

凝胶渗透色谱-高效液相色谱-串联质谱法 测定烟草中50种农药残留量

廖雅桦^{1a}, 周冀衡^{1a*}, 穆小丽², 盛志佳^{1b}, 钟科军^{1a, 2}, 胡念念²

(1.湖南农业大学 a.烟草科学与健康重点实验室; b.资产处, 湖南长沙 410128; 2.湖南中烟工业有限责任公司技术中心, 湖南常德 415000)

摘要:建立了用凝胶渗透色谱-高效液相色谱-串联质谱分析烟草中50种农药残留的方法。卷烟中的待测农药组分用乙酸乙酯-环己烷(体积比1:1)超声提取后,通过凝胶渗透色谱净化(凝胶色谱柱为Biobeads S-X3玻璃柱(50 g, 400 mm×25 mm),流动相为乙酸乙酯-环己烷(体积比为1:1)溶液,流速5 mL/min),收集第12~35 min流出的液体,用液相色谱-三重四极杆串联质谱仪测定。在0.2~50 ng/mL,农药标准溶液的线性相关系数均大于0.99。在样品中添加50种农药(添加水平为2, 50, 100 μg/kg)的混合标准溶液,平均回收率为61.35%~122.22%。50种农药的RSD为1.00%~10.80%;方法的检测限为0.01~10.00 μg/kg。

关键词: 高效液相色谱-串联质谱; 凝胶渗透色谱; 农药残留; 烟草

中图分类号: S572.01 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2010)04-0404-06

Determination of 50 kinds of pesticide residues in tobacco by GPC and HPLC-MS/MS

LIAO Ya-hua^{1a}, ZHOU Ji-heng^{1a*}, MU Xiao-li², SHENG Zhi-jia^{1b}, ZHONG Ke-jun^{1,2}, HU Nian-nian²

(1.a.Key Laboratory of Tobacco Science and Health; b.Asscis Management Department, HNAU, Changsha 410128,China; 2. Technology Center, China Tobacco Hunan Industrial Co. Ltd., Changde, Hunan 415000,China)

Abstract: A new method using gel permeation chromatography (GPC) cleanup followed by High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS-MS) has been established for quantitative determination of 50 kinds of pesticide residues in tobacco. In the method, the samples were extracted ultrasonically with ethyl acetate-cyclohexane (1:1), 5 mL extract was injected into a 50 g, 400 mm×25 mm S-X3 GPC column, with ethyl acetate-cyclohexane (1:1) as the mobile phase at a flow rate of 5 mL/min. The 12~35 min fraction was collected for subsequent analysis. The portions collected from GPC were dissolved with methanol after taking the extract to dryness with nitrogen gas. The correlation coefficient of each pesticide was $R^2 > 0.99$. The relative standard derivations(RSD) of pesticide residues were between 1.00% and 10.80%, the recoveries fell within 61.35%~122.22%, the limits of detection for the method were 0.01~10.00 μg/kg.

Key words: high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; gel permeation chromatography (GPC); pesticide residues; tobacco

近年来,许多国家都规定了农产品(包括烟草和烟草制品)的最大农药残留限量(MRLs)^[1]。国际烟草

收稿日期: 2009-12-11

基金项目: 云南省烟草专卖局科技项目(2009011); 湖南中烟公司科技项目(200509)

作者简介: 廖雅桦(1985—),女,湖南郴州人,硕士,主要从事烟草及烟气化学研究, liaoyahua@163.com; *通讯作者;

