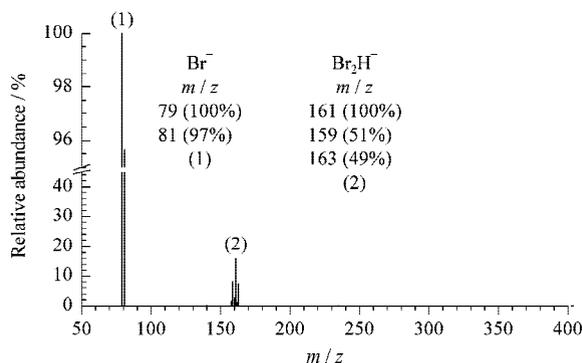


图 3 PBDE-100 的 NCI/MS 谱图与解析

Fig. 3 Interpretation of NCI/MS spectrum of PBDE-100

图 4 是 PBDE-154 的 NCI/MS 谱图及其初步解析结果,从中可看出 PBDE-154 的特征阴离子(1)和(2)与 PBDE-100 的解析结果一致,仅是特征阴离子(2)的相对丰度减小且出现了相对丰度较弱的阴离子(3)和(4)。阴离子(3)是 PBDE-154 的阴

离子(4)经半异裂后形成的阴离子碎片,而阴离子(4)是 PBDE-154 的分子阴离子脱去 HBr 后的奇电子阴离子。PBDE-153 的 NCI/MS 谱图及其解析与此相同。

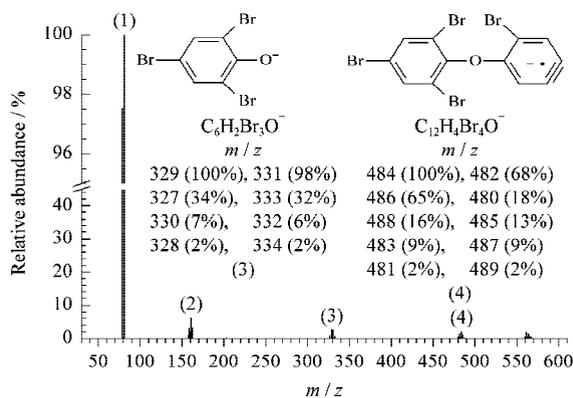


图 4 PBDE-154 的 NCI/MS 谱图与解析

Fig. 4 Interpretation of NCI/MS spectrum of PBDE-154

2.3 NCI/MS 特征离子的选择和 GC-NCI/MS SIM 分析

NCI 被称为“软电离源”,对含电负性基团的物质具有高选择性和高灵敏度,而对很多非电负性的干扰物质没有响应。PBDEs 的 NCI/MS 模式的特征离子比 EI/MS 模式的特征离子更明显,内标物和 5 种 PBDE 的保留时间(t_R)和 SIM 阴离子选择结果见表 1。分析结果表明所选择的特征离子的分析灵敏度高,选择性好,定量分析的结果准确。

表 1 GC-NCI/MS SIM 分析 5 种多溴联苯醚及内标物的分析参数和分析结果

Table 1 Analytical parameters and results of five PBDEs and internal standard by GC-NCI/MS SIM

Peak No. ¹⁾	Analyte	t_R /min	Characteristic ions (m/z)	Linear equation ²⁾	r	Linear range/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOD ³⁾ / ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD($n=10$)/%	
								t_R	peak area
IS	PCB103 (IS)	10.16	35, 37	-	-	1.0 - 500.0	0.04	0.03	0.56
1	PBDE-47	14.80	79, 81	$y = -0.895 + 1.651x$	0.9997	1.0 - 500.0	0.82	0.05	3.48
2	PBDE-100	17.49	79, 81	$y = -1.049 + 1.668x$	0.9994	1.0 - 500.0	0.77	0.04	4.79
3	PBDE-99	18.49	79, 81	$y = -0.824 + 1.510x$	0.9995	1.0 - 500.0	0.79	0.05	2.47
4	PBDE-154	21.15	79, 81	$y = -1.443 + 1.595x$	0.9992	1.0 - 500.0	0.84	0.04	4.66
5	PBDE-153	22.82	79, 81	$y = -1.000 + 1.344x$	0.9992	1.0 - 500.0	1.34	0.03	5.06

1) For peak No., see Fig. 5. 2) y : the ratio of peak areas of PBDE to internal standard; x : the ratio of contents of PBDE to internal standard. 3) LOD: limit of detection ($S/N \geq 3$).

