

绞股蓝中毒死蜱残留量 SFE-GC/MS 检测方法研究

张 璟^{1a}, 唐光辉^{1a, 1b}, 冯俊涛^{1a}, 马志卿^{1a}, 姚树萍², 耿义良³, 张 兴^{1a}

(1 西北农林科技大学 a. 无公害农药研究服务中心/陕西省生物农药工程技术研究中心, b. 林学院, 陕西 杨凌 712100;

2 陕西省农药管理检定所, 陕西 西安 710003; 3 陕西省山阳县林业局, 陕西 山阳 726400)

【摘 要】 【目的】建立快速测定绞股蓝中毒死蜱残留量的超临界 CO₂ 萃取(SFE)和气相色谱-质谱结合的检测方法(SFE-GC/MS)。【方法】选择萃取压力、萃取温度、动态萃取 CO₂ 体积为影响萃取效果的主要因素,设计 L₁₆(4³) 正交试验,确定超临界 CO₂ 萃取绞股蓝中毒死蜱的最佳萃取条件,采用气相色谱-质谱选择离子检测模式对绞股蓝中残留的毒死蜱进行检测,并对毒死蜱在绞股蓝中的残留降解动态进行研究。【结果】超临界 CO₂ 萃取绞股蓝中毒死蜱的适宜条件为:采用先静态后动态的萃取方式,静态萃取时间为 20 min,动态萃取条件为:压力 41.370 MPa、温度 50 ℃、CO₂ 体积 30 mL。毒死蜱超临界 CO₂ 萃取方法的添加回收率为 88.87%~112.32%,相对标准偏差(RSD)为 6.58%~13.78%,符合农药残留分析要求。在推荐用量(75 mL/hm²)和加倍用量(150 mL/hm²)条件下,毒死蜱在绞股蓝上的动态残留半衰期分别为 2.36 和 2.21 d,喷药 30 d 后,已检测不到其在绞股蓝上的残留量。【结论】建立的毒死蜱 SFE-GC/MS 检测方法具有萃取效率高、无污染、经济等优点,适合于绞股蓝中毒死蜱残留量的检测。

【关键词】 超临界 CO₂ 萃取;残留动态;毒死蜱;绞股蓝

【中图分类号】 S482.2⁺3

【文献标识码】 A

【文章编号】 1671-9387(2009)06-0171-06

Determination of chlorpyrifos in *Gynostemmna pentaphyllum* by supercritical fluid extraction and gas chromatography/mass spectrometry

ZHANG Jing^{1a}, TANG Guang-hui^{1a, 1b}, FENG Jun-tao^{1a}, MA Zhi-qing^{1a},
YAO Shu-ping², GENG Yi-liang³, ZHANG Xing^{1a}

(1 a. Shaanxi Research Center of Biopesticide Technology and Engineering or Biorational Pesticide R&D Center, b. College of Forestry, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2 Institute for the Control of Agrochemical Department of Shaanxi Province, Xi'an, Shaanxi 710003, China; 3 Forestry administration of Shanyang County, Shanyang, Shaanxi 726400, China)

Abstract: 【Objective】In the present thesis, with the sample extraction by CO₂ Supercritical Fluid Extraction (SFE) technology, fast detection protocols on chlorpyrifos residue in *Gynostemmna pentaphyllum* were established using Gas Chromatography/Mass Spectrometry. 【Method】The insecticide chlorpyrifos was extracted from *Gynostemmna pentaphyllum* tissue by supercritical fluid extraction (SFE) and detected by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). The degradation dynamic of chlorpyrifos residue in *Gynostemmna pentaphyllum* was investigated. 【Result】The extraction conditions were optimized, including temperature, pressure and dynamic extraction. Gas Chromatography/Mass Spectrometry was used to examine the extracts. The suitable technology conditions were obtained as: firstly 20 min static extracting then turn to dynamic doing; the best dynamic extraction conditions was 41.370 MPa, 50 ℃, dynamic extraction with 30 mL of CO₂. Recoveries ranged from 88.87%—112.32%, and a method precision of 6.58%—

