

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2021.08.009

QuEChERS-气相色谱—三重四极杆质谱法同时测定黑茶中 10 种酰胺类除草剂残留

Simultaneous determination of 10 kinds of amide herbicide residues in dark tea by QuEChERS with Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

易守福^{1,2} 梁 锋^{1,2} 何青科^{1,2} 宋 阳^{1,2} 廖燕芝^{1,2}

YI Shou-fu^{1,2} LIANG Feng^{1,2} HE Qing-ke^{1,2} SONG Yang^{1,2} LIAO Yan-zhi^{1,2}

(1. 湖南省食品质量监督检验研究院, 湖南 长沙 410017;

2. 食品安全监测与预警湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410017)

(1. Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha, Hunan 410017, China; 2. Hunan Provincial Key Laboratory of Food Safety Monitoring and Early Warning, Changsha, Hunan 410017, China)

摘要:目的:建立 QuEChERS 前处理净化技术结合气相色谱—三重四极杆质谱法(GC-MS/MS)同时测定黑茶中 10 种酰胺类除草剂的检测方法。方法:样品经乙腈提取后,经 QuEChERS 净化,以 TG-5 SIL MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)分离,采用多反应监测(MRM)模式对酰胺类除草剂进行分析,基质匹配外标法定量。结果:10 种酰胺类除草剂在质量浓度 0.001~0.500 mg/L 内线性关系良好,相关系数(R^2)>0.999;检出限和定量限分别为 0.001~0.002,0.002~0.008 mg/kg;平均回收率为 80.3%~103.2%,相对标准偏差为 0.9%~7.3%($n=6$)。结论:该方法适用于黑茶中酰胺类除草剂的快速检测分析。

关键词:QuEChERS;气相色谱—三重四极杆质谱法;黑茶;酰胺类除草剂

Abstract: Objective: A method for simultaneous determination of 10 amide herbicide residues in dark tea was developed by QuEChERS method coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods:** After being extracted by acetonitrile and purified by QuChERS, the samples were separated by TG-5 SIL MS column (30 m×0.25 mm×

0.25 μm), then detected by multiple reaction monitoring mode (MRM). Blank matrix matching standard curve was used in quantitative analysis. **Results:** The calibration curves had a good liner relationship in the range of 0.001~0.500 mg/L with the correlation coefficients greater than 0.999. The limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LQDs) of the method were in the range 0.001~0.002 mg/kg and 0.002~0.008 mg/kg, respectively. The average recoveries were 80.3%~103.2%, and the relative standard deviations were between 0.9% and 7.3%. **Conclusion:** The method can be applied to the simultaneous detection of amide herbicides in dark tea.

Keywords: QuEChERS; GC-MS/MS; dark tea; amide herbicides

黑茶中含有 500 多种化合物,富含蛋白质、维生素和氨基酸等,具有极高的营养价值,长期饮用还具有很好的减肥、降血脂效果^[1]。黑茶因其保健功能和独特品质,深受广大消费者喜爱。然而黑茶的采茶周期长,春、夏、秋三季均可采摘新鲜茶叶,茶叶在大面积种植过程中,为保障茶叶品相、防虫除草,增加了除草剂等农药的使用几率和农药残留的风险。黑茶是湖南省主要的茶叶品种,其中安化黑茶又为国家地理标志产品,其产品质量对黑茶的国内外市场具有重要影响。酰胺类除草剂是一类高效、高选择性的触杀性农药,具有广谱、高效和施用方便等特点^[2-3]。然而此类农药过量使用后易在地表水和土壤中残留^[4],进而通过食物链对人体健康造成危害。美国环保局已将甲草胺、乙草胺、丁草胺等用量较大的酰胺类除草剂列为对人类可能致癌的物质^[5]。欧盟国家制定

基金项目:湖南省科技创新计划重点研发项目(编号:2018NK2034)

