

气质联用测定杭白菊等 3 种中药中 5 种拟除虫菊酯类农药残留

刘洪波

(浙江农林大学 林业与生物技术学院, 浙江 临安 311300)

摘要: 采用浊点萃取反萃取样品前处理方法, 建立气质联用测定杭白菊 *Chrysanthemum morifolium*, 白术 *Atractylodes macrocephala* 和山茱萸 *Cornus officinalis* 中甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯和氰戊菊酯等 5 种拟除虫菊酯类农药残留量的测定方法。选用聚乙二醇 6000 作为浊点萃取的提取剂, 异辛烷为反萃取剂, HP-5MS 色谱柱为分析柱, 气相色谱质谱法进行检测, 外标法计算含量。结果表明: 5 种拟除虫菊酯类农药在 15.00~2 000.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 相关系数为 0.955~0.999, 检出限为 0.63~3.10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 定量限为 2.10~10.31 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。3 种中药的加标回收率为 71.22%~91.00%, 相对标准偏差(RSD)为 3.20%~8.20%。该方法操作简单、安全, 可应用于杭白菊、白术、山茱萸中 5 种拟除虫菊酯类农药残留的检测。图 4 表 4 参 19

关键词: 杭白菊; 白术; 山茱萸; 拟除虫菊酯类农药; 气相色谱-质谱联用仪; 残留检测

中图分类号: S567; TS207.5*3

文献标志码: A

文章编号: 2095-0756(2015)01-0110-06

Five pyrethroid pesticide residues for three kinds of traditional Chinese medicines using GC-MS

LIU Hongbo

(School of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: Methods for residual determination by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) of five pyrethroid pesticides in *Chrysanthemum morifolium*, *Atractylodes macrocephala* and *Cornus officinalis* were established. Cloud point extraction-back extraction was used as sample pretreatment method, and PEG 6000 was used as an extraction agent, isooctane was used as a back-extractant, a chromatographic column HP-5MS was used as an analytical column. Content was calculated by the external standard method using GC-MS. Results showed a linear range from 15.00 to 2 000.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ with favorable correlation coefficients ($r=0.955-0.999$). For the five pyrethroid pesticides, the limit of detection was 0.63–3.10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and quantitation was 2.10–10.31 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. At spiked concentrations of 50.00–500.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, recoveries ranged from 71.22% to 91.00%. This proposed method can be applied to determine pyrethroid pesticide residues in *Chrysanthemum morifolium*, *A. macrocephala*, and *Cornus officinalis*. [Ch, 4 fig. 4 tab. 19 ref.]

Key words: *Chrysanthemum morifolium*; *Atractylodes macrocephala*; *Cornus officinalis*; pyrethroid pesticide; GC-MS; residue detection

甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯和氰戊菊酯等是一类拟除虫菊酯类杀虫剂, 用于防治鳞翅目 Lepidoptera 和鞘翅目 Coleoptera 等多种农林害虫和卫生害虫^[1-2]。对拟除虫菊酯类农药的检测一般采用气相色谱法(ECD, FID), 有时也用高效液相色谱法, 较少用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行检测^[3-5]。现阶段中药中农药最大残留量没有统一的标准, 在此先参照 GB2763-2012《食品中农药最

收稿日期: 2014-04-09; 修回日期: 2014-09-04

基金项目: 浙江省科技厅公益性技术应用研究(分析测试)项目(2013C37099)

作者简介: 刘洪波, 实验师, 从事生物农药、林木病虫害防治等研究。E-mail: lhb@zafu.edu.cn

大残留限量标准》中的有关数据。标准中规定了蔬菜、水果、茶叶等食品中这 5 种农药的最大残留量，甲氰菊酯的最大残留范围为 0.10~5.00 mg·kg⁻¹，高效氯氟氰菊酯为 0.02~15.00 mg·kg⁻¹，氯菊酯为 0.10~20.00 mg·kg⁻¹，氯氰菊酯为 0.05~20.00 mg·kg⁻¹，氰戊菊酯为 0.02~3.00 mg·kg⁻¹[6]。本研究采用浊点萃取-反萃取技术，选择合适的色谱柱在 GC-MS 上对这 5 种农药进行检测，以期建立杭白菊 *Chrysanthemum morifolium*，白术 *Atractylodes macrocephala*，山茱萸 *Cornus officinalis* 等 3 种中药中这 5 种农药残留的检测方法。

