

doi:10.11751/ISSN.1002-1280.2021.5.01

# 牛羊奶中环丙氨嗪残留的液相色谱-三重四极杆/线性离子阱复合质谱检测技术研究

王亦琳, 尹晖, 叶妮, 李丹, 孙雷\*, 王鹤佳

(中国兽医药品监察所, 北京 100081)

[收稿日期] 2020-08-17 [文献标识码] A [文章编号] 1002-1280 (2021) 05-0001-07 [中图分类号] S859.84

**[摘要]** 建立了一种可准确定量检测牛奶和羊奶中环丙氨嗪残留检测的液相色谱-三重四极杆/线性离子阱(LC-Qtrap)复合质谱技术。牛奶和羊奶样品经 3% 三氯乙酸水溶液提取, MCX 固相萃取柱净化。以 20 mM 乙酸铵水溶液和乙腈溶液为流动相进行梯度洗脱, 在 HILIC 色谱柱上分离, 在电喷雾正离子(ESI<sup>+</sup>)模式下, 用多反应监测联合信息依赖性采集与增强子离子扫描(MRM-IDA-EPI)模式检测, 同位素内标法定量。结果表明: 环丙氨嗪在牛奶和羊奶 0.5 ~ 20 ng/mL 的浓度范围内均呈现良好的线性关系, 相关系数( $R^2$ )均大于 0.990; 在牛奶和羊奶中环丙氨嗪的检测限均为 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限均为 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。环丙氨嗪在牛奶和羊奶 0.5 ~ 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  添加浓度水平上的回收率在 98.4% ~ 106% 范围内; 批内 RSD 在 0.795% ~ 2.45% 之间, 批间 RSD 在 4.86% ~ 5.68% 之间。该方法具有简便快速、灵敏度高、定性准确, 重复性好等特点, 可以满足牛羊奶中环丙氨嗪残留检测的要求。

**[关键词]** 牛奶; 羊奶; 环丙氨嗪; 残留; 液相色谱-三重四极杆/线性离子阱

## The Research of Cyromazine Residues in Milk and Goat Milk by Liquid Chromatography - Quadruple/Linear Ion Trap Mass Spectrometry

WANG Yi-lin, YIN Hui, YE Ni, LI Dan, SUN Lei\*, WANG He-jia

(China Institute of Veterinary Drug Control, Beijing 100081, China)

Corresponding author: SUN Lei, E-mail: 57469032@qq.com

**Abstract:** A liquid chromatography-quadruple/linear ion trap mass spectrometry (LC-Qtrap MS) method with good accuracy was established for the determination of cyromazine residues in milk and goat milk. Cyromazine was extracted with 3% trichloroacetic acid water solution. Then the sample solutions were purified with MCX SPE column. The mobile phase were water (20 mM ammonium acetate) and acetonitrile, and the samples were separated by HILIC column. LC-Q-trap MS analysis was performed by positive ion electrospray ionization

作者简介: 王亦琳, 硕士, 从事兽药残留和食品安全研究。

通讯作者: 孙雷。E-mail: 57469032@qq.com

(ESI<sup>+</sup>) applying the detection mode of MRM - IDA - EPI. The method was quantified by isotopic internal standard curves. Good linearities of the calibration curves were obtained with the range of 0.5 ~ 20 ng/mL in milk and goat milk, the correlation coefficient  $R^2 > 0.990$ . The limit of detection of cyromazine was 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and the limit of quantification of cyromazine was 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The recoveries of cyromazine residues were 98.4% ~ 106%, for milk and goat milk at the concentrations of 0.5 ~ 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The intra - batch variation coefficients were 0.795% ~ 2.45%, and inter - batch variation coefficients were 4.86% ~ 5.68%. With high sensitivity, good accuracy and repeatability, the method can be applied for the determination of cyromazine residues in milk and goat milk.

