第 34 卷 第 5 期　　质 谱 学 报　　Vol. 34　No. 5
2013 年 9 月　　Journal of Chinese Mass Spectrometry Society　　Sep.　2013

气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)的应用研究进展

陈晓水,侯宏卫,边照阳,唐纲岭,胡清源
(国家烟草质量监督检验中心,河南 郑州　450001)

摘要:气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)依靠其高灵敏度和强抗干扰能力,在化学、生物和环境分析中已得到广泛的应用。通过文献调研确认了国内外 GC-MS/MS 应用研究最多的几个方向,简述了自 2000 年以来 GC-MS/MS 在农药残留、环境污染物(主要是多环芳烃、多氯联苯、多溴联苯醚和二噁英等)和类固醇激素等检测方面的应用。并对比分析了不同目标物,GC-MS/MS 相对于其他仪器的优势以及应用于不同目标物时常用的前处理方法。对国内 GC-MS/MS 应用的基本方向进行了综述,并展望了其发展及应用前景。

关键词:气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS);农药残留;环境污染物;激素
中图分类号:O 657.63　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1004-2997(2013)05-0308-13
doi:10.7538/zpxb.2013.34.05.0308

Research Progress on Application of GC-MS/MS

CHEN Xiao-shui, HOU Hong-wei, BIAN Zhao-yang, TANG Gang-ling, HU Qing-yuan
(*China National Tobacco Quality Supervision and Test Center*, *Zhengzhou* 450001, *China*)

Abstract: Relying on its high sensitivity and strong anti-jamming capability, gas chromatography-tandem mass spectrometry(GC-MS/MS) was widely used in chemical, biological and environmental analysis. This paper overviewed recent progress on the application of GC-MS/MS since 2000. Most of the relevant works were in the area of pesticide residues, environmental pollutants (including PAHs, PCBs, PBDEs, PCDD/Fs) and steroid hormones. The discussion mainly contained two aspects. First, the advantages of GC-MS/MS in the analysis of different targets were compared to other instruments. Second, the methods of sample treatment were widely used and suitable for GC-MS/MS analysis. Furthermore, domestic application of GC-MS/MS was stated simply, and the future development of application in GC-MS/MS was reviewed.

Key words: gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); pesticide residues; environmental pollutants; steroid hormones

---

收稿日期:2013-01-26;**修回日期**:2013-04-12
基金项目:中国烟草总公司郑州烟草研究院院长基金项目(512012CA0080)资助

作者简介:陈晓水(1987~),男(汉族),山东人,硕士研究生,烟草化学专业。E-mail: cxshui@163.com
通信作者:唐纲岭(1972~),男(汉族),河南人,高级工程师,从事烟草化学、烟草质量检验研究。E-mail: tglcttc@163.com
胡清源(1965~),男(汉族),山东人,研究员,从事烟草化学、生物标志物、吸烟与健康研究。E-mail: huqy@ztri.com.cn

质谱与色谱（气相或液相）联用既发挥了色谱技术高效的分离能力，又结合了质谱特异的鉴别能力。尽管质谱谱图鉴定化合物的结构比单纯依据色谱保留时间定性更准确，然而一级质谱谱图在确定化合物的结构方面仍然存在以下困难：1）有些同分异构体之间的差别很小，或者在复杂样品中存在严重基体干扰物质及共流出物，较难鉴定目标物的分子结构；2）GC/MS 的灵敏度低于色谱仪的一些选择性检测器。MS/MS（二级质谱）在应用时相当于一级质谱做色谱用，对离子进行再次分离，二级质谱进行检测，这样可以使基质背景和噪音大大降低，从而提高分析的灵敏度。二级质谱技术已在环境分析、食品分析和生物分析等领域得到了广泛的应用。

