

液相色谱-串联质谱内标法同时测定调味品中 11 种工业染料

林子豪^{1,2}, 戚平¹, 周庆琼¹, 曾羲¹, 陈羽中¹, 陈嘉欣¹, 欧阳钢锋², 王宇¹

(1. 广州市食品检验所, 广东广州 510410) (2. 中山大学化学学院, 广东广州 510275)

摘要: 本研究成功建立了 QuEChERS 净化液相色谱-串联质谱内标法同时测定调味品中 11 种工业染料(碱性嫩黄 O、碱性黄、碱性橙 21、碱性橙 22、碱性橙 2、罗丹明 B、罗丹明 6G、苏丹红 I、苏丹红 II、苏丹红 III 和苏丹红 IV)的分析方法。样品经乙腈提取, 采用 C₁₈ 和 PSA 吸附剂净化后进行液相色谱-串联质谱分析, 多反应监测(MRM)模式检测, 内标法定量。结果表明, 在 0.5~100 μg/L 范围内, 方法呈现良好的线性关系($r > 0.9976$), 检出限在 0.01~0.4 μg/kg 之间。当实际样品中添加水平为 5~200 μg/kg 时, 方法平均回收率为 70.7%~105.0%, 相对标准偏差(RSD)为 0.1%~9.3%。应用本方法对 50 个批次的调味品进行测定, 发现其中 4 个批次样品检出不同浓度的罗丹明 B。该方法操作简便, 快速准确, 可以用于调味品中 11 种非法添加工业染料残留的测定。

关键词: 调味品; 工业染料; 液相色谱-串联质谱; 内标法

文章篇号: 1673-9078(2017)7-301-307

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.7.042

Simultaneous Determination of 11 Industrial Dyes in Condiments by Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry using Internal Standard Method

LIN Zi-hao^{1,2}, QI Ping¹, ZHOU Qing-qiong¹, ZENG Xi¹, CHEN Yu-zhong¹, CHEN Jia-xin¹, OUYANG Gang-feng², WANG Yu¹

(1. Guangzhou Institute for Food Control, Guangzhou 510410, China)

(2. School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A fast and sensitive method for the simultaneous determination of 11 industrial dyes (auramine O, basic yellow, basic orange 21, basic orange 22, basic orange 2, rhodamine B, rhodamine 6G, Sudan red I-IV) in condiments was successfully established with QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe)-based purification and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (internal standard method). The industrial dyes were extracted with acetonitrile and further purified with QuEChERS method using C₁₈ and primary-secondary amine (PSA) to reduce the matrix interference. Subsequently, the sample was analyzed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry under multiple reaction monitoring (MRM) mode, and the internal standard method was used for quantitative analysis. The results showed that the method had a good linearity in the range of 0.5~100 μg/L ($R^2 = 0.9976$), and the limits of detection (LODs) were in the range of 0.01~0.4 μg/kg. The average recoveries of industrial dyes from spiked condiments ranged from 70.7 to 105.0%, and the relative standard deviations were between 0.1 and 9.3%. This method was applied to analyze 50 batches of condiment samples, and different concentrations of rhodamine B were found in four of them. The results indicated that the developed method was fast and accurate, and could be applied for the detection of residues of 11 industrial dyes illegally added in the condiments.

Key words: condiments; industrial dyes; liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry; internal standard method

收稿日期: 2016-11-21

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21605028); 广州市科技计划项目(201704020024); 广州市科技计划项目(2014J4100196); 广东省省级科技计划项目(2016A020210102); 广东省食品质量安全重点实验室(华南农业大学)开放课题(2015)