1 材料与方法^[7-19]

1.1 材料、仪器与试剂

供试材料杭白菊(花类药材)、浙白术(根茎类药材)、山茱萸(果实类药材)均采自浙江农林大学中药栽植基地。

5975C-7890A 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司)，HH-4 数显恒温水浴锅(中国国华电器有限公司)，KQ-300E 超声波清洗器(中国昆山超声仪器有限公司)，CF16RX II 高速冷冻离心机(中国日本日立公司)，FRESCO17 高速冷冻离心机(德国 Thermo 公司)。

甲氰菊酯(99.4%，迪马公司)；高效氯氟氰菊酯(99%，阿拉丁公司)；氯菊酯(99.5%，迪马公司)；氯氰菊酯(99.0%，阿拉丁公司)；氰戊菊酯(99.0%，迪马公司)；乙腈(色谱纯，天津四友)；聚乙二醇 6000(化学纯，国药集团化学试剂有限公司)；异辛烷(色谱纯，阿拉丁公司)；硫酸铵(化学纯，湖州湖试化学试剂有限公司)；超纯水。

1.2 仪器条件

色谱条件：HP-5MS 毛细管柱[30.00 m × 250.00 μm × 0.25 μm，(5%-苯基)-甲基聚硅氧烷，非极性柱]；DB-5MS 毛细管柱(30.00 m × 250.00 μm × 0.25 μm，苯基亚芳基聚合物，非极性柱)；DB-1701 毛细管柱[30.00 m × 250.00 μm × 0.25 μm，(14%-氰丙基苯基)-二甲基聚硅氧烷，弱/中极性柱]；HP-INNOWAX 毛细管柱(30.00 m × 250.00 μm × 0.25 μm，聚乙二醇，强极性柱)；不分流、单锥型、无玻璃纤维型衬管；载气为高纯氮气(>99.999%)；进样口温度 250 ℃；柱升温程序：起始温度 90 ℃，恒温 1.0 min 后以 30 ℃·min⁻¹ 升温至 230 ℃，恒温 1.0 min 后以 2 ℃·min⁻¹ 升温至 280 ℃；进样方式：不分流；进样量 1.00 μL。

质谱条件：连接处温度为 280 ℃；EI 离子源，电子能量为 70 eV，离子源温度为 230 ℃；扫描方式：全扫描，选择离子检测；溶剂延迟 5.5 min；谱库 NIST08。

1.3 实验方法

色谱柱优化及 5 种菊酯类农药的检出限、定量限等测定方法：把甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯、氰戊菊酯等用乙腈溶解，混合液稀释到 10.00~4 000.00 μg·kg⁻¹，取 4 000.00 μg·kg⁻¹ 溶液进行全扫描检测，然后在 4 种类型的毛细管柱中选取分离度好的，选择 3 种质量分数(10.00 ~ 15.00，500.00，2 000.00 μg·kg⁻¹)进行选择离子监测扫描(条件见表 1)，确定这 5 种菊酯类农药的检出

表 1 5 种拟除虫菊酯类农药的质谱条件(HP-5MS)

Table 1 MS conditions of 5 pyrethroid pesticides(HP-5MS)

