

串联质谱在农残分析应用研究进展

蒋雯菁^{1*} 谢振伟² 但德忠³

1 四川理工技师学院 2 四川省川环源创检测科技有限公司 3 四川大学环境科学与工程系

DOI:10.12238/eep.v7i5.2053

[摘要] 本文针对国内外串联质谱农残分析进行了应用研究,重点在三重四级杆串联质谱、离子阱质谱技术等方面进行了对比,最后提出了目前我国农残分析的串联质谱应用现状。

[关键词] 串联质谱; 农残分析; 三重四级杆串联质谱; 离子阱质谱

中图分类号: X1 **文献标识码:** A

Summarize of study on determination of tandem mass spectrometry in pesticide residue analysis of environmental sample

Wenjing Jiang^{1*} Zhenwei Xie² Dezhong Dan³

1 Sichuan Polytechnic Technician College 2 Sichuan Ring Science and Technology Co., LTD

3 Department of Environmental Science and Engineering, Sichuan University

[Abstract] Analysis of tandem mass spectrometry in pesticide residue analysis of environmental samples at home and abroad were studied In this paper, the emphasis is on the comparison of triple quadrupole mass spectrometry and ion trap mass spectrometry, finally put forward put forward on the current situation of tandem mass spectrometry in our country.

[Key words] Tandem mass spectrometry; Pesticide residue analysis; Triple quadrupole mass spectrometry; Ion trap mass spectrometry

有机农药在环境中难以被生物降解,具有很高的溶脂性,容易在生物体脂肪中大量富集,具有持久性,绝大部分有机农药都被列入美国EPA优先控制污染物黑名单中^[1],在我国,普遍使用的是有机氯和有机磷农药。李忠民等^[2]在人体残留有机氯农药调查中指出:人体内HCHs、DDTs含量随年龄的增长而增高,对人类健康构成了极大威胁。有机磷农药是有毒农药中最普通的种类^[3],具有光谱、高效、残留毒期短等特点,在我国已有30多年的使用历史^[4]。它的大量使用提高了作物的产量,但对环境造成了一定的危害,而且对人体存在着急性中毒的危险^[5-6]。

1 国内农残分析现状

目前,我国国标规定的农药残留检测方法主要为气相色谱法和液相色谱法,检测器为单一检测器。在复杂基质样品中农药残留分析通常使用气相色谱(GC)和传统的检测器来完成,例如电子捕获检测器(ECD)或者是氮磷检测器(NPD)。虽然这些检测器具有自身的选择性,但是这些检测器经常不能对化合物提供明确的辨认,同时检出物质个数少,易受到基质干扰,难以满足对多种农药残留检测的需要。而且前处理多为液液萃取,分析的时间长,使用的有机溶剂多,易对环境造成二次污染^[7-8]。质谱分析仪的出现,特别是与气相色谱的联用技术的发展,很好的解决了农药残留的分析问题。

传统的农残GC分析,使用的是ECD^[9-11]、NPD^[12-14]和FPD检测器,但是由于这些检测器自身的缺陷,决定了在使用时的弊端。因此,现在在气相色谱上更多使用的是选择性的检测器,例如质谱检测器(MS),与传统的检测器相比显示出明显的优势。质谱检测器的选择离子检测模式(SIM)^[15]的使用,可以降低背景噪音,但是这种模式在很多情况下不能消除基体干扰。某些质谱检测器能够实现串联质谱(MS/MS),这样可以提供更高的选择性和灵敏度^[16]。灵敏度上的增加能够允许在分析中不需要得到目标化合物与基体组分的全色谱分离。因此,基于基体组分的特性,样品的前处理程序可以最小化甚至是跳过^[17]。GC-MS/MS在分析复杂样品的农残痕量分析的适用性,在很多文献中已经被报道^[18-21]。GC与MS/MS的联用,相当于GC-MS的基础上增加子离子的光谱信息,增强结构解析和定性能力^[22]。目前,GC-MS/MS广泛应用于气相离子化学的基础研究、结构分析和复杂基体的定性定量分析^[23],同时在痕量分析上也作为一种强有效的手段^[16]。

