

朱富强, 吴树栋, 韩岩君, 等. 通过式固相萃取净化/超高效液相色谱-串联质谱法测定畜禽肉中 19 种除草剂残留[J]. 环境化学, 2020, 39(3): 835-839.

ZHU Fuqiang, WU Shudong, HAN Yanjun, et al. Determination of 19 herbicides residues in meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with pass-through solid phase extraction[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(3): 835-839.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE®
沃特世公司(Waters®)

通过式固相萃取净化/超高效液相色谱-串联质谱法 测定畜禽肉中 19 种除草剂残留

朱富强 吴树栋 韩岩君 郭宇鹏 田洪根 韩家忠

(滨州市食品药品检验检测中心, 滨州, 256600)

摘 要 建立了一种快速测定畜禽肉中 19 种除草剂残留的超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)分析方法. 样品以乙腈提取, 经 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱通过式净化, 采用 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 柱(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm)进行液相色谱分离, 以乙腈和 0.1% 甲酸溶液作为流动相进行梯度洗脱. 采用电喷雾电离源、正离子模式下以多反应监测(MRM)进行定量分析, 以基质配制标准溶液外标法定量. 结果表明, 19 种除草剂在 0.2—50 μg·L⁻¹ 范围内线性关系良好($R^2 > 0.999$), 方法检出限为 0.5—2.0 μg·kg⁻¹, 定量限为 1.7—6.7 μg·kg⁻¹, 在 3 个添加水平的加标回收率为 70.2%—127.5%, 相对偏差为 4.1%—10.9%. 该方法前处理简便快速, 且准确性好、灵敏度高, 适用于畜禽肉中 19 种除草剂残留的测定.

关键词 除草剂, 畜禽肉, 超高效液相色谱-串联质谱法, 通过式固相萃取.

Determination of 19 herbicides residues in meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with pass-through solid phase extraction

ZHU Fuqiang WU Shudong HAN Yanjun GUO Yupeng TIAN Honggen HAN Jiazhong
(Binzhou Center for Food and Drug Control, Binzhou, 256600, China)

Abstract: An ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method was developed for the determination of 19 herbicides residues in meat. The samples were extracted with acetonitrile, and purified by pass-through solid phase extraction using Oasis PRiME HLB column. The separation was performed on an ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm) column with acetonitrile and 0.1% formic acid as mobile phases by gradient elution. The electrospray source was in the positive ion mode and monitored in the multiple reactions monitoring mode. The 19 herbicides showed great linear relationships in the range of 0.2—50 μg·L⁻¹ with correlation coefficients (R^2) greater than 0.999. The limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs) were in the ranges of 0.5—2.0 μg·kg⁻¹ and 1.7—6.7 μg·kg⁻¹, respectively. The average recoveries of targets varied from 70.2 % to 127.5%, and the relative standard deviations were between 4.1% and 10.9% at three spiked levels. The experimental results indicated that the proposed method is simple, quick, accurate and sensitive, and was suitable for the determination of 19 herbicides residues in meat.

Keywords: herbicides, meat, ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), pass-through solid phase extraction.

除草剂已被广泛应用于稻谷、水果、蔬菜等种植业中, 造成了稻谷、水果、蔬菜、水体及土壤中除草剂及其代谢物的残留, 并可通过食物链在动物体内富集, 造成畜禽食品的质量安全隐患, 危害消费者健康. 目前, 文献报道的对于除草剂残留的检测主要集中在粮谷、蔬菜、水果等植物性样品及土壤、水体等环境样品, 其检测方法主要有气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)、液相色谱法(HPLC)及液相色谱串联质谱法(HPLC-MS/MS)等^[1-4], 样品净化方式通常采用

固相萃取法(SPE)和 QuEChERS 法等^[5-6]。我国现行关于食品中除草剂残留检测技术标准主要是针对粮谷、蔬菜、水果等植物性样品,前处理方法主要以 SPE 法为主。而关于畜禽肉中除草剂残留的检测方法较为少见,缺乏完备的检测技术应对方案。由于动物源性食品基质较为复杂,含有大量蛋白、脂肪及磷脂,为保证数据准确性、减少对仪器的污染,须对样品进行净化处理,经典的 SPE 处理方法操作费时、步骤繁琐,影响结果稳定性和检验效率,不能满足大批量样品的高通量、快速检测要求。