序号	农药种类	t/min	选择离子
1	甲氰菊酯	13.657	97.1, 125.1, 265
2	高效氯氟氰菊酯	15.713	181.0, 197.0, 141.0
3	氯菊酯 I	17.593	183.0, 163.0, 77.0
4	氯菊酯 II	17.974	183.0, 163.0, 77.0
5	氯氰菊酯 I	20.377	163.0, 209.0, 91.0
6	氯氰菊酯 II	20.718	163.0, 209.0, 91.0
7	氯氰菊酯 III	20.942	163.0, 209.0, 91.0
8	氯氰菊酯 IV	21.082	163.0, 209.0, 91.0
9	氰戊菊酯 I	24.419	167.0, 152.0, 225.0
10	氰戊菊酯 II	24.167	167.0, 152.0, 225.0

说明：氯菊酯 I 和氯菊酯 II 为同分异构体，其他类似。

限($S/N=3$), 定量限($S/N=10$), 线性关系和线性范围, 重复 5 次。

浊点萃取-反萃取实验步骤(优化后): 称取 1.0 g 已粉碎的中药干样于 20.0 mL 刻度试管中, 加入 1.5 g 硫酸铵和 5.0 mL 体积分数为 8% 乙腈水溶液, 充分混匀后置于超声波清洗器中超声 1 h, 过滤后用 2.0 mL 体积分数为 8% 乙腈水溶液冲洗残渣, 冲洗 3 次, 合并滤液并置于离心管中, 依次加入 0.9 mL 质量浓度为 20% 聚乙二醇 6000 水溶液和 4.5 g 硫酸铵, 用体积分数为 8% 乙腈水溶液定容至 15.0 mL, 使聚乙二醇 6000 最终质量浓度分别为 $12.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 乙腈最终体积分数为 8%, 硫酸铵的最终质量浓度为 40%, 然后置于 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中保持 30.0 min, 最后以 $3\,500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 用长细针头的注射器吸出下部水相后留下表面活性剂富集相($<0.5 \text{ mL}$)。用超纯水把表面活性剂富集相稀释至 0.5 mL, 加入 0.2 mL 异辛烷, 超声 25.0 min 后, 取上层异辛烷相 $1.0 \mu\text{L}$ 进气相色谱-质谱联用仪检测。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱优化结果

按照 1.3 节中的实验方法, 取 $4\,000.00 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 混合溶液在 HP-5MS, DB-5MS, DB-1701, HP-INNOWAX 等 4 种毛细管柱上进行全扫描检测, 得到的总离子流图见图 1~4。由图 1~4 可知: 5 种拟除虫菊酯类农药在 HP-5MS, DB-5MS 毛细管柱上分离度较好, 在 HP-5MS 柱上要优于 DB-5MS 柱上。HP-5MS 是一款非极性通用柱, DB-5MS 也是一款非极性柱, 根据检测物的特性, 和检测结果相符, 但因 HP-5MS 柱效果优于 DB-5MS 柱, 故选择在 HP-5MS 柱上进行选择离子检测。

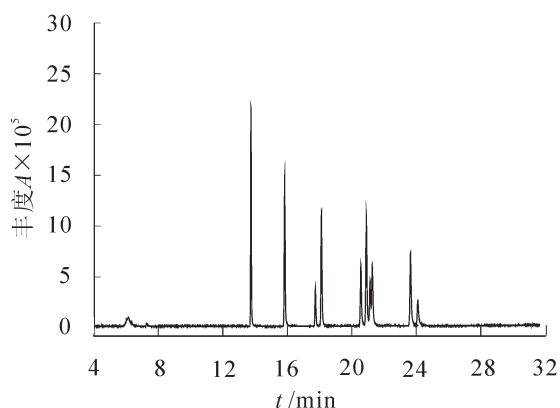


图 1 HP-5MS 全扫描总离子流图

Figure 1 Total ion chromatogram of 5 pyrethroid pesticides with HP-5MS by full scan

