

- 北京:中国标准出版社,2005.
- [ 7 ] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 出口茶叶中二硫代氨基甲酸酯(盐)类农药残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法:SN/T 0711—2011[S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- [ 8 ] KAWAMOTO T, YANO M, MAKIHATA N. Development of a high-sensitivity quantitative analytical method for determining polycarbamate by gas chromatography-mass spectrometry incorporating temperature-programmable inlet on-column injection [J]. J Chromatogr A, 2005, 1074(1/2):155-161.
- [ 9 ] 孟凡立,崔兆丰,王志坤,等. 高效液相色谱法检测福美双在蔬菜及土壤中的残留[J]. 东北农业大学学报,2016,41(6):28-31.
- [ 10 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,中华人民共和国农业部,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准食品中农药最大残留限量:GB 2763—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [ 11 ] 马婧玮,潘灿平,张玲,等. 二硫代氨基甲酸盐类(DTCs)杀菌剂残留分析方法综述[J]. 农药学报,2010,12(1):22-30.
- [ 12 ] 贺东霞. 柱前衍生-HPLC 法测定香菇中二硫代氨基甲酸盐类农药残留量[J]. 中国卫生检验杂志,2014,24(23):3354-3357.

实验技术与方法

超高效液相色谱-串联质谱法测定食用猪油中氯酚类物质

莫迎,蒋湘,刘展华,张倩勉,蒋定之,范兴  
(广西-东盟食品药品安全检验检测中心,广西南宁 530001)

**摘要:**目的 应用超高效液相色谱-串联质谱技术,建立同时测定食用猪油中 2,4,5-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯氧乙酸和五氯酚 3 种物质的方法。方法 样品用 80%乙腈提取,固相萃取(SPE)和正己烷净化萃取后,以 Atlantis® T3(2.1 mm×150 mm,3 μm)为分析柱,乙腈-5.0 mmol/L 乙酸铵溶液为流动相,以电喷雾离子源在负离子多反应监测模式下进行测定,基质匹配外标法定量。结果 2,4,5-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯氧乙酸和五氯酚在 2.0~100.0 μg/L 范围内线性关系良好,相关系数(*r*)均大于 0.999,方法检出限分别为 0.09、1.59、0.90 μg/kg,定量限分别为 0.29、5.28、3.00 μg/kg,回收率为 71.9%~109.5%,相对标准偏差为 0.2%~9.2%(*n*=6)。结论 该方法简便、准确、灵敏度高,适用于食用猪油中 2,4,5-三氯苯酚、2,4,5-三氯苯氧乙酸、五氯酚 3 种物质的高通量检测。

**关键词:**超高效液相色谱-串联质谱法;猪油;氯酚类物质

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2019)02-0136-05  
DOI:10.13590/j.cjfh.2019.02.008

Determination of chlorophenols in edible lard by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

MO Ying, JIANG Xiang, LIU Zhanhua, ZHANG Qianmian, JIANG Dingzhi, FAN Xing  
(Guangxi-ASEAN Food and Drug Safety Inspection and Testing Center, Guangxi Nanning 530001, China)

**Abstract: Objective** A ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric (UPLC-MS/MS) was developed for the simultaneous determination of 2, 4, 5-trichlorophenol, 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid and pentachlorophenol in edible lard. **Methods** The edible lard samples were extracted by 80% acetonitrile, then purified with solid phase extraction (SPE) and exane, and loaded on a Atlantis® T3 column (2.1 mm × 150 mm, 3 μm). Acetonitrile-5.0 mmol/L ammonium acetate solution was used as the mobile phase for gradient elution. The compounds were detected by UPLC-MS/MS with negative electrospray ion source (ESI<sup>-</sup>) under multiple reaction monitoring mode. The matrix-matched external standard method was used for quantitation. **Results** 2, 4, 5-trichlorophenol, 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid and pentachlorophenol had an excellent linear relationship in the range of 2.0-100.0 μg/L with

correlation coefficient ( $r$ ) above 0.999. The limits of detection were 0.09, 1.59 and 0.90  $\mu\text{g/kg}$ , and the quantification limits were 0.29, 5.28 and 3.00  $\mu\text{g/kg}$ . The recoveries of the three compounds ranged from 71.9%-109.5% with relative standard deviation of 0.2%-9.2% ( $n=6$ ). **Conclusion** The method was simple, sensitive and accurate, and was suitable for high-throughput detection for 2, 4, 5-trichlorophenol, 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid and pentachlorophenol in edible lard.