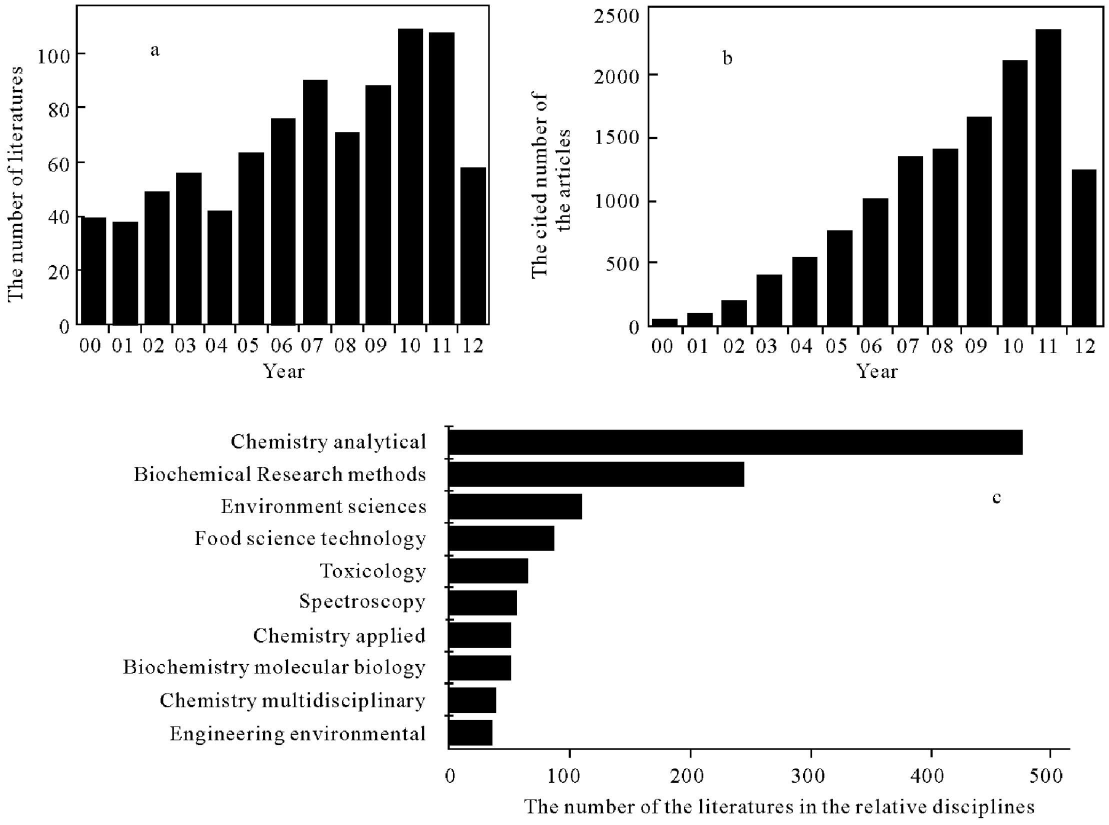
1　二级质谱（MS/MS）的一些基础知识

二级质谱最基本的工作原理是[1-2]：选择合适的电离方式将目标物电离为碎片离子，从一级 MS 的碎片离子中筛选特征的碎片离子为母离子；母离子与气体（常用的气体有 He、CH_4、Ar 等）进行碰撞诱导裂解，使母离子裂解产生子离子；收集子离子，得到目标物的二级质谱谱图，其分析操作模式主要有子离子扫描（product-ion scan）、母离子扫描（precursor-ion scan）、中性丢失扫描（neutral-loss scan）和多反应监测（multi-reaction monitoring，MRM）。二级质谱的主要优势在于其高选择性和高灵敏度，以及对复杂基质的抗干扰能力。按其二级结构和工作原理的不同，可分为三重四极杆质谱（QQQ-MS/MS）、离子阱质谱（IT-MS/MS）、四极杆飞行时间质谱（Q-TOF MS）和四极杆-线性离子阱质谱（Q-trap-MS/MS）等。

2　GC-MS/MS 的应用

2.1　概述

截至 2012-06-28，在 ISI-Web of science 数据库中检索，主题为“GC-MS/MS”or “gas chromatography-tandem mass spectrometry”，共检索出 1 125 篇相关文献；若把时间设定为“2000～2012”，共有 887 篇，具体情况示于图 1。



a. 每年发表的文献数目；b. 每年的文献被引频次；c. 应用最多的 10 种学科种类

图 1　2000～2012 与“GC-MS/MS”相关的文献（数据来源：Web of Science）

Fig. 1　The related literatures about “GC-MS/MS” between 2000 and 2012 (data source: Web of Science)

由图 1 可知，与 GC-MS/MS 相关的应用文献每年都不太多，直到 2010 年才超过 100 篇/年，但总体趋势是呈缓慢上升的，而且自 1983 年第一篇相关文献问世后，大部分工作也是在 2000 年后才发表的。

与发表文献数的缓慢增长不同，相关文献的被引频数则呈急剧增长的趋势，2011 年被引频次已经达到 2 370 次，平均每篇被引频次约 16 次。

GC-MS/MS 在分析化学、生物化学和环境科学等学科应用较多，而且其中很多文献的内容处于交叉领域，如 Camino-Sanchez 等[3]利用加压液相萃取-搅拌棒吸附萃取法（PLE-SBSE）处理海洋沉积物，并采用热解吸进样检测其中的 86 种持久性有机污染物（POPs），既属于环境科学，又属于化学分析方法的建立。

2.2 2000～2012 年 GC-MS/MS 的应用

图 1c 只是从大致的学科方向进行分类，本研究通过对 2000～2012 年的 887 篇文献进行选读、筛选和整合，对 GC-MS/MS 的具体应用方向进行综述。