作者简介: 林子豪(1990-), 男, 本科, 助理工程师, 研究方向: 食品检验

通讯作者: 王宇(1980-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品检验

工业染料是一类主要用于纺织品、陶瓷制品及木制品等工业产品的染色剂。工业染料进入人体后,可代谢成致癌、致畸、致突变的芳香胺类化合物,对人体造成严重的损害^[1]。2008年12月,卫生部发布了《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》,将苏丹红、罗丹明B等6种工业染料列入了非食用物质名单^[2]。然而,由于其着色力好、稳定性强,且价格低廉,致使一些生产者受利益驱动将其非法用于食品尤其是调味品的染色。因此,研究能同时检测调味品中多种工业染色剂的方法显得尤其重要。

目前,针对工业染料的检测方法包括薄层色谱法^[3]、气相色谱-串联质谱法^[4]、液相色谱法^[5-7]和液相色谱-串联质谱法^[6-9],其中薄层色谱法灵敏度较低,难以满足实际定量检测要求;气相色谱-串联质谱法无法检测高沸点物质;液相色谱法虽然应用广泛,但由于调味品基质较为复杂,仅采用保留时间进行定性难免会产生假阳性结果;液相色谱-串联质谱法特异性强、灵敏度高,适用于复杂基质样品中多种工业染料的测定,已成为当期检测技术领域的研究热点^[6-9]。

对于复杂基质的样品,色谱检测方法均需要采用对待测物净化,否则容易造成色谱柱和仪器的污染。传统的固相萃取方法耗时长,在净化过程中也容易发生损失。QuEChERS是一种由美国农业部Anastassiades教授等^[10]于2003年开发的净化技术,与传统的固相萃取方法相比该方法操作简便,目标物不容易发生损失,产生的污染也较少,目前已广泛应用于农兽残和生物毒素的检测中^[11-13]。内标法是一种色谱分析常用的定量方法,它可以抵消前处理过程和基质效应带来的误差,达到精确定量的目的^[14]。本实验采用快速、简便的QuEChERS净化技术,结合液相色谱的快速分离和MS/MS的高选择性,优化色谱质谱条件,以内标法定量,建立了一种用于调味品中11种常见工业染料检测的液相色谱-串联质谱方法,该方法快速、灵敏、准确,重现性好,可以满足实际定性定量检测需求,可以作为食品安全监管的检测技术的重要补充。

1 材料与方 法

1.1 试剂与材料

苏丹红I(Sudan red I, 99%)、苏丹红II(Sudan red II, 99%)、苏丹红III(Sudan red III, 96%)、苏丹红IV(Sudan red IV, 94%)、碱性嫩黄O(Auramine O, 75%)、罗丹明B(Rhodamine B, 95%)购自

Dr.Ehrensforfer GmbH Germany公司;罗丹明6G(Rhodamine 6G, 99%)购自上海damas-beta公司;碱性橙21(Basic orange 21, 96%)、碱性橙22(Basic orange 22, 99.87%)和碱性橙2(Basic orange 2, 99.91%)均购自上海安谱科学仪器有限公司;碱性黄(Basic yellow, 95%)、苏丹红I-d5(Sudan red I-d5, 99.5%)、苏丹红IV-d6(Sudan red IV-d6, 99.9%)均购自美国Sigma-Aldrich公司;苏丹红II-d6(Sudan red II-d6, 99.9%)购自德国Witega公司;苏丹红III-d6(Sudan red III-d6, 98%)购自加拿大TRC公司;乙腈(色谱纯)购自美国Thermo Fisher Scientific公司;甲酸、氯仿(分析纯)购自广州市化学试剂厂;乙酸铵(色谱纯)购自上海安谱科学仪器有限公司;C₁₈、PSA吸附剂均购自北京振翔公司;0.22 μm聚四氟乙烯滤膜购自上海安谱科学仪器有限公司。

1.2 仪器与设备

Q-TRAP 4000 质谱仪(美国AB公司),配有电喷雾离子源;LC-30超高效液相色谱仪(日本岛津公司);Analyst 1.6.2 数据处理系统;TDL-5-A离心机(上海安亭科学仪器厂);旋涡振荡混合器(美国Thermo公司)。