**Key words:** Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; edible lard; chlorophenols

二噁英通常指具有相似结构和理化特性的一组多氯取代的平面芳烃类化合物,属氯代含氧三环芳烃类化合物,包括 75 种多氯代二苯并-对-二噁英 (polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDD) 和 135 种多氯代二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofurans, PCDF),是《斯德哥尔摩公约》中首批必须优先控制的持久性有机污染物,国际癌症研究机构将其列为一級致癌物。二噁英是各种工业和热处理的副产物<sup>[1]</sup>,研究<sup>[2-3]</sup>发现 PCDD/PCDF 可由多种前体物经乌尔曼 (Ullmann) 反应和 Smiles 重排形成。在已知合成二噁英的物质中,氯酚 (CP) 与 PCDD/PCDF 具有最相似的结构,最易形成 PCDD/PCDF<sup>[4-8]</sup>,其中以 2,4,5-三氯苯酚 (2,4,5-trichlorophenol, 2,4,5-TCP) 和五氯酚 (pentachlorophenol, PCP) 研究最多<sup>[9-10]</sup>。2,4,5-三氯苯氧乙酸 (2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, 2,4,5-T) 属于苯氧乙酸类除草剂,在许多国家和地区作为除草剂和植物生长调节剂广泛使用<sup>[11]</sup>,其初级降解物为 2,4,5-TCP,有研究<sup>[12]</sup>表明在 2,4,5-T 除草剂中检出二噁英类物质中的四氯二苯并-p-二噁英 (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-dioxin, TCDD),因此 2,4,5-T 也被作为参与合成 PCDD/PCDF 的物质进行深入研究。

近几十年来,猪肉生产链受二噁英污染严重,其污染源来自饲料成分和添加剂<sup>[13-14]</sup>。我国是生猪饲养大国,猪膘可作为副产品被加工利用,其中大部分被炼制成食用猪油。食用猪油中 85% 为脂肪,基于二噁英脂溶性强、易富集于食物链的脂肪组织的特性<sup>[15]</sup>,本试验对食用猪油中 2,4,5-TCP、2,4,5-T 和 PCP 的残留量进行风险筛查。

水体、空气、土壤和食品中 2,4,5-TCP、2,4,5-T 和 PCP 的测定方法有色谱法、色谱-质谱联用法<sup>[16-20]</sup>。色谱法检测灵敏度较低;气相色谱-质谱法需要衍生化以增加分析物的挥发性并改善色谱分离,操作繁杂耗时;随着快速、高效的前处理新技术的广泛应用,高效液相色谱-串联质谱法能获取较高的灵敏度,成为检测有机污染物的首选方法。食用猪油属于高脂性食品,样品基质干扰严重,对前处理净化要求高,因此本试验采用固相-液液萃取相结合技术对样品进行前处理,超高效液相色谱-串联质谱法同时测定 2,4,5-TCP、2,4,5-T 和 PCP,以期进

一步筛查食用猪油存在二噁英污染的风险,从而科学引导居民对食用猪油的饮食消费,为食品监管部门及政府决策提供技术依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品来源

广西壮族自治区 5 个地区 (玉林市博白县、贵港市平南县、梧州市苍梧县、桂林市阳朔县、河池市金城江区) 采集的猪板油煎制而成,每个地区 6 份,共 30 份样品。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

AB SCIEX TRIPLE QUAD 4500 高效液相色谱-三重四级杆串联质谱仪 (美国 AB SCIEX), Atlantis® T3 色谱柱 (2.1 mm×150 mm, 3  $\mu\text{m}$ , 美国 Waters), Captiva EMR-Lipid 固相萃取柱 (6 ml, 600 mg, 美国 Agilent), 分析天平, Milli-Q 超纯水器 (法国 Millipore), 冷冻离心机, 涡旋振荡器。

2,4,5-TCP (C17774500, 含量 97.77%)、2,4,5-T (C17100000, 含量 97.83%)、五氯酚酸钠 (sodium pentachlorophenoxide, 15973000, 含量 86.0%, 按系数 0.923 8 折算为 PCP) 标准品均购自德国 Dr. Ehrenstorfer, 乙酸铵、正己烷均为分析纯, 乙腈、甲醇均为色谱纯, 试验用水为超纯水。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品前处理