本文针对猪肉、牛肉、羊肉和鸡肉不同基质样品,采用 Oasis PRiME HLB 柱净化样品,无需活化、淋洗、洗脱及氮吹等步骤,直接将提取液上样除去样品中蛋白、脂肪及磷脂等杂质,以 UPLC-MS/MS 法测定了 19 种除草剂残留。该方法净化效率高、操作便捷,且灵敏度高、准确性好,为动物源性食品中除草剂残留的检测提供新的可行途径。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

ACQUITY UPLC I-Class 超高效液相色谱仪、Xevo TQ-XS 三重四极杆质谱仪、ACQUITY UPLC BEH C₁₈(2.1 × 50 mm, 1.7 μm)色谱柱(美国 Waters 公司);3-18K5 离心机(德国 SIGMA 公司);CP225D 电子分析天平(德国 sartorius 公司);Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

甲醇、乙腈(HPLC 级,德国 Merck 公司);甲酸(纯度>99%,美国 ACS 恩科化学公司);超纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm);Oasis PRiME HLB 固相萃取柱(200 mg/6 mL,美国 Waters 公司);QuEChERS 提取盐包(含 1 g 氯化钠、4 g 硫酸镁、0.5 g 柠檬酸二钠盐合物、1 g 无水柠檬酸钠)(岛津(上海)实验器材有限公司);尼龙针式滤器(0.22 μm,上海安谱科技有限公司)。

标准品:恶草酸、萘草胺、乙磺隆、乙氧嘧磺隆纯度均≥99%,购自 Dr. Ehrenstorfer 公司;醚磺隆(100 μg·mL⁻¹)、灭草啞(100 μg·mL⁻¹)、咪草酸(100 μg·mL⁻¹)、甲酰胺磺隆(100 μg·mL⁻¹)、氯酯磺草胺(100 μg·mL⁻¹)、玉嘧磺隆(1000 μg·mL⁻¹)购自 AccuStandard 公司;甲基噻吩磺隆、吡嘧磺隆浓度均为 100 μg·mL⁻¹,购自 ANPEL 公司;氟唑嘧磺草胺、苄嘧磺隆浓度均为 100 μg·mL⁻¹,购自 BePure 公司;四唑嘧磺隆、环丙嘧磺隆浓度均为 100 μg·mL⁻¹,购自 First Standard 公司;苯磺隆(100 μg·mL⁻¹)购自农业部环境保护科研监测所;烟嘧磺隆、氯嘧磺隆浓度均为 100 μg·mL⁻¹,购自北京坛墨质检科技有限公司。恶草酸、萘草胺、乙磺隆、乙氧嘧磺隆纯度均≥99%,购自 Dr. Ehrenstorfer 公司,各准确称取 10.0 mg 的恶草酸、萘草胺、乙磺隆、乙氧嘧磺隆标准品,用甲醇稀释定容至 100 mL 容量瓶中,配成质量浓度为 100 μg·mL⁻¹的标准储备液,-20℃避光保存。

1.2 标准溶液配制

各准确移取一定量 19 种除草剂标准溶液至 50 mL 容量瓶中,用乙腈稀释定容至刻度,配制成 1 μg·mL⁻¹的混合标准中间液,-20℃低温保存。临用前,用空白样品提取液配制系列浓度的基质混合标准工作溶液。

1.3 样品前处理

猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉试样(购自本地市场)分别取其可食部分,用组织捣碎机粉碎并混匀,准确称取 2.00 g 至 50 mL 离心管中,加入 10.0 mL 纯水,静置 1 min,再准确加入 10.0 mL 乙腈,涡旋提取 1 min,然后加入 QuEChERS 提取盐包,剧烈振荡 1 min,以 8000 r·min⁻¹离心 5 min,收集上清液,待 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化。

将 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱安装于预先清洁过的固相萃取装置上,无需活化,取 3 mL 上清液通过 Oasis PRiME HLB 柱,重力作用下,收集滤液,准确吸取 100 μL 滤液与 400 μL 纯水混合,经 0.22 μm 有机微孔滤膜过滤后,供 UPLC-MS/MS 测定。

1.4 色谱条件与质谱条件

色谱条件:ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm);柱温 40℃;进样体积为 5 μL;流速为 0.40 mL·min⁻¹;二元梯度洗脱,流动相 A 为 0.1%甲酸水溶液,流动相 B 为乙腈。梯度洗脱程序为:0—1.8 min,10%B—95%B;1.8—2.0 min,95%B;2.0—3.0 min,95%B—10%B;3.0—5.0 min,10%B。

