

GC-MS 测定蓖麻油中 15 种有机磷农药残留

王远远, 茅佩卿, 金绍强, 刘柱* (浙江省食品药品检验研究院, 杭州 310051)

摘要: 目的 建立 GC-MS 测定蓖麻油中 15 种有机磷农药残留的方法。方法 色谱柱为 VF-1701MS 石英毛细管柱 (30 m×250 μm , 0.25 μm), 柱温采取程序升温, 进样口温度为 270 $^{\circ}\text{C}$; 流量为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样量为 1.0 μL ; 载气为高纯氦气; 进样方式不分流。结果 15 种有机磷农药在 0.005~0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 内线性关系良好, 相关系数>0.998 9; 方法检出限为 1~13 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 在 50, 100, 200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 添加水平的平均回收率分别为 85.3%~102.1%, 86.4%~107.0%, 88.3%~109.3%; 测定结果的 RSD 为 1.7%~6.0% ($n=6$)。结论 该方法操作简单、快速有效, 降低了仪器的维护成本和前处理时间, 能够同时分析蓖麻油中多种有机磷农药。

关键词: 蓖麻油; 有机磷农药; 气相色谱-质谱联用法; EMR-Lipid 技术

中图分类号: R917.101

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2021)17-2100-05

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2021.17.008

引用本文: 王远远, 茅佩卿, 金绍强, 等. GC-MS 测定蓖麻油中 15 种有机磷农药残留[J]. 中国现代应用药学, 2021, 38(17): 2100-2104.

Determination of 15 Organophosphorus Pesticides in Castor Oil by GC-MS

WANG Yuanyuan, MAO Peiqing, JIN Shaoqiang, LIU Zhu* (Zhejiang Institute for Food and Drug Control, Hangzhou 310051, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish a method for the determination of 15 organophosphorus pesticides in castor oil by GC-MS. **METHODS** The determination was performed on VF-1701MS quartz capillary column (30 m×250 μm , 0.25 μm). The column was subjected to temperature programming, the injector temperature was 270 $^{\circ}\text{C}$; the flow rate was 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; the injection volume was 1.0 μL ; the carrier gas was high purity helium and it was splitless. **RESULTS** The mass concentration of 15 organophosphorus pesticides had good linear relationships in the range of 0.005–0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the correlation coefficients were over 0.998 9. The method detection limits were 1–13 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, the average recoveries at 50, 100, 200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ level was 85.3%–102.1%, 86.4%–107.0%, 88.3%–109.3%, respectively. The RSD of the determination results were 1.7%–6.0% ($n=6$). **CONCLUSION** This method is easy, fast and effective, which reduced the maintenance cost and pre-treatment time of the experiment. The method was well suitable for the analysis of multi- organophosphorus pesticides in castor oil.

KEYWORDS: castor oil; organophosphorus pesticides; GC-MS; EMR-Lipid techniques

中国是世界上蓖麻种植大国之一^[1]。蓖麻油是一种中药药材, 具有治大便燥结、疮疥、烧伤的作用^[2-3]。但由于中药种植过程中大量使用农药或受土壤污染影响, 中药中普遍存在农药残留超标问题。中药的安全问题备受关注, 其中的农药残留也越来越受到关注。

随着技术的发展, 农药检测手段也日益丰富, 常用的检测技术有 GC^[4-7]、LC-MS^[8]、GC-MS^[9-12]等。而植物油中农药残留前处理方法主要有凝胶色谱^[12-13]、液液萃取^[14]、QuEChERS^[15]等, 但这些前处理都存在样品处理时间长、基质干扰严重等问题。本研究使用 Agilent Bond Elut 新型增强型脂质去除 EMR-Lipid 技术, 改善 PSA/C₁₈ 方法净化复杂

样品能力不足的特点, 建立了一个快速、高效、可靠的除脂方法, 并对蓖麻油样品中 15 种有机磷农药含量的测定方法进行了验证, 为蓖麻油中有机磷类农药含量的测定提供参考。

1 仪器与试剂

Agilent 7000C 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司); Agilent 7000c 分析天平(瑞士梅特勒公司); Mettler XPE205 高速离心机(热电公司); 摇床(IKA 公司); Multifuge X1 涡旋混合器(广州依科公司)。EMR-Lipid dSPE 净化管、EMR-Lipid Polish 反萃管均购自 Agilent 科技有限公司。

正己烷(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、乙酸乙酯(色谱纯)均购自德国默克公司; 水为超纯水; AOAC