称取样品 2 g (精确到 0.01 g) 于 50 ml 聚丙烯离心管中, 准确加入 80% 乙腈 10 ml, 于 40  $^{\circ}\text{C}$  水浴振荡提取 30 min, 提取液经过固相萃取柱净化, 精密量取提取液 4 ml 于 10 ml 刻度离心管中, 加入 4 ml 乙腈饱和正己烷, 涡旋振荡 1 min, -4  $^{\circ}\text{C}$  冷冻离心 10 min (离心力 17 105 g), 弃去上层正己烷层, 取乙腈层氮吹至近干, 用 2 ml 乙腈-5.0 mmol/L 乙酸铵 (3:7, V/V) 溶液溶解残渣, 过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜后, 待上机。

#### 1.2.2 标准溶液的配制

取空白食用猪油样品 5 份, 每份 2 g, 按照 1.2.1 操作, 得到空白基质溶液。准确称取 10.97 mg 2,4,5-TCP (折算纯度为 10.73 mg)、10.45 mg 2,4,5-T (折算纯度为 10.22 mg) 和 13.21 mg 五氯酚酸钠 (按纯度和系数折算为

10.49 mg PCP),分别置于3个10 ml容量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,摇匀,精密量取1 ml,分别置于3个10 ml容量瓶中,配制成浓度约为0.1 mg/ml的标准储备液,储存于4℃冰箱中;临用前,用甲醇配制成1 μg/ml的混合标准溶液,再用空白基质溶液稀释成2.0、5.0、10.0、50.0、100.0 ng/ml的标准系列溶液。

### 1.2.3 仪器条件

色谱:Atlantis® T3 色谱柱(2.1 mm×150 mm, 3 μm),柱温为40℃,流速为0.4 ml/min,进样量为5 μl;流动相A为乙腈,B为5.0 mmol/L乙酸铵溶液;梯度洗脱程序:0.0~1.0 min,30% A;1.0~5.0 min,30%~100% A;5.0~7.0 min,100% A;7.0~7.1 min,100%~30% A;7.1~9.0 min,30% A。

质谱:电喷雾电离负离子(ESI<sup>-</sup>)模式,多反应监测(MRM)模式,气帘气压力(CUR)为241 kPa,喷雾电压(IS)为-4 500 V,离子源温度(TEM)为550℃,入口电压(EP)为-10 V,碰撞室出口电压(CXP)为-13 V,其他参数见表1。

表1 3种目标化合物的质谱参数

Table 1 Multiple reaction monitoring parameters of three compounds by UPLC-MS/MS

目标化合物	母离子 /(m/z)	子离子 /(m/z)	去簇电压 /V	碰撞能量 /V
2,4,5-TCP	197.0	160.7 <sup>*</sup>	-60	-24
		124.9	-60	-35
2,4,5-T	255.1	196.7 <sup>*</sup>	-22	-20
		160.8	-22	-39
PCP	264.6	264.6 <sup>*</sup>	-75	-26
	262.2	262.2	-75	-26
	266.6	266.6	-150	-42

注: \* 为定量离子

## 2 结果与分析

### 2.1 样品前处理方法

样品加入80%乙腈后在40℃水浴中振荡,使食用猪油从固态融化为液态,有利于充分提取分析物;食用猪油中脂肪高达85%以上,本试验采用Captiva EMR-Lipid固相萃取柱净化样品,根据萃取柱说明书介绍,新型增强型脂质去除技术结合了体积排阻和疏水相互作用,无需活化、淋洗、洗脱过程,且在50%~80%乙腈中实现高效去除脂质,为达到最佳的净化效果,提取溶剂首选80%乙腈;净化后的提取液再用乙腈饱和的正己烷进一步萃取,所得的提取物更洁净,减少了潜在的离子抑制以及基质对色谱柱和质谱仪污染;最后用初始流动相复溶样品,以增强化合物负离子模式下的离子化程度,改善峰形。