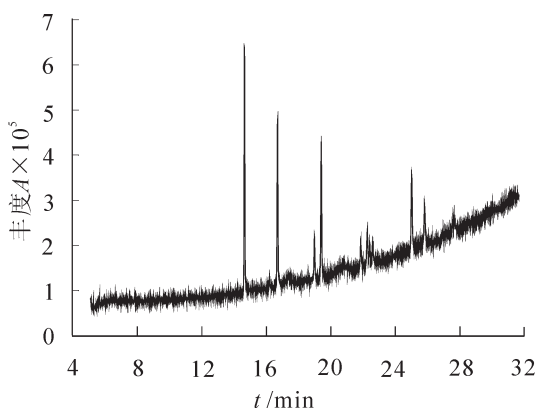


图 2 DB-5MS 全扫描总离子流图

Figure 2 Total ion chromatogram of 5 pyrethroid pesticides with DB-5MS by full scan

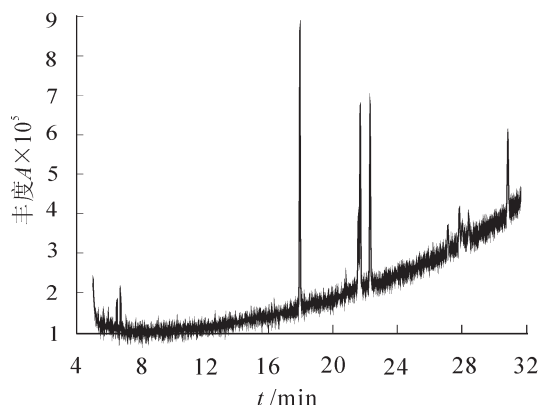


图 3 DB-1701 全扫描总离子流图

Figure 3 Total ion chromatogram of 5 pyrethroid pesticides with DBv1701 by full scan

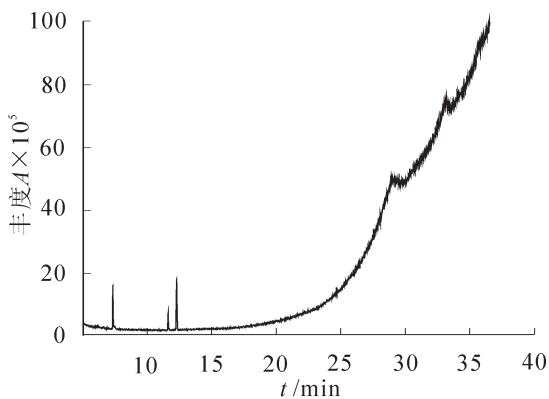


图 4 HP-INNOWAX 全扫描总离子流图

Figure 4 Total ion chromatogram of 5 pyrethroid pesticides with HP-INNOWAX by full scan

2.2 5 种拟除虫菊酯类农药的检出限、定量限、线性关系和线性范围

取不同质量分数(10.00~15.00, 500.00, $2\,000.00 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)的 5 种拟除虫菊酯类农药标准溶液按照

1.2~1.3 节中的检测条件进样，确定它们的最低检出限($S/N=3$)，定量限($S/N=10$)，回归方程和相关系数，具体见表 2。其中氯菊酯中的同分异构体含量氯菊酯 I:氯菊酯 II 为 1.00:2.89；氯氰菊酯中的同分异构体含量氯氰菊酯 I:氯氰菊酯 II:氯氰菊酯 III:氯氰菊酯 IV 为 1.46:2.32:1.00:1.42；氰戊菊酯中的同分异构体含量氰戊菊酯 I:氰戊菊酯 II 为 2.36:1.00。从表 2 可以看出：本研究中 5 种农药的最低检出限为 0.63~3.10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，定量限为 2.10~10.31 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，线性范围为 15.00~2 000.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，相关系数 R 为 0.955~0.999，各项指标完全能够满足 5 种拟除虫菊酯类农药残留分析检测的要求，该方法是可行的。

表 2 回归方程、相关系数、最低检出限和定量限

Table 2 Regression equation, correlation coefficient, limit of detection and limit of quantitation