jhzhou2005@163.com

科学研究合作中心(CORESTA)农用化学品咨询委员会(ACAC)也在2003年提出了99种农药的指导性残留限量(GRLs)。目前市售农药种类繁多,且由单一类型向混和型、复合型发展,研究同时检测多种类型农药残留的方法很有必要。液相色谱/串联质谱(HPLC-MS)由于具有分离性能好、定性准确的特点,在农药多残留分析中的应用越来越广泛^[2-8]。烟草样品前处理方法有液-液萃取法^[9]、固相萃取法^[9-10]等。这些方法操作较为繁琐,且对农药的萃取往往有选择性,测定多种类型的农药残留时需采用不同的处理方法,增加了检测时间和检测费用。凝胶渗透色谱净化法与Alumina柱层析法相比,可去除大分子干扰物,适用于多种复杂基质^[11-17]。笔者根据《中国烟叶公司关于2006年度烟草使用的推荐意见》,选取烟草中推荐使用或禁止使用的有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯等多种类型共50种农药,利用凝胶渗透色谱净化法将农药残留从烟草基体中分离,用自动快速浓缩仪浓缩后采用HPLC/MS/MS同步测定,实现了多种类型农药残留的提取和净化,现将结果报道如下。

1 材料与方 法

1.1 材 料

10种不同品牌卷烟样品,购自湖南省常德市当地零售商店。试验前置于密封塑料袋内低温保存。每个品牌随机抽取10包卷烟,撕去滤嘴和卷纸后将烟丝混匀,置于40℃恒温干燥箱中烘干,粉碎后过孔径0.15 mm筛,装入棕色塑料瓶中密封,并置于冰箱中保存,备用。

50种农药(表1)的标准品购自Dr. Ehrenstorfer公司或SIGMA公司;

1.2 主要仪器与试剂

液质联用仪:TSQ Quantum三重四极杆质谱仪配Surveyor Autosampler自动进样器,Surveyor LC pump液相泵,电喷雾离子源,Xcalibur液质联用分析软件,Quantum Tune Master质谱分析软件(Thermo Electron公司,美国);Milli-Q去离子水仪(MILLIPORE公司,美国);德国LCTech凝胶渗透色谱仪(GPC),配有Biobeads S-X3玻璃柱(50 g,

400 mm×25 mm)。

甲醇(液相色谱纯,DIMA Tech,USA);乙酸铵(液相色谱纯,DIMA Tech,USA);乙酸乙酯(液相色谱纯,DIMA Tech,USA);环己烷(液相色谱纯,DIMA Tech,USA);用水为二次蒸馏水,并经Milli-Q系统纯化。

标准溶液自配获得,具体配制方法:取农药标准品适量,分别用甲醇配制成1000 mg/L的标准储备液,于4℃冰箱内避光保存(保存期为1年),根据试验需要,取各标准储备液适量,混合,用乙腈稀释,得到质量浓度均为10 mg/L的混合标准溶液,于0~4℃条件下储存(保存期为2个月)。

1.3 分析条件的建立

(1)液相色谱条件。色谱柱:Waters Symmetry Shield TMRP18(150 mm×3.9 mm i.d.,5 μm);进样量:5 μL;柱温:30℃;流动相:甲醇:水=98:2(水中含0.1%的醋酸),等度洗脱;流速:0.25 mL/min;运行时间:16.0 min。

(2)质谱条件。为了消除干扰,采用串联质谱(MS-MS)的多级监测(MRM)技术。先将3.0 μg/mL的各农药标准溶液以流动注射的方式在正离子模式下进行母离子全扫描,确定各农药标准的分子离子(表1)信号。然后按Quantum Tune Master软件设置以MS Only的模式优化喷雾电压、鞘气压力、辅助气压力、离子转移管温度等离子源参数,以MS+MS/MS的模式寻找合适的碎片离子及其相应的碰撞能量(表1)。每个分析物先选择2~3个碎片,再从中选取信号较强、质荷比较大、同时又无相互干扰的碎片定量,其余碎片可在有疑问时辅助定量。

1.4 样品处理

1.4.1 提 取

准确称取烟草粉末2.0 g于25 mL具塞三角瓶中,加入0.1 mL 2 μg/mL D3-Carbaryl内标溶液和9.9 mL乙酸乙酯、环己烷(体积比为1:1),超声萃取30 min,16 000 r/min离心3 min,移液枪吸取上清液5 mL过0.45 μm的有机滤膜,待净化。