**Key words:** milk; goat milk; cyromazine; residues; LC - Qtrap MS

环丙氨嗪 (cyromazine, 化学式  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6$ ) 又称灭蝇胺, 是一种高效的三嗪类昆虫生长抑制剂类杀虫剂<sup>[1]</sup>, 化学结构式见图 1。该药物能有效控制动物畜禽舍以及周围环境中的有害昆虫, 并促进动物生产性能, 因此, 该药在畜牧业上得到广泛应用。临床上环丙氨嗪主要作为预混剂拌入全价饲料中, 通过饲喂方式进入动物体内, 大部分以原形及其代谢产物三聚氰胺 (melamine) 的形式随粪便排出体外, 并沉积在粪便中以杀灭粪便中的蝇蛆<sup>[2]</sup>。其作用原理为通过诱使蝇蛆在形态上发生畸变, 使成虫羽化不全或受到抑制, 从而达到控制蝇蛆过量繁殖的目的。由于在畜牧生产中滥用环丙氨嗪, 造成动物性食品中环丙氨嗪的残留, 可能通过食物链使得消费者的身体健康受到损害<sup>[3-4]</sup>。美国国家环保局 (EPA) 在 1993 年将环丙氨嗪列为具有潜在致癌性的化合物<sup>[5]</sup>, 美国和中国都对环丙氨嗪在动物性食品中的限量做了严格规定。我国农业农村部 2019 年发布的《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》(GB31650 - 2019)<sup>[6]</sup> 中, 规定了该药物在羊的泌乳期禁用, 但并未规定牛奶中环丙氨嗪的最大残留限量, 参照羊泌乳期禁用情况, 一起进行牛羊奶中环丙氨嗪的残留检测技术研究。目前国内外已经报道的动物性食品中环丙氨嗪的残留检测分析方法主要有液相色谱法<sup>[7-8]</sup>、液相色谱 - 串联质谱法<sup>[9-11]</sup> 和气相色谱 - 串联质谱法<sup>[12-13]</sup> 等。其中液相色谱 - 串联质谱法因为分离能力强, 选择性好, 可以实现复杂样品基质中痕量成分的分析, 并且样品前处理相对简单, 应用最为广泛。本

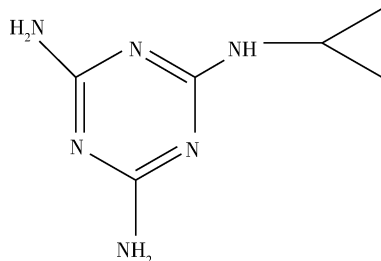


图 1 环丙氨嗪化学结构式

Fig 1 Chemical structure of cyromazine

文拟建立一种液相色谱 - 三重四极杆/线性离子阱复合质谱检测方法。

## 1 材料与方法

1.1 仪器 日本岛津公司 Shimadzu 30A 液相色谱仪 - 美国 AB SCIEX 公司 QTrap 6500 质谱仪 (配电喷雾离子源); AE260 电子天平, Mettler Toledo 公司; Biofuge Strators 高速冷冻离心机, 贺利氏公司; SIR4 涡旋混合器, IKA 公司; 固相萃取装置, Waters 公司; Organomation Associates 氮吹仪, Jnc 公司。

1.2 药品和试剂 环丙氨嗪对照品 ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6$ , CAS:66215 - 27 - 8), 购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司, 含量  $\geq 98.0\%$ ; 环丙氨嗪同位素对照品 ( $\text{C}_3^{13}\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_6$ , CAS:1808990 - 94 - 4), 含量  $\geq 99.4\%$ 。甲酸 (色谱纯)、甲醇 (色谱纯)、乙腈 (色谱纯)、乙酸铵 (色谱纯), 美国 Fisher 公司; 三氯乙酸 (分析纯)、氨水 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; Oasis MCX 固相萃取柱: 60 mg/3 mL, 美国 Waters 公司; 所用水为超纯水。