基金项目: 国家市场监督管理总局技术保障专项项目(2019YJ020); 浙江省食品药品监管系统科技计划项目(2018010); 浙江省科技计划项目(2018C37012)

作者简介: 王远远, 女, 硕士, 初级工程师 Tel: (0571)87180322 E-mail: 591337538@qq.com *通信作者: 刘柱, 男, 硕士, 高级工程师 Tel: (0571)87180322 E-mail: zliu82@126.com

QuEChERS 萃取试剂盒(Agilent 科技有限公司, 批号: 5982-7755); 对照品: 灭线磷(批号: A1910361)、硫线磷(批号: A1909205)、治螟磷(批号: A1909267)、地虫硫磷(批号: A2003179)、氯唑磷(批号: A1911128)、乐果(批号: A1910447)、毒死蜱(批号: A1910389)、甲基对硫磷(批号: A1910241)、杀螟硫磷(批号: A1909410)、对硫磷(批号: A19109528)、甲基硫环磷(批号: A1909420)、苯线磷(批号: A1907043)、硫环磷(批号: A1909420)、苯线磷亚砷(批号: A1907037)、苯线磷砷(批号: A1907043)均购自北京坛墨质检科技有限公司, 浓度均为 1 000 mg·L⁻¹; 内标物质环氧七氯(批号: 201910; 浓度: 100 mg·L⁻¹); 蓖麻油为市售品(湖北科田药业有限公司, 批号: 180902)。

2 方法和结果

2.1 样品的提取与净化

方案 1: 精确称取 2 g 蓖麻油样品于 50 mL 具塞离心管中, 加入 10.0 mL 正己烷饱和的乙腈溶剂, 振荡提取 15 min, 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min, 取上清液于另一个 50 mL 具塞离心管中, 重复提取 1 次, 合并上清液, 加入 10 mL 乙腈饱和的正己烷溶剂, 振荡 15 min, 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min, 弃去正己烷层。移取上述溶液 13 mL, 分别加入 200 mg C₁₈, 200 mg PSA, 800 mg 无水 MgSO₄ 净化, 涡旋混合后, 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min, 准确移取 10.0 mL 到试管中, 40 °C 氮吹至近干, 加入 100 μL 环氧七氯, 1 mL 乙酸乙酯复溶, 过 0.22 μm 有机滤膜, 待 GC-MS 检测用。

方案 2: 精确称取 2 g 蓖麻油样品于 50 mL 具塞离心管中, 加入 8 mL 水, 涡旋 1 min, 精确加入 10.0 mL 乙腈溶剂和一颗陶瓷均质子, 涡旋 1 min, 加入 AOAC QuEChERS 萃取试剂盒, 剧烈振荡 15 min, 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min。向 15 mL EMR-Lipid dSPE 管中加入 4 mL 水, 涡旋活化 3 s, 移取 6 mL 上层乙腈萃取液, 涡旋混合 15 min, 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min, 将上清液全部转移至 EMR-Lipid Polish 反萃管中, 并漩涡混合 1 min, 5 000 r·min⁻¹ 离心 5 min, 移取 4.0 mL 上清液, 40 °C 氮吹至近干, 加入 100 μL 环氧七氯, 1 mL 乙酸乙酯复溶, 过 0.22 μm 有机滤膜, 待 GC-MS 检测用。

2.2 仪器工作条件

2.2.1 色谱条件 VF-1701MS 石英毛细管色谱柱 (30 m×250 μm, 0.25 μm); 升温程序: 100 °C 保持

2 min, 以 10 °C·min⁻¹ 升至 180 °C, 保持 1 min, 然后以 5 °C·min⁻¹ 升至 240 °C, 再以 2 °C·min⁻¹ 升至 247 °C, 保持 2 min, 最后以 10 °C·min⁻¹ 升至 280 °C, 保持 12 min; 进样口温度: 270 °C; 流量: 1.0 mL·min⁻¹; 进样量: 1.0 μL; 进样方式: 不分流; 载气: 高纯氮气。

2.2.2 质谱条件 质谱接口温度 280 °C; 电离方式: EI; 电离能量 70 eV; 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 采集方式: 选择离子监测方式 (SIM), 将丰度最大的子离子作为定量离子, 在此色谱条件下, 15 种有机磷农药标准对照品的定性离子、定量离子及保留时间见表 1。