质谱条件:电喷雾电离(ESI)源,正离子模式;多反应监测模式(MRM);离子源温度:150℃;毛细管电压:1.00 kV;脱溶剂温度:600℃;脱溶剂气流量:1000 L·h⁻¹;锥孔反吹气流量:150 L·h⁻¹;碰撞气流速:0.15 mL·min⁻¹。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 仪器条件的选择

质谱条件的优化 所有目标物在正离子(ESI+)模式下均能获得较高丰度的准分子离子峰,优化离子源温度、脱溶剂气温度、毛细管电压、锥孔电压等参数,使目标物母离子综合响应信号强度达到最佳,并进行二级质谱扫描,确定定性离子和定量离子,在多反应监测模式下优化碰撞能量等质谱参数,优化后的质谱参数见表 1。

色谱条件的优化 以 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm)为分离柱,比较了乙腈、甲醇以及添加甲胺、甲酸作为流动相对目标物色谱分离行为的影响。结果表明,以乙腈-0.1%甲酸水溶液作为流动相、梯度洗脱时,

19 种目标物的分离效果较好,灵敏度高,分析时间短.

表 1 19 种除草剂的质谱分析参数
Table 1 MS parameters of 19 herbicides

化合物 Compounds	母离子 Parent ion(m/z)	子离子 Daughter ion(m/z)	锥孔电压 Cone voltage/V	碰撞能量 Collision energy/eV	保留时间 Retention time/min
咪草酸	289.1	144.2 * , 86.2	10	34, 22	1.13
萘草胺	292.0	144.2 * , 149.1	10	20, 8	1.29
灭草唑	312.0	267.3 * , 181.2	10	20, 37	1.24
氟唑嘧磺草胺	326.0	129.2 * , 109.2	10	24, 50	1.09
甲基嘧啶磺隆	388.0	167.2 * , 205.1	10	20, 24	1.26
苯磺隆	396.0	155.2 * , 181.2	10	14, 20	1.50
乙氧嘧磺隆	398.9	261.1 * , 218.1	10	15, 25	1.63
苄嘧磺隆	410.9	149.2 * , 182.1	10	22, 22	1.47
烟嘧磺隆	411.1	182.3 * , 213.2	10	24, 16	1.48
醚磺隆	414.0	183.2 * , 157.2	10	17, 22	1.29
氯嘧磺隆	415.0	186.2 * , 83.2	10	18, 42	1.64
吡嘧磺隆	415.0	182.1 * , 139.1	10	20, 40	1.61
环丙嘧磺隆	422.0	261.0 * , 218.0	10	20, 20	1.69
四唑嘧磺隆	425.0	182.1 * , 156.1	10	20, 30	1.39
氯酯磺草胺	429.9	398.1 * , 370.1	10	12, 22	1.48
玉嘧磺隆	432.0	182.2 * , 325.2	10	26, 14	1.33
恶草酸	444.0	100.2 * , 371.1	10	15, 2	2.07
甲酰胺磺隆	453.0	182.2 * , 255.2	10	24, 20	1.21
乙磺隆	471.0	211.2 * , 218.2	10	12, 26	1.45

注: * 代表定量离子, Quantitative ion.

2.2 样品前处理方法的的选择

将 3 mL 样品提取溶液直接加载至 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱以除去蛋白、脂肪和磷脂等杂质.实验发现,部分目标物在低浓度加标水平下回收率不足 60%;将滤液直接进样时,易产生溶剂效应.进一步实验发现,准确吸取 100 μL 滤液与 400 μL 纯水混合后进样分析,效果良好,可保证较高回收率,故最终采用将净化后的样品溶液用纯水稀释 5 倍后进样分析.

2.3 样品基质效应的考察

动物源性食品中含有大量蛋白质、脂肪及磷脂等,在残留分析中易存在基质效应,通过二者峰面积的比值评价基质效应(ME),ME<1 表明存在基质抑制效应;ME>1 表明存在基质增强效应^[7].结果表明,19 种目标物在 4 种畜禽肉混合基质(猪肉、牛肉、羊肉及鸡肉)中均存在不同程度的基质增强效应,其中萘草胺、烟嘧磺隆、醚磺隆、四唑嘧磺隆、甲酰胺磺隆的 ME 值在 1.32—1.41 之间,基质增强效应明显.