1.3 标准溶液的配制

分别准确称取10 mg上述标准品,苏丹红I、II、III和IV用氯仿溶解,其余用乙腈溶解并定容至100 mL,分别配制成100 μg/mL的标准储备液。根据需要用乙腈稀释成适当质量浓度的混合标准工作液,置于4℃条件下保存。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱:Kinetex-C18(100 mm×3.0 mm, 2.6 μm);柱温为40℃;进样量为10 μL;流动相A为乙腈;流动相B为5 mmol/L乙酸铵水溶液,含0.1%甲酸;流速为0.3 mL/min;洗脱条件为0~0.2 min, 40% A; 0.2~1.0 min, 40%~60% A; 1.0~2.0 min, 60%~85% A; 2.0~5.0 min, 85% A; 5.0~5.1 min, 85%~95% A; 5.1~8.5 min, 95% A; 8.5~8.6 min, 95%~40% A; 8.6~12.0 min, 40% A。

1.4.2 质谱条件

电喷雾离子源,正离子模式;多反应监测模式;气帘气流速:20 L/min;雾化气流速:40 L/min;辅助加热气流速:40 L/min;碰撞气:高强度;电喷雾离子源温度:350℃;喷雾电压:5500 V。

1.5 样品前处理

准确称取 2.00 g 样品于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 乙腈, 于旋涡混合器上涡旋 2 min, 以 4500 r/min 离心 5 min; 重复提取一次, 合并上清液。准确移取 1 mL 提取液于 2 mL 离心管中, 各加入 100 mg C₁₈ 和 PSA 吸附剂, 旋涡混匀 1 min, 以 10000 r/min 离心 1 min, 上清液过 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜待测。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

采取针泵直接进样的方式, 在正离子模式下, 以 10 μL/min 的速度分别将浓度均为 0.1 μg/mL 的 11 种标准溶液和 4 种内标物注入质谱仪, 得到化合物的母离子和子离子, 并对碰撞电压和去簇电压进行了优化 (见表 1)。其中罗丹明 B 和罗丹明 6G 为同分异构体, 拥有相同的母离子 m/z 443, 但两者的二级质谱差异较大 (见图 1)。罗丹明 B 主要的碎片离子为 m/z 399 和 m/z 355, 罗丹明 6G 主要的碎片离子为 m/z 415、 m/z 386 和 m/z 341, 两者相互干扰较少。

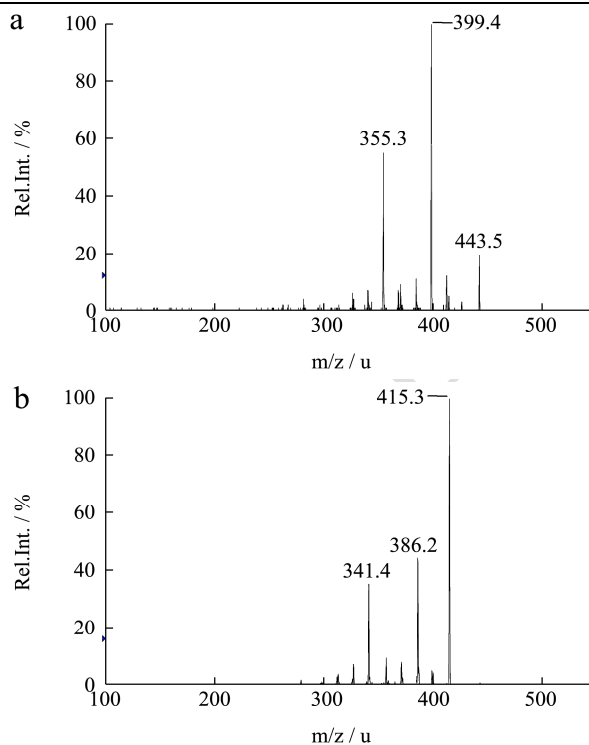


图 1 罗丹明 B (a) 和罗丹明 6G (b) 的二级质谱图
Fig.1 MS² spectra of rhodamine B (a) and rhodamine 6G (b)