图 5 是 PBDEs 混合标准溶液(每种 PBDE 均为 5 ng/mL)和深海鱼油食品的 GC-NCI/MS SIM 色谱图,可看出所有分析物和内标物都能达到基线分离;图 5-b 中不但干扰峰很少,其基线与标准溶液谱图(图 5-a)的基线也几乎重叠,表明超声波提取、色谱柱净化和 GC-NCI/MS SIM 分析这一方法适用于深海鱼油食品中痕量 PBDEs 残留的分析。

2.4 线性关系及方法的检测限

在选定的实验条件下,分别取 1.00 μL 5 种不同浓度(相当于被分析试样含 PBDEs 1.0 ~ 500.0

$\mu\text{g}/\text{kg}$)的 PBDEs 混合标准溶液进样,采集各自的 GC-NCI/MS SIM 色谱图,以各分析物与内标物峰面积的比值(y)对各分析物与内标物含量的比值(x)作线性回归分析,得到的线性回归方程、相关系数(r)和方法检测限(LOD)见表 1。其中 LOD 是按取样量 1.0 g、定容体积 1.00 mL、进样体积 1.00 μL 和信噪比(S/N) ≥ 3 计算的。分析结果表明,在 1.0 ~ 500.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内,5 种 PBDE 都呈现良好的线性关系,相关系数为 0.9992 ~ 0.9997。5 种 PBDE 残留的 LOD 为 0.77 ~ 1.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

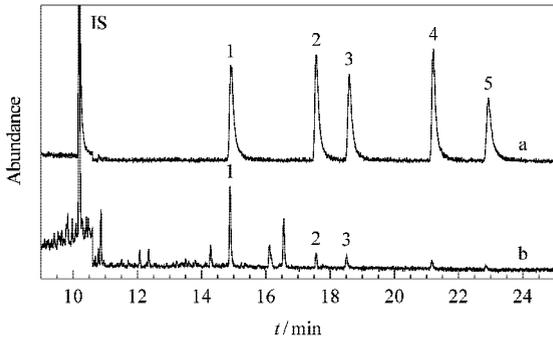


图 5 (a)多溴联苯醚混合标准溶液(5 ng/mL)和 (b)深海鱼油食品的 GC-NCI/MS SIM 色谱图

Fig. 5 GC-NCI/MS SIM chromatograms of (a) a mixture of PBDEs standards (5 ng/mL) and (b) the extract of a deep-sea fish oil sample

For peak identifications, see Table 1.

2.5 加标回收率及相对标准偏差(RSD)

在深海鱼油食品中加入 5 种 PBDE 混合标准溶液(20 μg/kg),按“1.2”节所述进行处理后平行测定 10 次,考察方法的精密度,结果见表 1。5 种 PBDE 的保留时间的 RSD ≤ 0.05%,峰面积的 RSD ≤ 5.06%,完全满足痕量 PBDEs 残留检测的需要。

称取 0.50 g 某一深海鱼油食品(因缺乏空白样品,先测定该样品中 5 种 PBDE 的残留量,并在计算加标回收率时扣除),分别添加相当于样品中含量为 20.0、100.0 μg/kg 的 5 种 PBDE 混合标准溶液,再按“1.2”节所述处理后平行测定 5 次,所得加标回收率和 RSD 见表 2。两种加标水平下 5 种 PBDE 的加标回收率为 88% ~ 112%,RSD ≤ 13.5%。

表 2 5 种多溴联苯醚的平均加标回收率及其相对标准偏差(n=5)
Table 2 Average recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 5 PBDEs (n=5) %