1.4.2 GPC 净化条件

选用填料为中性、多孔的聚苯乙烯二乙烯基苯微球体的 S-X3 玻璃柱(50 g, 400 mm×25 mm)作为 GPC 净化柱, 体积比为 1:1 的乙酸乙酯-环己烷溶液作为流动相, 流速为 5 mL/min, 前 7 min 收集 1 份样品, 之后每 1 min 收集 1 份样品, 共收集 28 份样品溶液, 分别进行质谱全扫描检测。

1.5 标准曲线绘制

用混合农药标准溶液的储备液分别制备成 50.0, 20.0, 5.0, 2.0, 0.5, 0.2 ng/mL 的系列标准溶液, 按色谱条件测定, 以分析物峰面积和内标的比对相应的质量浓度(ng/mL)进行线性回归, 得到回归方程和相关系数; 以 3 倍基线噪声作为检测限。

1.6 回收率和精密度试验

在烟草样品中分别添加 2、50、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 等 3 个水平的混合标准溶液, 按照上述提取、净化和检测步骤, 每个添加水平重复 6 次, 计算 50 种农药的平均回收率和相对标准偏差, 以分别考察方法的准确度和精密度。

1.7 卷烟样品的测定

按照建立的方法测定 10 种不同品牌的卷烟样品中的农药残留量。

2 结果与讨论

2.1 GPC 净化方法的建立

按照 1.4.2 所述方法进行, 发现 12 min 以前的收集液中未检出农药, 12~13 min 的收集液中开始检出农药, 35 min 以后的收集液中未检出农药, 因此, 选定样品收集时间为第 12~35 min。大部分的大分子杂质在 7 min 以前被检出, 说明本净化方法达到了将杂质组分和目标农药组分分离的目的。

2.2 LC-MS/MS 方法的建立

按照 1.3.2 所述方法得到离子化模式: 电喷雾离子化; 扫描模式为正离子扫描; 质谱分辨率 0.7 u; 离子转移管温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 喷雾电压 4 500 V; 鞘气 (N_2) 压力 0.172 MPa; 辅助气 (N_2) 压力 0.034 MPa; 碰撞气 (Ar) 压力 0.20 Pa。其他条件见表 1。

表 1 50 种农药标准品的优化质谱条件

Table 1 Optimized mass condition of 50 kinds of pesticide residues			
农药名称	分子离子质荷比	碎片离子质荷比	碰撞能量(V)
敌敌畏	221.00	127.07	17
速灭磷	225.03	127.04	14
久效磷	223.80	126.90	13
乙酰甲胺磷	184.20	124.70	17
三唑磷	314.10	161.72	15
甲拌磷	261.20	75.11	12
氧乐果	214.40	182.85	15
二嗪磷	305.10	169.08	16
稻丰散	321.10	246.81	11
对硫磷	292.20	236.20	15
啶硫磷	299.00	162.98	20
磷胺	300.00	174.00	20
甲基对硫磷	263.90	124.70	17
辛硫磷	299.10	129.10	15
噻啉磷	334.10	197.99	20
杀螟硫磷	278.10	126.81	20
马拉硫磷	331.00	126.94	14
毒死蜱	351.91	199.90	22
甲胺磷	142.20	94.05	16
乙基谷硫磷	345.38	132.09	17
苯硫磷	324.10	156.97	20
杀扑磷	320.10	84.99	16
氟杀硫磷	385.00	181.90	16
乐果	230.00	199.04	12
涕灭威	221.50	116.10	11
克百威	222.00	165.09	12
甲萘威	202.00	127.11	29
噁虫威	224.40	167.10	10
杀虫丹	226.10	107.10	14
双氧威	302.00	88.11	23
异丙威	194.30	136.78	15
灭多威	163.10	88.10	11
灭虫威	226.00	169.00	11
速灭威	166.20	108.40	10
抗蚜威	239.00	72.14	21
霜霉威	189.10	102.11	16
氟胺氰菊酯	520.80	210.10	19
溴氰菊酯	522.90	280.80	21
氰菊酯	409.10	182.89	18
甲氰菊酯	367.00	124.69	25
氰菊酯	435.16	192.95	21
甲基硫菌灵	343.00	151.03	23
啶啉磺隆	432.00	182.03	24
福美双	240.80	88.09	12
稻瘟灵	291.10	172.98	16
增效醚	356.28	177.19	10
异恶草松	240.09	124.70	15
抑芽丹	113.10	67.15	19
除芽通	282.10	194.10	20
止芽素	296.10	222.10	19
氘代甲萘威(内标)	205.00	130.10	29

扫描时间均为 0.01 s。

2.3 工作曲线和检测限

限(表 2) .