表 1 11 种工业染料的质谱检测参数

Table 1 Parameters of the mass spectrometer for the detection of 11 types of industrial dyes

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压/V	去簇电压/V
Auramine O	268	147*	40	90
		122	36	
Basic yellow	283	267*	38	100
		252	61	
Basic orange 21	315	300*	33	98
		285	43	
Basic orange 2	213	121*	30	72
		77	30	
Basic orange 22	391	376*	40	90
		361	51	
Rhodamine B	443	399*	59	95
		355	80	
Rhodamine 6G	443	415*	47	95
		341	64	
Sudan red I	249	93*	33	65
		156	22	
Sudan red II	277	121*	26	85
		156	23	
Sudan red III	353	77*	58	100
		156	31	

转下页

接上页

Sudan red IV	381	91*	55	95
		224	30	
Sudan red I -d5	254	98*	33	65
Sudan red II -d6	283	121*	26	80
Sudan red III-d6	359	77*	58	100
Sudan red IV-d6	387	91*	55	95

注: *为定量离子。

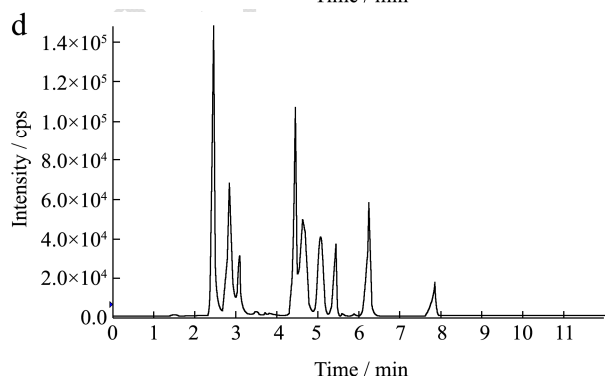
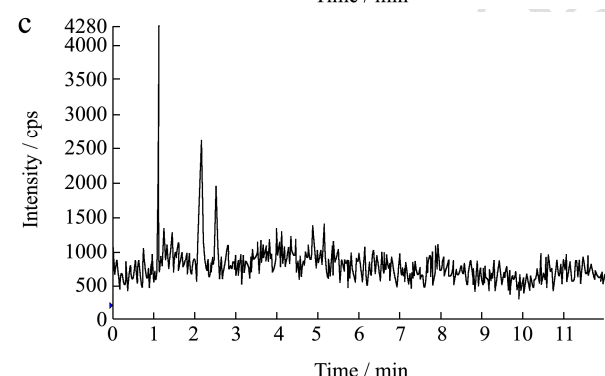
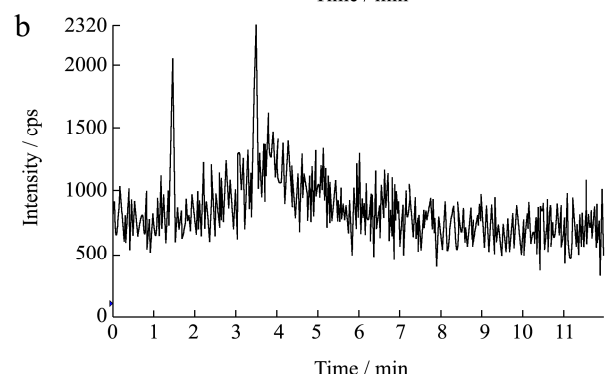
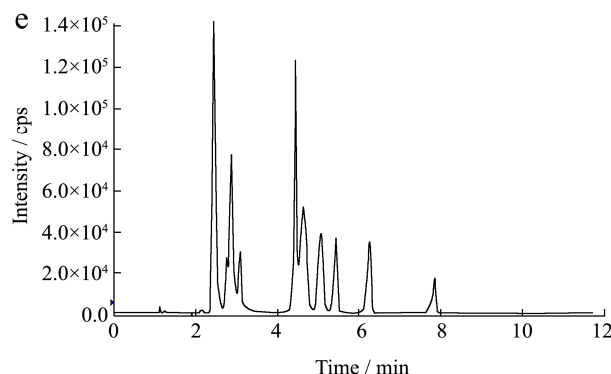
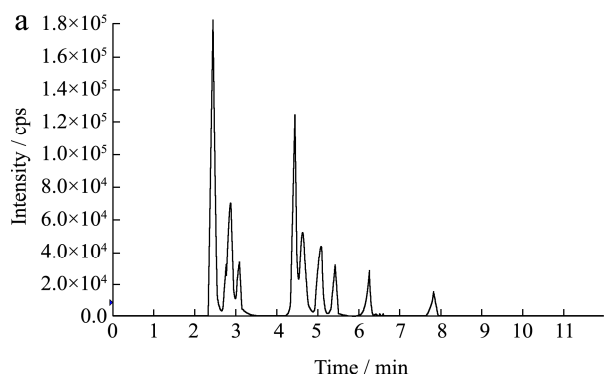