2 串联质谱

1983年,McLafferty等发明了串联质谱技术(Tandem Mass Spectrometry, MS/MS),可用于研究母离子和子离子关系,获得裂解过程的信息。随之联用技术的兴起,气相色谱与串联质谱联用,该分析系统具有气相色谱的高分离效能,又兼备了MS/MS高

准确鉴定物质结构的特点。它利用气相色谱将目标化合物有效的分离,再送入质谱系统中进行检测。MS/MS将离子化过程与裂解过程分开,从复杂的一级质谱中选择一个或者几个特定的母离子进行二次分裂,对产生的子离子碎片检测而得到二级质谱图,从而有效的获得更多了样品的信息,排除了基体干扰,提高了选择性和灵敏度^[24-25]。

2.1 串联质谱工作原理

MS/MS基本包含两个主要的质谱分析阶段,首先经过分子离解或者是化学反应的离子化之后,选择母离子。第二个阶段是母离子在惰性气体中(氦气或者是氩气)被碰撞-诱导-离解(CID)分析产生碎片,即子离子。这些步骤既可以通过时间上的串联(将一系列的物质放在一个离子储存器中)来实现,也可以通过空间上的串联(使用两个不同的仪器)来完成。对于时间上串联的仪器,不同的MS/MS阶段依靠的是顺序地进入相同的物理空间但是不同时间进行分离,实现质谱化过程。而空间上串联的仪器依赖的是两个一系列质谱分析器,在分开物理地域不同的阶段按顺序地发生,而实现质谱化过程。在电子电离源质谱(EIMS)的基础上,出现了离子阱质谱(ITMS)、正化学电离源质谱(PCIMS)、负化学电离源质谱(NCIMS)、高分辨电子电离源质谱(HREIMS)、串联质谱(MSMS)、多级质谱(MSⁿ)等。

2.2 串联质谱分类

按照实现串联方式,串联质谱可以分为:空间序列质谱-质谱和时间序列质谱-质谱。

空间序列质谱-质谱仪(空间上的MS/MS):使用较为普遍的系统主要有以下四种:双聚焦扇形磁质谱(Dual-focus sector magnetic mass spectrometry, HRMS);三重四极杆质谱(Triple quadrupole mass spectrometry, QqQ);磁质谱-四极杆质谱串联;四极杆质谱-飞行时间质谱串联。

时间序列质谱-质谱仪(时间上的MS/MS):选择离子和观察其反应这两个过程先后发生,不需要与任何其他质量分析器串联,自身就可以进行质谱-质谱操作。使用较为普遍的系统主要离子阱(Ion trap mass spectrometry, IT)和离子回旋共振质谱,它们可以先选择性地储存某一m/z值的离子,再直接观察其反应,自身实现质谱-质谱操作。

在农药残留分析中使用最普遍的两个串联质谱分析器就是QqQ和IT。这两种仪器都存在着各自的优缺点^[23]。离子阱主要的优点就是在扫描模式下使用多个质谱设备以达到较高的顺序多级质谱光谱MSⁿ,以及较好的灵敏度。尽管如此,离子阱的狭隘之处在于(依赖它的设备)不能捕获m/z低于50的物质,由于在相同的空间内发生反应,因此可能发生一些内部接触的反应^[24],或者就是子离子仅仅存在于现有的MS/MS模式。

3 使用最普通的串联质谱仪:三重四级杆分析器质谱 QqQ

3.1 三重四级杆分析器质谱模式分类

相比而言,三重四级杆有串级功能,定性能力强;定量能力非常好;对特征基团的结构研究有很大帮助,在农残分析中应用最为

广泛。能够在四个MS/MS模式下操作:子离子扫描 product ion scan;母离子扫描 precursor ion scan;中立损失模式 neutral loss scan;选择反应监测 selected reaction monitoring(SRM)。

SRM模式比离子阱(IT)中使用的子离子扫描要快,同时它允许最大MS/MS的转变或者是反应数的同时测定,即是主要依靠碰撞时间和色谱的分离,每个间隔时间达到70~80的转变,从而为色谱峰提供充分的扫描时间^[25-27]。实际中,这样的扫描速度说明了在选择反应监测模式下通过QqQ可能同时检测的目标化合物的数量为^[26-28],这样的数值低于使用离子阱测量化合物的数量的三倍,离子阱大概是7~8种化合物^[29-30]。迄今为止,在选择和发展一种分析方法时,能够检测的化合物数量是实际应用中一个非常重要的问题,因为在实验室中仪器方法的速度限制了样品量的增加。