* [收稿日期] 2008-09-12

[基金项目] 国家“十五”科技攻关项目(2002BA516A04);西北农林科技大学人才基金项目

[作者简介] 张 璟(1981—),女,陕西铜川人,实验师,在读硕士,主要从事农药学研究。E-mail: zhjing007@yahoo.com.cn

[通信作者] 唐光辉(1970—),男,四川金堂人,讲师,博士,主要从事农药学研究。E-mail: huitang621@126.com

13.78% was obtained for spiking levels of 0.1—2 mg/kg. Based on the recommended methods of one-dose and double-dose application, the half life of chlorpyrifos residue degeneration period in *Gynostemma pentaphyllum* was 2.36 d and 2.21 d. 【Conclusion】 Compared to the general method SFE technique is simple and convenient, efficient, economical, and pollution-free. This method can be applied to detect chlorpyrifos residue in *Gynostemma pentaphyllum*.

Key words: supercritical CO₂ extraction; residual dynamic; chlorpyrifos; *Gynostemma pentaphyllum*

中药的农药残留问题已引起国内外相关人员的普遍关注,其不仅关系到消费者的健康,且关系到我国名贵药材的出口创汇。因此尽快建立中药中农药残留量的检测方法及限量标准,对保证人们的用药安全和扩大中药的海外市场具有积极的意义。有机磷农药毒死蜱是中草药栽培常用的杀虫剂品种之一,其残留情况倍受关注。目前,毒死蜱的残留分析多采用溶剂提取法进行样品前处理^[1-4],不仅费时,而且有机溶剂耗量大,有毒试剂污染严重。超临界流体萃取(Supercritical fluid extraction, SFE)作为一种独特的分离技术,较传统的样品前处理方法具有操作简单、萃取时间短、萃取效率高、无毒、不污染环境等优点^[5-8]。本试验选取绞股蓝为研究对象,采用超临界 CO₂ 萃取与气质联用仪检测相结合的方法(SFE-GC/MS),测定绞股蓝中毒死蜱的残留量,以期中药材质量控制提供科学的监测方法。

1 材料与方法

1.1 材 料

1.1.1 供试材料 绞股蓝(*Gynostemma pentaphyllum* Makino)采自陕西安康绞股蓝药源基地,取其叶片,洗净,风干,用中药粉碎机粉碎,过孔径为 0.25 mm 筛,置于棕色广口瓶中保存备用。

1.1.2 仪 器 ISCO SFXTM2-10 型超临界 CO₂ 精确萃取仪,美国 ISCD 公司产品;Finnigan Polar-isQ 气相色谱-质谱联用仪,美国 Finnigan 公司生产;DS-1 高速组织捣碎机,上海标本模型厂生产;RE-52 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂生产;KQ-500 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产。

1.1.3 试 剂 97%毒死蜱原药,沙隆达农药股份有限公司生产;48%乐斯本乳油,上海惠光化学有限公司生产,用于毒化蜱残留降解动态试验;甲醇、丙酮、石油醚、乙酸乙酯均为分析纯,重蒸后使用;弗罗里硅土,650 ℃灼烧 4 h,使用前 1 d 置于 130 ℃烘箱中烘 4 h,在干燥器内冷却至室温,加质量分数 2%水脱活^[9],备用;无水硫酸钠(650 ℃灼烧 4 h)。

1.2 毒死蜱标准曲线的绘制

准确称取 0.025 0 g 毒死蜱原药于 100 mL 容量瓶中,用重蒸丙酮定容至刻度,得 250 mg/L 的毒死蜱标准贮备溶液。将毒死蜱标准贮备液用重蒸丙酮配成 4,2,1,0.2,0.04 mg/L 系列标准工作溶液后,分别在气质联用仪上测定色谱峰面积,进样量为 1 μL。以标准溶液质量浓度为横坐标(x),峰高或峰面积为纵坐标(y),绘制标准曲线并求其方程。

1.3 绞股蓝中毒死蜱的超临界 CO₂ 萃取

1.3.1 样品的制备 精确称取绞股蓝样品 2.00 g,加 10 mg/L 的毒死蜱溶液 0.1 mL,充分混匀,静置 1 h 后置 10 mL 萃尿管中,加入 0.5 mL 甲醇,备用。