作者简介:易守福,男,湖南省食品质量监督检验研究院工程师,硕士。

通信作者:廖燕芝(1978—),女,湖南省食品质量监督检验研究院正高级工程师,硕士。E-mail:xtulyz@126.com

收稿日期:2021-03-22

了严格的限量标准,规定茶叶中酰胺类农药的最大残留限量为 0.05~0.10 mg/kg,而中国食品安全标准暂未对茶叶中酰胺类除草剂的限量作出规定,限制了中国茶叶的出口贸易。

目前对于酰胺类除草剂残留量的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[6]、高效液相色谱—质谱法(HPLC-MS)^[7]、高效液相色谱—串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[8-10]、气质联用色谱法(GC-MS)^[3,11]及气相色谱—串联质谱法(GC-MS/MS)^[12]。由于黑茶基质较复杂,在质谱检测分析时可能带来基体效应和基质干扰的影响,故在进行质谱分析前,采取适当的前处理方法尤为重要。目前酰胺类除草剂的前处理方法主要有加速溶剂萃取(ASE)^[13]、固相萃取(SPE)法^[14-15]和 QuEChERS 法^[10-11,16],传统的前处理方法存在操作繁琐,有机溶剂用量大,价格昂贵等缺点。QuEChERS 方法具有操作简便快速、净化效果好、有机溶剂消耗少、环境友好等优点,被广泛应用于基质复杂的样品中农药残留的检测^[17]。

研究拟采用 QuEChERS 前处理净化,结合 GC-MS/MS 检测技术,以建立快速、高效、准确的同时测定黑茶中 10 种酰胺类除草剂残留的检测方法,为不同茶叶品种中酰胺类除草剂残留的检测提供参考,同时也为茶叶中酰胺类除草剂的监测监管提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

湖南安化黑茶、广西六堡茶、云南普洱茶、四川藏茶、陕西黑茶、湖北青砖茶:市售;

炔苯酰草胺、乙草胺、异丙甲草胺、氟酰胺、丙炔氟草胺:纯度 99%,德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司;

丙草胺、丁草胺、异丙草胺、吡氟酰草胺、二甲草胺、甲草胺:100 mg/L,上海安谱实验科技股份有限公司;

乙腈、乙酸乙酯:色谱纯,美国 TEDIA 试剂公司;

丙酮:色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;

氯化钠:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

净化组 A[含 150 mg MgSO₄, 50 mg C₁₈, 50 mg N-丙基乙二胺(PSA)]、净化组 B[含 150 mg MgSO₄, 50 mg C₁₈, 50 mg PSA, 10 mg 石墨化碳黑(GCB)]、净化组 C(含 150 mg MgSO₄, 50 mg C₁₈, 50 mg PSA, 50 mg GCB):上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

气相色谱—三重四极杆质谱仪:Thermo Scientific TSQ 9000 型,赛默飞世尔科技公司;

台式离心机: TG16-WS 型,湘仪离心机仪器有限公司;

旋涡混匀器: IKA MS3 型,德国艾卡集团;

华晨高速多功能粉碎机: HCP-1000A 型,浙江省永康市金穗机械制造有限公司;

电子分析天平: BSA124S-CW 型,德国赛多利斯集团;

超纯水仪: 2WM-UT1-10 型,中沃水务环保科技有限公司。

1.3 标准溶液的配制

1.3.1 标准储备液 分别准确称取炔苯酰草胺、乙草胺、异丙甲草胺、氟酰胺、丙炔氟草胺 10 mg,加入少量乙酸乙酯溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯定容,配制质量浓度为 100 mg/L 的单标储备液, -18 °C 避光贮藏。

1.3.2 混合标准中间液 分别吸取 10 种酰胺类除草剂储备液(100 mg/L)各 0.5 mL 于同一 10 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯稀释并定容,配制成 5.0 mg/L 的混合标准中间溶液, -18 °C 避光贮藏。

1.3.3 混合标准工作液 用乙酸乙酯将标准中间液逐级稀释配制成质量浓度为 0.001, 0.005, 0.010, 0.050, 0.100, 0.500 mg/L 的混合标准工作液。