表 1 15 种有机磷农药的定性、定量离子及保留时间
Tab. 1 Qualitative and quantitative ions, retention time of 15 organophosphorus pesticides

序号	农药	SIM 离子	保留时间/min
1	灭线磷	158*, 200, 242, 168	15.050
2	硫线磷	159*, 213, 270	15.563
3	治螟磷	322*, 202, 238, 266	15.928
4	地虫硫磷	246*, 137, 174, 202	17.743
5	氯唑磷	161*, 257, 285, 313	18.893
6	乐果	87*, 125, 229	19.530
7	毒死蜱	314*, 258, 286	20.852
8	甲基对硫磷	263*, 233, 246, 200	21.322
9	杀螟硫磷	277*, 260, 247	22.000
内标	环氧七氯	353*, 351, 355	22.463
10	对硫磷	291*, 186, 235, 263	22.710
11	甲基硫环磷	168*, 227, 109, 92	24.935
12	苯线磷	303*, 154, 288, 217	25.703
13	硫环磷	196*, 255, 140, 168	26.269
14	苯线磷亚砷	304*, 319, 196	33.708
15	苯线磷砷	320*, 292, 214	34.426

注: *代表定量离子。

Note: *represented quantitative ion.

2.3 色谱柱和气相条件的优化

本实验对比了 DB-5MS、DB-1701MS、VF-1701MS 3 种色谱柱的分离效果。实验中发现 DB-5MS 色谱柱条件下, 硫环磷与内标物质环氧七氯互相干扰, DB-17MS 色谱柱条件下, 乐果的响应差, 峰宽太宽, 苯线磷砷和苯线磷亚砷之间互相干扰, VF-1701MS 是一种超低流失色谱柱, 各物质能很好地分离, 并且可以准确定量, 根据各物质的响应和分离效果, 最终选用 VF-1701MS 色谱柱。15 种有机磷农药选择离子色谱图见图 1。

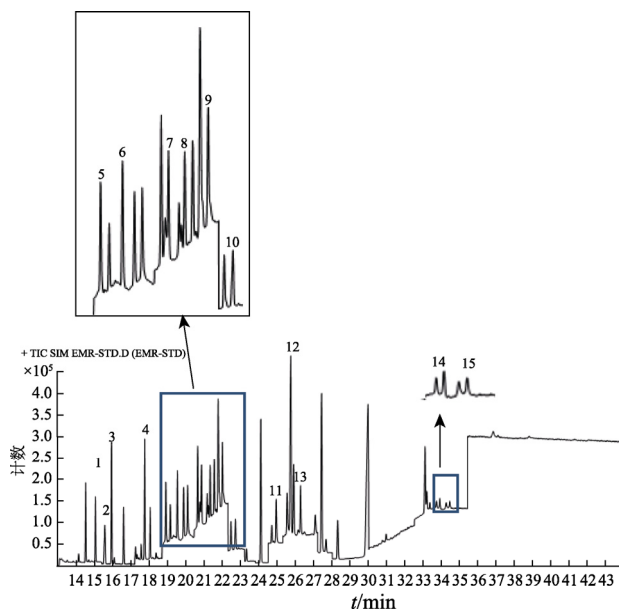


图1 15种有机磷农药离子色谱图

1-灭线磷；2-硫线磷；3-治螟磷；4-地虫硫磷；5-氯唑磷；6-乐果；7-毒死蜱；8-甲基对硫磷；9-杀螟硫磷；10-对硫磷；11-甲基硫环磷；12-苯线磷；13-硫环磷；14-苯线磷亚砷；15-苯线磷砷。

Fig. 1 Ion chromatogram of 15 organophosphorus pesticides

1-phosphor; 2-cadusafos; 3-sulfotep; 4-fonofos; 5-isazofos; 6-rogor; 7-chlorpyrifos; 8-parathion-methyl; 9-fenitrothion; 10-parathion; 11-posfolan-methyl; 12-fenamiphos; 13-posfolan; 14-fenamiphos-sulfoxide; 15-fenamiphos-sulfone.