图2 11种工业染料的总离子流图

Fig.2 TIC chromatograms of 11 industrial dyes

注: a, 标准溶液; b, 辣椒粉空白样品; c, 调味酱空白样品; d, 辣椒粉加标样品; e, 调味酱加标样品。

2.2 液相条件的选择

在液相反相色谱中常使用甲醇或乙腈作为洗脱溶剂, 由于待测化合物极性相对较弱, 因此本文选择洗脱能力较强的乙腈作为有机相。本文比较了乙腈-水、乙腈-乙酸铵 (5 mmol) 和乙腈-乙酸铵 (5 mmol, 含 0.1% 甲酸) 三种流动相体系, 发现乙腈-乙酸铵 (5 mmol, 含 0.1% 甲酸) 的效果最优。原因主要有两个方面: 一方面, 乙酸铵可以抑制目标化合物的离子化, 有效地改善峰型; 另一方面, 一定含量的甲酸可以减少碱性化合物在色谱柱中的次级保留作用, 减少色谱峰的拖尾。

本文还比较了 ACQUITY HSS PFP (75×3.0 mm, 1.8 μm)、ACQUITY CSH C₁₈ (75×3.0 mm, 1.7 μm) 和菲罗门 Kinetex C₁₈ (100×3.0 mm, 2.6 μm) 3 种色谱柱。结果发现, 碱性化合物在 ACQUITY HSS PFP 柱中较难洗脱, 而菲罗门 Kinetex C₁₈ 柱对于 11 中工业染料的分离效果整体优于 ACQUITY CSH C₁₈ 柱。各分析物混合标准溶液 (碱性嫩黄 O、碱性橙 21、碱性橙 22、罗丹明 B、罗丹明 6G 为 4 μg/L, 其余为 40 μg/L) 的总离子流图、辣椒粉和调味酱空白样品及加标样品 (碱性嫩黄 O、碱性橙 21、碱性橙 22、罗丹明 B、罗丹明 6G 加标浓度为 20 μg/kg, 其余为 200 μg/kg) 见图 2。

2.3 前处理条件的优化

工业染料常用的提取溶剂包括乙腈、甲醇、乙酸乙酯和正己烷等，其中乙腈极性中等，可同时兼顾极性与非极性染料，因此在多染料检测中最为常用。由于调味品中含有大量的油脂和糖类杂质，这些杂质会随着提取过程中一并被提取出来，对色谱柱和仪器造成污染，因此对样品提取液进行净化很有必要。QuEChERS 净化是一种常用净化手段，常用于农药残留、兽药残留和真菌毒素的检测当中，常见的净化剂有 PSA 和 C₁₈ 等。PSA 可以吸附提取液中的天然色素和糖类物质，C₁₈ 则可以吸附油脂。本文在提取液中加入 PSA 和 C₁₈ 吸附剂，减少基质干扰和对色谱柱造成的污染。