1.3.4 基质混合标准工作液 取经净化后的空白基质溶液 1 mL 于 40 °C 水浴下氮吹至干,精密移取 1.0 mL 相应浓度的混合标准工作液复溶,过滤膜,配制成基质混合标准工作液,基质混合标准工作液现配现用。

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件优化 色谱柱为 TG-5 SILMS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度 280 °C;升温程序:初始温度 120 °C,保持 1 min,以 15 °C/min 升温至 180 °C,保持 5 min,以 10 °C/min 升温至 240 °C,以 30 °C/min 升温至 300 °C,保持 5 min。载气为高纯氦气(纯度 >99.999%);载气控制方式为恒定流量;流速 1.0 mL/min;进样方式为不分流模式,进样量 1 μL。

1.4.2 质谱条件优化 电子轰击离子源(EI 源);离子源温度 300 °C;传输线温度 280 °C;碰撞气为高纯氦气(纯度 >99.999%);选取 1.0 mg/L 酰胺类除草剂标准溶液在 *m/z* 50~500 内运行 MS1 全扫描,根据所得的色谱图和质谱图确定保留时间和特征离子,在质谱图中选择 1~2 个丰度较高且 *m/z* 较大的离子作为 MRM 方法的母离子。对母离子进行子离子扫描和碰撞能优化,碰撞电压 5~50 eV,每间隔 5 eV 进行一次碰撞,根据碎片离子丰度,确定定性离子对和定量离子对。

1.5 样品前处理条件优化

1.5.1 提取溶剂优化 称取粉碎过筛后的黑茶样品 1.000 0 g 置于 50 mL 塑料离心管中,按 0.02 mg/kg 水平添加 10 种酰胺类除草剂混合标准溶液,加入 5 mL 去离子水,涡旋混匀后静置 30 min,分别准确加入 10.0 mL 丙酮、乙酸乙酯、乙腈,加入 2 g 氯化钠,涡旋振荡 2 min, 5 000 r/min 离心 5 min,取 2 mL 上清液置于离心管(已加入 150 mg MgSO₄, 50 mg C₁₈, 50 mg PSA, 10 mg GCB)中,剧烈涡旋 2 min, 5 000 r/min 离心 5 min,准确移取 1.0 mL 净化液, 40 °C 水浴氮吹至干,准确加入 1.0 mL

乙酸乙酯复溶,过 0.22 μm 有机滤膜,上机测定目标物的回收率。

1.5.2 净化剂优化 相同的提取条件下,取 2 mL 上清液,采用 3 组不同净化组合进行净化,净化组合分别为 A (含 150 mg MgSO_4 , 50 mg C_{18} , 50 mg PSA), B (含 150 mg MgSO_4 , 50 mg C_{18} , 50 mg PSA, 10 mg GCB), C (含 150 mg MgSO_4 , 50 mg C_{18} , 50 mg PSA, 50 mg GCB),剧烈涡旋 2 min, 5 000 r/min 离心 5 min,准确移取 1.0 mL 净化液,40 $^\circ\text{C}$ 水浴氮吹至干,准确加入 1.0 mL 乙酸乙酯复溶,过 0.22 μm 有机滤膜,上机测定目标物的回收率。

1.6 基质效应评价

取空白黑茶样品,按 1.5 的方法得到空白基质溶液,并采用空白基质溶液配制基质混合标准工作系列,同时用溶剂配制相同浓度的溶剂标准工作系列,在相同的 GC-MS/MS 条件下测定得到基质匹配标准曲线和溶剂标准曲线。按式(1)计算各组分的基质效应^[18]。

$$M_E = (B - A) / A \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

M_E ——基质效应, %;

A——溶剂标准曲线斜率;

B——基质标准曲线斜率。

1.7 线性范围、检出限和定量限测定

按 1.5 的方法制备空白基质溶液,并配制质量浓度为 0.001, 0.005, 0.010, 0.050, 0.100, 0.500 mg/L 的基质混合标准系列工作液,以各组分的峰面积为纵坐标,相应的质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。在空白黑茶样品中添加低浓度的混合标准溶液,分别以信噪比(S/N)为 3 和 10 时的空白样品添加浓度计算方法的检出限和定量限。