2.4 质谱条件优化

配制 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的各农药单标,在 scan 模式下对各个物质扫描离子碎片,参考食品中农药检测相关文献,以丰度最大,干扰较小的离子碎片作为定量离子,再选取 2~3 个丰度较好的离子碎片作为定性离子。最终优化质谱参数见表 1。

2.5 前处理方法对比

有机磷农药多为磷酸酯类或硫代磷酸酯类,易溶于极性溶剂。根据有机磷类农药的性质,本实验设计了方案 1、方案 2 共 2 种前处理方法。本研究对比了 2 种前处理方法对蓖麻油的净化效果。植物油中的农药提取试剂一般为乙腈、乙酸乙酯等有机溶剂,而油脂易溶于正己烷等非极性溶剂,方案 1 通过改变溶剂的极性达到分离油脂和农药的目的,但在氮吹之后试管底部仍残留较多油滴,除脂不完全。苯线磷亚砷可能由于在油脂中吸附太好,难以提取到有机试剂中,其回收率只有 30% 左右。方案 2 先经过 QuEChERS AOAC 萃取,为萃取提取一个酸性条件,然后经 EMR-Lipid dSPE 和 EMR-Lipid 盐析反萃取步骤选择性地去除了蓖麻油样品中主要的油脂,油脂的残留量明显少于方案 1,样品具有极高的清洁度,

且不会造成有机磷类农药的损失。实验对比了 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 添加水平条件下 2 种前处理方法的回收率,结果见图 2。

方案 2 不仅提高了苯线磷和苯线磷亚砷的回收率,而且操作简单、快速有效,除脂效果好,降低了仪器的维护成本和前处理时间。综合实验消耗溶剂、环保条件、操作步骤以及提取效果等各方面因素的考虑,本研究选择方案 2 作为实验方法。

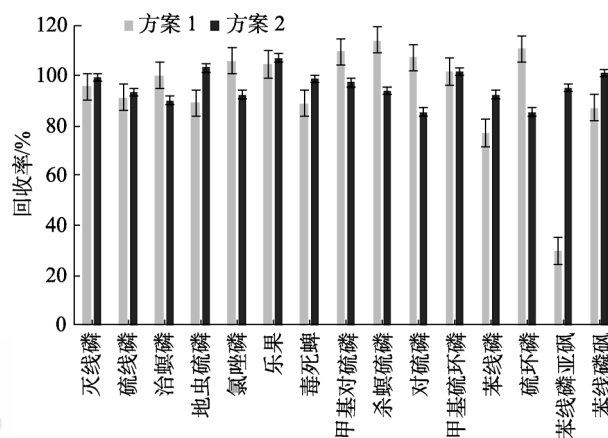


图2 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 添加水平条件下方案 1、方案 2 各农药的回收率

Fig. 2 Addition recoveries at $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ of plan 1 and plan 2 for each organophosphorus pesticides

2.6 结果

2.6.1 线性方程和检出限考察

15 种农药混合标准储备液的配制: 分别准确移取 $100 \mu\text{L}$, $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 各单标有机磷对照品溶液于 10 mL 量瓶中,用乙酸乙酯定容至刻度,配成 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准储备液。然后用乙酸乙酯稀释成 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准工作液。

分别准确移取 $5, 25, 50, 100 \mu\text{L}$ $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准工作液和 $50 \mu\text{L}$ $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准储备液于不同的 1 mL 量瓶中,用乙酸乙酯定容至刻度,摇匀,得浓度分别为 $0.005, 0.025, 0.05, 0.10, 0.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准曲线混合溶液。

将上述标准曲线混合溶液,按“2.2”项下仪器工作条件进样,以各农药标准品浓度(X)为横坐标,峰面积(Y)为纵坐标绘制标准曲线。根据已知低浓度标准溶液响应峰高与基线噪音比为 3:1 计算检出限。15 种农药的线性范围、线性方程、相关系数、检出限见表 2。15 种有机磷农药在 $0.005\sim 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 内线性关系良好,相关系数为 $0.9989\sim 0.9999$,计算检出限为 $1\sim 13 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

