

固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法同时检测 环境水样中24种农药残留

何欣*, 马洋帆, 赵红霞, 聂晓静

(大连理工大学 环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 建立了一种固相萃取/高效液相色谱-串联质谱(SPE/HPLC-MS/MS)同时检测水体中24种农药的分析方法。样品用乙腈提取后, 经固相萃取小柱富集净化。以乙腈-0.1% (体积分数) 甲酸水溶液为流动相梯度洗脱, 在电喷雾离子源正离子模式下(ESI⁺)采用多反应监测(MRM)模式检测。结果显示, 24种农药在1~200 μg/L范围内具有良好的线性关系, 相关系数(r^2)均不小于0.998, 水样中3个添加水平(5、20、100 μg/L)下的回收率为65.9%~127.8%, 相对标准偏差(RSD)为0.7%~14.2%; 方法检出限为0.05~0.71 ng/L。采用该方法对大连地区10个河流入海口及2个水库的水样进行了检测, 12个站位的样品中共检出10种农药, 质量浓度为0.2~558.3 ng/L。结果表明, 所建立的SPE/HPLC-MS/MS方法高效、灵敏、可靠, 可用于实际水体中多种农药的同时检测。

关键词: 固相萃取; 高效液相色谱-串联质谱; 农药; 水样检测

中图分类号: O657.63; O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2017)12-1487-07

Simultaneous Determination of 24 Pesticide Residues in Environmental Water Using Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry

HE Xin*, MA Yang-fan, ZHAO Hong-xia, NIE Xiao-jing

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering of Ministry of Education, College of Environment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A method of solid-phase extraction(SPE) and high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry(SPE/HPLC-MS/MS) was developed for the simultaneous determination of 24 pesticides in water. The samples were extracted with acetonitrile, then enriched and purified with solid-phase extraction cartridges. Acetonitrile and 0.1% (by volume) formic acid aqueous solution were used as mobile phases. Target pesticides were analyzed by HPLC-MS/MS in positive electrospray ionization(ESI⁺) under multiple reaction monitoring(MRM) mode. Results showed that 24 pesticides were separated in 25 min with excellent linear relationships($r^2 \geq 0.998$). The recoveries at spiked levels of 5, 20, 100 μg/L in water samples ranged from 65.9% - 127.8% with relative standard deviations(RSDs) of 0.7% - 14.2%. The limits of detection were in the range of 0.05 - 0.71 ng/L. This method was applied in the detection of the water samples from 10 estuaries and 2 reservoirs in Dalian, and 10 pesticides were detected in the concentration range of 0.2 - 558.3 ng/L. The proposed SPE/HPLC-MS/MS method is efficient and sensitive, and is suitable for the determination of various pesticides in actual water samples.

Key words: solid-phase extraction(SPE); high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry(HPLC-MS/MS); pesticides; water detection

农药因可以灭杀昆虫、真菌和其他危害农作物生长的生物而广泛用于世界各国^[1]。现代农业科学的不断发展, 使得越来越多种类的农药应用于农作物中, 在提高农作物产量的同时, 也对环境产生了巨大的危害, 其所产生的污染成为我国影响范围最大的一种有机污染^[2]。我国的农药利用率低, 大部

分农药会残留在环境中,通过降水、地表径流、土壤淋溶等途径进入水体,从而破坏水生生态系统的平衡,特别是农田附近的河流和湖泊污染严重,鱼类死亡率高,甚至引起人类的健康问题。

由于环境基质复杂多变,故对建立同时检测环境中多种农药残留的方法要求较高。目前,农药的检测方法主要是液液萃取、固相萃取和固相微萃取等前处理方法结合色谱分析技术,如气相色谱-质谱(GC-MS)^[3-4]、气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)^[5]、高效液相色谱(HPLC)^[6-7]、高效液相色谱-质谱(HPLC-MS)^[8-9]、高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)^[10-11]、超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)^[12-13]等。多反应监测模式的HPLC-MS/MS因具有特异性强、灵敏度高、线性动态范围宽等特点,而被广泛用于农药的检测^[14-17]。