3.2 三重四级杆分析器质谱应用研究

三重四级杆分析器质谱在农残分析中应用最为广泛。祝立群^[31]采用GCMSMS测定有机磷农药残留;谢振伟^[32]等采用串联四级杆质谱测定土壤中的有机氯农药;杨坪^[33]等使用ASE-GPC-GC-QqQ MS/MS测定土壤中的有机氯化物,均取得了很好的效果。蒋雯菁等^[34]对国内外在地表水中的有机氯农药和多氯联苯的预处理技术和仪器分析进行了研究,发现其中最常用的就是气相色谱法和气相色谱-质谱法。蒋雯菁等^[35-36]等建立了自动SPE-GC-MS/MS分析地表水中24种有机氯农药和19种多氯联苯,以及15种硝基苯类化合物的方法,样品回收率在70%~130%。

董素静等^[37]等建立了SPE-GC-MS/MS-检测蔬菜水果中西玛津、莠去津、啉霉胺、异丙甲草胺、二甲戊灵、氟虫腈、稻瘟灵、虫螨腈、乙酯杀螨醇、哒螨灵、咪鲜胺、苯醚甲环唑、啉菌酯共13种农药多残留的检测分析方法。彭汝林等^[38]使用QuEChERS结合气相色谱-串联三重四级杆质谱快速测定水产品中100种农药残留,在0.005~0.500 mg/L范围内具有良好的线性关系,相关系数均大于0.995,检出限范围为 $1.00 \times 10^{-6} \sim 2.97 \times 10^{-3}$ mg/kg,回收率在60.2%~120.0%,相对标准偏差(RSD, n=6)在0.26%~10.96%。尚德军等^[39]采用气相色谱法/三重四级杆质谱分析技术,通过全扫描、子离子扫描和选择离子扫描,确定甲胺磷等72种农药二级质谱分析时适用的标准工作液质量浓度。

4 最简单的串联质谱仪:离子阱质谱 IT

4.1 离子阱质谱

离子阱是最简单的串联质谱。常用于结构鉴定,成本比QqQ低廉,体积小;具备多级串级能力,适合于分子结构方面的定性研究,能够给出分子局部的结构信息,比QqQ好,有局部高分辨模式(Zoom Scan),分辨力比四极杆质谱高数倍,可达到6000~9000,适合于确定离子质量数。但是定量能力不如QMS和QqQ,所以大多数GCMS不采用离子阱质谱,不能够像QqQ一样做母离子扫描和中性丢失,在筛选特征结构分子的时候能力不足。技术上而言,在传统QqQ的四极杆中加入了辅助射频,可以做选择性激发;或者就功能而言,为QqQ提供了多级串级的功能。同时具备MRM、

SRM、中性丢失和多级串联功能。因此IT非常适合于未知样品的结构解析,在农残分析方面不如三重四级杆分析器质谱有优势。

4.2 离子阱质谱应用研究

陈其煌等^[40]建立了气相色谱-离子阱-多级质谱法(GC-IT-MSn)法测定水中22种有机氯和拟除虫菊酯农药残留的方法。张伟国等^[41]建立了一种以气相色谱/离子阱质谱(GC/MS),选择离子技术为基础、凝胶渗透色谱(GPC)和F lorisil小柱为净化的多种农药同时检测方法。通过GC/MS/SIM技术对农药进行检测,在对色谱条件,扫描离子进行优化后,前处理余留下的杂质通过检测的方法得到了进一步的去除,可同时对107种农药进行分析。

与离子阱相比而言,三重四级杆质谱的优势在于:可以利用多级反应检测模式(MRM),具有比离子阱中的子离子扫描具有较快的扫描速度。离子阱的缺陷在于空间效应的脆弱性,降低了质谱光谱的定量性、质谱的准确性和分辨率。因此在复杂基质中分析痕量组分时,阱内就会存在着很大部分的基质离子。相比而言,使用三重四级杆之质谱检测器可以减少分析时间,分析更多的化合物,和获得更好的光谱分辨性。