1.8 准确度和精密度测定

选取空白黑茶样品进行添加回收试验,添加水平为 0.01, 0.02, 0.10 mg/kg, 每个水平平行测定 6 次,测定

10 种酰胺类除草剂含量,计算回收率和精密度。

1.9 实际样品的测定

根据最优样品前处理方式处理黑茶样品,在优化的仪器条件下测定黑茶样品中 10 种酰胺类除草剂含量。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

经全扫描模式获得了 10 种酰胺类除草剂的保留时间和特征离子,选择离子强度高、质荷比较大的特征离子作为前级离子,采用产物离子扫描模式将各化合物的母离子打碎,并选择 2 或 3 个强度大、灵敏度高的离子作为子离子,最后采用 MRM 扫描模式,优化所选取子离子的碰撞能量,选出最佳碰撞能量,10 种酰胺类除草剂的质谱信息见表 1。10 种酰胺类除草剂的基质标准溶液 MRM 色谱图如图 1 所示,由图 1 可知,10 种酰胺类除草剂可得到有效分离,基质干扰小。

2.2 样品前处理条件优化

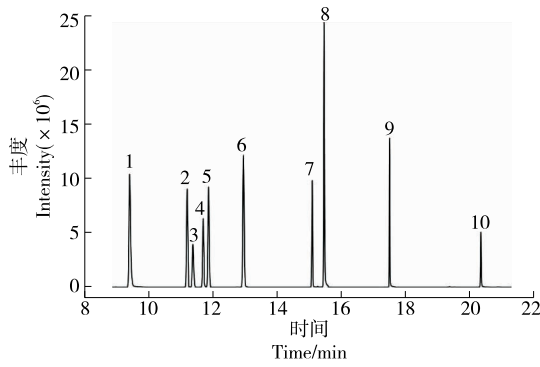
2.2.1 提取溶剂 采用乙腈提取时,10 种酰胺类除草剂的回收率均在 85% 以上,提取效率优于丙酮和乙酸乙酯。选取丙酮或者乙酸乙酯作提取溶剂,色素等杂质较多,提取液颜色较深,不宜净化,基质干扰大,而乙腈提取液颜色相对较浅,基质干扰较小。综合考虑,选取乙腈作为前处理提取溶剂。

2.2.2 净化剂 PSA 吸附剂可有效去除提取液中糖类、酚类、脂肪酸及极性色素等成分, C_{18} 吸附剂可去除酯类和脂肪等非极性干扰物,GCB 可有效去除提取液中的色素。随着净化填料种类的增加,净化液越来越澄清,且随着 GCB 的引入脱色效果明显,组合 A 净化后的溶液颜色较深,组合 B 净化后溶液接近无色,组合 C 净化后溶液为无色。组合 A 净化后的溶液中含色素杂质多,对衬管的损耗大,影响色谱柱的使用寿命。组合 B 净化后各组分的平均回收率最优,为 80%~110%(图 2)。因此,选取净化

表 1 10 种酰胺类除草剂的保留时间及多反应监测参数

Table 1 Relation time and multiple reaction monitoring parameter of 10 amide herbicides

除草剂名称	保留时间/min	定量		定性 1		定性 2	
		离子对	碰撞能/eV	离子对	碰撞能/eV	离子对	碰撞能/eV
炔苯酰草胺	9.39	173.0>109.0	40	173.0>145.0	20	175.0>146.9	25
二甲草胺	11.30	134.1>105.1	20	197.1>120.1	30	197.1>148.0	15
乙草胺	11.48	146.1>131.1	20	223.1>132.0	30	223.1>147.0	15
甲草胺	11.77	146.1>131.0	25	160.2>131.0	25	188.1>160.0	20
异丙草胺	11.92	132.1>117.0	20	162.1>147.0	25	223.1>147.0	15
异丙甲草胺	12.97	146.1>131.0	20	162.2>133.1	20	238.1>162.0	20
丁草胺	15.08	160.1>131.1	25	176.1>147.0	20	188.1>160.0	15
氟酰胺	15.46	145.0>95.0	20	173.0>144.9	25	281.1>173.0	20
吡氟酰草胺	17.49	246.1>217.9	25	266.1>238.0	25	266.1>246.0	5
丙炔氟草胺	20.34	259.1>231.0	25	354.2>312.0	5	354.2>326.0	5