2.4 基质效应的评价

基质效应是串联质谱法中一种常见的现象，由于样品中非待测物与待测物的共流出，使待测物的信号发生增强或减弱，从而影响实验结果。本实验按照 1.5 的处理过程，分别配制了辣椒粉和调味酱的基质标准溶液（碱性嫩黄 O、碱性橙 21、碱性橙 22、罗丹明 B、

罗丹明 6G 为 2 μg/L，其余为 20 μg/L），与相同浓度的纯溶剂标准同时检测，计算基质标准溶液与纯溶剂标准溶液的峰面积之比，结果如图 3 所示。实验发现，4 种苏丹红的比值为 0.31~0.62，表现出较强的基质效应。通过内标法进行基质效应补偿，可使定量结果更为准确。

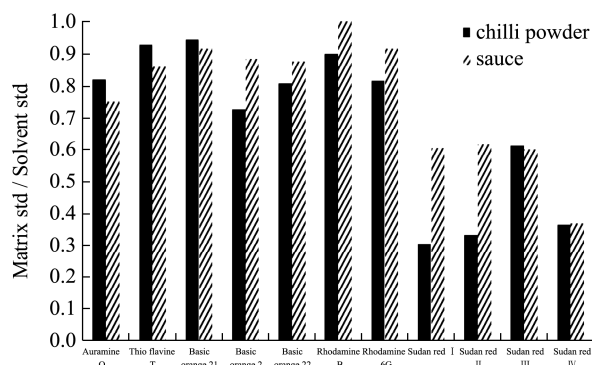


图 3 11 种工业染料在辣椒粉和调味酱中的基质效应

Fig.3 Matrix effect of 11 industrial dyes in chili powder and sauce

2.5 方法学验证

表 2 11 种工业染料线性范围、线性方程、相关系数和检出限

Table 2 Linear range, regression formula, correlation coefficients, and LODs for the detection of 11 types of industrial dyes

化合物	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数	检出限/(μg/kg)
Auramine O	0.5~10	$y=3.45492 \times 10^4 x + 8091.82798$	0.9989	0.02
Basic yellow	5~100	$y=8366.48055x + 24149.95400$	0.9978	0.40
Basic orange 21	0.5~10	$y=3.57371 \times 10^4 x + 3017.21025$	0.9989	0.02
Basic orange 2	5~100	$y=15337.64337x + 13470.29279$	1.0000	0.20
Basic orange 22	0.5~10	$y=6.19176 \times 10^4 x + 3.24157 \times 10^4$	0.9976	0.02
Rhodamine B	0.5~10	$y=1.13476 \times 10^5 x + 2815.22362$	0.9994	0.01
Rhodamine 6G	0.5~10	$y=8.83500 \times 10^5 x + 3.40916e5$	0.9990	0.01
Sudan red I	5~100	$y=5920.44775x + 17223.02171$	0.9994	0.10
Sudan red II	5~100	$y=4383.36074x + 8598.01550$	0.9995	0.40
Sudan red III	5~100	$y=2767.77340x + 4559.93095$	0.9993	0.40
Sudan red IV	5~100	$y=1625.85755x + 1012.76552$	0.9997	0.40

表 3 11 种工业染料的加标回收率及相对标准偏差 (n=6)

Table 3 Recoveries and relative standard deviations (n = 6) of 11 industrial dyes

化合物	加标水平/(μg/kg)	辣椒粉		调味酱	
		回收率/%	相对标准偏差/%	回收率/%	相对标准偏差/%
Auramine O	5	70.7	4.3	81.1	8.9
	10	78.0	3.5	76.5	2.1
	20	81.4	3.8	99.2	7.7
Basic yellow	50	71.4	9.0	71.6	0.5
	100	83.0	8.4	77.2	5.1