5 串联质谱发展趋势: 杂交质谱仪

分辨率是一个质谱仪最重要的指标之一,所有的质谱仪都是通过测量样品离子的质荷比(m/z)来对样品进行分析鉴定的,质谱仪的分辨率代表了质谱仪可以在多大程度上区分质荷比相近的离子。四级质谱仪通常测量的 m/z 值甚至可以到最近的整数。杂交质谱仪是将不同类型的质谱仪串联起来,可实现取长补短。

5.1 高分辨质谱分析

高分辨质谱分析,是利用高分辨质谱仪对样品进行分析鉴定的技术。相对于一般的质谱分析,高分辨质谱分析可以对化合物的分子量实现更准确的鉴定,尤其可以用于一些样品中微量和超微量元素的定性和定量。高分辨率质谱仪可以提供有关分数的质量或小数点后数字的信息。两种最常见的高分辨率质谱仪是飞行时间(TOF)质谱仪和基于傅立叶变换(FT)的质谱仪。高分辨质谱分析技术能够检测到更多更精确的蛋白质碎片信息,从而更好的实现对蛋白质的分子量、翻译后修饰、氨基酸序列等信息的分析鉴定,可用于食品安全、药物代谢及药代动力学、蛋白质组学、蛋白从头测序等很多方面。

郭婕等^[42]使用多种高分辨率质谱对环境水样中农药残留及其转化产物的进行非靶向筛查。杨细蒙等^[43]总结了高分辨质谱技术的发展特点以及气相、液相色谱-串联高分辨质谱联用技术,总结了近年来高分辨质谱技术在食品和环境农药残留检测中的应用。谢昊臻等^[44]建立了人参、五味子、刺五加、人参花、灵芝和灵芝孢子粉基质中10种农药残留的高分辨液相质谱检测及筛查方法,样品采用乙腈提取,氯化钠及乙酸钠盐析分层,提取液经无水硫酸镁、N-丙基乙二胺(PSA)和石墨化炭黑(GCB)吸附剂分散固相萃取净化,用高效液相色谱-高分辨质谱定性,10种农药的定量限为 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$,平均回收率为73.2%~98.5%,线性范围为 $10\sim 1000 \mu\text{g}/\text{L}$ ($R^2>0.9986$)。

5.2 四极杆飞行时间串联质谱, QTOF

四极杆飞行时间串联质谱(QTOF)是一种能够同时定性定量的高分辨质谱^[45],能够提供高分辨谱图,定性能力好于QqQ;速度快,适合于生命科学的大分子量复杂样品分析,但是成本高。在环境检测、药物分析、食品安全、代谢组学和生物大分子领域有很好的应用。

徐江艳等^[46]建立了同时测定大米中西草净、异丙隆、苄嘧磺隆、莎稗磷、乙氧氟草醚、草酮和二甲戊灵7种除草剂残留的QuEChERS-高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱(HPLC-MS/MS Triple TOF)方法。陈锦杭等^[47]建立了基于QuEChERS技术结合固相萃取的气相色谱/四极杆-飞行时间串联质谱法,对牛奶中的11种有机磷农药(速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、水胺硫磷、溴硫磷、杀扑磷、p, p'-DDE、三唑磷、p, p'-DDT)残留量进行测定,11种有机磷类农药在浓度为 $10\sim 500 \mu\text{g}/\text{L}$ 范围内呈良好线性关系。

5.3 离子阱-飞行时间质谱, Trap TOF

离子阱-飞行时间质谱,结合了离子阱的多级质谱能力和飞行时间质谱的高分辨能力;由于离子阱容量限制,对于混合样品的灵敏度欠佳,定量能力弱,需要仔细维护。

姚劲挺等^[48]使用离子阱飞行时间串联质谱(LCMS-IT-TOF)定性检测大米和菠菜样品中的19种农药。孙碧霞等^[49]建立了蔬菜中188种农药多残留的液相色谱-离子阱-飞行时间串联质谱(LC-MS-IT-TOF)检测方法。除啶虫脒、联苯三唑醇、速灭磷的线性范围为 $10\sim 250 \mu\text{g}/\text{L}$ 外,其余农药的线性范围均为 $5\sim 250 \mu\text{g}/\text{L}$,相关系数均大于0.987,检出限为 $0.02\sim 5.50 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