2.2.1 农药残留分析 共有 236 篇文献与农残相关，是 GC-MS/MS 应用最多的，这一点是由仪器的性能指标和实际的工作需要所决定的。

食品安全问题一直是热点问题，随着日本一齐法和欧盟农药限量的提出，其对农药残留的分析要求也越来越严格。灵敏度高、抗干扰能力强、可同时对上百种农药进行扫描分析的 GC-MS/MS 方法得到了人们的青睐。

农残分析的基质样品种类繁多，主要有水果、蔬菜、茶、酒、烟、水、海产品、饲料、人参、葡萄、绿豆、石榴、芒果、橄榄油、血、蛋、胡萝卜、蜂蜜、大米、胡椒、谷物、水果汁、婴儿食品、肉、奶粉等。

2000 年，Vidal 等[4]采用 GC-ECD 和 GC-MS/MS 分析人血液中的硫丹及其代谢物，发现两者的检测限（LOD）分别为 0.03 μg/L 和 0.05 μg/L，但 GC-MS/MS 的抗基质干扰能力更强。Frenich 等[5]同样利用 GC-ECD 和 GC-MS/MS 分析人血液中的有机氯农药（如林丹，艾氏剂，DDT 等），发现两者取得了较一致的结果。

2001 年，Gamon 等[6]利用丙酮提取，二氯甲烷-石油醚液液萃取的方法检测水果和蔬菜中的 80 种农药残留，包括有机氯、有机磷、有机氮和拟除虫菊酯类，同时对比分析了不同的离子化方式（EI *vs* CI）对化合物的响应影响。

2002 年，Takeda 等[7]对比分析离子阱质谱在 GC-MS-SIM 和 GC-MS/MS 不同模式下对洋葱、胡萝卜、大米等农产品中农药残留检测的差异，发现 35 种农药的检测限在两种分析模式下差异不大，变异系数在 50 μg/L 的加标水平下大部分也都可以接受。MS/MS 仅仅在抗基质干扰上比 SIM-MS 有优势。

2005 年，Gonzalez-Rodriguez 等[8]利用固相微萃取技术提取奶粉中的农药及其代谢物，检测限可达 0.02～1.00 μg/L。对 15 份商业奶粉、3 份母乳和 17 份山羊奶进行考察，在母乳和山羊奶中都发现了滴滴伊（DDE）的代谢物。

2008 年，Frenich 等[9]对比气相色谱与三重四极杆（QQQ）和离子阱（IT）两种二级质谱联用在分析 19 种农残时的特性差异，基质考察为黄瓜和鸡蛋。质谱参数和日内标准偏差两者无差异，但日间标准偏差 IT 优于 QQQ；QQQ 的线性范围更宽，线性度更好；在黄瓜中二者基质效应差异不大，但在鸡蛋中 QQQ 受基质效应的影响 HOIT 更小。

2010 年，Wong 等[10]利用 GC-MS/SIM 和 GC-MS/MS 分析了不同水果和蔬菜中的 167 种农药残留。对苹果、西兰花、胡萝卜、洋葱、橙子、梨、桃子、土豆、菠菜、西红柿在内的 10 种农产品均采用 QuEChERS 方法进行前处理，乙腈提取后，盐析分层，用不同的吸附剂（PSA、C18、GCB 等）进行分散固相萃取净化。对比发现，二级质谱表现出更高的选择性和特异性。

农药检测的一般流程包括提取、净化、浓缩和上样分析。GC-MS/MS 等高灵敏度检测技术的普及，使得样品预处理的工作变得更为重要。前处理方法主要有溶剂萃取、固相萃取、固相微萃取、搅拌棒吸附萃取、加压液相萃取、超临界流体萃取、QuEChERS 方法、微波辅助萃取等。

2007 年，Lambropoulou 等[11]对利用色谱-质谱联用法分析农药残留的前处理方法进行了总结，其主要参考文献在 2007 年之前。为避免重复，本研究仅对 2007～2012 年的部分文献进行整理，总结 GC-MS/MS 在农药残留方向的应用，列于表 1。

由表 1 可知，在利用 GC-MS/MS 作为检测手段时，最常用的前处理方法是 QuEChERS 法

(“溶剂萃取然后分散固相萃取净化”的方法与之类似)，其特点是前处理简单，耗时短，溶剂消耗量少，能对几十种、上百种农药目标物进行同时提取和净化，但相对于SPE净化方法来说，其最终提取液的共萃取基质含量也要高。与抗干扰能力强的二级质谱联用，不仅克服了基质干扰和大部分的假阳性问题，而且使二级质谱的优点得到充分的发挥，因此QuEChERS方法得以迅速发展。QQQ比IT的应用范围广，大部分目标物的回收率能满足多农残分析的要求(70%～120%)，定量限(LOQ)一般在1～100 ng/g之间，可以满足农药残留限量的要求。