国内对农药残留的分析局限于农作物和土壤,目前已报道的水体中快速、高效的农药检测方法有限,且所检测农药的种类较少。江阳等^[18]分析了饮用水中13种农药的残留情况,简化了样品前处理的过程,但杂质干扰较大,检出限较高,不能满足更低残留量的检出要求。闫凤丽等^[19]检测了环境水体中6种磺酰胺类除草剂残留,前处理采用固相膜萃取,易于堵塞,传质阻力较大,检出限较高,并且单一的液相色谱分析技术灵敏度较低,选择性较差,不能满足复杂水体中多种类农药的同时检测需求,因此对水体中多种类农药高效准确分析方法的开发尤为重要。

本研究采用SPE/HPLC-MS/MS技术,建立了水体中13种磺酰胺类除草剂、3种酰胺类除草剂、3种新烟碱类杀虫剂和其他5种农药同时测定的分析方法。经过SPE前处理技术,水样富集倍数高,可用于实际水样中微量农药的残留分析,并且对固相萃取小柱、洗脱溶剂、上样pH值等前处理的实验条件进行了优化。该方法成功应用于实际10个河流入海口及2个水库水样中目标农药残留的检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

液相色谱:Agilent 2100 SL,安捷伦科技有限公司;质谱:Agilent 6410B 三重四极杆串联质谱仪,安捷伦科技有限公司;色谱柱:Xterra[®] MS C₁₈(3.5 μm, 2.1 mm × 100 mm),沃特世科技(上海)有限公司;真空固相萃取装置:12管防交叉污染型,Supelco公司。乙腈(色谱纯,Sigma-Aldrich公司);甲醇(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);甲酸(分析纯,天津天河化学试剂厂);超纯水(18.2 MΩ·cm, Milli-Q Water公司)。

标准品:噻吩磺隆、甲磺隆、甲嘧磺隆、醚苯磺隆、氯磺隆、酰嘧磺隆、三氟啶磺隆钠盐、甲磺胺磺隆、烟嘧磺隆、苄嘧磺隆、吡嘧磺隆、氯吡嘧磺隆、氟胺磺隆、扑草净、嗪草酮、噻虫啉、氯噻啉、氟虫腈、除草定、噻虫嗪、异丙甲草胺、乙草胺、丁草胺、丙环唑,均购自北京百灵威科技有限公司,纯度均高于98%。

1.2 液相色谱-质谱/质谱分析条件

液相色谱条件:Waters Xterra MS C₁₈(3.5 μm, 2.1 mm × 100 mm)色谱柱,流动相:A为0.1%甲酸水溶液,B为乙腈,流速0.25 mL/min,洗脱梯度程序:0~10 min,25% B;10~15 min,25%~50% B;15~20 min,50%~60% B;20 min后,100% B。

质谱条件:电喷雾离子源,正离子扫描模式,干燥气温度为350℃,干燥气流速为8 L/min,毛细管电压为4 000 V,电喷雾压力为25 psi。

1.3 样品前处理

水样经0.45 μm玻璃纤维滤膜过滤,用量筒准确量取500 mL于棕色玻璃瓶中,用盐酸调至pH 3.5,随后进行固相萃取。首先分别用10 mL乙腈、超纯水和pH 3.5的超纯水活化小柱,然后导入水样,控制流速为5 mL/min。用pH 3.5的超纯水冲洗瓶子和柱子,并在真空条件下抽干。用10 mL乙腈对固相萃取柱进行洗脱,使其在重力作用下,自由滴落,在水浴氮吹仪上氮吹至近干,然后用0.1%甲酸水-乙腈溶液(8:2)定容至500 μL于液相小瓶中,涡旋待测。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