表 2 15 种有机磷农药的线性关系和检出限

Tab. 2 Linear relations and detection limits of 15 organophosphorus pesticides

序号	农药	线性范围/ mg·L ⁻¹	线性方程	相关系 数(<i>r</i> ²)	检出限/ μg·kg ⁻¹
1	灭线磷	0.005~0.5	$Y=805.4X-448.7$	0.998 9	1
2	硫线磷	0.005~0.5	$Y=1\ 099.7X-1\ 190.4$	0.998 9	11
3	治螟磷	0.005~0.5	$Y=899.3X+699.3$	0.999 4	1
4	地虫硫磷	0.005~0.5	$Y=1\ 049.6X-289.5$	0.999 4	1
5	氯唑磷	0.005~0.5	$Y=876.5X+1\ 612.3$	0.999 9	13
6	乐果	0.005~0.5	$Y=502.6X+1\ 774.3$	0.999 6	11
7	毒死蜱	0.005~0.5	$Y=263.4X-869.8$	0.999 4	13
8	甲基对硫磷	0.005~0.5	$Y=186.1X-37.2$	0.999 0	1
9	杀螟硫磷	0.005~0.5	$Y=183.6X+66.6$	0.998 9	2
10	对硫磷	0.005~0.5	$Y=102.7X+102.9$	0.999 0	2
11	甲基硫环磷	0.005~0.5	$Y=346.8X+2\ 364.5$	0.999 8	2
12	苯线磷	0.005~0.5	$Y=211.1X+430.4$	0.998 9	1
13	硫环磷	0.005~0.5	$Y=188.0X-1\ 053.8$	0.994 0	3
14	苯线磷亚砷	0.005~0.5	$Y=157.2X+59.0$	0.999 0	4
15	苯线磷砷	0.005~0.5	$Y=375.4X+1\ 145.9$	0.999 4	4

2.6.2 回收率和仪器精密度试验 准确称取 2.0 g 样品, 分别加入相当于样品浓度为 50, 100, 200 μg·kg⁻¹ 的对照品溶液, 按照方案 2 步骤处理, 按“2.2”项下仪器工作条件测定 15 种有机磷农药的含量, 然后进行加样回收率的计算。15 种农药的平均回收率见表 3。在不同的加标浓度下, 15 种农药的平均回收率在 85.3%~109.3%。

取 0.05 mg·L⁻¹ 对照品溶液, 在“2.2”项下仪器工作条件下平行测定 6 次, 15 种有机磷农药测定结果的 RSD 为 1.7%~6.0%。

表 3 15 种有机磷农药加样回收率(*n*=6)

Tab. 3 Average recoveries of 15 organophosphorus pesticides(*n*=6) %

序号	农药	添加浓度					
		50 μg·kg ⁻¹		100 μg·kg ⁻¹		200 μg·kg ⁻¹	
		平均 回收率	RSD	平均 回收率	RSD	平均 回收率	RSD
1	灭线磷	93.9	5.3	99.4	1.9	100.9	2.5
2	硫线磷	96.9	3.7	93.6	2.1	99.8	3.0
3	治螟磷	90.6	1.9	90.3	0.7	95.4	2.1
4	地虫硫磷	94.6	6.8	103.2	3.3	100.2	5.7
5	氯唑磷	85.3	3.1	92.6	0.6	96.4	3.4
6	乐果	101.0	3.0	107.0	0.9	104.3	1.5
7	毒死蜱	96.1	4.2	98.7	2.1	98.6	0.9
8	甲基对硫磷	102.1	1.7	106.3	6.2	101.0	5.9
9	杀螟硫磷	91.5	1.7	100.3	2.0	101.0	2.4
10	对硫磷	87.1	4.7	89.0	3.0	91.0	6.2
11	甲基硫环磷	96.0	6.8	103.9	0.8	103.7	4.9
12	苯线磷	91.0	1.8	98.9	0.4	102.3	5.0
13	硫环磷	87.4	0.6	86.4	5.1	88.3	6.7
14	苯线磷亚砷	94.6	1.3	91.5	5.9	109.3	4.7
15	苯线磷砷	91.7	1.6	93.4	4.5	105.8	5.3

2.6.3 稳定性试验 取 1.0 mg·L⁻¹ 混合标准工作液在室温条件下于 0, 4, 8, 12 h 按“2.2”项下仪器工作条件进行测定, 记录各物质的峰面积计算 RSD, 结果见表 4。

表 4 室温稳定性试验

Tab. 4 Room temperature stability test

序号	农药	RSD/%
1	灭线磷	2.1
2	硫线磷	1.9
3	治螟磷	3.5
4	地虫硫磷	3.6
5	氯唑磷	0.4
6	乐果	2.3
7	毒死蜱	0.3
8	甲基对硫磷	2.6
9	杀螟硫磷	1.8
10	对硫磷	3.7
11	甲基硫环磷	1.3
12	苯线磷	3.5
13	硫环磷	1.5
14	苯线磷亚砷	2.4
15	苯线磷砷	1.6