表1　2007～2012年GC-MS/MS应用于农药残留分析的部分文献总结

Table 1　Part of the literatures in “2007—2012” applying the “GC-MS/MS” in the analysis of pesticide residues

基质	目标物种类	萃取方法	检测手段	定量限/(ng/g)	回收率/%	相对标准偏差/%	参考文献
谷类与动物饲料	144	QuEChERS	QQQ-MS/MS	NG	70～120	<20	[12]
鱼饲料	OC	LLE-SPE	QQQ-MS/MS	0.02～0.35	92～116	3～15	[13]
新鲜农作物	167	QuEChERS	QQQ-MS/MS	1～50	73～117	<20	[10]
水果	50	SE-d-SPE	IT-MS/MS	<20	70～120	<20	[14]
水果和蔬菜	121	QuEChERS	QQQ-MS/MS	1～3	80～116	<20	[15]
水果和蔬菜	130	ASE-GPC	QQQ-MS/MS	<10	70～120	<20	[16]
人参粉	168	SE-SPE	QQQ-MS/MS	7	64～118	<20	[17]
葡萄	21 Pyre	QuEChERS	IT-MS/MS	2.5～10	77～115	< 20	[18]
绿叶蔬菜	129	QuEChERS	QQQ-MS/MS	5～70	70～120	<20	[19]
绿茶	22	QuEChERS	IT-MS/MS	<20	78～115	～8.7	[20]
头发	22	SPME	QQQ-MS/MS	0.05～10	72～84	<25	[21]
蜜蜂	150	QuEChERS	QQQ-MS/MS	<50	70～120	<20	[22]
橄榄油	9 OP	MAE-SPE	QQQ-MS/MS	7～20	62～99	<20	[23]
PM 10可吸入颗粒物	40	MAE-GPC	QQQ-MS/MS	1.32～39.47^a	70～120	<30	[24]
海藻	17	MAE-SPE	IT-MS/MS	<0.077	～100	<13	[25]
沉积物	10 Pyre	ASE-SPE	IT-MS/MS	0.3～2.5	60～91	<16	[26]
土壤	19 OC	QuEChERS-LLE	QQQ-MS/MS	1.0	70～100	<20	[27]
烟草	49	LLE, PLE, QuEChERS	QQQ-MS/MS	15～157	71～121	<13	[28]
蔬菜	15	MSPD	QQQ-MS/MS	1～50	73～112	0.8～15.3	[29]
白酒	24	SPME	QQQ-MS/MS	0.16～219.23^b	70～121	<20	[30]

注：1)NG：未给出；LLE：液液萃取；SPE：固相萃取；SE：溶剂萃取；d-SPE(同MSPD)：基质分散固相萃取；ASE：加速溶剂萃取；GPC：凝胶渗透色谱；SPME：固相微萃取；MAE：微波辅助萃取；PLE：加压液相萃取；

2)OC：有机氯农药；OP：有机磷农药；Pyre(pyrethroid)：拟除虫菊酯农药；

3)IT-MS/MS：离子阱串联质谱；QQQ-MS/MS：三重四极杆串联质谱；

4)a. 1.32～39.47 pg/m^3；b. 016～219.23 μg/L

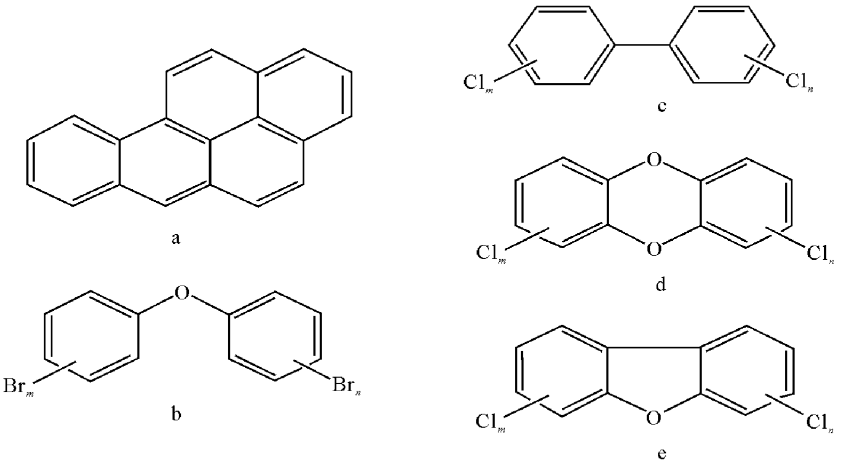
2.2.2　环境污染物　分析的目标物主要有多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、多溴联苯醚(PBDEs)、二噁英(PCDD/Fs)等，其结构示于图2，相关文献150篇左右。