2.4 线性范围与检出限

采用空白混合基质(猪肉、牛肉、羊肉及鸡肉)溶液配制 0.2、0.5、1.0、10.0、20.0、50.0 μg·L⁻¹ 的混合标准工作溶液,按照前述的仪器条件进行测定,以质量浓度为横坐标、以峰面积响应值为纵坐标建立标准曲线.以信噪比 S/N=3 计算检出限(LOD),以 S/N=10 计算定量下限(LOQ).结果见表 2,19 种目标物在 0.2—50 μg·L⁻¹ 范围内具有良好的线性,其线性相关系数(R²)均大于 0.999.检出限为 0.5—2.0 μg·kg⁻¹,定量限为 1.7—6.7 μg·kg⁻¹.

2.5 回收率及精密度

取猪肉、牛肉、羊肉和鸡肉空白基质样品,进行低、中、高的 3 个浓度水平的加标回收试验,添加质量浓度分别为 5、10、50 μg·kg⁻¹,按上述试验条件进行测定,每个添加水平测定 3 次,计算各目标物的添加回收率和相对标准偏差.结果见表 3,该方法在低、中、高 3 个添加水平下的回收率达到 70.2%—127.5%,相对标准偏差为 4.1%—10.9%.

2.6 实际样品的测定

应用本方法对本地超市和市场中随机购买的 20 份畜禽肉样品(包括猪肉、牛肉、羊肉和鸡肉)进行了测定,结果显示所有样品均未检出待测除草剂.

3 结论(Conclusion)

本文应用 PRiME HLB 通过式固相萃取技术,建立了超高效液相色谱-串联质谱法测定畜禽肉中 19 种除草剂残留的分析方法.采用通过式固相萃取技术,操作简便快速,前处理净化效果显著,可有效降低基质干扰.方法灵敏度高、准确性好,能够准确地对畜禽肉中 19 种除草剂残留进行定性定量分析,可为动物源性食品中除草剂残留的监测与控制提供新的技术支持.

表 2 19 种除草剂线性回归方程、线性相关系数、线性范围、检出限和定量下限

Table 2 Regression equations, correlation coefficients (R^2), linear ranges, LOD and LOQ of 19 herbicides					
化合物 Compounds	线性回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficients/ R^2	线性范围 Linear range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限 LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	定量限 LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
咪草酸	$y = 450372x + 19100.1$	0.9988	0.2—50	1.5	5.0
萘草胺	$y = 128275x - 4820.5$	0.9999	0.2—50	1.0	3.3
灭草喹	$y = 182179x - 14675.2$	0.9995	0.2—50	2.0	6.7
氟唑嘧磺草胺	$y = 173138x - 13216.5$	0.9997	0.2—50	1.7	5.7
甲基噻吩磺隆	$y = 218069x + 3808.8$	0.9999	0.2—50	0.6	2.0
苯磺隆	$y = 77034.3x - 4354.0$	0.9997	0.2—50	1.0	3.3
乙氧嘧磺隆	$y = 386391x + 3793.4$	0.9998	0.2—50	0.5	1.7
苄嘧磺隆	$y = 295478x - 24133.2$	0.9993	0.2—50	1.7	5.7
烟嘧磺隆	$y = 76092.3x - 6873.6$	0.9994	0.2—50	1.6	5.3
醚磺隆	$y = 235082x - 16859.1$	0.9992	0.2—50	1.7	5.7
氯嘧磺隆	$y = 176448x + 3037.5$	0.9998	0.2—50	0.8	2.7
吡嘧磺隆	$y = 267415x - 14871.8$	0.9994	0.2—50	1.2	4.0
环丙嘧磺隆	$y = 210712x - 18228.9$	0.9994	0.2—50	2.0	6.7
四唑嘧磺隆	$y = 176301x + 5045.4$	0.9999	0.2—50	0.6	2.0
氯酯磺草胺	$y = 79813.3x - 4608.7$	0.9997	0.2—50	1.3	4.3
玉嘧磺隆	$y = 984475x - 23084.3$	0.9999	0.2—50	0.7	2.3
恶草酸	$y = 149545x - 9153.0$	0.9996	0.2—50	1.5	5.0
甲酰胺磺隆	$y = 167339x - 3433.3$	0.9998	0.2—50	0.6	2.0
乙磺隆	$y = 141085x - 12036.2$	0.9993	0.2—50	2.0	6.7

表 3 实际样品中 19 种除草剂的加标回收率、相对标准偏差 ($n=3$)