### 2.2 基质效应分析

基质是指样品中被分析物以外的组分,基质常对分析物的分析过程有明显的干扰,并影响分析结果的准确性,这些影响和干扰被称为基质效应(matrix effect, ME)<sup>[21-22]</sup>。根据基质成分对目标化合物响应值的不同影响,ME分为基质增强和基质抑制效应。目前消除ME的方法有选择合适的样品提取和净化方法、优化质谱分析条件、使用合适的内标、采用保护剂、采用基质匹配标准溶液校准法和稀释样品溶液等<sup>[23-25]</sup>。计算方法:ME=空白基质目标物响应值/纯溶剂目标物响应值。当ME介于0.8~1.2时,基质干扰程度较低;当ME<0.8时,为基质抑制;ME>1.2,为基质增强。本试验采用空白基质标准溶液与用乙腈做溶剂配制的标准溶液,分别比较了在2.0、5.0、10.0、50.0、100.0 ng/ml五个质量浓度水平条件下目标化合物分析信号(峰面积)的差异。不同浓度水平的ME见图1。结果发现,食用猪油基质复杂,ME明显影响检测结果的准确性,尤其是2,4,5-TCP基质抑制效应最明显,因此本试验主要应用固相萃取和液液萃取相结合去除干扰物以及采用基质匹配标准曲线定量以消除基质对检测结果造成的误差。

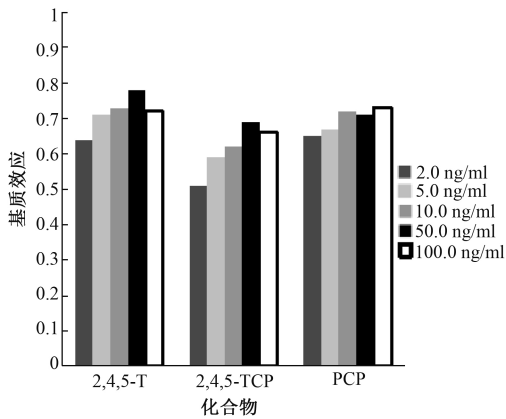


图1 3种化合物在不同浓度水平下的ME

Figure 1 ME of the three compongds at different concentrations

### 2.3 色谱条件的优化

由于目标化合物为极性物质,本试验比较了CAPCELL PAK C<sub>18</sub>柱(2.0 mm×100 mm, 3 μm)、SB-AQ(4.6 mm×100 mm, 2.7 μm)和Atlantis® T3(2.1 mm×150 mm, 3 μm)3种色谱柱对3种目标化合物的分离效果,结果显示CAPCELL PAK C<sub>18</sub>柱只能分析PCP,SB-AQ和Atlantis® T3色谱柱能够分析3种目标化合物,而Atlantis® T3作为亲水性强的色谱柱,其分离极性化合物效果更好,响应值较高。为了增强离子化程度,还考察了在水相中添加

0.1%、0.2%的甲酸和1.0、5.0、10.0 mmol/L 乙酸铵,结果表明,酸水系统抑制化合物负离子模式下的离子化,丰度降低,而5.0和10.0 mmol/L 乙酸铵能够增加目标化合物负离子模式下的离子化程度,响应值较高,综合考虑选择5.0 mmol/L 乙酸铵作为流动相改性剂。

2.4 质谱条件的优化

将含有1 μg/ml 的混合标准溶液在正离子和负离子模式下进行全扫描。由于3种目标化合物均具有酚羟基或羧基,因此在负离子模式下响应较强;进

一步对碰撞能量、去簇电压等参数进行优化,以响应高的离子对作为定量离子,各目标化合物的MRM色谱图见图2。2,4,5-TCP通道中在2,4,5-T的保留时间2.3 min处出现一个色谱峰,色谱峰与2,4,5-T保留时间一致,与2,4,5-TCP质荷比相同,这是由于2,4,5-T具有乙酰基,容易源内裂解为2,4,5-TCP。为验证该色谱峰是2,4,5-T分解还是源内裂解所产生的2,4,5-TCP,将2,4,5-T标准溶液进行质谱分析,MRM色谱图见图3,从图中看到只有一个色谱峰,由此推断为2,4,5-T发生了源内裂解。