按 1.5 所述方法得回归方程、相关系数和检测

表 2 线性回归方程、相关系数及检测限
Table 2 Regression equations ,correlation coefficient and detetion limit

农药名称	回归方程	R ²	检测限/ (μg·kg ⁻¹)	农药名称	回归方程	R ²	检测限/ (μg·kg ⁻¹)
敌敌畏	Y = - 0.013 302 3+0.066 713 2X	0.994 9	2.00	克百威	Y = 0.025 400 3+0.023 840 2X	0.998 0	0.20
速灭磷	Y = - 0.037 714 5+0.071 906 6X	0.999 2	0.09	甲萘威	Y = - 0.001 030 1+0.010 419 0X	0.998 8	0.30
久效磷	Y = - 0.044 289 1+0.017 401 1X	0.999 0	0.03	噁虫威	Y = - 0.005 014 3+0.067 645 0X	0.999 1	2.00
乙酰甲胺磷	Y = - 0.033 799 3+0.021 100 5X	0.997 9	2.00	杀虫丹	Y = - 0.050 021 9+0.047 645 0X	0.999 5	0.20
三唑磷	Y = - 0.122 044 7+0.017 314 3X	0.999 8	0.70	双氧威	Y = - 0.002 103 4+0.030 735 0X	0.998 1	1.00
甲拌磷	Y = - 0.002 540 7+0.034 485 6X	0.997 8	0.20	异丙威	Y = - 0.063 011 7+0.012 711 0X	0.999 7	0.08
氧乐果	Y = - 0.047 490 7+0.020 511 2X	0.997 9	2.00	灭多威	Y = - 0.022 499 7+0.072 587 0X	0.998 2	1.00
二嗪磷	Y = - 0.009 031 3+0.069 532 2X	0.999 7	0.30	灭虫威	Y = - 0.002 249 8+0.072 587 0X	0.998 3	0.30
稻丰散	Y = - 0.017 765 4+0.053 586 9X	0.999 2	0.10	速灭威	Y = - 0.026 095 1+0.056 194 5X	0.998 1	1.20
对硫磷	Y = - 0.034 300 1+0.032 811 4X	0.999 1	1.00	抗蚜威	Y = - 0.001 411 3+0.014 510 2X	0.999 9	0.16
啶硫磷	Y = - 0.065 488 2+0.018 462 7X	0.998 4	0.30	霜霉威	Y = - 0.017 299 8+0.019 612 3X	0.998 8	0.80
磷胺	Y = - 0.010 177 1+0.000 948 1X	0.999 1	0.30	氟胺氰菊酯	Y = - 0.022 701 1+0.050 660 7X	0.998 4	10.00
甲基对硫磷	Y = - 0.029 588 1+0.057 911 1X	0.993 2	0.90	溴氰菊酯	Y = - 0.018 481 3+0.052 033 4X	0.999 7	1.00
辛硫磷	Y = - 0.064 879 5+0.065 901 1X	0.998 9	0.80	氯菊酯	Y = - 0.016 988 2+0.064 500 5X	0.999 9	1.70
啶啉磷	Y = - 0.022 303 2+0.065 204 1X	0.996 9	0.30	甲氰菊酯	Y = - 0.021 846 1+0.074 858 9X	0.998 6	3.00
杀螟硫磷	Y = - 0.031 129 6+0.015 416 2X	0.997 6	0.90	氯氟菊酯	Y = - 0.015 333 9+0.014 767 1X	0.996 2	0.70
马拉硫磷	Y = - 0.025 279 8+0.088 214 3X	0.999 4	0.30	甲基硫菌灵	Y = - 0.043 569 8+0.016 134 3X	0.998 9	0.20
毒死蜱	Y = - 0.013 422 1+0.032 798 6X	0.998 9	0.50	啶啉磷	Y = - 0.015 441 9+0.012 843 8X	0.999 8	0.70
甲胺磷	Y = - 0.095 600 1+0.012 236 6X	0.996 5	2.00	福美双	Y = - 0.014 709 4+0.009 310 1X	0.997 5	0.20
乙基谷硫磷	Y = - 0.012 542 1+0.028 601 3X	0.999 2	0.20	稻瘟灵	Y = - 0.035 235 1+0.015 688 3X	0.999 2	0.10
苯硫磷	Y = - 0.063 898 7+0.00 97 434 7X	0.998 2	0.40	增效醚	Y = - 0.008 013 3+0.042 421 2X	0.999 9	0.20
杀扑磷	Y = - 0.040 601 2+0.037 811 3X	0.998 8	0.14	异恶草松	Y = - 0.040 659 7+0.028 4502X	0.999 2	0.10
氟杀硫磷	Y = - 0.045 214 31+0.080 600 2X	0.999 3	1.00	抑芽丹	Y = - 0.078 306 7+0.002 9647X	0.999 6	0.50
乐果	Y = - 0.009 143 2+0.010 311 2X	0.998 1	0.30	除芽通	Y = - 0.092 482 9+0.045 3619X	0.998 4	0.70
涕灭威	Y = - 0.005 816+0.046 713 1X	0.999 4	1.50	止芽素	Y = - 0.102 766+0.083 4823X	0.999 3	0.10