Table 3 Spiked recoveries and RSD ($n=3$) of 19 herbicides in real samples									
化合物 Compounds	加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	猪肉 Pork		牛肉 Beef		羊肉 Mutton		鸡肉 Chicken	
		回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%
咪草酸	5	122.5	8.2	115.0	6.9	107.5	5.7	122.0	10.1
	10	107.3	4.9	103.0	6.2	97.8	6.1	105.8	6.9
	50	92.9	4.3	87.1	5.1	85.8	4.9	89.8	4.7
萘草胺	5	87.0	6.2	92.0	6.4	92.5	7.2	105.5	7.6
	10	80.2	6.5	82.0	4.3	83.5	7.1	92.5	6.2
	50	70.7	4.4	70.3	4.5	72.7	6.0	70.2	5.7
灭草喹	5	126.0	7.6	122.5	10.5	117.5	6.9	126.1	7.0
	10	110.5	5.5	104.0	6.1	101.5	6.3	107.8	4.4
	50	85.3	4.2	75.9	5.4	80.7	4.8	78.7	5.3
氟唑嘧磺草胺	5	117.5	6.7	122.1	6.4	117.5	7.2	126.5	6.4
	10	114.6	5.0	105.5	6.5	102.8	6.3	110.1	6.3
	50	83.4	4.5	79.6	4.3	84.4	4.4	84.9	4.8
甲基噻吩磺隆	5	89.0	7.3	99.0	4.4	89.5	9.2	108.3	10.2
	10	89.0	6.5	100.8	5.0	89.3	5.6	100.5	6.6
	50	84.1	4.7	76.7	5.5	81.9	4.1	77.9	5.9
苯磺隆	5	113.5	6.8	113.0	8.6	111.5	7.2	119.0	5.7
	10	100.5	4.9	100.0	6.8	94.8	6.0	96.5	6.4
	50	84.7	5.1	79.7	4.8	76.3	4.6	84.3	5.2
乙氧嘧磺隆	5	85.1	7.9	85.0	6.9	83.5	7.5	109.4	6.7
	10	86.7	7.3	90.5	5.8	90.0	6.8	105.8	6.6
	50	84.4	6.5	81.6	5.6	84.8	4.3	90.2	5.3
苄嘧磺隆	5	127.0	9.4	126.4	6.7	119.2	9.0	127.5	6.6
	10	115.0	5.1	115.0	6.3	103.5	6.8	118.8	7.5
	50	84.9	6.5	84.9	4.9	87.7	6.3	84.7	5.0
烟嘧磺隆	5	126.5	9.0	126.1	6.7	118.0	6.2	123.0	9.6
	10	104.8	5.8	104.8	6.7	105.5	6.4	113.8	6.9
	50	77.7	4.5	77.7	5.0	79.9	4.6	79.6	6.5
醚磺隆	5	126.0	7.4	120.5	7.1	118.0	6.7	123.0	6.2
	10	100.0	6.0	107.3	5.0	102.5	6.0	112.8	6.3
	50	85.3	4.2	86.4	4.8	85.5	5.4	88.3	5.3