1.3.2 超临界 CO₂ 萃取条件的确定 参考文献[10],选择萃取压力、萃取温度和 CO₂ 体积为影响动态萃取效果的主要因素,依据文献[11]设计 3 因素 4 水平正交试验 L₁₆(4³)(见表 1),确定最佳萃取条件。超临界 CO₂ 萃取采用先静态萃取(萃取条件同动态萃取) 20 min,后动态萃取的方式进行,改性剂为甲醇(添加量为 0.5 mL)。萃取物用丙酮收集,定容至 5 mL,待测。

表 1 绞股蓝中毒死蜱超临界 CO₂ 萃取
L₁₆(4³)正交试验的设计

Table 1 Orthogonal design schedule of SFE L ₁₆ (4 ³)			
水平 Level	萃取压力/MPa Pressure	萃取温度/℃ Temperature	CO ₂ 体积/mL Volume of CO ₂
1	27.580	40	10
2	34.475	50	20
3	41.370	60	30
4	48.265	70	40

1.4 绞股蓝中毒死蜱的常规溶剂法提取

参考孙秀燕等^[12]的方法进行试验。精确称取绞股蓝样品 2.00 g,添加 10 mg/L 毒死蜱溶液 0.1 mL,充分混匀,静置 1 h,加 50 mL V(石油醚):V(丙酮)=2:1 的混合液,超声作用 30 min,抽滤,滤渣用 10 mL 上述石油醚-丙酮混合液洗涤,过滤。合并滤液,转移到旋转蒸发仪上浓缩至 1 mL,过层析柱进行纯化,层析柱中自下而上装填:1 cm 无水硫酸钠,5 g 弗罗里硅土,1 cm 无水硫酸钠。用 50 mL V(乙酸乙酯):V(石油醚)=1:9 的混合液洗

脱,洗脱液浓缩近干,用丙酮定容至 5 mL,待测。

1. 5 绞股蓝中毒死蜱残留量的气相色谱/质谱检测

参考万益群等^[13]的方法,采用气质联用选择离子扫描法测定绞股蓝中毒死蜱的残留量。气相色谱条件:柱温采用程序升温,初始温度为 150 ℃,保持 2 min;30 ℃/min 升温至 230 ℃,然后 10 ℃/min 升温至 250 ℃,保持 5 min;进样口温度 250 ℃;进样量 1 μL,进样方式为不分流进样;载气为氦气,流速为 1 mL/min。质谱条件:离子源温度 220 ℃;传输线温度 250 ℃;离子化方式为 EI 方式;电子能量 70eV;质谱检测方式为选择离子监测(SIM)。

1. 6 绞股蓝中毒死蜱残留量 SFE-GC/MS 检测方法的可靠性研究

评价分析方法优劣的基本指标为:准确度、精密度和灵敏度。

1. 6. 1 准确度 准确度是指在一定条件下,多次测定结果的平均值与真值相符合的程度,表征系统误差的大小。一种方法准确度高,意味着用该方法对同一试样进行多次测定时,测定值的平均值与试样的真实值之间没有显著性差异。准确度常用回收率来衡量。

向绞股蓝空白样品中分别添加 2. 0,0. 5 和 0. 1 mg/kg 的毒死蜱标准溶液,采用 SFE-GC/MS 方法测定绞股蓝中毒死蜱的残留量,重复测定 3 次,计算其回收率:

回收率=
$$\frac{\text{加标试样测定值}-\text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

1. 6. 2 精密度 精密度是指多次重复测定结果之间的接近程度,表征的是随机误差的大小,常用相对标准偏差(RSD)来表示:

RSD=
$$\frac{\text{标准偏差}}{\text{平均值}} \times 100\%$$

向绞股蓝空白样品中分别添加 2. 0,0. 5 和 0. 1 mg/kg 的毒死蜱标准溶液,采用 SFE-GC/MS 方法测定绞股蓝中毒死蜱的残留量,重复测定 3 次,计算 RSD。