1. 炔苯酰草胺 2. 二甲草胺 3. 乙草胺 4. 甲草胺 5. 异丙草胺 6. 异丙甲草胺 7. 丁草胺 8. 氟酰胺 9. 吡氟酰草胺 10. 丙炔氟草胺

图 1 10 种酰胺类除草剂混合基质标准溶液的 MRM 色谱图

Figure 1 MRM chromatogram of 10 kinds of amide herbicides mixed matrix standard solution

组合 B 作为黑茶中酰胺类除草剂检测的净化剂。

2.3 基质效应

由图 3 可知,各酰胺类除草剂组分的基质效应为 10%~50%,表明此方法检测黑茶中 10 种酰胺类除草剂存在明显的基质增强效应,因此使用基质匹配标准曲线法消除基质效应对 10 种除草剂定量分析的影响,以提高检测结果的准确性。

2.4 线性关系、相关系数和检出限

由表 2 可知,10 种酰胺类除草剂在 0.001~0.500 mg/L 内线性关系良好,相关系数(R^2)均>0.999;10 种酰胺类除草剂的检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别为 0.001~0.002 mg/kg 和 0.002~0.008 mg/kg。

2.5 方法的回收率和精密度

由表 3 可知,当加标浓度为 0.01 mg/kg 时,回收率为 80.3%~102.0%,相对标准偏差(RSD)为 2.7%~

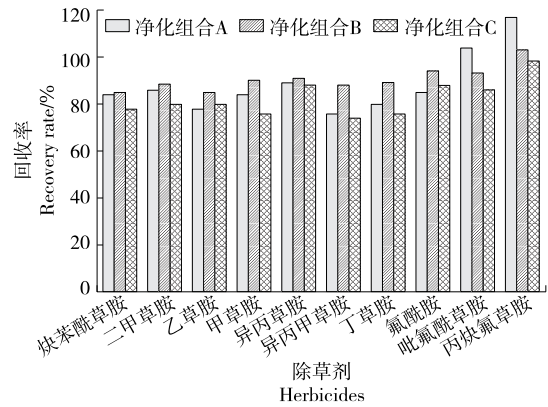


图 2 3 组净化填料净化后 10 种酰胺类除草剂的加标回收率

Figure 2 Recoveries of the 10 kinds of amide herbicides after cleaning up with three groups of mixed adsorbents

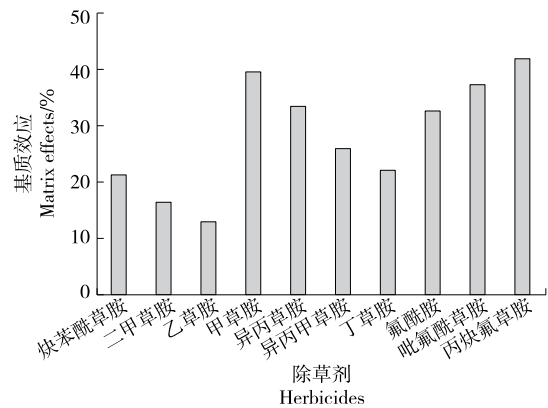


图 3 黑茶中 10 种酰胺类除草剂的基质效应

Figure 3 Matrix effects of 10 amide herbicides in dark tea

7.3%,当加标浓度为 0.02 mg/kg 时,回收率为 85.1%~103.2%,RSD 为 1.1%~4.8%,当加标浓度为

表 2 黑茶中 10 种酰胺类除草剂的线性方程、相关系数、检出限、定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limit of detection(LOD), limit of quantification (LOQ) of 10 amide herbicides in dark tea