农药	回归方程	R	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	检出限($S/N=3$)/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	定量限($S/N=10$)/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
甲氰菊酯	$y=22.7x+3\ 700$	0.994	10.00~2 000.00	0.63	2.10
高效氯氟氰菊酯	$y=7.32x-515$	0.995	10.00~2 000.00	0.96	3.20
氯菊酯 I	$y=0.864x+424$	0.995	10.00~2 000.00	1.51	5.03
氯菊酯 II	$y=2.72x+149$	0.998	10.00~2 000.00	0.87	2.90
氯氰菊酯 I	$y=0.54x-393$	0.959	15.00~2 000.00	2.59	8.63
氯氰菊酯 II	$y=0.843x-154$	0.974	15.00~2 000.00	2.31	7.68
氯氰菊酯 III	$y=0.313x-231$	0.980	15.00~2 000.00	3.10	10.31
氯氰菊酯 IV	$y=0.463x-550$	0.955	15.00~2 000.00	3.08	10.26
氰戊菊酯 I	$y=2.54x+205$	0.999	10.00~2 000.00	1.21	4.03
氰戊菊酯 II	$y=0.887x+370$	0.999	10.00~2 000.00	1.61	5.36

2.3 回收率与精密度

在 1.0 g 的中药干样中分别添加 3 种浓度 50.00，100.00，500.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的混合标准溶液 1.0 mL，充分混匀，按照 1.3 节中的实验方法测定农药回收率，同一个样重复测定 5 次($n=5$)，结果见表 3。从表 3 可以看出：杭白菊中 5 种拟除虫菊酯类农药的平均回收率(第 1 列)为 75.02%~91.00%，相对标准偏差(RSD)(第 1 列)为 3.2%~8.2%；白术中 5 种拟除虫菊酯类农药的平均回收率(第 2 列)为 71.22%~86.23%，RSD(第 2 列)为 3.5%~8.1%；山茱萸中 5 种拟除虫菊酯类农药的平均回收率(第 3 列)为 72.03%~89.22%，RSD(第 3 列)为 3.2%~8.0%。

表 3 加标农药回收率($n=5$)

Table 3 Recoveries at spiked concentrations of 50.00–500.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

农药	添加质量分数 50.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		添加质量分数 100.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		添加质量分数 500.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
甲氰菊酯	85.10/86.05/82.56	3.2/5.2/6.9	88.16/85.97/83.12	4.2/3.9/4.8	91.00/86.23/84.56	5.8/6.4/6.7
高效氯氟氰菊酯	81.23/80.44/79.64	5.0/6.5/6.9	82.51/84.61/89.22	5.5/6.2/6.0	88.01/85.10/87.43	7.0/6.0/5.2
氯菊酯 I	80.38/75.67/78.94	5.6/5.3/4.6	83.23/79.22/76.55	8.2/8.0/4.7	89.20/82.69/79.88	6.7/5.8/6.2
氯菊酯 II	81.20/82.13/80.36	4.9/5.1/6.7	87.39/85.03/85.34	7.0/6.9/5.1	87.23/85.99/84.66	5.2/4.9/3.2
氯氰菊酯 I	83.26/78.64/81.59	7.4/8.1/7.6	82.56/80.31/79.65	7.2/3.5/6.5	85.40/80.77/81.56	6.2/5.1/5.7
氯氰菊酯 II	77.61/80.21/80.61	6.0/6.3/4.1	80.54/79.36/81.25	7.4/7.6/4.9	85.32/86.11/84.79	6.9/3.5/6.1
氯氰菊酯 III	75.02/77.03/80.45	6.5/5.2/4.5	81.14/82.34/79.14	6.5/3.9/4.8	84.74/81.00/80.24	7.4/6.2/3.7
氯氰菊酯 IV	78.46/75.26/72.03	7.9/6.4/8.0	75.33/76.30/74.56	6.1/6.0/6.3	76.38/71.22/78.66	5.5/4.0/4.6
氰戊菊酯 I	76.73/72.33/74.66	7.3/6.3/3.8	76.50/78.00/76.44	7.9/7.0/5.9	79.57/80.36/75.98	7.6/5.2/6.7
氰戊菊酯 II	81.66/80.02/72.34	6.2/4.3/7.1	78.34/75.04/79.63	7.6/8.0/7.9	82.25/79.88/76.78	6.7/8.1/5.1