2.1.1 质谱条件优化 将储备液稀释至20 μg/L后,对其质谱条件进行优化。采用全扫描模式

(Scan) 确定目标物的母离子; 采用选择离子扫描模式(SIM), 优化碎裂电压(Fragmentor); 在子离子扫描模式(Product ion)下, 确定碎片离子; 在多重反应监测模式(MRM)下, 优化碰撞能量(CE)。通过优化得到的母离子、子离子、去簇电压和碰撞能量如表1所示。

表1 24种农药的质谱检测参数
Table 1 MS detection parameters of the 24 pesticides

Compound	RT (min)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Fragmentor (V)	CE (eV)	Polarity
Thiamethoxam(噻虫嗪)	2.1	292	181, 211*	45	20, 5	Positive
Imidaclothiz(氯噻啉)	3.4	262	122, 181*	45	30, 10	Positive
Thiacloprid(噻虫啉)	5.8	253	90, 126*	65	40, 20	Positive
Bromacil(除草定)	6.9	261	118, 205*	45	30, 10	Positive
Nicosulfuron(烟嘧磺隆)	7.8	411	213, 182*	85	15, 20	Positive
Metribuzin(噻草酮)	8.2	215	187*	55	15	Positive
Thifensulfuron-methyl(噻吩磺隆)	11.9	388	141, 167*	55	15, 15	Positive
Prometryn(扑草净)	12.3	242	158, 200*	85	25, 15	Positive
Metsulfuron-methyl(甲磺隆)	14.1	382	141, 167*	75	20, 10	Positive
Sulfometuron-methyl(甲嘧磺隆)	14.2	365	107, 150*	75	50, 15	Positive
Triasulfuron(醚苯磺隆)	14.9	402	167, 141*	65	15, 20	Positive
Chlorsulfuron(氯磺隆)	15.1	358	167, 141*	65	15, 15	Positive
Amidosulfuron(酰胺磺隆)	15.3	370	218, 261*	55	20, 10	Positive
Trifloxysulfuron-sodium(三氟啶磺隆钠盐)	16.0	438	182*	65	15	Positive
Mesosulfuron-methyl(甲磺胺磺隆)	16.1	504	162, 182*	95	40, 20	Positive
Bensulfuron-methyl(苄嘧磺隆)	16.8	411	182, 149*	75	15, 20	Positive
Pyrazosulfuron-ethyl(吡嘧磺隆)	17.0	415	83, 139, 182*	65	60, 50, 15	Positive
Halosulfuron-methyl(氯吡嘧磺隆)	18.6	435	139, 182*	75	50, 20	Positive
Triflursulfuron-methyl(氟胺磺隆)	19.3	493	96, 264*	85	65, 20	Positive
Metolachlor(异丙甲草胺)	19.9	284	176, 252*	65	25, 10	Positive
Acetochlor(乙草胺)	20.3	270	148, 224*	45	15, 5	Positive
Propiconazole(丙环唑)	20.8	342	159*	55	35	Positive
Fipronil(氟虫腴)	22.5	437	290, 368*	115	30, 15	Positive
Butachlor(丁草胺)	24.4	312	162, 238*	55	20, 8	Positive

* quantitative ion; CE: collision energy

2.1.2 流动相优化 由于实验采用ESI⁺模式, 而酸性条件一般可提高[M+H]⁺化合物的正离子响应, 因此选用酸性流动相, 可以加强离子化效率, 从而提高检测灵敏度^[20], 所以在水相中添加甲酸来增强农药的分离度。实验考察了0.1%甲酸水溶液、0.2%甲酸水溶液、0.3%甲酸水溶液分别与甲醇、乙腈为流动相时对分离效果和质谱响应的影响。结果表明, 当有机相为乙腈, 水相为0.1%的甲酸水溶液时, 24种农药在出峰位置和峰形一致的情况下具有更大的峰面积, 因此采用乙腈为有机相, 0.1%的甲酸水溶液作为水相。