5.4 线性离子阱-飞行时间质谱, LIT-TOF

以线性离子阱为质量选择器和反应器,结合了线性离子阱的高灵敏度多级串联能力和飞行时间质谱的高分辨能力。如直接耦合线性离子阱-飞行时间串联质谱.高灵敏度、高分辨、多级串联,定量能力强,功能复杂,维护复杂;能与多种常压电离技术联用,可用于药品、环境、食品分析等领域^[50]。

5.5 磁质谱, Sector MS

磁质谱的定量能力是各种质谱中最强的,仅用于地质元素和痕量二恶英的检测。该技术经典、成熟,是NIST等MS库采用的仪器,分辨力非常好($100k, m/\Delta m$ FWHM),干扰少,灵敏度高,定量能力是各种质谱中最好的,但是体积、重量大,售价很高,速度慢,维护复杂,很费电。

5.6 傅立叶变换质谱仪, FT-ICR-MS

傅立叶变换质谱仪的分辨能力最高,常作为高端科学研究的装备。在蛋白组学和代谢组学起到了超强作用。能够实现多级串联,定性能力极好,分辨力极高,灵敏度很好;可以有不同的电离源联用实现对不同极性的化合物进行检测。但是体积重量大,售价极高,速度较慢。维护费用非常昂贵。

6 结论与展望

与单级质谱分析器相比,串联质谱抗干扰性和多组分光谱辨别更强,在分析鉴别上可以给出更高的确定性,优势更加明

显。在众多串联质谱检测器中, QqQ在农药残留分析方面具有很好的应用^[51]。近年来, 采用杂交质谱仪的趋势更加明显, 其中高分辨质谱仪具有抗干扰强、未知物分析和确定强的特点, 因为使用高分辨质谱仪分析农残已成为目前的技术新趋势^[52]。

[参考文献]

[1]金相灿. 有机化合物污染化学-有毒有机污染化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 1-5.

[2]李忠民, 赵协萍. 有机氯农药污染环境与人体的调查分析[J]. 环境保护, 1997, 24(8): 40-41.

[3]Dickerson AS, Wu AC, Liew Z, Weisskopf M. (2020) A Scoping Review of Non-Occupational Exposures to Environmental Pollutants and Adult Depression, Anxiety, and Suicide. *Curr Environ Health Rep*, 7, 256-271.

[4]孔祥虹. 固相微萃取-气相色谱法测定浓缩汁中的8种有机磷农药残留[J]. 食品科学, 2009, 30(2): 196.

[5]Levine R. (1991) Recognized and possible effects of pesticides in humans. In: Hayes WJ, Lawa ER, editor. *Handbook of pesticides toxicology*, vol. 1. Academic Press, New York, 20-30.

[6]方晓航, 仇荣亮. 有机磷农药在土壤环境中的降解转化[J]. 环境科学技术, 2003, 26(2): 57.

[7]李本昌. 农药残留量实用检测方法手册(第一卷)[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1995: 10-15.

[8]李本昌. 农药残留量实用检测方法手册(第二卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 20-23.

[9]Sun F, Wong SS, Li GC, Chen SN. (2005) A preliminary assessment of consumer's exposure to pesticide residues in fisheries products. *Chemosphere*, 57, 112.

[10]Covaci A, Gheorghe A, Schepens P. (2004) Distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and alpha-HCH enantiomers in pork tissues. *Chemosphere*, 56, 757-766.

[11]R. Doong, C. Lee. (1999) Determination of organochlorine pesticide residues in foods using solid-phase extraction clean-up cartridges. *Analyst*, 124, 1287-1289.

[12]Pagliuca G, Gazzotti T, Zironi E, Sticca P. J. (2005) Residue analysis of organophosphorus pesticides in animal matrices by dual column capillary gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Chromatogr. A*, 1071, 67-70.

[13]R.K. Juhler. (1998) Supercritical fluid extraction of pesticides from meat: a systematic approach for optimisation. *Analyst*, 123, 1551-1556.