1. 6. 3 灵敏度 灵敏度是指在有样品基质存在的条件下,某种方法能够准确定量目标物的最低检出浓度(最低检出限)。

配制 1 μg/mL 的毒死蜱标准溶液,10 倍梯度稀释后进行气质联用检测分析,能准确测定的毒死蜱标准溶液的最小浓度即为检测限。

1. 7 绞股蓝中毒死蜱的残留降解动态分析

田间试验在陕西安康绞股蓝药源基地进行,试验设 3 个处理:空白对照(喷施清水)、推荐农药用量(喷施毒死蜱 75 mL/hm²)和加倍农药用量(喷施毒死蜱 150 mL/hm²),每处理设 3 个重复,随机排列,小区面积为 20 m²,施药后当天和 1,3,5,7,14,30 d 分别采绞股蓝叶片,于-20 ℃冰箱中保存待测。取绞股叶样,采用 SFE-GC/MS 方法测定其毒死蜱的残留量。

2 结果与分析

2. 1 毒死蜱的标准曲线

毒死蜱标准曲线方程为:

y=253 041x+52 407,R²=0. 996 1。

2. 2 超临界 CO₂ 动态萃取条件对毒死蜱萃取效果的影响

绞股蓝中毒死蜱超临界 CO₂ 萃取的正交试验结果见表 2。

表 2 绞股蓝中毒死蜱超临界 CO₂ 萃取的正交试验结果

Table 2 Orthogonal design result of SFE-CO₂ of chlorpyrifos residue in *Gynostemma pentaphyllum*

试验号 Number	萃取压力/MPa Pressure	萃取温度/℃ Temperature	CO ₂ 体积/mL Volume of CO ₂	萃取率/% Recovery	试验号 Number	萃取压力/MPa Pressure	萃取温度/℃ Temperature	CO ₂ 体积/mL Volume of CO ₂	萃取率/% Recovery
1	1	1	1	73. 418	14	4	2	3	89. 862
2	1	2	2	80. 352	15	4	3	2	82. 689
3	1	3	3	82. 124	16	4	4	1	81. 357
4	1	4	4	80. 537	K ₁	316. 431	316. 219	322. 074	
5	2	1	2	75. 685	K ₂	321. 596	337. 738	325. 259	
6	2	2	1	78. 361	K ₃	351. 943	337. 575	343. 021	
7	2	3	4	83. 824	K ₄	333. 715	332. 153	333. 331	
8	2	4	3	83. 726	k ₁	79. 108	79. 055	80. 518	
9	3	1	3	87. 309	k ₂	80. 399	84. 435	81. 315	
10	3	2	4	89. 163	k ₃	87. 986	84. 394	85. 755	
11	3	3	1	88. 938	k ₄	83. 429	83. 038	83. 333	
12	3	4	2	86. 533	R	8. 878	5. 380	5. 237	
13	4	1	4	79. 807					

从表 2 可以看出,不同萃取条件组合的萃取效果差异显著,当压力为 48.265 MPa、温度为 50 ℃、CO₂ 体积为 30 mL 时,毒死蜱的萃取率最高,达 89.862%;而当压力为 27.580 MPa、温度为 40 ℃、CO₂ 体积为 10 mL 时,毒死蜱的萃取率最低,为 73.418%。从表 2 还可以看出,萃取压力对毒死蜱的萃取效果影响最大,其极值 *R* 为 8.878;其次是萃取温度,其极值 *R* 为 5.380;CO₂ 体积对萃取效果的影响最小,极值 *R* 为 5.237。以萃取率为指标,综合考虑资源利用率及其他相关因素,可确定超临界 CO₂ 动态萃取毒死蜱的适宜条件为:萃取压力 41.370 MPa,萃取温度 50 ℃,CO₂ 体积为 30 mL。

2.3 绞股蓝中毒死蜱气质联用检测扫描特征离子的确定

依据 NIST 谱库进行检索,为有效减少基质的干扰、保证样品中农药碎片离子丰度比的准确性,可采用选择离子扫描方法,每个农药只选择 2~3 个特征离子进行扫描^[14-15]。本试验通过改变选择离子来降低绞股蓝样品中杂质的干扰,最终确定最佳的选择离子为 *m/z*:197,199,314。由图 1 和图 2 可以看出,通过选择离子扫描的方式,可以有效地减少绞股蓝样品中的杂质干扰,从而得到毒死蜱良好的峰形,保障定量试验的可重复性。