2.6.4 实际样品检测 采购了 5 份市售蓖麻油样品, 按照方案 2 方法进行前处理, 在仪器优化的条件下进行检测, 15 种有机磷农药均为未检出。

3 讨论

药材质量是影响中国中药出口的首要因素, 而农药残留是影响药品质量的重要因素。中国药典 2020 年版 212 药材和饮片检定通则中规定对植物类中药材全面进行农药残留检查, 并禁用了 33 种农药。由于蓖麻油的黏度比一般植物油的大, 脂肪含量更高, 前处理更复杂, 如果处理净化不充分, 会对色谱柱和仪器检测器损害严重, 目前关于蓖麻油中农药残留前处理方法研究比较少。

本研究通过对仪器条件和样品前处理步骤进行优化, 建立了一种针对复杂基质有效的前处理方法。利用 GC-MS 完成了蓖麻油中多种有机磷农药同时测定的方法。经方法学验证, 本方法的线性、检出限、回收率和仪器精密度都能满足检测要求。

REFERENCES

- [1] 黄家祥, 李开松. 中国蓖麻杂交种业生产现状与展望[J]. 农业科技通讯, 2008(2): 32-33.
- [2] 许杰. 蓖麻油在预防结直肠癌术后吻合口瘘中的应用[J]. 包头医学院学报, 2015, 31(5): 80-81.
- [3] 吴绍芹. 口服蓖麻油治疗抗精神病药物所致便秘的临床观察[J]. 山东医学高等专科学校学报, 2013, 35(3): 165-166.

- [4] 吴丽华, 杨勤元, 王虹, 等. 气相色谱法测定植物油中多种拟除虫菊酯类农药残留的前处理方法及检测条件研究[J]. 粮食科技与经济, 2011, 36: 42-44.
- [5] ZHAO J H, ZHOU T Y. Simultaneous detection of six organophosphorus pesticides in hydrogenated vegetable oil with gas chromatography[J]. Food Sci(食品科学), 2008, 29(12): 533-535.
- [6] HISKIA A E, ATMAJIDOU M E, TSIPI D F. Determination of organophosphorus pesticide residues in Greek virgin olive oil by capillary gas chromatography[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(2): 570-574.
- [7] JIANG D G, FANG C R, YANG D J, et al. Determination of 27 organochlorine and pyrethroid pesticide multi-residues in teas by gas chromatography[J]. Chin J Food Hyg(中国食品卫生杂志), 2005, 17(5): 385-389.
- [8] LU M P, HUANG K J, ZHOU Z, et al. Simultaneous determination of eighteen carbamate pesticides in biological samples by on-line solid phase extraction coupled with liquid chromatography- linear ion trap mass spectrometry[J]. J Instrum Anal(分析测试学报), 2016, 35(7): 777-784.
- [9] GUO L, XIE M Y, YAN A P, et al. Simultaneous determination of multi-types of pesticide residues in edible vegetable oils by GPC-GC-MS method[J]. J Instrum Anal(分析测试学报), 2009, 28(1): 67-71.
- [10] LIN Z G, CHEN M Y, ZHANG L L, et al. Determination of 19 organophosphorous pesticides residues in milk drink and milk powder by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry[J]. J Instrum Anal(分析测试学报), 2007, 26(3): 331-334, 338.
- [11] HUANG H L, ZHANG W J, DING H Y. Determination of 17 pesticide residues in vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry with large volume injection[J]. J Instrum Anal(分析测试学报), 2006, 25(4): 81-83, 87.
- [12] LI Y, CHU X G, ZHONG W K, et al. Simultaneous determination of the residues of pyrethroids, organochlorines and polychlorinated biphenyl congeners in unpolished rice by gas chromatography with gel permeation chromatography purification[J]. Chin J Chromatogr(色谱), 2004, 22(5): 551-554.
- [13] LIU Y M, WANG Z H, CHU X G. Determination of 50 organophosphorous pesticides in unpolished rice sample by gas chromatography-nitrogen phosphorous detecting with gel permeation chromatography clean-up[J]. Chin J Anal Chem(分析化学), 2005, 33(6): 808-810.
- [14] CABRAS P, ANGIONI A, MELIS M, et al. Simplified multiresidue method for the determination of organophosphorus insecticides in olive oil[J]. J Chromatogr A, 1997, 761(1/2): 327-331.
- [15] XU J, CHEN J, YE H Y, et al. Determination of 19 pesticide residues in tea using QuEChERS extraction and high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. J Instrum Anal(分析测试学报), 2011, 30(9): 990-995.

收稿日期: 2020-07-08

(本文责编: 沈倩)