由于所分析的目标物种类较多, 为缩短仪器的分析周期, 提高仪器的分析能力, 选择合适的洗脱梯度至关重要。实验中不断优化有机相与水相的配比, 最终得到24种农药标准样品在100 μg/L质量浓度下的总离子流图如图1所示。

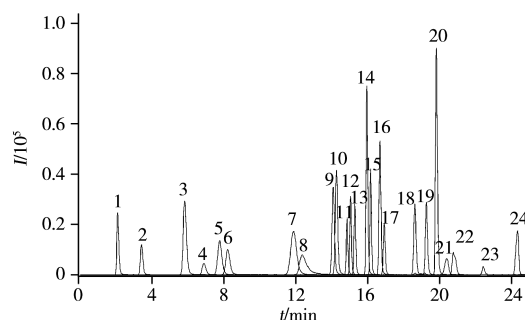


图1 24种农药标准样品的色谱图
Fig. 1 HPLC-MS/MS chromatogram of the 24 pesticides standards

1. thiamethoxam; 2. imidaclothiz; 3. thiacloprid; 4. bromacil; 5. nicosulfuron; 6. metribuzin; 7. thifensulfuron-methyl; 8. prometryn; 9. metsulfuron-methyl; 10. sulfometuron-methyl; 11. triasulfuron; 12. chlorsulfuron; 13. amidosulfuron; 14. trifloxysulfuron-sodium; 15. mesosulfuron-methyl; 16. bensulfuron-methyl; 17. pyrazosulfuron-ethyl; 18. halosulfuron-methyl; 19. triflursulfuron-methyl; 20. metolachlor; 21. acetochlor; 22. propiconazole; 23. fipronil; 24. butachlor

2.2 前处理方法优化

环境水体的基底复杂,且农药残留浓度一般较低,为去除基底干扰以及提高农药检测的灵敏度,需对样品进行前处理。由于固相萃取(SPE)具有回收率高、富集倍数高、萃取时间短以及有机溶剂用量少等优点,被广泛应用于样品预处理^[21-23]。

2.2.1 固相萃取柱的优化 考察了 Sep-Pak C₁₈ 和 Oasis HLB 两种固相萃取小柱在 100 μg/L 加标水平下对 24 种农药的富集和回收效果,3 组平行实验的结果如图 2 所示。对于大部分农药来说,两种 SPE 柱差别较小,但噻虫嗪、甲磺隆、氯磺隆、氟胺磺隆、丁草胺在 C₁₈ 柱的回收率较低,分别为 19.02%、52.67%、55.75%、60.71%、44.82%;在 HLB 柱的回收率为 82.3%~108.1%,且重现性较好。因此,本方法采用 Oasis HLB 作为 SPE 小柱。

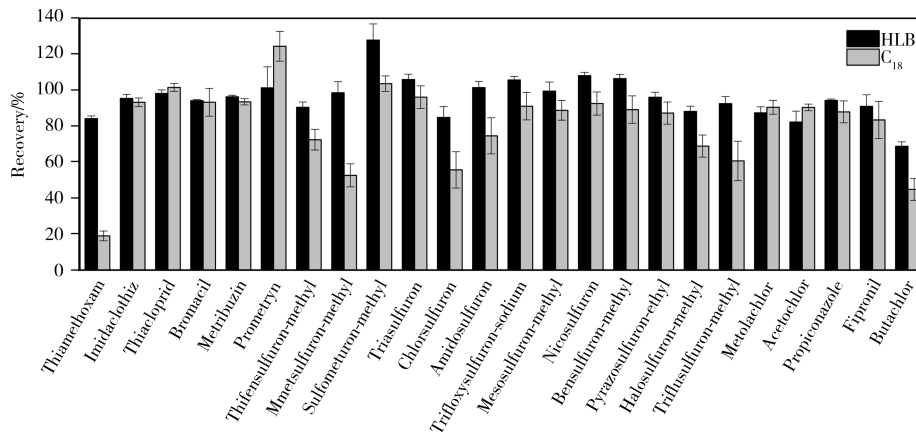


图 2 不同固相萃取柱对 24 种农药净化效果的比较

Fig. 2 Comparison of the clean-up effects of different SPE cartridges for 24 target pesticides