续表3

化合物 Compounds	加标浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	猪肉 Pork		牛肉 Beef		羊肉 Mutton		鸡肉 Chicken	
		回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%
氯嘧磺隆	5	82.5	7.2	81.5	5.9	82.5	6.3	100.5	9.1
	10	87.5	6.5	92.3	6.5	90.8	5.7	108.3	6.9
	50	90.9	5.9	86.9	4.2	90.2	4.6	95.2	6.0
吡嘧磺隆	5	116.0	6.7	118.0	5.7	116.0	6.3	120.0	7.2
	10	104.0	6.4	105.3	5.6	102.0	6.1	110.3	7.5
	50	90.9	5.7	85.5	6.6	87.9	7.3	88.4	5.9
环丙嘧磺隆	5	114.5	6.9	117.0	7.3	121.0	6.9	122.0	10.5
	10	93.3	4.5	96.3	5.5	101.5	4.4	120.5	6.7
	50	72.2	4.2	80.0	4.6	77.8	5.1	89.9	4.8
四唑嘧磺隆	5	74.5	7.3	120.5	6.6	119.7	6.2	125.0	7.6
	10	79.8	6.5	110.0	6.5	115.5	4.9	115.3	5.5
	50	81.2	6.6	85.8	4.2	90.3	5.0	86.3	5.0
氯酯磺草胺	5	116.5	9.2	114.5	4.6	119.0	8.1	122.5	7.1
	10	101.8	6.0	114.3	5.1	109.3	6.3	117.0	7.4
	50	95.5	6.6	94.5	5.0	90.9	4.6	95.0	6.8
玉嘧磺隆	5	99.5	7.5	102.5	6.5	99.5	6.8	118.0	6.7
	10	84.5	5.5	100.8	4.5	94.3	6.3	113.0	6.4
	50	83.5	5.0	88.6	5.2	83.0	5.5	96.2	5.7
恶草酸	5	113.0	7.8	118.0	9.6	117.5	7.4	117.5	10.9
	10	106.5	6.0	100.5	7.2	96.5	6.0	97.3	6.8
	50	85.5	5.1	79.3	6.2	85.6	6.0	82.1	7.2
甲酰胺磺隆	5	87.0	6.7	90.5	7.4	83.0	5.9	105.0	7.0
	10	82.8	5.5	98.0	7.0	83.8	6.7	96.5	5.9
	50	76.9	5.1	75.7	4.9	82.7	6.3	74.9	6.4
乙磺隆	5	121.0	7.2	126.0	7.2	122.5	6.6	121.0	4.9
	10	106.8	6.5	119.0	8.0	113.8	6.1	126.8	6.5
	50	88.9	6.6	89.8	4.3	93.5	4.4	92.3	4.6

参考文献 (References)

[1] 赵锋, 刘思宏, 黄璐璐, 等. 气相色谱法检测丁草胺和乙氧氟草醚在甘蔗与土壤中的残留量[J]. 农药, 2016, 55(8): 597-599.
ZHAO F, LIU S H, HUANG L L, et al. Determination of butachlor and oxyfluorfen residues in sugarcane and soil by GC [J]. Agrochemicals, 2016, 55(8): 597-599 (in Chinese).

[2] 乔丹, 刘小静, 韩典峰, 等. 气相色谱-质谱法测定动物源性水产品中 16 种除草剂[J]. 渔业科学进展, 2017, 38(4): 172-179.
QIAO D, LIU X J, HAN D F, et al. Detection of sixteen herbicides in animal origin aquatic products using gas chromatography-mass spectrometry[J]. Progress in Fishery Sciences, 2017, 38(4): 172-179 (in Chinese).

[3] 郑亚丽, 顾丽莉, 师君丽, 等. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法同时检测烟叶中磺酰脲类农药残留[J]. 色谱, 2018, 36(7): 659-664.
ZHENG Y L, GU L L, SHI J L, et al. Determination of sulfonylurea herbicide residues in tobacco leaves by molecularly imprinted-solid phase extraction-high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(7): 659-664 (in Chinese).

[4] 黄科, 张建莹, 邓慧芬, 等. 液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 20 种酸性除草剂残留[J]. 分析科学学报, 2019, 35(6): 824-830.
HUANG K, ZHANG J Y, DENG H F, et al. Determination of 20 kinds of acid herbicide residues in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2019, 35(6): 824-830 (in Chinese).

[5] 刘慧慧, 张华威, 魏潇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中 13 种磺酰脲类除草剂残留量[J]. 分析化学, 2018, 46(3): 386-392.
LIU H H, ZHANG H W, WEI X, et al. Determination of 13 kinds of sulfonylurea herbicides residues in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese journal of Analytical Chemistry, 2018, 46(3): 386-392 (in Chinese).

[6] 李菊颖, 郭欣妍, 何健, 等. 玉米粉中吡虫啉, 三唑酮, 乙草胺与异丙甲草胺的 QuEChERS/高效液相色谱-串联质谱快速检测[J]. 分析测试学报, 2017, 36(6): 783-787.
LI J Y, GUO X Y, HE J, et al. Rapid determination of imidacloprid, triadimefon, acetochlor and metolachlor in corn flour by QuEChERS/ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(6): 783-787 (in Chinese).

[7] 张婧雯, 张海超, 范斌, 等. 通过式固相萃取/超高效液相色谱-串联质谱法快速测定动物源性食品中安乃近代谢物残留量[J]. 分析测试学报, 2019, 38(9): 1114-1119.
ZHANG J W, ZHANG H C, FAN B, et al. Rapid determination of dipyrone metabolite residues in foods of animal origin by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with a through-type solid-phase extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(9): 1114-1119 (in Chinese).