Y 为峰面积比；X 为质量浓度 (ng/mL) .

2.4 回收率和精密度

按 1.6 所述方法得试验的回收率和精密度(表

3) . 由表 3 可以看出，50 种农药含量在 2、50、100

μg/kg 内，加标回收率为 61.35% ~ 122.22%，50 种农药的 RSD 为 1.00% ~ 10.80%，方法的准确度和精密度均符合农药残留分析的要求 .

表 3 方法的添加回收率和精密度 (n=6)

Table 3 Recovery and precision of the method (n=6)

农药名称	回收率			精密度			农药名称	回收率			精密度		
	2	50	100	2	50	100		2	50	100	2	50	100
敌敌畏	86.46	7.9	85.54	3.3	85.23	2.7	克百威	90.30	4.4	95.80	3.6	95.30	3.2
速灭磷	79.73	10.0	101.00	6.4	119.59	5.6	甲萘威	94.10	3.6	95.70	3.3	95.00	1.5
久效磷	128.09	6.5	100.71	4.4	93.13	3.0	噁虫威	81.90	6.0	80.10	4.5	84.70	3.4
乙酰甲胺磷	99.77	5.0	92.57	3.5	90.35	2.2	杀虫丹	108.00	9.4	104.00	9.2	86.30	8.8
三唑磷	97.58	8.0	71.50	5.7	61.35	4.7	双氧威	71.20	6.8	74.00	6.1	69.20	5.8
甲拌磷	113.00	6.0	111.00	4.8	118.00	2.3	异丙威	105.00	9.4	108.00	8.3	104.00	7.8
氧乐果	105.11	4.3	98.39	3.7	95.94	3.4	灭多威	88.90	5.7	95.40	3.0	97.30	2.6
二嗪磷	106.94	4.4	100.32	3.0	99.31	2.2	灭虫威	72.00	9.2	96.20	8.7	96.20	7.5
稻丰散	102.30	9.1	88.20	7.3	88.70	5.1	速灭威	77.20	6.5	84.90	5.8	86.00	5.4
对硫磷	107.56	4.2	98.27	2.7	95.82	2.5	抗蚜威	75.90	9.8	84.80	6.5	86.70	5.2
啶硫磷	101.80	5.0	88.10	4.2	96.20	3.5	霜霉威	93.40	4.3	97.90	3.6	96.90	1.0