多环芳烃是由石油、木材、烟草等不完全燃烧产生的，分子中含有2个以上苯并环的碳氢化合物，主要危害在于其致癌性。研究表明，以苯并芘为代表的PAHs与肺癌、皮肤癌有关。环

境中的PAH主要通过饮食进入人体，因此，对食物、大气和水中的PAH分析一直是人们研究的热点。

多氯联苯、多溴联苯醚结构类似，主要危害性在于两者在环境中都有超长的残留周期，在生物和人体脂肪组织中累积，从而对人造成持久性的伤害。二噁英也是一类持久性污染物，易在脂肪中富集，而且它的毒性特别强，是氰化钾(KCN)毒性的1 000倍。同多环芳烃类似，人类接触多氯联苯、多溴联苯醚和二噁英的主要途径也是食物、水和空气等。

对2000～2012年利用GC-MS/MS进行以上4类目标物分析的文献资料进行整合，列于表2。



注：a. BaP(代表PAH多环芳烃)；b. PBDEs(多溴联苯醚)；c. PCBs(多氯联苯)；d. PCDDs；e. PCDFs(d和e均为二噁英)

图2　四类环境污染物的结构示意图

Fig. 2　The structure of the four types of environmental pollutants

表2　2000～2012年GC-MS/MS应用于四类环境污染物分析的部分文献的总结

Table 2　The summary of the literatures about GC-MS/MS applied to the analysis of four types of environmental pollutants between 2000 and 2012

基质	目标物种类	萃取方法	检测手段	定量限*	回收率/%	相对标准偏差/%	参考文献
食品与油样	PAHs	PLE-SPE	QQQ-MS/MS	0.025～0.915	30～70	2.9～8.4	[31]
废水	PAHs	SBSE	QQQ-MS/MS	5～100 ng/L	53～130	<28	[32]
空中悬浮微粒	PAHs	USE-PLE	QQQ-MS/MS	0.003～0.757 μg/L	70～99	2.6～15.3	[33]
水	PAHs	SPME	IT-MS/MS	0.1～0.98 ng/L	～100	<14	[34]
污水污泥	PAHs	PLE	IT-MS/MS	1～5	>85	<2	[35]
农业土壤	PAHs, PCBs	PLE	QQQ-MS/MS	0.07～2.5	70～112	0.9～16.8	[36]
鱼	PBBs	PLE	IT-MS/MS	0.1～0.5	70～109	<16	[37]
水产业样品	PBBs,PBDEs	MAE-HS-SPME	IT-MS/MS	0.05～1.9	60～110	<15	[38]
水	PBBs,PBDEs	SPME	IT-MS/MS	<0.7 ng/L	63～130	<26	[39]
生物样品	PBDEs	QuEChERS	IT-MS/MS	0.03～0.15	75～114	<11	[40]
鱼类和贝类	PBDEs	PLE	IT-MS/MS	0.003～0.051	89～95	<16	[41]
沉积物样品	PBDEs	UAL-DSPE-DLLME	IT-MS/MS	0.07～0.2	>80	<9.8	[42]
沉积物	PBDEs	SPME	IT-MS/MS	<0.15	76～111	<14	[43]
室内灰尘	PBDEs	ASE-SPE	IT-MS/MS	1.0～1.8	92～114	<16	[44]
人类脂肪组织	PCBs	SE-GPC	QQQ-MS/MS	0.6～1.8	71～96	5.8～9.7	[45]

续表

基质	目标物种类	萃取方法	检测手段	定量限*	回收率/%	相对标准偏差/%	参考文献
土壤和沉积物	PCBs	MAE-HS-SPME	IT-MS/MS	2.0～3.3	69～104	4.0～21.0	[46]
室内大气	PCBs	SPE-SPME	IT-MS/MS	0.33 ng/m^3	90～108	<12	[47]
人类血液	PCBs	LLE	IT-MS/MS	165 ng/L	76～100	<26	[48]
生物样品	PCBs	PLE	IT-MS/MS	0.007～0.24	90～106	<11	[49]
马脂	PCBs, PBDEs	SPE	IT-MS/MS	<20	78～99	<16	[50]
人类胸部组织	PCBs, PBDEs	SE-LC	QQQ-MS/MS	5～25	80～120	<15	[51]
鱼饲料和海洋物质	PCBs, PBDEs	SFE-SPME	IT-MS/MS	<0.01	65～102	<17	[52]
脂肪组织	PCBs, PBDEs	SPE	IT-MS/MS	0.2～8	82～98	<8	[53]
粉煤灰	PCDD/Fs	ASE	IT-MS/MS	NG	NG	NG	[54]
土壤样品	PCDD/Fs	HS-SPME	IT-MS/MS	8～250	NG	<15.8	[55]
污水	PCDD/Fs	LLE	IT-MS/MS	0.04～0.17 ng/L	NG	NG	[56]
食物样品	PCDD/Fs, PCBs	Soxhlet, LLE	IT-MS/MS	0.3～1.1 0.1～0.3	NG	<15	[57]
植物油	PCDD/Fs, PCBs	LLE-SPE	IT-MS/MS	<0.000 2 <0.000 6	NG	3.0～19.0	[58]
地表水	PCDD/Fs, PCBs	SPMD	IT-MS/MS	<2.8 ng/L	NG	NG	[59]
海洋沉积物	86 POPs	PLE-SBSE	QQQ-MS/MS	0.014～1.0	63～119	<35	[3]