2.2.2 洗脱溶剂的优化 洗脱剂的组成在 SPE 萃取过程中决定着分析物是否被完全洗脱,从而影响分析物的回收率^[24]。实验比较了洗脱溶剂体积(6、8、10、12 mL)对回收率的影响,结果发现洗脱溶剂的体积为 10 mL 时,目标物的回收率最优。其次,考察了乙腈和甲醇两种洗脱溶剂在 100 μg/L 加标水平下对 24 种农药回收率的影响,进行 3 组平行实验。当用乙腈作为洗脱溶剂时,得到 22 种农药的回收率为 82.3%~108.1%,甲磺隆的回收率为 127.8%,丁草胺的回收率为 68.8%;而用甲醇作为洗脱溶剂时,异丙甲草胺、乙草胺、丁草胺和噻吩磺隆的回收率较低,分别为 54.07%、47.55%、37.95%、62.75%。相对于甲醇来说,乙腈作为洗脱溶剂时 3 个平行实验的相对标准偏差(RSD)为 0.7%~11.7%,比较稳定。因此,本方法采用乙腈作为固相萃取的洗脱溶剂。

2.2.3 洗脱溶剂的优化 水样的酸碱性可影响农药在水中存在的状态(离子态、分子态)、稳定性以及与固相萃取小柱填料的相互作用^[25],从而影响目标物的回收率。由于本方法所选的农药大部分为弱酸性,因此选用酸性的水样环境更利于农药的富集。实验中采用盐酸将水样的 pH 值分别调至 2.5、3.5、4.5,每组平行 3 次。结果发现,当上样的 pH 值为 3.5 时,24 种农药的回收率普遍较优,并且 3 次平行实验的 RSD 相对稳定。因此,本方法选择将水样调至 pH 3.5 后上样。

2.3 标准曲线、检出限

实验中配制 2、5、10、20、50、100 μg/L 质量浓度的标准工作溶液,绘制标准曲线。由于扑草净和异丙甲草胺的检出限较高,氟虫腈的检出限较低,因此绘制扑草净和异丙甲草胺的标准曲线时,其浓度梯度为其他 21 种农药的 1/2;氟虫腈为其他 21 种农药浓度的 2 倍。以各目标物色谱峰的信噪比(S/N)等于 3 来确定仪器的检出限(IDL),方法的检出限(MDL)换算为浓缩 1 000 倍前水样中可检出的目标物质量浓度(ng/L)。24 种农药的线性关系、IDL 和 MDL 见表 2。结果表明,24 种农药的线性相关系数(r^2)均不小于 0.998,方法检出限为 0.05~0.71 ng/L,该方法的线性范围好,检出限低,灵敏度高。

表2 24种农药的线性关系、仪器检出限和方法检出限
Table 2 Linear relationship, IDLs and MDLs of the 24 pesticides