续表							%						
农药名称	回收率			精密度			农药名称	回收率			精密度		
	2	50	100	2	50	100		2	50	100	2	50	100
磷胺	83.73	9.6	74.28	6.1	72.42	3.1	氟胺氰菊酯	85.20	6.8	81.40	5.9	81.90	2.8
甲基对硫磷	124.65	8.3	106.44	4.5	105.43	3.9	溴氰菊酯	105.80	3.2	97.80	2.6	97.00	2.5
辛硫磷	105.22	6.5	103.62	5.4	104.15	3.7	氰菊酯	100.10	6.2	92.20	5.3	97.50	3.9
啉啉磷	112.71	3.9	106.12	3.1	105.39	3.0	甲氰菊酯	108.50	3.5	104.60	2.9	108.40	2.6
杀螟硫磷	122.22	7.2	105.64	4.6	105.40	4.2	氰菊酯	96.20	10.0	94.20	6.7	97.60	7.2
马拉硫磷	93.70	8.1	119.17	6.2	103.89	3.1	甲基硫菌灵	88.30	7.2	85.30	7.2	83.80	3.1
毒死蜱	107.6	7.0	108.64	6.0	108.90	3.5	砒啶磺隆	110.10	9.3	100.60	6.8	102.30	5.8
甲胺磷	107.6	4.0	102.34	3.9	103.22	3.5	福美双	97.80	8.2	99.60	6.9	103.00	3.6
乙基谷硫磷	104.55	8.3	104.55	6.9	105.66	3.3	稻瘟灵	110.50	5.6	96.70	3.2	93.50	4.9
苯硫磷	104.07	3.5	101.25	3.0	103.06	2.2	增效醚	106.60	6.8	98.60	3.8	98.20	3.8
杀扑磷	121.04	6.9	116.29	3.5	120.44	3.2	异恶草松	88.40	6.0	85.80	4.6	79.20	3.5
氟杀硫磷	115.00	10.8	117.94	8.0	113.67	2.5	抑芽丹	96.80	4.2	100.40	3.5	99.40	1.5
乐果	109.00	6.7	100.40	3.8	92.80	3.6	除芽通	108.40	5.0	103.20	4.4	94.60	1.6
涕灭威	85.80	10.0	85.20	8.2	88.60	7.1	止芽素	104.20	7.5	103.60	5.2	105.30	4.4

2.5 卷烟样品的测定结果

按照建立的方法测定了 10 种不同品牌的卷烟

样品中农药残留的含量,列出可检测到的农药种类,结果见表 4.

表 4 10 种品牌卷烟样品中农药残留量
Table 4 Residues of pesticide residues in cigarette samples

农药名称	农药残留量									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
甲拌磷	—	—	—	—	3.37	—	—	—	—	—
杀螟硫磷	—	2.15	1.03	1.08	—	1.22	1.12	1.61	1.45	—
毒死蜱	—	—	—	—	5.82	—	—	—	—	—
乙酰甲胺磷	3.90	—	8.90	7.91	—	—	—	—	—	—
啉啉磷	19.00	—	11.30	10.20	—	—	3.30	—	—	—
涕灭威	—	3.10	—	—	—	—	—	—	2.80	2.30
克百威	—	3.90	—	—	—	—	2.76	3.10	—	5.66
甲萘威	3.30	—	3.70	—	2.70	4.10	—	—	—	—
噁虫威	—	—	2.00	—	—	2.30	—	2.50	—	—
灭多威	1.30	2.00	1.40	1.45	2.10	—	—	—	—	—
抗蚜威	—	—	—	6.70	2.90	3.30	—	—	—	5.00
霜霉威	1.19	2.80	1.83	—	4.45	3.30	—	3.86	—	—
杀虫丹	—	8.80	—	—	—	—	—	—	8.34	—
异丙威	—	2.00	—	—	—	—	2.35	2.10	—	—
溴氰菊酯	16.40	11.30	—	9.50	—	20.50	24.70	27.20	33.10	—
氰菊酯	89.10	32.70	33.10	15.20	27.90	51.70	17.60	34.90	—	32.70
甲氰菊酯	—	—	—	—	—	—	8.89	21.30	11.50	20.40
增效醚	23.50	8.56	8.84	10.70	10.20	18.90	15.40	19.10	4.32	11.30
异恶草松	—	—	—	16.20	—	20.35	—	—	18.30	—