[14]R.K. Juhler. (1997) Optimized method for the determination of organophosphorus pesticides in meat and fatty matrices. *J. Chromatogr. A*, 786, 45-53.

[15]M.S.S. Curren, J.W. (2001) King. Ethanol-modified subcritical water extraction combined with solid-phase microextra-

ction for determining atrazine in beef kidney. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 2175-2180.

[16]C. Soler, J. Mañés, Y. Picó. (2005) Comparison of liquid chromatography using triple quadrupole and quadrupole ion trap mass analyzers to determine pesticide residues in oranges. *J. Chromatogr. A*, 1067, 115-125.

[17]Garrido Frenich A, Plaza-Bolaños P, Martínez Vidal JL. (2008) Comparison of tandem-in-space and tandem-in-time mass spectrometry in gas chromatography determination of pesticides: application to simple and complex food samples. *J. Chromatogr. A*, 1203, 229-238.

[18]A. Garrido Frenich, J.L. Fernández Moreno, J.L. Martínez Vidal, F.J. Arrebola Liébanas. (2007) Application of gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry for the multiresidue analysis of pesticides in olive oil. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 8346-8352.

[19]A. Garrido Frenich, P. Plaza Bolaños, J.L. (2007) Martínez Vidal. Application of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in the quantification-confirmation of pesticides and polychlorinated biphenyls in eggs at trace levels. *J. Chromatogr. A*, 1167, 9-17.

[20]C. Díez, W.A. Traag, P. Zommer, P. (2006) Marinero, J. Atienza. Comparison of an acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples. *J. Chromatogr. A*, 1131, 11-23.

[21]A. Romera-Torres, A. Arrebola-Liébanas, J. Vidal JLM, Frenich AG. (2019) Determination of Calystegines in Several Tomato Varieties Based on GC-Q-Orbitrap Analysis and Their Classification by ANOVA. *J. Agric. Food Chem.*, 67, 1284-1291.

[22]Martínez Vidal JL, Arrebola Liébanas FJ, González Rodríguez MJ, Garrido Frenich A, Fernández Moreno JL. (2006) Validation of a gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry based method for the quantification of pesticides in food commodities. *Rapid Commun Mass Spectrom.*, 20, 365-375.

[23]Garrido Frenich A, Plaza-Bolaños P, Martínez Vidal JL. (2008) Comparison of tandem-in-space and tandem-in-time mass spectrometry in gas chromatography determination of pesticides: application to simple and complex food samples. *J. Chromatogr. A*, 1203, 229-238.

[24]Bolaños PP, Frenich AG, Vidal JL. (2005) Application of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in the quantification-confirmation of pesticides and polychlorinated biphenyls in eggs at trace levels. *J. Chromatogr. A*, 1167, 9-17.