说明：添加质量分数 50.00，100.00，500.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的平均回收率，RSD 中的数据，第 1 列为杭白菊，第 2 列为白术，第 3 列为山茱萸。

2.4 样品分析

按以上的方法测定了市售的杭白菊、白术、山茱萸等样品中的菊酯类农药残留，样品中的菊酯类农药质谱图通过和标准品质谱图比对，匹配度较高。杭白菊中检出含有甲氰菊酯 11.05 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，白术中检出含有氯菊酯 I 和氯菊酯 II，分别为 3.57 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 10.31 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，山茱萸中未检出。

表 4 不同样品中农药残留量

Table 4 Pyrethroid pesticides residues in different samples

农药	残留量/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)		
	杭白菊	白术	山茱萸
甲氰菊酯	11.05	—	—
高效氯氟氰菊酯	—	—	—
氯菊酯 I	—	3.57	—
氯菊酯 II	—	10.31	—
氯氰菊酯 I	—	—	—
氯氰菊酯 II	—	—	—
氯氰菊酯 III	—	—	—
氯氰菊酯 IV	—	—	—
氰戊菊酯 I	—	—	—
氰戊菊酯 II	—	—	—

说明：“—”指未检出。

3 结论

本研究建立了浊点萃取反萃取-气质联用测定杭白菊、白术和山茱萸中甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯、氯氰菊酯和氰戊菊酯等 5 种拟除虫菊酯类农药残留量的测定方法。该方法操作简单安全，能够满足这 3 种中药中 5 种拟除虫菊酯类农药残留的实际检测。

4 参考文献

- [1] 张敏恒. 农药品种手册精编[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [2] 成卓敏. 简明农药使用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [3] 杨蕾, 王保兴, 侯英, 等. SBSE-TDS-GC-MS 快速测定茶叶中拟除虫菊酯类农药残留[J]. 食品科学, 2007, **28**(11): 435 – 439.
YANG Lei, WANG Baoxing, HOU Ying, *et al.* Rapid determination of pyrethroid pesticide residues in tea by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2007, **28**(11): 435 – 439.
- [4] 莫小荣, 郑春慧, 陈建伟, 等. 浊点萃取-异辛烷反萃取-气相色谱测定茶叶中拟除虫菊酯农药残留[J]. 分析化学, 2009, **37**(8): 1178 – 1182.
MO Xiaorong, ZHENG Chunhui, CHEN Jianwei, *et al.* Cloud point extraction coupled with ultrasonic-assisted back-extraction for determination of pyrethroid pesticides in tea by gas chromatography with electron capture detection [J]. *Chin J Anal Chem*, 2009, **37**(8): 1178 – 1182.
- [5] 张舒婷, 陈晓辉, 于治国, 等. 浊点萃取-气相色谱法测定槲寄生中 20 种农药残留[J]. 中国中药杂志, 2009, **34**(20): 2577 – 2580.
ZHANG Shuting, CHEN Xiaohui, YU Zhiguo, *et al.* Determination of twenty pesticide residues in *Viscum coloratum*-by gas chromatography using cloud-point extraction [J]. *China J Chin Mat Med*, 2009, **34**(20): 2577 – 2580.
- [6] 农业部农药检定所, 国家农药残留标准审评委员会秘书处. GB2763-2012 食品中农药最大残留限量标准应用指南[M]. 北京: 中国农业出版社, 2013.
- [7] LEMOS V A, SANTOS M S, DAVID G T, *et al.* Development of a cloud-point extraction method for copper and nickel determination in food samples [J]. *J Hazard Mater*, 2008, **159**(2): 245 – 251.
- [8] POURREZA N, ZAREIAN M. Determination of orange II in food samples after cloud point extraction using mixed micelles [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **165**(1): 1124 – 1127.
- [9] SILVA E L, ROLDAN P S. Simultaneous flow injection preconcentration of lead and cadmium using cloud point extraction and determination by atomic absorption spectrometry [J]. *J Hazard Mater*, 2009, **161**(1): 142 – 147.
- [10] PALEOLOGOS E K, GIOKAS D L, KARAYANNIS M I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction [J]. *Trends Anal Chem*, 2005, **24**(5): 426 – 436.