3 结论

笔者采用乙酸乙酯、环己烷(体积比为 1:1)提取, GPC 净化, HPLC/MS/MS 技术检测, 所测 50 种农药的平均回收率范围为 61.35% ~ 122.22%,

RSD 为 1.00% ~ 10.80%; 方法的检测限为 0.01 ~ 10.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检测的灵敏度高, 基质净化效果好. 此方法简单, 可操作性强, 具有良好的准确度和精密度, 应用于日常检测可大大降低检测成本, 缩短检测周期. 本研究未涉及的其他农药化合物, 但也可

以考虑用此方法进行检测。

参考文献:

- [1] Mueller L, Ward M R, Davis D L, et al. Tobacco, Production, Chemistry and Technology[M]. London: Blackwell, 1999: 250-264.
- [2] Hernandez F, Pozo O J, Sancho J V, et al. Multi-residue liquid chromatography tandem mass spectrometry determination of 52 non gas chromatography-amenable pesticides and metabolites in different food commodities [J]. J Chromatogr A, 2006, 1109: 242-252.
- [3] Didier Ortelli, Patrick Edder, Claude Corvi. Multi-residue analysis of 74 pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2004, 520(1/2): 33-45.
- [4] Imma Ferrer, Michael Thurman E. Multi-residue method for the analysis of 101 pesticides and their degradates in food and water samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1175: 28-37.
- [5] Juan F, García-Reyes. Comprehensive screening of target, non-target and unknown pesticides in food by LC-TOF-MS [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2007 26(8): 828-841.
- [6] Ibanez M, Sancho J V, Pozo O J, et al. Use of quadrupole time of flight mass spectrometry in the elucidation of unknown compounds present in environmental water[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2005, 19: 169-178.
- [7] 刘莹雯, 丁时超, 杜文, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定烟草中有机磷农药的残留量[J]. 色谱, 2006, 24(2): 174-176.
- [8] 吕静, 李伟格, 张乔, 等. 拟除虫菊酯农药在烟草中的多残留气相色谱分析方法[J]. 中国烟草科学, 1992(2): 9-12.
- [9] 龚炜, 刘惠民, 石杰, 等. LC-MS-MS分析烟草中氨基甲酸酯农药残留[J]. 烟草科技, 2008(8): 44-48.
- [10] 张洪非, 胡清源, 王芳, 等. 烟草中22种有机磷农药残留的检测方法[J]. 烟草科技, 2008(3): 43-48.
- [11] 刘咏梅, 王志华, 储晓刚. 凝胶渗透色谱技术在农药残留分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2005, 24(2): 123-127.
- [12] 王建华, 储晓刚. 凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱测定花生中乙草胺的残留量[J]. 分析实验室, 2007, 26(12): 31-34.
- [13] 于胜良. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱/串联质谱分析蘑菇中的 36 种农药残留[J]. 色谱, 2007(7): 581-585.
- [14] 王云凤, 常春艳, 陈其勇, 等. 凝胶渗透色谱和气相色谱-质谱法测定动物食品中27种有机氯和15种拟除虫菊酯类农药残留量[J]. 分析实验室, 2007, 26(S1): 253-255, 258.
- [15] Pang Guo-Fang, Cao Yan-Zhong, Zhang Jin-Jie, et al. Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup/gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1125: 1-30.
- [16] 张雪燕, 吴文锐, 毛佳, 等. 气相色谱法测定三七中苯醚甲环唑残留量[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2010, 36(2): 229-232.
- [17] 肖志高, 龚道新, 杨仁斌, 等. 饲料中氨基甲酸酯类农药多残留量的毛细管气相色谱分析方法[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2006, 32(3): 336-339.

责任编辑: 刘目前
英文编辑: 罗文翠