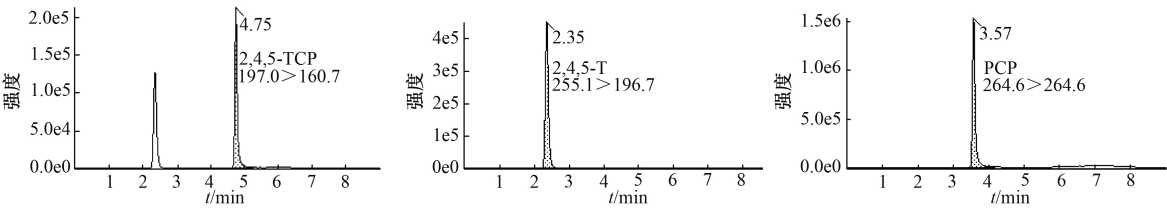


图2 混合标准溶液的MRM定量离子色谱图(1 μg/ml)  
Figure 2 MRM chromatograms of mixed standard solution

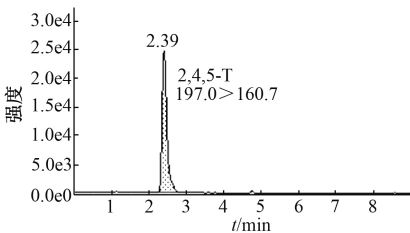


图3 2,4,5-T标准溶液的MRM定量离子色谱图  
(1 μg/ml)  
Figure 3 MRM chromatogram of 2,4,5-T standard solution

2.5 线性方程、检出限和定量限

以标准系列溶液进样测定,用外标法定量,以峰面积为纵坐标(y)、相对质量浓度为横坐标(x, μg/L)建立标准曲线。2,4,5-TCP、2,4,5-T和PCP在2.0~100.0 μg/L浓度范围的线性方程分别为 $y=10508x-1141$ 、 $y=26523x-2099$ 和 $y=47649x-7248$ ,相关系数( $r$ )均大于0.999。以3倍信噪比计算2,4,5-TCP、2,4,5-T和PCP的方法检出限(LOD),结果分别为0.09、1.59、0.90 μg/kg,以10倍信噪比计算定量限(LOQ),结果分别为0.29、5.28、3.00 μg/kg。

2.6 回收率与精密度

取2.00 g空白食用猪油样品,分别添加0.01、0.02、0.05 ml的混合标准溶液(1 μg/ml),加入80%乙腈至10 ml,其余按1.2.1方法操作,进行低、中、高3个浓度水平的加标回收试验,每个添加水平测定6次,结果见表2。3种目标化合物的加标回收率为71.9%~109.5%,相对标准偏差(RSD)为0.2%~9.2%。

表2 3种目标化合物的回收率及精密度结果( $n=6$ )

Table 2 Recoveries and relative standards of the three compounds			
目标化合物	添加水平/(μg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
2,4,5-TCP	5	81.1	2.2
	10	86.4	9.2
	25	71.9	1.0
2,4,5-T	5	97.4	2.3
	10	107.8	0.2
	25	109.5	1.6
PCP	5	99.2	5.7
	10	106.8	4.5
	25	100.0	4.4

2.7 实际样品检测

从5个地区采集30份样品,采用本试验所建立的方法对2,4,5-TCP、2,4,5-T和PCP进行外标法定量,结果显示,3种化合物均未检出,基于样品覆盖区域不够广泛,所采集食用猪油样品中3种有可能参与合成二噁英的物质污染风险有待进一步研究。

3 小结

本试验所建立的前处理方法采用固相和液液萃取相结合技术,方法简便、快速,能够有效减少ME。分析方法应用灵敏度较高的超高效液相色谱-串联质谱联用技术,能够准确、快速检测食用猪油中2,4,5-TCP、2,4,5-T和PCP。

参考文献

[1] ORLOWSKA K, SWIGONSKA S, SADOWSKA A, et al. The effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on the proteome of porcine granulosa cells [J]. Chemosphere, 2018, 212 (8):