- [11] LIU wei, ZHAO Weijun, CHEN Jianbo, *et al.* A cloud point extraction approach using Triton X-100 for the separation and preconcentration of Sudan dyes in chilli powder [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, **605**(1): 41 – 45.
- [12] 吴胜芳, 王利平, 刘杨岷, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱串联质谱测定菊花中的 3 种菊酯类农药残留量[J]. 分析测试学报, 2008, **27**(11): 65 – 67.
WU Shengfang, WANG Liping, LIU Yangmin, *et al.* Determination of three pyrethroids in chrysanthemum by accelerated solvent extraction-gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Labor*, 2008, **27**(11): 65 – 67.
- [13] 薛平, 杜利君, 林勤保, 等. 气相色谱-质谱法测定乳制品中 17 种拟除虫菊酯农药残留方法的研究[J]. 分析测试学报, 2010, **29**(9): 948 – 952.
XUE Ping, DU Lijun, LIN Qinbao, *et al.* Determination of 17 pyrethroid pesticides residues in dairy by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2010, **29**(9): 948 – 952.
- [14] 崔淑华, 郭庆龙, 张峰, 等. 气相色谱质谱法测定花生及制品中 17 种菊酯类农药残留[J]. 分析化学, 2013, **41**(6): 944 – 948.
CUI Shuhua, GUO Qinglong, ZHANG Feng, *et al.* Determination of 17 pyrethroid pesticides residues in peanut and its products by matrix solid-phase dispersion-gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, **41**(6): 944 – 948.
- [15] 苏建峰, 陈晶, 陈竞秀, 等. 混合食品中 19 种菊酯类农药残留的极性区间排列净化-气相色谱-质谱法测定[J]. 分析测试学报, 2010, **29**(7): 686 – 690.
SU Jianfeng, CHEN Jing, CHEN Jingxiu, *et al.* Determination of 19 pyrethroid pesticides residues in mixed foods by GC-MS with polar- interval arrangement purification [J]. *J Instrum Anal*, 2010, **29**(7): 686 – 690.
- [16] 陈建波, 王云飞, 奚道珍. 浊点萃取技术及其在农药残留分析中的应用[J]. 农药, 2011, **50**(7): 479 – 486.
CHEN Jianbo, WANG Yunfei, XI Daozhen. Review of cloud point extraction technology and its application in pesticide residue analysis [J]. *Agrochemicals*, 2011, **50**(7): 479 – 486.
- [17] FONTANA A R, SILVA M F, MARTNEZ L D, *et al.* Determination of polybrominated diphenyl ethers in water and soil samples by cloud point extraction- ultrasound- assisted back - extraction - gas chromatography- mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2009, **1216**(20): 4339 – 4346.
- [18] PANG Guofang, CAO Yanzhong, ZHANG Jinjie, *et al.* Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography cleanup /gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography- tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, **1125**(1): 1 – 30.
- [19] 吴卫东, 林黎, 蓝芳, 等. 气相色谱-质谱法检测食品中甲氰菊酯的残留量[J]. 江西农业学报, 2012, **24**(8): 73 – 76.
WU Weidong, LIN Li, LAN Fang, *et al.* Determination of fenprothrin residue in food by using gas chromatography-mass spectrometry method [J]. *Acta Agric Jiangxi*, 2012, **24**(8): 73 – 76.