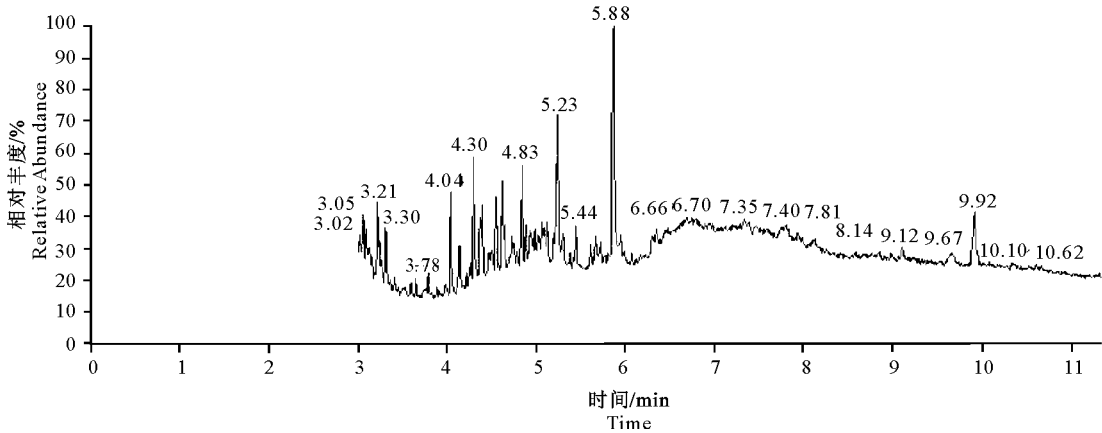


图 1 绞股蓝添加毒死蜱的总离子流色谱图

Fig. 1 TIC of *Gynostemma pentaphyllum* fortified with Chlorpyrifos

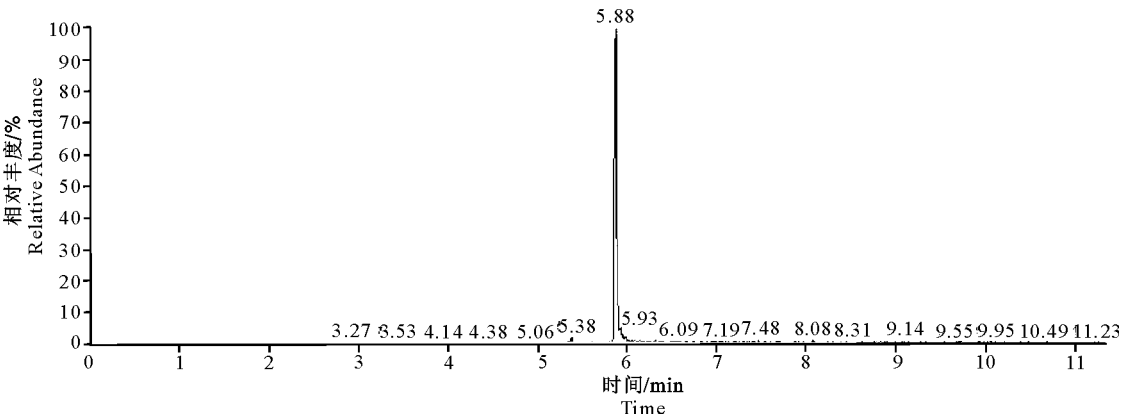


图 2 绞股蓝添加毒死蜱的选择离子色谱图

Fig. 2 Chromatogram of *Gynostemma pentaphyllum* fortified with Chlorpyrifos with SIM mode

2.4 绞股蓝中毒死蜱超临界 CO₂ 萃取方法的可靠性

2.4.1 灵敏度、精确度和准确度 (1)灵敏度。结

果显示,毒死蜱超临界 CO₂ 萃取方法的最小检出量为 0.3 ng,最低检出质量浓度为 0.005 mg/L,符合农药残留分析的要求。

(2)准确度。结果显示,毒死蜱超临界 CO₂ 萃取方法的添加回收率为 88.87%~112.32%(表 3),符合农药残留检测的要求。

表 3 绞股蓝中毒死蜱残留量的超临界 CO₂ 萃取与常规溶剂提取结果的比较

Table 3 Comparison between supercritical CO₂ extraction and general methods of chlorthpyrifos in *Gynostemma pentaphyllum* tissue