1.3 样品来源 从北京市超市采购了几种不同品

牌的牛羊奶样品,选择无环丙氨嗪药物残留,且基质背景较为干净的样品作为空白样品。

1.4 标准溶液配制 精密称取环丙氨嗪对照品约 10 mg,置于 10 mL 棕色量瓶中,用甲醇溶解并稀释成浓度为 1 mg/mL 的环丙氨嗪标准储备液;精密称取环丙氨嗪-<sup>13</sup>C 标准品约 10 mg,置于 10 mL 棕色量瓶中,用甲醇溶解并稀释成浓度为 1 mg/mL 的环丙氨嗪-<sup>13</sup>C 内标储备液。精密量取 1 mg/mL 的环丙氨嗪标准储备液 100 μL 于 100 mL 量瓶中,用 95% 乙腈水溶液溶解并稀释成浓度为 1 μg/mL 的环丙氨嗪标准工作液;精密量取 1 mg/mL 的环丙氨嗪-<sup>13</sup>C 内标储备液 100 μL 于 100 mL 量瓶中,用 95% 乙腈水溶液溶解并稀释成浓度为 1 μg/mL 的环丙氨嗪-<sup>13</sup>C 内标工作液。

#### 1.5 样品前处理

1.5.1 样品的提取 称取牛奶或羊奶各(2 ± 0.02)g 于 50 mL 离心管内,加入适量环丙氨嗪-<sup>13</sup>C 内标工作液,加入 3% 三氯乙酸水溶液 8 mL,涡旋混合 30 s,超声提取 10 min,静置 10 min,10000 r/min 离心 10 min,上清液备用。

1.5.2 样品的净化与浓缩 MCX 固相萃取柱依次用甲醇、2% 甲酸水溶液各 3 mL 活化;取备用液全部过柱,用 2% 甲酸水溶液、甲醇各 3 mL 淋洗,真空抽干;用 5% 氨化甲醇溶液 3 mL 洗脱,收集洗脱液,于 50 °C 水浴氮气吹干,残余物用 95% 乙腈水溶液 1.0 mL 充分溶解,取适量体积过微孔滤膜后供液相色谱-串联质谱仪测定。

#### 1.6 仪器条件

1.6.1 色谱条件 色谱柱为 BEH HILIC 色谱柱(50 mm × 2.1 mm,粒径 1.7 μm),流动相 A 相为 20 mM 乙酸铵水溶液;B 相为乙腈,梯度洗脱:0 ~ 1 min 保持 95% B;1 ~ 3 min,95% B 线性变化到 60% B;3 ~ 3.1 min 60% B 线性变化到 95% B;3.1 ~ 4.5 min 保持 95% B;流速:0.4 mL/min;柱温:35 °C;进样量:5 μL。

1.6.2 质谱条件 电喷雾离子源(ESI<sup>+</sup>);电喷雾电压为 5500 V;离子源温度为 550 °C;辅助气 1 为 55 psi;辅助气 2 为 55 psi;气帘气为 30 psi;碰撞气

为 High;检测方式为多反应监测联合信息依赖性采集与增强子离子扫描模式(MRM-IDA-EPI)。环丙氨嗪定性、定量离子对及对应的去簇电压、碰撞能量见表 1。IDA 参数:①使用动态背景扣除功能;②从不排除之前的目标离子;③触发阈值:100 cps。EPI 参数:①扫描范围: $m/z$  70 ~ 180;②扫描速度:10000 Da/s;③CE:25 ev;CES:10 ev。

表 1 环丙氨嗪及同位素内标 MRM 参数

Tab 1 Mass parameters of cyromazine and its isotopic internal standard

药物	定性离子对 ( $m/z$ )	定量离子对 ( $m/z$ )	去簇 电压/V	碰撞 能量/eV
环丙氨嗪	167.1 > 85.0 167.1 > 125.1	167.1 > 85.0	45	24 24
环丙氨嗪- <sup>13</sup> C	170.1 > 87.0	170.1 > 87.0	60	24

1.7 标准曲线的制备 精密量取环丙氨嗪标准工作液和环丙氨嗪-<sup>13</sup>C 内标工作液适量,用 95% 乙腈水溶液稀释成含环丙氨嗪浓度分别为 0.5、1、2、5、10 和 20 ng/mL(含环丙氨嗪-<sup>13</sup>C 均为 2 ng/mL)的系列标准工作液,由低浓度到高浓度依次上机测定。以环丙氨嗪和环丙氨嗪-<sup>13</sup>C 内标的特征离子质量色谱峰面积之比为纵坐标,环丙氨嗪标准溶液浓度为横坐标,绘制标准曲线,并计算回归方程及相关系数。