Compound	r^2	Linear range($\mu\text{g/L}$)	IDL($\mu\text{g/L}$)	MDL(ng/L)
Thiamethoxam	0.999	2~100	0.35	0.42
Imidaclothiz	0.999	2~100	0.07	0.07
Thiacloprid	0.998	2~100	0.22	0.22
Bromacil	0.998	2~100	0.27	0.29
Metribuzin	0.999	2~100	0.61	0.63
Prometryn	0.999	1~50	0.27	0.27
Thifensulfuron-methyl	0.998	2~100	0.64	0.71
Metsulfuron-methyl	0.998	2~100	0.12	0.12
Sulfometuron-methyl	0.999	2~100	0.07	0.05
Triasulfuron	0.999	2~100	0.09	0.08
Chlorsulfuron	0.999	2~100	0.07	0.08
Amidosulfuron	0.998	2~100	0.07	0.07
Trifloxysulfuron-sodium	0.999	2~100	0.05	0.05
Mesosulfuron-methyl	0.999	2~100	0.08	0.08
Nicosulfuron	0.998	2~100	0.12	0.11
Bensulfuron-methyl	0.999	2~100	0.08	0.07
Pyrazosulfuron-ethyl	0.999	2~100	0.05	0.05
Halosulfuron-methyl	0.999	2~100	0.07	0.08
Triflulsulfuron-methyl	0.999	2~100	0.05	0.05
Metolachlor	0.999	1~50	0.11	0.13
Acetochlor	0.999	2~100	0.43	0.52
Propiconazole	0.999	2~100	0.08	0.09
Fipronil	0.999	4~200	0.08	0.08
Butachlor	0.999	2~100	0.16	0.23

2.4 回收率与精密度

选取不含目标分析物的地表水样品进行精密度和加标回收率的试验。24种标准品的加标水平为5、20、100 $\mu\text{g/L}$, 每组平行实验3次($n=3$), 计算加标回收率, 结果如表3所示。24种农药的加标回收率为65.9%~127.8%, RSD为0.7%~14.2%, 表明该方法的精密度和回收率符合残留分析要求。

表3 水样中24种农药的加标回收率和相对标准偏差($n=3$)

Table 3 Spiking recoveries and relative standard deviations of the 24 pesticides in water samples($n=3$)

Compound	5 $\mu\text{g/L}$		20 $\mu\text{g/L}$		100 $\mu\text{g/L}$	
	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
Thiamethoxam	86.2	6.1	83.1	2.1	84.2	1.5
Imidaclothiz	92.0	3.3	93.2	4.0	95.4	2.2
Thiacloprid	95.4	4.4	96.5	3.2	98.2	2.0
Bromacil	88.7	1.5	93.1	1.2	94.2	0.7
Metribuzin	93.5	3.2	97.2	2.0	96.4	0.9
Prometryn	95.2	14.2	98.6	10.4	101.4	11.7
Thifensulfuron-methyl	91.3	8.7	89.4	4.1	90.5	3.0
Metsulfuron-methyl	94.5	10.3	93.4	5.8	98.6	6.2
Sulfometuron-methyl	110.5	13.4	120.6	7.4	127.8	9.0
Triasulfuron	93.0	2.5	103.2	4.3	105.9	3.0
Chlorsulfuron	85.7	4.5	88.7	7.4	84.9	6.0
Amidosulfuron	96.4	7.9	99.3	4.5	101.5	3.5
Trifloxysulfuron-sodium	98.6	6.3	103.2	3.8	105.7	2.0
Mesosulfuron-methyl	94.5	5.3	96.8	4.2	99.5	5.0
Nicosulfuron	101.3	9.4	105.6	3.0	108.1	1.8
Bensulfuron-methyl	102.4	8.0	104.5	2.2	106.5	2.4
Pyrazosulfuron-ethyl	100.9	11.5	97.0	4.3	96.1	2.8
Halosulfuron-methyl	91.2	8.6	89.4	3.1	88.2	2.9
Triflulsulfuron-methyl	90.3	2.6	92.1	3.5	92.6	3.9
Metolachlor	92.4	6.0	88.6	4.1	87.4	3.4
Acetochlor	75.2	4.1	81.2	5.4	82.3	6.1
Propiconazole	92.6	6.4	92.0	1.4	94.3	0.8
Fipronil	93.1	8.2	89.5	4.5	91.0	6.5
Butachlor	72.9	12.5	65.9	3.1	68.8	2.5

2.5 实际样品的分析

采用所建立的方法对大连地区10个河流入海口及2个水库水样中的农药进行了分析,共检出10种农药,农药残留情况如表4所示。由表可知,水体中检出的10种农药的残留量为0.2~558.3 ng/L,氯磺隆、除草定、乙草胺的检出率低,检出浓度相对较低;氯噻啉、扑草净、异丙甲草胺的检出率高,并且检出浓度也较高。其中,S4(黄石礁)水样中扑草净的浓度最大,为558.3 ng/L。