除草剂名称	线性回归方程	R^2	LOD/(mg · kg ⁻¹)	LOQ/(mg · kg ⁻¹)
炔苯酰草胺	$Y=44\ 071.512\ 3X+65.047\ 0$	0.999 9	0.001	0.003
二甲草胺	$Y=100\ 234.263\ 3X+57.336\ 5$	0.999 9	0.001	0.002
乙草胺	$Y=38\ 503.651\ 9X+38.984\ 4$	0.999 6	0.001	0.004
甲草胺	$Y=147\ 108.067\ 8X+152.725\ 9$	0.999 1	0.002	0.007
异丙草胺	$Y=53\ 318.259\ 7X+42.162\ 3$	0.999 3	0.002	0.006
异丙甲草胺	$Y=444\ 861.614\ 7X+636.159\ 3$	0.999 9	0.001	0.002
丁草胺	$Y=94\ 456.378\ 9X+21.674\ 1$	0.999 5	0.002	0.008
氟酰胺	$Y=436\ 574.261\ 0X-86.900\ 3$	0.999 9	0.001	0.002
吡氟酰草胺	$Y=80\ 525.750\ 5X+14.959\ 0$	0.999 4	0.002	0.006
丙炔氟草胺	$Y=72\ 143.269\ 3X+14.205\ 3$	0.999 6	0.001	0.004

表3 黑茶中10种酰胺类除草剂的回收率和相对标准偏差

Table 3 Recoveries and standard deviations of 10 kinds of amide herbicides in dark tea ($n=6$) %

除草剂名称	加标浓度 0.01 mg/kg		加标浓度 0.02 mg/kg		加标浓度 0.10 mg/kg	
	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
炔苯酰草胺	82.7	4.8	85.1	3.4	86.4	2.3
二甲草胺	88.7	2.7	88.5	2.2	92.0	3.4
乙草胺	82.3	4.2	88.5	3.8	94.6	0.9
甲草胺	80.3	3.7	90.1	4.8	96.8	1.4
异丙草胺	87.5	4.7	91.0	1.5	101.5	1.1
异丙甲草胺	84.2	5.0	88.3	3.9	102.3	3.1
丁草胺	88.0	7.3	91.0	3.4	101.5	1.4
氟酰胺	98.0	3.7	93.9	4.0	98.8	2.1
吡氟酰草胺	101.0	3.7	93.0	3.1	97.2	5.0
丙炔氟草胺	102.0	5.5	103.2	1.1	100.6	2.7

0.10 mg/kg时,回收率为86.4%~102.3%,RSD为0.9%~5.0%,表明该方法准确度较高,精密度良好,能够满足检测要求。

2.6 实际样品测定

采用建立的方法对市售30份黑茶样品进行10种酰胺类除草剂残留量分析,样品品种包括湖南安化黑茶、广西六堡茶、云南普洱茶、四川藏茶、陕西黑茶、湖北青砖茶。经检测所有样品均未检出10种酰胺类除草剂,表明黑茶中检出酰胺类除草剂残留的风险较低。

3 结论

将QuEChERS前处理技术结合GC-MS/MS检测手段,建立了可同时检测黑茶中10种酰胺类除草剂残留量的分析方法。该方法去除黑茶中基质干扰效果好,在0.01, 0.02, 0.10 mg/kg 3个加标水平下,10种酰胺类化合物的回收率为80.3%~103.2%,方法检出限和定量限分别为0.001~0.002 mg/kg和0.002~0.008 mg/kg。该方法重复性好,精密度高,操作简便、高效,适合于黑茶中酰胺类除草剂的定性和定量检测。后续应完善不同茶叶基质中酰胺类除草剂的检测方法,加大对不同茶叶品种的监测。

参考文献

- [1] 蒋萍萍,伍琳琳,王铁龙,等.黑茶的研究进展[J].农产品加工, 2020(5): 73-78.
JIANG Ping-ping, WU Lin-lin, WANG Tie-long, et al. Research progress of black tea[J]. Farm Products Processing, 2020(5): 73-78.
- [2] 吴春英,白鹭,谷风,等.固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法同时测定地表水中的18种酰胺类除草剂[J].理化检验(化学分册), 2016, 52(5): 602-606.
WU Chun-ying, BAI Lu, GU Feng, et al. Simultaneous determination of 18 amide herbicides in surface water by SPE-UPLC-MS/MS[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B:

Chemical Analysis, 2016, 52(5): 602-606.