样品制备方法 Extraction method	添加质量浓度/(mg·L ⁻¹) Concentration	回收率/% Recovery rate	相对标准偏差/% RSD
超临界 CO ₂ 萃取 Supercritical CO ₂ extraction	0.1	88.87	7.43
	0.5	94.58	6.58
	2.0	112.32	13.78
常规溶剂提取 Solvent extraction	0.1	75.38	5.71
	0.5	89.75	7.02
	2.0	109.18	11.57

2.4.2 与常规溶剂提取方法的比较 结果表明,毒死蜱超临界 CO₂ 萃取法与常规溶剂提取法在准确度、精密度等方面均符合农药残留分析的要求(表 3),但超临界 CO₂ 萃取法操作简便,能快速检测绞股蓝中毒死蜱的残留量。

2.5 毒死蜱在绞股蓝中的残留降解动态

由表 4 可以看出,毒死蜱在绞股蓝中的降解速度表现为:前期较慢,后期较快,最后又变慢。毒死蜱在绞股蓝中的残留降解曲线符合一级动力学方

(3)精密度。由表 3 可知,毒死蜱超临界 CO₂ 萃取方法的 RSD 为 6.58%~13.78%,符合农药残留分析的要求。

程,推荐用药量和加倍用药量处理毒死蜱残留量(C)与施药后时间(t)的动力学方程分别为 $C=4.842\times e^{-0.4319t}$ 和 $C=7.2707\times e^{-0.4535t}$,相关系数分别为 0.9895 和 0.9881,半衰期分别为 2.36 和 2.21 d。

喷药 1 月后,绞股蓝叶片中毒死蜱的残留量为最终残留量。施药 1 月后,分别取加倍施药量和推荐施药量处理的绞股蓝叶片进行分析,结果发现,其残留量均低于仪器的检测下限。

表 4 毒死蜱在绞股蓝上的残留降解动态

Table 4 Degradation dynamics of chlorthpyrifos residue in *Gynostemma pentaphyllum*

采样时间 /d Time	推荐施药量 Recommend application volume		加倍施药量 Double application volume	
	残留量/(mg·L ⁻¹) Residue	降解率/% Degradation rate	残留量/(mg·L ⁻¹) Residue	降解率/% Degradation rate
0	3.483	—	5.328	—
1	3.414	1.98	5.265	1.18
3	1.848	46.94	2.571	51.75
5	0.617	82.29	0.860	83.86
7	0.204	94.14	0.226	95.76
14	0.011	99.68	0.013	99.76
30	0	100	0	100

3 讨 论

绞股蓝中毒死蜱残留的 SFE-GC/MS 检测方法,是一种快速、准确、高效的农药残留分析方法。本研究结果表明,超临界 CO₂ 萃取绞股蓝中毒死蜱的适宜萃取条件为:采用先静态后动态的萃取方式,静态萃取时间为 20 min,动态萃取条件为:萃取压力 41.370 MPa,萃取温度 50 ℃,CO₂ 体积 30 mL。试验中,SFE 技术主要用于样品的前处理,采用气相色谱/质谱选择离子模式检测,通过对色谱条件、扫描离子的优化,前处理过程遗留的基质干扰被有效排除,达到了较高的灵敏度。毒死蜱超临界 CO₂ 萃取方法的最低检出浓度为 0.005 mg/L、添加回收率

为 88.87%~112.32%、RSD 为 6.58%~13.78%,均符合农药残留分析要求^[1]。本研究将超临界 CO₂ 萃取与常规溶剂提取方法进行比较后发现,常规法所需溶剂量较大,且溶剂挥发对操作人员健康造成一定危害,而超临界 CO₂ 萃取方法具有效率高、无毒、操作简便等优点。由本研究结果可知,毒死蜱在绞股蓝中残留量低、半衰期短,是绞股蓝生产较为理想的杀虫药剂。

[参考文献]

[1] 农业部农药检定所. 农药残留量实用检测方法手册 [M]. 北京:农业科技出版社,1995:28,115.
ICAMA. Analytical method manual of pesticide residue [M]. Beijing: Agricultural Science and Technology Press, 1995: 28,