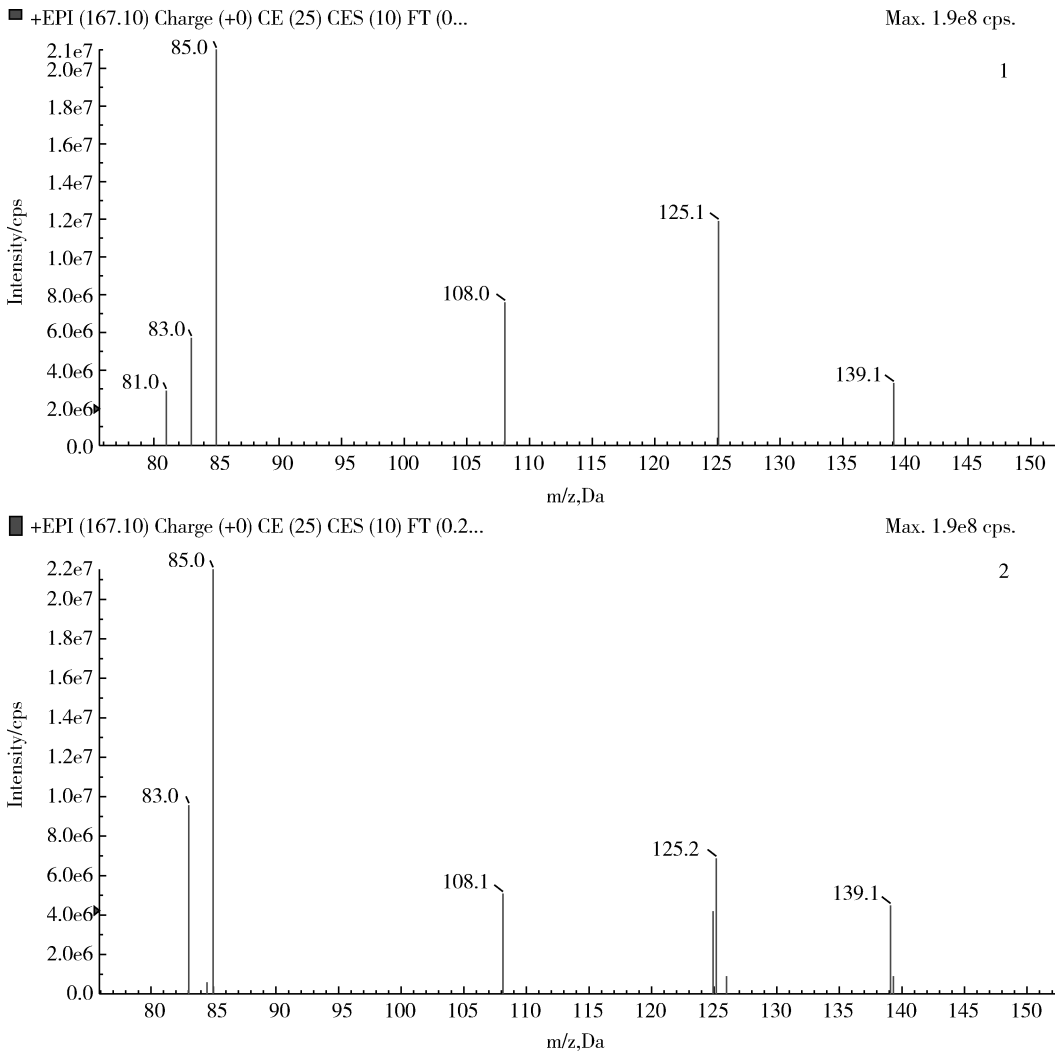
1.8 方法准确度及精密度的测定 采用标准添加法,在空白牛奶和羊奶中添加定量限、中、高三个浓度的环丙氨嗪标准工作液和环丙氨嗪-<sup>13</sup>C 内标工作液。每种浓度 5 个样品平行试验,重复 3 次,按照 1.4 项样品前处理方法处理之后上机测定,同位素内标法定量,计算回收率、批内、批间变异系数。