转下页

接上页					
	200	92.0	1.9	88.3	0.8
	5	81.7	0.5	77.9	4.7
Basic orange 21	10	87.8	7.7	76.4	0.7
	20	87.8	9.3	86.0	2.6
Basic orange 2	50	85.1	2.2	98.4	3.1
	100	100.6	3.1	79.1	0.8
	200	97.7	2.6	98.9	0.7
Basic orange 22	5	82.6	2.6	83.0	0.1
	10	78.6	2.2	86.8	2.9
	20	93.8	1.4	99.2	0.5
Rhodamine B	5	82.1	6.8	94.8	7.6
	10	83.2	8.4	95.3	6.6
	20	84.2	1.8	95.3	0.4
Rhodamine 6G	5	80.6	2.5	75.1	3.9
	10	76.0	6.6	86.6	9.0
	20	84.5	0.6	92.3	2.2
Sudan red I	50	87.5	8.7	94.3	7.7
	100	90.3	7.3	96.9	3.7
	200	90.6	1.9	97.3	6.5
	50	77.9	7.1	105.0	1.8
Sudan red II	100	75.3	0.7	90.6	0.4
	200	79.2	4.9	98.3	0.2
Sudan red III	50	102.2	3.9	98.7	1.2
	100	99.7	4.0	97.6	8.8
	200	100.7	1.2	104.7	1.8
Sudan red IV	50	103.5	8.4	92.2	4.7
	100	91.8	2.2	92.2	5.1
	200	97.7	5.5	89.2	4.9

根据各物质响应值的不同,将 11 种工业染料混合标准溶液配制成系列浓度,以峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标作校正曲线,结果如表 2 所示。以信噪比(S/N=3)计算 11 种工业染料的检出限,检出限在 0.01~0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。

按照实验测定步骤,选择辣椒粉和调味酱空白样品,采用液相色谱-串联质谱进行低、中、高 3 个水平进行加标回收实验,每个水平重复测定 6 次,结果如表 3 所示。在不同加标水平条件下,11 种工业染料的加标回收率为 70.7%~105.0%,相对标准偏差为 0.1%~9.3%。结果表明,该方法满足调味品中 11 种工业染料的检测需求。

2.6 实际样品的测定

按照实验方法,对购自超市和农贸市场的 50 个批次调味品进行测定,发现 4 个批次的辣椒粉中检出罗

丹明 B, 含量分别为 0.35 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、3.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检出浓度均低于《SN/T 3540-2014 出口食品中多种禁用着色剂的测定 液相色谱-质谱/质谱法》中的测定低限(50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。图 4 为典型辣椒粉阳性样品的色谱图。

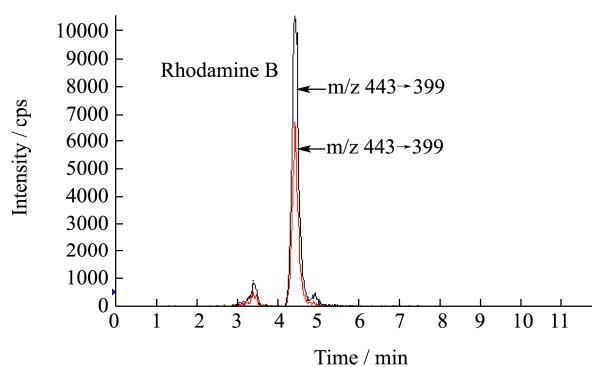


图 4 典型辣椒粉阳性样品色谱图

Fig.4 Chromatogram of one typical positive chili powder

3 结论

本实验以乙腈为提取溶剂,结合 QuEChERS 前处理技术,实现了复杂基质样品的快速、良好净化;采用菲罗门 Kinetex C₁₈ 柱作为分析色谱柱,通过优化色谱质谱条件,建立了内标法同时测定调味品中 11 种工业染料的快速分析方法。方法学评价和实际样品检测结果表明,该方法操作简便,耗费时间短,回收率高,能满足实际样品的定性定量检测要求,对于调味品中非法添加工业染料的食品安全监管具有重要的应用价值。