- [3] 梅文泉,黎其万,方海仙,等. QuEChERS-气相色谱—质谱法测定土壤中6种酰胺类除草剂残留[J]. 色谱, 2017, 35(12): 1 317-1 321.
MEI Wen-quan, LI Qi-wan, FANG Hai-xian, et al. Determination of six amide herbicide residues in soil by QuEChERS-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(12): 1 317-1 321.
- [4] 常青云,周欣,高书涛,等. 悬浮固液相微萃取—气相色谱联用测定水样中酰胺类除草剂残留[J]. 分析化学, 2012, 40(4): 523-528.
CHANG Qing-yun, ZHOU Xin, GAO Shu-tao, et al. Determination of acetanilide herbicides in water samples by liquid phase microextraction based solidification of floating organic droplet coupled with gas chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(4): 523-528.
- [5] Environmental Protection Agency of United States. List of chemicals evaluated for carcinogenic potential[R]. US: EPA, 2012.
- [6] 刘芳,马琳. 分散固相萃取—气相色谱法测定花生及大豆中5种除草剂残留[J]. 现代农药, 2016, 15(2): 39-41.
LIU Fang, MA Lin. Determination of five herbicides residues in peanut and soybean by DSPE-GC[J]. Modern Agrochemicals, 2016, 15(2): 39-41.
- [7] ZHAO Ru-song, DIAO Chun-peng, WANG Xia, et al. Rapid determination of amide herbicides in environmental water samples with dispersive liquid-liquid microextraction prior to gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, 391(8): 2 915-2 921.
- [8] 张蓉,刘鑫,彭媛,等. 改良 QuEChERS 结合超高效液相色谱—四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速检测茶叶中95种除草剂残留[J]. 色谱, 2018, 36(12): 1 228-1 237.
ZHANG Rong, LIU Xin, PENG Yuan, et al. Rapid determination of 95 herbicide residues in tea by modified QuEChERS coupled with ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(12): 1 228-1 237.