1.9 方法灵敏度确定 添加适量浓度的环丙氨嗪标准工作液于 2 g 空白牛奶和羊奶中,经前处理后测定,观察药物特征离子质量色谱峰信噪比( $S/N$ )和对应药物浓度,以  $S/N > 3$ (按 PtP 算)作为方法的检测限,以  $S/N > 10$  作为方法的定量限。

## 2 结果与分析

2.1 定性分析 在通常的 MRM 检测模式中,通常选择一个母离子和两个响应较强的子离子进行定性分析。但在动物源食品的残留检测实际工作中,由于待测样品的基质含有蛋白质、脂肪以及内源性组分等多种干扰物质,检测中经常会出现基质干扰峰,影响定性和定量的准确性。本研究采用 MRM - IDA - EPI 检测模式,可以在利用 MRM 精确定量的同时,得到目标子离子的二级全扫描质谱图 (EPI

图),通过与对照溶液的 EPI 图进行对比,可以更加准确地做出定性判断,排除假阳性。图 2 是环丙氨嗪阳性添加样品和对照溶液的 EPI 图,可以发现两者的特征子离子匹配度很高。按照一个母离子 1 个识别点 (IP) 点,一个子离子 1.5 个 IP 点计算,图 2 中主要有 5 个特征子离子,共 8.5 个 IP 点,超出了欧盟 2002/657/EC<sup>[14]</sup> 规定的禁用兽药,确证检测至少有 4 个 IP 点的要求,进一步提高了动物源食品复杂基质中定性的准确性。



1—环丙氨嗪空白牛奶添加样品;2—环丙氨嗪对照溶液

1—blank milk sample added with cyromazine;2—standard solution of cyromazine

图 2 环丙氨嗪的 EPI 图

Fig 2 EPI chromatogram of cyromazine

2.2 标准曲线 以环丙氨嗪和环丙氨嗪-<sup>13</sup>C 内标的特征离子质量色谱峰面积之比为纵坐标,环丙氨嗪标准溶液浓度为横坐标作图,得到相应的标准曲线,线性回归方程及相关系数( $R^2$ )见表 2。环丙氨嗪在 0.5 ~ 20 ng/mL 的浓度范围内,峰面积之比与浓度呈良好的线性关系, $R^2 > 0.990$ 。

2.3 方法灵敏度 按 1.9 项中所述方法进行处  
理,依据环丙氨嗪特征离子质量色谱峰信噪比  $S/N > 3$  和  $S/N > 10$  分别为方法的检测限和定量限,得

出在空白牛奶和羊奶中,环丙氨嗪的检测限均为 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限均为 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,特征离子质量色谱图见图 3。

表 2 环丙氨嗪标准曲线的回归方程和相关系数

Tab 2 Regression equations and correlation coefficients of cyromazine

线性范围/(ng·mL <sup>-1</sup> )	回归方程	相关系数( $R^2$ )
0.5 ~ 20	$y = 0.6575x - 0.3007$	0.9926