表4 12个地点水样中农药的分析结果
Table 4 Analytical results of pesticides in water samples of 12 sites

Compound	Mass concentration (ng/L)											
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
Nicosulfuron	-	-	4.6	5.3	0.2	-	-	-	-	-	-	-
Chlorsulfuron	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bensulfuron-methyl	6.4	6.3	0.8	1.7	-	-	-	-	0.8	-	-	-
Imidaclothiz	7.6	5.4	1.8	0.2	-	-	2.2	1.8	-	-	-	1.3
Bromacil	-	2.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Prometryn	5.0	1.3	386.0	558.3	13.5	17.7	1.8	2.1	5.1	9.6	1.1	1.0
Metolachlor	41.1	15.0	34.2	12.7	75.4	48.1	63.6	34.2	-	4.3	-	-
Acetochlor	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.3	-
Fipronil	-	-	-	-	-	-	-	-	1.3	-	25.9	-
Propiconazole	2.1	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	0.6	6.5

- : not detected

3 结论

本研究建立了固相萃取/高效液相色谱-串联质谱(SPE/HPLC-MS/MS)同时检测水体中常见24种农药的检测方法,该方法高效快速、准确可靠,检出限低,可满足多种农药残留的分析要求,具有很大的应用前景。

参考文献:

- [1] Wu Z F. *Pesticide Science and Administration*(吴志凤. 农药科学与管理), **2012**, 33(7): 34-35.
- [2] Zhang W J, Cao B W, Li S Q, Zhang Y B. *World Pesticides* (张文君, 曹兵伟, 李少青, 张一宾. 世界农药), **2016**, 38(6): 8-14.
- [3] Song W, Lin S S, Sun G D, Chen M, Yuan D X. *Chin. J. Chromatogr.* (宋伟, 林珊珊, 孙广大, 陈猛, 袁东星. 色谱), **2012**, 30(3): 318-26.
- [4] Liu X L, Li X S, Liu S W, Zhou L, Pan C P. *Chin. J. Anal. Chem.* (刘晓亮, 李雪生, 刘绍文, 周利, 潘灿平. 分析化学), **2013**, 41(4): 553-558.
- [5] Ye Q, Lu D H, Deng Y C, Huang J X, Luo C. *Chinese Journal of Pesticide Science*(叶倩, 路大海, 邓义才, 黄健祥, 骆冲. 农药学报), **2016**, 18(2): 268-272.
- [6] Li J Z, Chu X G, Cai H X, An J, Yang Q. *Chin. J. Chromatogr.* (李建中, 储晓刚, 蔡会霞, 安娟, 杨强. 色谱), **2006**, 24(6): 585-588.
- [7] Hou R Y, Hu J F, Qian X S, Su T, Wang X H, Zhao X X. *Food Additives & Contaminants Part A*, **2013**, **30(10)**: 1761.
- [8] Ye G B, Zhang W, Cui X, Pan C P, Jiang S R. *Chin. J. Anal. Chem.* (叶贵标, 张微, 崔昕, 潘灿平, 江树人. 分析化学), **2006**, 34(9): 1207-1212.
- [9] Bao S P, Zhang X Q, Wu Z P, Gu A G, Wang L, Hong H, Zhu L L. *Agrochemicals*(包素萍, 张晓强, 武中平, 顾爱国, 王莉, 洪华, 朱利利. 农药), **2014**, (4): 257-259.
- [10] Wang D L, Jian Q, Zheng Z T, Song W C, Sun X, Zhu H, Yang B B. *J. Instrum. Anal.* (王冬兰, 简秋, 郑尊涛, 宋稳成, 孙星, 朱宏, 杨邦保. 分析测试学报), **2016**, 35(3): 351-354.
- [11] Sánchez-Hernández L, Higes M, Martín M T, Nozal M J, Bernal J L. *Food Additives & Contaminants Part A*, **2016**, 33(3): 442-451.
- [12] Wang F, Li T, Ma C. *Chin. J. Chromatogr.* (王菲, 李彤, 马辰. 色谱), **2013**, 31(3): 191-199.
- [13] Wang D, Hou C J, Zhao E C, Jia C H. *J. Instrum. Anal.* (王东, 侯传金, 赵尔成, 贾春虹. 分析测试学报), **2015**, 34(6): 681-685.
- [14] Qiao C K, Huang Y N, Luo J, Wang C, Fang J B, Xie H Z. *Agrochemicals*(乔成奎, 黄玉南, 罗静, 王超, 方金豹, 谢汉忠. 农药), **2015**, (5): 340-342.