注：*：表中只给出数值的定量限量纲为 ng/g；
NG：未给出；PAHs：多环芳烃；PCBs：多氯联苯；PBDEs：多溴联苯醚；PCDD/Fs：二噁英；PLE：加压液相萃取；SPE：固相萃取；SBSE：搅拌棒吸附萃取；USE：超声辅助萃取；SPME：固相微萃取；MAE：微波辅助萃取；HS-SPME：顶空-固相微萃取；LLME：液液微萃取；SE：溶剂萃取；GPC：凝胶渗透色谱；SFE：超临界流体萃取；Soxhlet：索氏萃取

与农残分析不同的是，在这几种环境污染物的分析中，IT-MS/MS 的应用居多，这可能是由于离子阱质谱可实现比二级更高的多级质谱联用功能，对痕量化合物的定性更有效，而且相对于三重四极杆质谱来讲，其价格便宜，因此应用更多。从时间上来讲，QQQ 的普及比 IT 要晚，由表 2 可知，最近几年来，QQQ 应用于这 4 类环境污染物的分析也逐渐增加。基于 QQQ-MS/MS 在定量上的优越性，随着该类型仪器的普及，将在未来工作中发挥重要的作用。

前处理方法中应用最多的是加压液相萃取(PLE)，通过提高温度和压力，从而减少萃取溶剂的使用量，提高分析速率，减少样品的前处理时间。Pena 等[35]利用选择加压液相萃取(SPLE)方法处理污水污泥，选择温度 140 ℃，压力 1.0×10^{7} Pa，正己烷作为萃取溶剂，用 GC-IT-MS/MS 分析其中的多环芳烃。在萃取小池中加入吸附剂做净化，从而省去了单独的净化步骤，回收率为 84.8%～106.6%，定量限(LOQ)为 1～5 ng/g。Vidal 等[36]同样采用 PLE 处理农耕土壤，用 QQQ-MS/MS 检测其中的 24 种多环芳烃和 27 种多氯联苯，回收率为 70%～112%，定量限为 0.07～2.5 ng/g。

其它处理方法还有液液萃取(LLE)、固相微萃取(SPME)和 QuEChERS 等。Fontana 等[40]用改进的 QuEChERS 方法处理生物样品(鱼、鸡、蛋等)提取液，超声波辅助萃取后用 C18 进行基质分散固相萃取净化，得到多溴联苯醚的检测限为 0.05 ng/g。

2.2.3　激素类以及药物滥用(大麻等)　有 100 余篇文献与该内容相关。主要的研究内容是通过对血液、尿液、毛发、排泄物和废水中兴奋剂、大麻及其代谢物、动物生长促进剂、雌激素等进行分析检测，进而考察人体和动物的药物滥用及其生理健康状况等。

2011 年，Saito 等[60]对不同生物样本中药物滥用状况分析进行综述，作者认为 LC-MS/MS 是应用最多的仪器。同时，鉴于 GC-MS(/MS)在定性及抗基质干扰上的优越性，也是不可或缺的分析方法。

对近年来与该方向相关的部分 GC-MS/MS 文献进行总结，列于表 3。

表3 2000～2012年GC-MS/MS用于类固醇激素和药物滥用分析的部分文献总结

Table 3 The summary of the literatures about GC-MS/MS applied to the analysis of steroid hormones and abuse drugs between 2000 and 2012