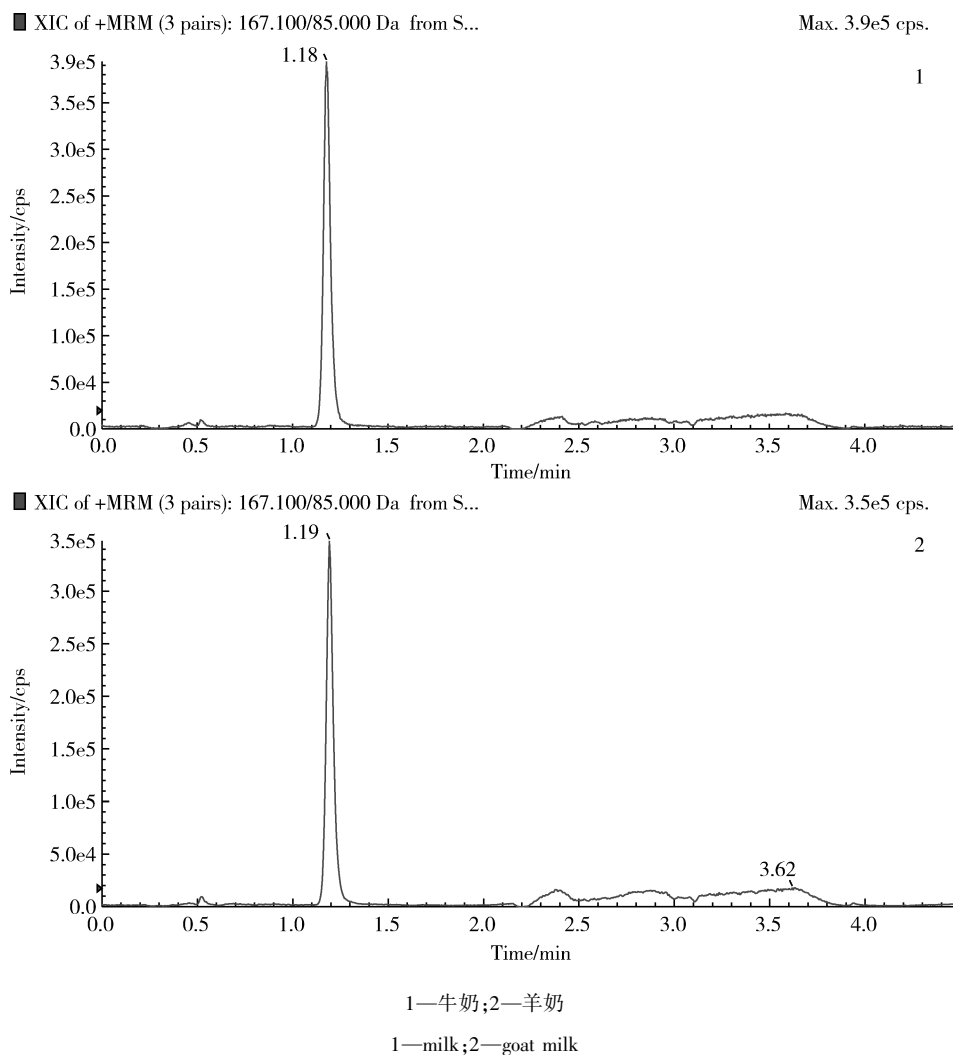


图 3 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  空白牛奶和羊奶添加样品中环丙氨嗪药物特征离子质量色谱图

Fig 3 Characteristic ion mass chromatogram of cyromazine 0.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  added in blank milk and goat milk

2.4 方法准确度及精密度 在空白牛奶和羊奶中各添加 3 个不同浓度的环丙氨嗪标准工作液和环

丙氨嗪-<sup>13</sup>C 内标工作液进行回收率试验,结果汇总见表 3。试验结果表明,环丙氨嗪在牛奶和羊奶

0.5 ~ 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  添加浓度水平上的回收率在 98.4% ~ 106% 范围内;批内 *RSD* 在 0.795% ~ 2.45% 之间,批间 *RSD* 在 4.86% ~ 5.68% 之间。结果表明本方法定量准确,重复性好。

表 3 空白牛奶和羊奶中环丙氨嗪添加的回收率 ( $n = 5$ )

Tab 3 Recoveries of cyromazine in blank

milk and goat milk

组织	添加浓度/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	批内 ( $n = 5$ )		批间 ( $n = 5$ )	
		平均回收率/%	<i>RSD</i> /%	平均回收率/%	<i>RSD</i> /%
牛奶	0.5	106	2.45	103	5.68
	1	105	0.795	103	4.86
	5	98.4	1.20	99.6	4.93
羊奶	0.5	106	1.71	102	4.91
	1	105	2.02	102	4.93
	5	99.2	1.19	99.5	5.11