- [9] 邱世婷, 王艳, 韩梅, 等. QuEChERS-超高效液相色谱—串联质谱法测定土壤中 10 种酰胺类除草剂残留量[J]. 中国测试, 2019, 45(4): 63-67.
- QIU Shi-ting, WANG Yan, HAN Mei, et al. Determination of ten amide herbicide residues in soil by QuEChERS-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Measurement & Test, 2019, 45(4): 63-67.
- [10] 张海超, 艾连峰, 马育松, 等. 整体柱固相萃取—液相色谱—串联质谱法在线分析大米中 15 种酰胺类除草剂残留量[J]. 色谱, 2018, 36(10): 991-998.
- ZHANG Hai-chao, AI Lian-feng, MA Yu-song, et al. Determination of 15 amide herbicides in rice using monolith column for on-line solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(10): 991-998.
- [11] 邓永丽, 李福敏, 邵林, 等. QuEChERS-气相色谱—质谱法测定大米中的 10 种酰胺类除草剂残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(17): 4 706-4 710.
- DENG Yong-li, LI Fu-min, SHAO Lin, et al. Simultaneous determination of 10 kinds of amide herbicide residues in rice by QuEChERS with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9(17): 4 706-4 710.
- [12] 程水连, 何建国, 黄静等. 气相色谱—串联质谱法同时测定黑茶中 9 种农药残留[J]. 食品与机械, 2018, 34(9): 88-91.
- CHENG Shui-lian, HE Jian-guo, HUANG Jing, et al. Simultaneously determination of nine kinds of pesticide residues in dark tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) [J]. Food & Machinery, 2018, 34(9): 88-91.
- [13] QU Zhi-peng, BAI Xiu-zhi, ZHANG Ting, et al. Ultrasound-assisted extraction and solid-phase extraction for the simultaneous determination of five amide herbicides in fish samples by gas chromatography with electron capture detection[J]. Journal of Separation Science, 2017, 40(5): 1 142-1 149.
- [14] 马琳, 陈建波, 赵莉, 等. 固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱法同时测定果蔬中 6 种酰胺类农药的残留量[J]. 色谱, 2015, 33(10): 1 019-1 025.
- MA Lin, CHEN Jian-bo, ZHAO Li, et al. Determination of six amide pesticide residues in vegetables and fruits by solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2015, 33(10): 1 019-1 025.
- [15] 于徊萍, 张盼盼, 潘仲乐, 等. 固相萃取净化—超高效液相色谱—串联质谱法同时测定大豆中 18 种酰胺类除草剂残留[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2 581-2 584.
- YU Huai-ping, ZHANG Pan-pan, PAN Zhong-le, et al. Determination of 18 amides herbicides residual in soybean by Solid phase extraction-Ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrum[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2 581-2 584.
- [16] 栗有志, 冯峰, 刘翠平, 等. QuEChERS-液相色谱—串联质谱法测定植物源食品中氟噻草胺和乙酰甲草胺残留[J]. 分析试验室, 2017(1): 81-86.
- SU You-zhi, FENG Feng, LIU Cui-ping, et al. Determination of flufenacet and diethyl ethyl in vegetative foods by QuEChERS-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017(1): 81-86.
- [17] 李莎, 曾习文, 易守福, 等. QuEChERS-气相色谱—三重四极杆质谱法同时测定枸杞中 46 种农药残留[J]. 食品工业科技, 2020, 41(10): 244-249.
- LI Sha, ZENG Xi-wen, YI Shou-fu, et al. Simultaneous determination of 46 pesticide residues in Lycium barbarum by QuEChERS method combined with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(10): 244-249.
- [18] SOUSA F A, COSTA A I G, QUEIROZ M E L R, et al. Influence of pH and matrix components in the chromatographic response of pesticides[J]. Chromatographia, 2013, 76: 67-73.
- (上接第 23 页)
- [17] ZHENG Yu-ying, ZENG Xuan, CHEN Ting-ting, et al. Chemical profile, antioxidative, and gut microbiota modulatory properties of ganpu tea: A derivative of pu-erh tea [J]. Nutrients, 2020, 12(1): 224.
- [18] 楼钰航, 徐红艳, 夏新秀, 等. 不同来源多肽—矿物质螯合物活性研究进展[J]. 食品与机械, 2020, 36(11): 211-216.
- LOU Yu-hang, XU Hong-yan, XIA Xin-xiu, et al. Research progress on the activity of peptide-mineral chelates from different sources[J]. Food & Machinery, 2020, 36(11): 211-216.
- [19] TANADET P, DANIEL Q, PHILLOPS J. From bench to biomolecular simulation: Phospholipid modulation of potassium channels[J]. Journal of Molecular Biology, 2021, 433(17): 167105.
- [20] GUIDUCCI L, MAFFEI S, SABATINO L, et al. Significance of the ionized calcium measurement to assess calcium status in osteopenic/osteoporosis postmenopausal outpatients[J]. Gynecological Endocrinology, 2017, 33(5): 383-388.
- [21] 康志娇, 赵志友, 袁河, 等. 原子吸收分光光度计测定槟榔中钙元素含量的不确定度评定[J]. 食品与机械, 2019, 35(5): 107-110.
- KANG Zhi-jiao, ZHAO Zhi-you, YUAN He, et al. Evaluation of uncertainty in determination of calcium in betel nut by atomic absorption spectrophotometer[J]. Food & Machinery, 2019, 35(5): 107-110.
- [22] FARIAS P M, MARCELINO G, SANTANA L F, et al. Minerals in pregnancy and their impact on child growth and development[J]. Molecules, 2020, 25(23): 5 630.
- [23] GEMERT L V. Compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. The Netherlands: Oliemans Punter & Partners BV, 2011: 242-432.