- 115 (in Chinese)
- [2] 王明泰,牟峻,吴剑,等.蔬菜及水果中 77 种有机磷和氨基甲酸酯农药残留量检测技术研究[J].食品科学,2007,28(3):247-253.
- Wang M T, Mu Jun, Wu Jian, et al. Determination study of 77 organophosphorus and carbamate pesticide residue in fruits and vegetables [J]. Food Science, 2007, 28 (3): 247-253. (in Chinese)
- [3] 梁俊,李海飞,赵政阳.苹果中毒死蜱农药残留的 GC-NPD 测定方法[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2006,34(7):61-64.
- Liang J, Li H F, Zhao Z Y. Study on the determination method of chlorpyrifos pesticide residue in apple by GC-NPD [J]. Journal of Northwest A&F University: Nat Sci Ed, 2006, 34 (7): 61-64. (in Chinese)
- [4] 向增旭,赵维佳,郭巧生.金银花中 18 种有机磷农药残留量分析方法的研究[J].中国中药杂志,2006,31(16):1321-1323.
- Xiang Z X, Zhao W J, Guo Q S. Determination of 18 organophosphate pesticide residues in *Flos Lonicerae* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2006, 31 (16): 1321-1323. (in Chinese)
- [5] 刘志伟.超临界流体技术应用研究[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2006,21(1):19-24.
- Liu Z W. Application research on supercritical fluid technology [J]. Journal of Zhengzhou University of Light Industry: Natural Science Edition, 2006, 21 (1): 19-24. (in Chinese)
- [6] Sandra R R, Bernhard M A. Supercritical fluid extraction for pesticide multiresidue analysis in honey: determination by gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1048: 153-159.
- [7] Lang Q Y, Wai C M. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies- a practical review [J]. Talanta, 2001, 53: 771-782.
- [8] Ernesto R, Iolanda D M. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2006, 1184: 1-31.
- [9] 丁慧瑛,鲍晓霞,郑自强.茶叶中 7 种拟除虫菊酯农药残留量的检测方法[J].分析测试学报,2000,19(6):31-34.
- Ding H Y, Bao X X, Zheng Z Q. Determination of 7 pyrethroids residues in tea [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2000, 19 (6): 31-34. (in Chinese)
- [10] 徐敦明,陈安良,余向阳,等.超临界流体萃取气相色谱法测定鱼肉中的毒死蜱残留[J].分析化学研究简报,2005,33(4):451-454.
- Xu D M, Chen A L, Yu X Y, et al. Determination of chlorpyrifos in fish tissue by supercritical fluid extraction and gas chromatography [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33 (4): 451-454. (in Chinese)
- [11] Quan C, Li S F, Tian S J, et al. Supercritical fluid extraction and clean-up of organochlorine pesticides in ginseng [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2004(31):149-157.
- [12] 孙秀燕,王立云,王素娟,等.中药材中有机磷类农药残留量的 GC-PCI-MS 法测定[J].分析测试学报,2003,22(3):35-38.
- Sun X Y, Wang L Y, Wang S J, et al. Determination of organophosphorus pesticide residues in Chinese Traditional Medicine by GC-PCI-MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2003, 22 (3): 35-38. (in Chinese)
- [13] 万益群,李艳霞.气相色谱-质谱法同时测定中药中有机磷和有机氮农药残留量[J].分析测试学报,2005,24(3):90-94.
- Wan Y Q, Li Y X. Measurements of organophosphorus and organonitrogen pesticide residues in Chinese Herbal Medicine by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2005, 24 (3): 90-94. (in Chinese)
- [14] Makovi C M. Pesticide analytical manual [M]. Washington DC: Food and Drug Administration, 1994: 103-104.
- [15] 张伟国,储晓刚,李重九.气相色谱/离子阱质谱-选择离子方法同时检测大米中百种农药残留[J].分析化学研究报告,2006,34(4):484-488.
- Zhang W G, Chu X G, Li C J. Multi-residue method for simultaneous analysis of 107 pesticides in rice by gas chromatography /mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34 (4): 484-488. (in Chinese)