### 3 讨论与结论

目前国内外关于牛羊奶中环丙氨嗪残留检测的报道较少<sup>[8,10-11]</sup>。与现有国内外文献相比,本研究主要的优点是较大幅度地提高了方法定性的准确性。由于牛奶和羊奶属于动物性样品,基质比较复杂,在使用通常的 MRM 方法检测时,尤其是禁用药物在定量限浓度附近,杂质容易干扰目标峰。样品中离子对丰度比与对照溶液相比,容许偏差易超出欧盟 2002/657/EC<sup>[14]</sup> 中的规定,对目标物的确证带来一定的困难。本研究使用的三重四极杆/线性离子阱质谱仪 (Qtrap) 是以传统的三重四极杆离子路径为基础,第三个四极杆 (Q3) 既可以用作三重四极杆,也可以用作线性离子阱,使得仪器同时具有三重四极杆的准确定量功能和线性离子阱的高灵敏度定性功能<sup>[15-16]</sup>。利用该特点,建立了 MRM - IDA - EPI 的质谱分析方法,可以在 MRM 定量的同时,获得高灵敏度的增强离子扫描的质谱图。在样品分析时,仪器首先进行探测扫描,采集化合物的 MRM 离子对信息。然后系统自动判断,当采集到的 MRM 信号强度超过设定的阈值时 (本研究中设为 100 cps),系统就会自动切换为线

性离子阱模式,进行增强离子扫描 (EPI),获得相应母离子的高质量的二级质谱全扫描图。在实际样品检测时,可将样品与对照品或者实验室已经建立好的 EPI 谱库中的二级子离子图进行对比,比较两者的特征离子的分布及强度,进而做出更为准确地判断。该方法丰富了样品定性所需要的质谱数据,提高了低浓度水平下目标化合物判定的准确性<sup>[17]</sup>。

同时,本文的样品前处理过程比较简单。利用 3% 三氯乙酸水溶液一步提取待测组分并沉淀蛋白。针对环丙氨嗪为碱性化合物,本研究选用了碱性化合物保留较好的 MCX 固相萃取柱进行样品净化,获得了满意的净化效果。本文在定量方法选择时采用了同位素内标法进行定量。同位素内标和分析物的结构相似,和分析物在样品基质中的表现一致,可以有效消除牛羊奶基质效应的影响,提高方法定量的准确性。下一步,本实验室会进一步研究环丙氨嗪及类似物在更多动物组织中的残留检测方法,扩大方法的适用范围,以便更好的满足实际工作的需求。

本文采用液相色谱 - 三重四极杆/线性离子阱复合质谱技术建立了一种可检测牛奶和羊奶中环丙氨嗪残留的分析方法。该方法在进行 MRM 采集的同时,采用 IDA - EPI 模式又可以获得目标分析物离子离子的完整二级质谱信息,同时实现了定性和定量,可以有效防止假阳性的产生。同时该方法具有良好的可操作性和重现性,方法灵敏度,准确度和精密度均能满足兽药残留分析方面的要求。

### 参考文献:

- [1] Mansoor M M, Shad S A. Biochemical mechanism, inheritance and cross - resistance to cyromazine in a non - target Chrysoperla carnea: A potential predator of whiteflies and aphids[J]. Chemosphere, 2020, 260:127620.
- [2] 罗芳琴,王冉,侯翔,等. 三聚氰胺的代谢原药——环丙氨嗪[J]. 江苏农业科学,2009,(3):4-7.
- Luo F Q, Wang R, Hou X, et al. Research progress of original drug of melamine before metabolism - cyromazine[J]. Jiangsu Agricultural Sciences,2009,(3):4-7.