- [25]Bolaños PP, Moreno JL, Shtereva DD, Frenich AG, Vidal JL.(2007) Development and validation of a multiresidue method for the analysis of 151 pesticide residues in strawberry by gas chromatography coupled to a triple quadrupole mass analyzer. *Rapid Commun Mass Spectrom*,21,2282-2294.
- [26]Garrido Frenich A, González-Rodríguez MJ, Arrebola FJ, Martínez Vidal JL.(2005) Potentiality of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in vanguard and rearguard methods of pesticide residues in vegetables. *Anal Chem.*, 77,4640-4648
- [27]Fernández Moreno JL, Garrido Frenich A, Plaza Bolaños P, Martínez Vidal JL.(2008) Multiresidue method for the analysis of more than 140 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry. *J Mass Spectrom* ,43,1235-1254.
- [28]J.L.Martínez Vidal, J.L.Fernández Moreno, F.J.A.Liébanas, A.Garrido Frenich. (2007) Application of low-pressure gas chromatography/tandem mass spectrometry to the determination of pesticide residues in tropical fruits. *J AOAC Int.*,90,1146-1164.
- [29]J.L.Fernández Moreno, F.J.Arrebola Liébanas, A.Garrido Frenich, J.L. Martínez Vidal. (2006) Evaluation of different sample treatments for determining pesticide residues in fat vegetable matrices like avocado by low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J.Chromatogr.A.*,1111,97-105.
- [30]祝立群.有机磷农药残留物的GC/MS、GC/MS/MS分析[J].现代科学仪器,1999,15(5): 44-45.
- [31]谢振伟.串联四极杆质谱(GC-QqQ-MS/MS)测定土壤中的有机氯农药和多氯联苯[J].中国环境监测,2008,29(5):20-24.
- [32]杨坪,廖激.浅谈串联四极杆质谱(GC-QqQ-MS/MS)在土壤样品有机污染物分析中的应用[J].四川环境,2008,29(2):5-10.
- [33]蒋雯菁,谢振伟,但德忠.地表水中的有机氯农药和多氯联苯分析研究进展[J].现代科学仪器,2015,20(5):26-33.
- [34]蒋雯菁.地表水中24种有机氯农药和19种多氯联苯的自动SPE-GC-MS/MS分析[J].环境化学,2012, 31(9):1458-1459.
- [35]蒋雯菁,谢振伟.地表水中15种硝基苯类化合物的自动SPE-GC-MS/MS分析研究[J].绿色科技,2022,24(12):99-101.
- [36]董素静.气相色谱/三重四级杆质谱法同时测定蔬菜水果中13种农药残留[J].现代农业科技,2017,45(5):108-110.
- [37]彭汝林,曾婷,朱雨田,等.QuEChERS结合气相色谱-串联三重四极杆质谱快速测定水产品中100种农药残留[J].食品科技, 2023,48(8):278-286.
- [38]尚德军,魏帅,李世雨.气相色谱法/三重四极杆质谱测定番茄酱中72种农药残留量[J].食品科学,2013,34(12):237-242.
- [39]陈其煌,朱曼洁,黄和勇,等.气相色谱-离子阱-多级质谱法(GC-IT-MSn)法测定水中22种有机氯和拟除虫菊酯农药残留[J].环境化学,2012,31(10):1665-1666.
- [40]张伟国.气相色谱/离子阱质谱-选择离子方法同时检测大米中百种农药残留[J].分析化学,2006,34(4):484-488.
- [41]郭婕,张燕,,胡振国,等.环境水样中农药污染分析技术研究进展[J].岩矿测试,2021,40(1):16-32.
- [42]杨细蒙,黄茜,郑慧欣,等.高分辨质谱技术在农药残留分析中的应用研究进展[J].北方农业学报,2023,51(1):85-92.
- [43]谢昊臻,胡婷婷,王佳慧,等.基于高分辨质谱技术的植物源性药食同源特色农产品中10种农药残留的测定和快速筛查[J].化学试剂,2022,44(2):266-272.
- [44]刘海灵,王海鹤.四极杆飞行时间串联质谱及其应用[J].现代仪器,2011,17(1):27-29.
- [45]徐江艳,施瑛,高贝贝,等.QuEChERS-高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法同时测定大米中7种除草剂残留[J].农药学报,2019,21(4):468-474.
- [46]陈锦杭,冯城婷,林秋凤,等.Quenchers-固相萃取-气相色谱/四极杆飞行时间质谱法快速测定牛奶中的11种有机磷[J].中国乳品工业,2021,49(1):51-54.
- [47]姚劲挺,冀峰,郝红元,等.离子阱飞行时间串联质谱快速筛查农产品中农药残留[J].检验检疫学刊,2009,19(5):12-17.
- [48]孙碧霞,郭德华,丁卓平,等.液相色谱-离子阱-飞行时间串联质谱快速筛查蔬菜中188种农药残留[J].分析测试学报,2010,29(10):1017-1024.
- [49]黄晓,田琴琴,范荣荣,等.线性离子阱飞行时间质谱仪的研制及性能表征[J].分析测试学报,2018,37(11):1322-1327.
- [50]李重九.色谱-质谱联用技术的进步与农药多残留分析方法的发展(之二)——从低分辨质谱技术的选择性谈起[J].质谱学报,2021,42(05):681-690.
- [51]盛龙生.有机质谱法及其应用[M].北京:化学工业出版社,2016.

通讯作者:

蒋雯菁(1985--),女,瑶族,湖南道县人,硕士研究生,环境监测高级工程师,工业废水处理工高级技师,四川省级蒋雯菁工业废水处理工技能大师工作室领衔人,研究方向:环境监测与仪器分析。