基质	目标物	萃取方法	离子源	检测手段	定量限	参考文献
尿液	Anabolic steroids	C18柱固相萃取，水解，清洗，硅胶柱固相萃取，衍生化	EI	QQQ-MS/MS	<0.2 μg/L	[61]
尿液	Anabolic steroids	C18柱固相萃取，水解，清洗，硅胶柱固相萃取，衍生化	EI	QQQ-MS/MS	<0.05 μg/L	[62]
水	Caffeine	固相萃取，硅胶柱清洗	EI	QQQ-MS/MS	0.007 μg/L	[63]
头发	Cannabinoids	消化，萃取，衍生化	NCI	QQQ-MS/MS	0.05 ng/g	[64]
头发	Cannabinoids	机械粉碎，液液萃取	NCI	QQQ-MS/MS	0.05 ng/g	[65]
头发	Cannabinoids	中空纤维液相微萃取	EI	IT-MS/MS	20 ng/g	[66]
头发	Cannabinoids	顶空固相微萃取	EI	IT-MS/MS	0.012～0.062 ng/g	[67]
头发	Cocaine	酸水解，固相萃取	PCI	IT-MS/MS	100 ng/g	[68]
水	Drugs of abuse	固相萃取，衍生化	EI	IT-MS/MS	<0.05 μg/L	[69]
废水	EDCs	固相萃取，衍生化	EI	IT-MS/MS	<0.028 μg/L	[70]
血液	Steroid hormones	固相萃取（两步固相萃取）	EI	QQQ-MS/MS	<1.5 μg/L	[71]
水	Steroid hormones	固相萃取	EI	QQQ-MS/MS	<0.02 μg/L	[72]
血液	Steroids	液液萃取，衍生化	EI	IT-MS/MS	<0.02 μg/L	[73]
水	Steroids	固相萃取，衍生化	EI	QQQ-MS/MS	0.001 μg/L	[74]
头发	Steroids	固液萃取，液液萃取，固相萃取	EI	QQQ-MS/MS	<1.7 ng/g	[75]
食品	Steroids	固相萃取，液液萃取，固相萃取，衍生化	NCI	QQQ-MS/MS	1 ng/g	[76]
头发	Steroids	液液萃取，固相萃取，衍生化	EI	QQQ-MS/MS	<18.69 ng/g	[77]

注：EI：电子电离源；PCI：正化学电离源；NCI：负化学电离源；EDCs：内分泌干扰化合物

由表3可知，主要的分析基质有尿液、头发、血液、废水等。而目标物主要是类固醇激素、大麻、咖啡因、可卡因等内分泌干扰素，进样前一般需要衍生化，EI源（电子电离）的应用较多。

2006年，Musshoff等[78]对不同生物基质中大麻及其代谢物的生物监测进行综述，指出尿液分析有利于判定是否戒除大麻；而血液分析可用于大麻使用后的一些急性效应；虽然头发中大麻及其代谢物的含量相对较低，但头发作为分析对象具有其独特的优点，如取样的无侵害性，室温保存等。作者指出GC-MS/MS的应用可解决头发中大麻含量低的问题，由表3可知，近两年来采用GC-MS/MS分析头发中大麻及其代谢物的工作已不少。

2009年，Duffy等[75]对比了GC-MS/MS和LC-MS/MS分析牛毛中类固醇激素的优劣。前处理方法类似，LC法不需要衍生化，但离子抑制（基质效应）可能比较明显，通过对几十个样品的检测对比分析，发现两者的结果一致性较好，在定量限上，GC-MS/MS要稍微好于LC-MS/MS。

2009年，Grover等[74]在分析环境水样中雌激素时，对比了GC/MS、GC-MS/MS和LC-MS/MS 3种不同的分析方法。结果表明，GC/MS在分析低含量的目标物时，会出现假阴性结果。二级质谱结果较好，但LC-MS/MS基质效应较严重，从而影响了灵敏度。GC-MS/MS的检测限最低，无假阳性判定，是3种方法中最好的，但进样前需要衍生化，可能不利于样品的高通量处理。

除了**2.2.1～2.2.3**这3大类应用较多外，GC-MS/MS其它的应用比较分散：如吸烟者尿液中4-氨基联苯的检测，血液中丙烯酰胺及其代谢物，奶粉和鸡蛋中三聚氰胺的鉴定等。

2.3 GC-MS/MS在国内的应用

截至到2013-04-10，在中国知网CNKI数据库中检索，SU（主题）为“气相色谱-串联质谱”，共检出206篇中文文献，其中190篇文献都发表

在 2008 年以后。

与国外相同的是，国内 GC-MS/MS 应用最广泛的同样是农药残留方向，有 1/3 文献与之相关。多环芳烃、多氯联苯和多溴联苯醚的检测分析也与国外类似。另外，国内近年来相关文献较多的还有三聚氰胺、瘦肉精、塑化剂等目标物的检测，这主要是受国内食品安全事件的影响而造成的。

通过对比分析国内外 GC-MS/MS 的应用发现，国内在这一技术应用方面的工作开展较晚，但已经取得长足的进步，尤其是在农药残留检测方面。以烟草领域的农残检测为例，国际上以 GC-MS/MS 应用于烟草农残的工作开展较早，分别由瑞士人于 2003 年[79]、韩国人于 2008 年[28]完成，但未见后续报道，而且农药检测指标也只有约 50 种左右。近年来，国内已有报道[80-81]应用 GC-MS/MS 将烟草中的待检农药目标物扩充到 100 余种，并对前处理方法进行改进。