- [3] Fu D H, Zhang S Y, Wang M, *et al.* Dissipation behavior, residue distribution and dietary risk assessment of cyromazine, acetamiprid and their mixture in cowpea and cowpea field soil [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100 (12): 4540 - 4548.
- [4] 邢云瑞,姚静静,王方雨,等. 环丙氨嗪在畜牧养殖业中的应用及其检测技术研究进展 [J]. *河南农业科学*, 2017, 46 (3): 20 - 24.
- Xing Y R, Yao J J, Wang F Y, *et al.* Research progress of application and detection methods of cyromazine in animal husbandry [J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2017, 46 (3): 20 - 24.
- [5] Zhao L, Wang C, Gu H and Yue C, Market incentive, government regulation and the behavior of pesticide application of vegetable farmers in China [J]. *Food Control*, 2018 (85): 308 - 317.
- [6] GB31650 - 2019. 食品安全国家标准 动物性食品中兽药最高残留限量[S].
- GB31650 - 2019. National standard for Food Safety, maximum residue limit of veterinary drugs in animal food[S].
- [7] 周炜,应永飞,韦敏珏,等. 高效液相色谱法测定鸡鸭羊组织中环丙氨嗪残留量 [J]. *中国兽药杂志*, 2012, 46 (12): 30 - 35.
- Zhou W, Ying Y F, Wei M Y, *et al.* Determination of Cyromazine Residues in Chicken, Duck and Sheep Tissues by HPLC [J]. *Chinese Journal of Veterinary Drug*, 2012, 46 (12): 30 - 35.
- [8] 魏瑞成,王冉,刘伟荣. 高效液相色谱法测定鸡蛋、牛奶和猪肉中环丙氨嗪及三聚氰胺的实验研究 [J]. *食品科学*, 2008, 29 (12): 605 - 609.
- Wei R C, Wang R, Liu W R. Study on Analytical Method of Cyromazine and Melamine Residues in Egg, Milk and Pork with HPLC [J]. *Food Science*, 2008, 29 (12): 605 - 609.
- [9] Okutomi Y, Hayashi H, Matsushima Y, *et al.* Determination of Cyromazine in Livestock Products by LC - MS/MS on an Anion - Cation Exchange Mode ODS Column [J]. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*. 2018, 59 (5): 206 - 212.
- [10] 单艺,王象欣,陈美君,等. 磁性分子印迹聚合物提取 - 超高效液相色谱 - 串联质谱法测定乳及乳制品中的 4 种伪蛋白 [J]. *食品科学*, 2019, 40 (2): 310 - 317.
- Shan Y, Wang X X, Chen M J. Determination of 4 Pseudo Proteins in Milk and Dairy Products by Magnetic Molecularly Imprinted Polymer Extraction - Ultra - High Performance Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry [J]. *Food Science*, 2019, 40 (2): 310 - 317.
- [11] 张绍伟,贾媛媛,侯晓林. 牛奶中三聚氰胺、环丙氨嗪、地昔尼尔的高效液相色谱 - 串联质谱检测方法的建立 [J]. *北京农学院学报*, 2018, 33 (3): 61 - 65.
- Zhang S W, Jia Y Y, Hou X L. Study on the determination of melamine, cyromazine and dicyclanil in milk by HPLC - MS/MS [J]. *Journal of Beijing University of Agriculture*, 2018, 33 (3): 61 - 65.
- [12] Shang B R, Chen Y Q, Wang Z Y, *et al.* Development and validation of a gas chromatography - mass spectrometry method for the simultaneous determination melamine and cyromazine in animal feeds [J]. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 2011, 10 (1): 73 - 80.
- [13] 刘琪,朱馨乐. 鸡肉及蛋中环丙氨嗪和三聚氰胺残留量的气相色谱 - 质谱检测方法研究 [J]. *中国兽医杂志*, 2010, 46 (4): 85 - 87.
- Liu Q, Zhu X L. Determination of cyromazine and melamine residues in chicken and eggs by gas chromatography - mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Veterinary Medicine*, 2010, 46 (4): 85 - 87.
- [14] European Communities. Commission Decision 2002/657/EC implementing council directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results, O J No. L6, 10.01. 2004, 38 [S].
- [15] Hager J W. A new linear ion trap mass spectrometer [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2002, 16 (6): 515 - 526.
- [16] Hager J W, Le Blanc JCY. Product ion scanning using a Q - q - Q (linear ion trap) (QTRAPTM) mass spectrometer [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2003, 17 (10): 1056 - 1064.
- [17] 赵超群,陈万勤,袁堃,等. DSPE - 超高效液相色谱 - 线性离子阱质谱联用法测定鸡肉中利巴韦林残留 [J]. *分析实验室*, 2020, 39 (6): 679 - 683.
- Zhao C Q, Chen W Q, Yuan K, *et al.* Determination of ribavirin residues in chicken by DSPE - UHPLC - QTRAPMS /MS [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2020, 39 (6): 679 - 683.

(编辑:侯向辉)