- 170-181.
- [2] HUANG H, BUEKENS A. De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans proposal of a mechanistic scheme[J]. Science of the Total Environment, 1996, 193(2): 121-141.
- [3] MULHOLLAND J A, AKKI U, YANG Y, et al. Temperature dependence of DCDD/F isomer distributions from chlorophenol precursors[J]. Chemosphere, 2001, 42(5): 719-727.
- [4] WANG X L, CHEN J P, NI Y W, et al. Characterization of PBDD/F emissions from simulated polystyrene insulation foam via lab-scale programmed thermal treatment testing [J]. Chemosphere, 2018, 211(8): 1-9.
- [5] LI Q Q, LI L W, SUN G J, et al. Synergetic inhibition of PCDD/F formation from pentachlorophenol by mixtures of urea and calcium oxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 317(5): 394-402.
- [6] PENG Y Q, CHEN J H, LU S Y, et al. Chlorophenols in municipal solid waste incineration: a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 292(1): 398-414.
- [7] FAN C, LI N, CAO X L. Determination of chlorophenols in honey samples using in-situ ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction as a pretreatment method followed by high-performance liquid chromatography [J]. Food Chemistry, 2014, 174(11): 446-451.
- [8] ZHOU H, MENG A H, LONG Y Q, et al. A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration [J]. Waste Management, 2014, 36(11): 106-118.
- [9] ARORA P K, BAE H. Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives [J]. Microbial Cell Factories, 2014, 13(1): 1-17.
- [10] 熊楠, 姚小珊, 周秀花, 等. 环境中五氯酚对水生生物的毒理学研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(2): 119-126.
- [11] DUCHNOWICZ P, SZCZEPANIAK P, KOTER M. Erythrocyte membrane protein damage by phenoxyacetic herbicides and their metabolites [J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 2005, 82(1): 59-65.
- [12] BUSER H R, BOSSHARDT H P. Determination of 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-1, 4-dioxin at parts per billion levels in technical-grade 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid, in 2, 4, 5-T alkyl ester and 2, 4, 5-T amine salt herbicide formulations by quadrupole mass fragmentography [J]. Journal of Chromatography A, 1974, 90(1): 71-77.
- [13] LASCANO-ALCOSER V H, MOURITS M C M, FELS-KLERX H J V, et al. Cost-effective allocation of resources for monitoring dioxins along the pork production chain [J]. Food Research International, 2014, 62(4): 618-627.
- [14] HERES L, HOOGENBOOM R, HERBES R, et al. Tracing and analytical results of the dioxin contamination incident in 2008 originating from the Republic of Ireland [J]. Food Additives and Contaminants-Part A Chemistry, 2010, 27(12): 1733-1744.
- [15] 程劼, 苏晓鸥. 饲料中二恶英类化合物检测方法研究进展[J]. 饲料研究, 2010(2): 44-47.
- [16] 周法东, 张玮, 李利元, 等. 高效液相色谱-串联质谱测定化妆品中 2, 4, 6-三氯苯酚和五氯苯酚 [J]. 河北省科学院学报, 2015, 32(1): 47-53.
- [17] DING W H, LIU C H, YEH S P. Analysis of chlorophenoxy acid herbicides in water by large-volume on-line derivatization and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 896(1/2): 111-116.
- [18] PU C H, LIN S K, CHUANG W C, et al. Modified QuEChERS method for 24 plant growth regulators in grapes using LC-MS/MS [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2018, 26(2): 637-648.
- [19] FARHADI K, MATIN A A, AMANZADEH H, et al. A novel dispersive micro solid phase extraction using zein nanoparticles as the sorbent combined with headspace solid phase micro-extraction to determine chlorophenols in water and honey samples by GC-ECD [J]. Talanta, 2014, 128(6): 493-499.
- [20] ALCUDIA-LEÓN M C, LUCENA R, CÁRDENAS S, et al. Determination of phenols in waters by stir membrane liquid-liquid-liquid microextraction coupled to liquid chromatography with ultraviolet detection [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(16): 2176-2181.
- [21] 方海仙, 耿慧春, 梅文泉, 等. 气相色谱法测定农产品中农药残留的基质效应研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3770-3779.
- [22] TSUCHIYAMA T, KATSUHARA M, NAKAJIMA M. Compensation of matrix effects in gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticides using a combination of matrix matching and multiple isotopically labeled internal standards [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1524(9): 233-245.
- [23] 范君, 刘腾飞, 杨代凤, 等. 不同基质效应对蔬菜中有机磷农药残留检测的影响 [J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3543-3548.
- [24] OLDEKOP M L, HERODES K, REBANE R. Study of the matrix effects and sample dilution influence on the LC-ESI-MS/MS analysis using four derivatization reagents [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 967(7): 147-155.
- [25] ZAZOU H, OTURAN N, ZHANG H, et al. Comparative study of electrochemical oxidation of herbicide 2, 4, 5-T: kinetics, parametric optimization and mineralization pathway [J]. Sustainable Environment Research, 2017, 27(1): 15-23.