PBDE	Spiked levels			
	20.0 μg/kg		100.0 μg/kg	
	recovery	RSD	recovery	RSD
PBDE-47	97.7	6.3	88.6	11.0
PBDE-99	104	5.5	96.7	11.5
PBDE-100	106	8.5	99.6	13.5
PBDE-153	110	5.5	105	9.5
PBDE-154	111	3.8	107	12.0

2.6 深海鱼油食品的分析

将本方法应用于 4 种深海鱼油食品的分析(3 个样品购于当地医药超市,1 个样品购自加拿大),分析结果见表 3。在 4 种深海鱼油食品中均检测到 PBDE-47,而 PBDE-153 和 PBDE-154 的含量都小于 LOD。检测到 PBDE-47 的主要原因是低溴代的 PBDEs 容易逸散到大气中,并且随着大气运动做长距离迁移,继而随着降水而汇集于河流中,再随着河水流入大海,因而海洋鱼类等多脂肪的生物体成为

PBDEs 的富集体;另一原因是 PBDEs 在水中的溶解度一般随着溴含量的增加而减小,低溴代联苯醚如 PBDE-47、PBDE-99 比高溴代联苯醚水溶性高且在水中流动性更强^[12],因而 PBDE-47 的富集量占绝大部分,这与相关文献报道的结果^[8,9]基本一致。

表 3 深海鱼油样品的分析结果
Table 3 Determination results of real deep-sea fish oilsamples with GC-NCI/MS SIM μg/kg

PBDE	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
PBDE-47	2.52	1.96	1.94	2.04
PBDE-99	0.66	-	1.07	-
PBDE-100	0.53	-	0.71	-
PBDE-153	-	-	-	-
PBDE-154	-	-	-	-
Total PBDEs	3.71	1.96	3.72	2.04

- : not detected.

3 结论

本文将 GC-NCI/MS SIM 方法应用于深海鱼油食品中 5 种 PBDE 残留的分析。实验结果表明,该方法简便、快速、灵敏度高、干扰少和选择性好,在定性和定量分析方面都能满足痕量 PBDEs 残留的分析要求,是痕量卤代持久性有机污染物分析领域很有发展前景的分析方法。

参考文献:

[1] Xue Z R, Li H J. Shandong Chemical Industry (薛铮然,李海静. 山东化工), 2002, 31(4): 31

[2] US Department of Health and Human Services. National Toxicology Program, 1986 [2006-09-11]. <http://ntp-server.niehs.nih.gov/8080/>

[3] WHO. Environmental Health Criteria: Brominated Diphenyl Ethers. World Health Organization, 1994 [2006-09-11]. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc162.htm>

[4] Yang Y L, Pan J, Li R, Yin X C, Shi L. Chin Sci Bull, 2003, 48: 2244

[5] Zheng G J, Martin M, Richardson B J, Yu H X, Liu Y, Zhou C H, Li J, Hu G J, Lam M H W, Lam P K S. Mar Pollut Bull, 2004, 49: 520

[6] Mai B X, Chen S J, Luo X J, Chen L G, Yang Q S, Sheng G Y, Peng P G, Fu J M, Zeng E Y. Environ Sci Technol, 2005, 39: 3521

[7] Wang Y W, Zhang Q H, Liu H X, Jiang G B. Chinese Journal of Chromatography (王亚伟,张庆华,刘汉霞,江桂斌. 色谱), 2005, 23(5): 492

[8] Jacobs M N, Covaci A, Schepens P. Environ Sci Technol, 2002, 36: 2797

[9] Jacobs M N, Covaci A, Gheorghe A, Schepens P. J Agric Food Chem, 2004, 52: 1780

[10] Orn U, Klasson-Wehler E. Xenobiotica, 1998, 28: 199

[11] Lin Z G, Liu Y, Jin Z, Tan J, Fan Y L, Chen Y C. Journal of Xiamen University: Natural Science (林竹光,刘勇,金珍,谭君,范玉兰,陈渊川. 厦门大学学报:自然科学版), 2005, 44(4): 520

[12] Liu H X, Zhang Q H, Jiang G B, Cai Z W. Progress in Chemistry (刘汉霞,张庆华,江桂斌,蔡宗苇. 化学进展), 2005, 17(3): 554