参考文献

- [1] 彭碧宁,梁玉英,冯家望,等.高效萃取体系 RP-HPLC 测定食品中的对位红和苏丹红[J].现代食品科技,2011,27(6):715-718
PENG Bi-ning, LIANG Yu-ying, FENG Jia-wang, et al. Determination of para red and sudan red dyes in food by reversed phase high performance liquid chromatography [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(6): 715-718
- [2] 范文锐,吴青,劳扬,等.高效液相色谱法同时测定食品中 7 种非食用色素[J].分析化学,2012,40(2):292-297
FAN Wen-rui, WU Qing, LAO Yang, et al. Determination of seven inedible pigments in food using high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(2): 292-297
- [3] 张兰天,王红,王利军,等.高效薄层色谱法同时快速检测饮料中 26 种人工色素的研究[J].食品工业,2014,35(8):238-242
ZHANG Lan-tian, WANG Hong, WANG Li-jun, et al. Rapid and simultaneous detection 26 kinds of artificial colors in beverage by high performance thin layer chromatograph [J]. The Food Industry, 2014, 35(8): 238-242
- [4] 徐文泱,廖燕芝,孙桂芳,等.气相色谱-质谱法检测豆制品中的二甲基黄[J].化学分析计量,2016,25(3):30-33
XU Wen-yang, LIAO Yan-zhi, SUN Gui-fang, et al. Determination of dimethyl yellow in bean products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2016, 25(3): 30-33
- [5] Qi P, Zeng T, Wen Z, et al. Interference-free simultaneous determination of Sudan dyes in chili foods using solid phase extraction coupled with HPLC-DAD [J]. Food Chemistry, 2011, 125(4): 1462-1467
- [6] Qi P, Lin Z, Chen G, et al. Fast and simultaneous determination of eleven synthetic color additives in flour and meat products by liquid chromatography coupled with diode-array detector and tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2015, 181: 101-110
- [7] 林子豪,周庆琼,曾羲,等.分散固相萃取-HPLC 及 UPLC-MS/MS 法测定豆干和调味品中的二甲基黄和二乙基黄[J].食品科学,2016,37(8):217-221
LIN Zi-hao, ZHOU Qing-qiong, ZENG Xi, et al. Determination of dimethyl yellow and diethyl yellow in dried beancurd and condiment using dispersive solid-phase extraction and HPLC with diode array detector and UPLC-MS/MS [J]. Food Science, 2016, 37(8): 217-221
- [8] Muammer K, Elmas O O, Oznur K. A rapid and simple method for simultaneous determination of triphenylmethane dye residues in rainbow trouts by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1349: 37-43
- [9] Frédéric M, Jean-Marie O, Marco M, et al. Determination of 18 water-soluble artificial dyes by LC-MS in selected matrices [J]. Food Chemistry, 2016, 197: 1249-1255
- [10] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (QuEChERS) approach for the determination of pesticide residues [J]. J. AOAC Int., 2003, 86(2): 412-431
- [11] Liu Y, Han S, Lu M, et al. Modified QuEChERS method combined with ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the simultaneous determination of 26 mycotoxins in sesame butter [J]. Journal of Chromatography B, 2014, 970: 68-76
- [12] Ozgur G, Bulent K. Evaluation of QuEChERS sample preparation and liquid chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry method for the determination of 109 pesticide residues in tomatoes [J]. Food Chemistry, 2015, 176: 319-332
- [13] 赵瑛博,关丽,周艳明.QuEChERS 结合气质联用法测定猪肉中苯巴比妥残留量[J].现代食品科技,2015,31(8):329-333,152
ZHAO Ying-bo, GUAN Li, ZHOU Yan-ming. Detecting phenobarbital residue in pork via the combination of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with quick-easy-cheap-effective-rugged-and-safe (QuEChERS) [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(8): 329-333, 152

(下转第 269 页)