- [15] Ma L, Huang L Q, Chen J B, Yin J, Zhan X P, Zhao L. *J. Instrum. Anal.* (马琳, 黄兰淇, 陈建波, 尹君, 占绣萍, 赵莉. 分析测试学报), **2016**, 35(6): 698 - 703.
- [16] Su Y Z, Li F, Qi X, Shi X L, Wang Z B. *J. Anal. Sci.* (粟有志, 李芳, 齐鑫, 史秀丽, 王振宝. 分析科学学报), **2015**, 31(2): 203 - 207.
- [17] Liu Y J, Hou Z G, Liang S, Fang N, Zhao X F, Wang X H, Lu Z B. *Agrochemicals*(刘亚娟, 侯志广, 梁爽, 方楠, 赵晓峰, 王鑫宏, 逮忠斌. 农药), **2017**, (3): 193 - 196.
- [18] Jiang Y, Wang Y, Wei H, Yong L, Hu B, Zhu L. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (江阳, 王艳, 魏红, 雍莉, 胡彬, 朱岚. 中国卫生检验杂志), **2016**, (2): 184 - 188.
- [19] Yan F L, Ma J P, Tan P G, Lu X, Jiang L H. *J. Instrum. Anal.* (闫凤丽, 马继平, 谭培功, 卢曦, 姜莲华. 分析测试学报), **2013**, 32(11): 1328 - 1332.
- [20] Wu J, Zhu F, Ji W L, Li F, Ruan L P, Liu H L. *Food Saf. Qual. Detection Technol.* (吴健, 朱峰, 吉文亮, 李放, 阮丽萍, 刘华良. 食品安全质量检测学报), **2015**, (12): 4966 - 4974.
- [21] Yang Q H, Cheng X Y, Yang P, Qian S, Dan D Z. *Chin. J. Anal. Chem.* (杨秋红, 程小艳, 杨坪, 钱蜀, 但德忠. 分析化学), **2011**, 39(8): 1208 - 1212.
- [22] Liu J L, Zhang C, Wang X J, Wang T, Li Y. *Chem. J. Chin. Univ.* (刘建林, 张琛, 王夏娇, 王婷, 李鱼. 高等学校化学学报), **2012**, 33(1): 37 - 43.
- [23] Jiang J, Li P W, Xie L H, Ding X X, Li Y, Wang X P, Wang X F, Zhang Q, Guan D. *Chin. J. Anal. Chem.* (姜俊, 李培武, 谢立华, 丁小霞, 李英, 王秀嫔, 汪雪芳, 张奇, 管笛. 分析化学), **2011**, 39(1): 72 - 76.
- [24] Zhao X L, Wang C Z, Li L F, He J X. *Modern Food Science & Technology*(赵晓磊, 王成忠, 李龙飞, 何金兴. 现代食品科技), **2014**, (2): 264 - 268.
- [25] Du J, Zhao H X, Chen J W. *Chin. J. Chromatogr.* (杜鹃, 赵洪霞, 陈景文. 色谱), **2015**, 33(4): 348 - 353.