另外，伴随着食品安全事件的层出不穷，相关 GC-MS/MS 检测方法受到越来越多研究者的关注。

3　总结

1）随着各大仪器公司纷纷推出自己的 GC-MS/MS 产品，并考虑到二级质谱相对于一级质谱的优越性和广泛适用性，GC-MS/MS 的应用将越来越广泛。

不同种类的二级质谱中，QQQ-MS/MS 由于其精确的定量性能逐渐普及，其市场占有率将进一步增加。

2）综合来看，GC-MS/MS 应用最广泛的方向在于农药残留、多环芳烃、多氯联苯、多溴联苯醚、二噁英和类固醇激素等一系列环境污染物的分析和检测。

由农药残留分析的发展来看，常规实验室对多种农药残留普查分析的方法将由原来的多个并行方法逐渐统一为 GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 两个多残留分析方法，一次前处理，分别 GC 或 LC-MS/MS 进样，从而完成对大部分农药的筛查工作。而对多环芳烃等 4 种环境污染物的分析则一直是 GC 应用的优势项目，因为这些目标物热稳定、极性小，利用 GC-MS/MS 可以同时对多种目标物进行定性定量分析。类固醇激素等作为运动员兴奋剂检测和动物生长促进剂普查的必备项目，也一直受到广泛的关注，GC-MS/MS 的优势在于其较弱的基质效应，从而可以减少假阳性的判定。

总之，由于其灵敏度高、抗干扰能力强，随着气相色谱-串联质谱仪器的普及，对样品的净化处理要求降低，前处理方法将更加简单、快速。而对于农药残留、环境污染物和激素药物滥用的检测分析将仍然是 GC-MS/MS 应用的主流方向。

参考文献：

[1]　肖　文，姜红石. MS/MS 的原理和 GC/MS/MS 在环境分析中的应用[J]. 环境科学与技术，2004,27(5)：26-28.
XIAO Wen, JIANG Hongshi. Principle of MS/MS and application of GC-MS/MS in environmental analysis [J]. Chinese Environmental Science and Technology, 2004, 27(5): 26-28 (in Chinese).

[2]　单晓梅. MS/MS 原理及 GC/MS/MS 技术在农残检测中应用[J]. 安徽预防医学杂志，2009,14(6)：425-428.
SHAN Xiaomei. Principle of MS/MS and application of GC-MS/MS in pesticides analysis[J]. Anhui Journal of Prevention and Medical Science, 2009, 14(6): 425-428(in Chinese).

[3]　CAMINO-SANCHEZ F J, ZAFRA-GOMEZ A, PEREZ-TRUJILLO J P, et al. Validation of a GC-MS/MS method for simultaneous determination of 86 persistent organic pollutants in marine sediments by pressurized liquid extraction followed by stir bar sorptive extraction[J]. Chemosphere, 2011, 84(7): 869-881.

[4]　VIDAL J L M, FRIAS M M, FRENICH A G, et al. Trace determination of alpha- and beta-endosulfan and three metabolites in human serum by gas chromatography electron capture detection and gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2000, 14(11): 939-946.

[5]　FRENICH A G, VIDAL J L M, FRIAS M M, et al. Determination of organochlorine pesticides by GC-ECD and GC-MS-MS techniques including an evaluation of the uncertainty associated with the results [J]. Chromatographia, 2003, 57(3/4): 213-220.

[6] GAMON M，LLEO C，TEN A，et al. Multiresidue determination of pesticides in fruit and vegetables by gas chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Journal of Aoac International，2001，84(4)：1 209-1 216.

[7] TAKEDA K，ISHIGURO Y，TANAKA R，et al. Study on the determination of pesticide residues in crops by ion-trap GC/MS/MS[J]. Journal of the Food Hygienic Society of Japan，2002，43(5)：280-288.

[8] GONZALEZ-RODRIGUEZ M J，LIEBANAS F J A，FRENICH A G，et al. Determination of pesticides and some metabolites in different kinds of milk by solid-phase microextraction and low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry，2005，382(1)：164-172.

[9] FRENICH A G，PLAZA-BOLANOS R，VIDAL J L M. 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]. Journal of Chromatography A，2008，1 203(2)：229-238.

[10] WONG J W，ZHANG K，TECH K，et al. Multiresidue pesticide analysis in fresh produce by capillary gas chromatography-mass spectrometry/selective ion monitoring (GC-MS/SIM) and-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2010，58(10)：5 868-5 883.

[11] LAMBROPOULOU D A，ALBANIS T A. Methods of sample preparation for determination of pesticide residues in food matrices by chromatography-mass spectrometry-based techniques：A review[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry，2007，389(6)：1 663-1 683.

[12] WALORCZYK S. Development of a multi-residue method for the determination of pesticides in cereals and dry animal feed using gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry II. Improvement and extension to new analytes[J]. Journal of Chromatography A，2008，1 208(1/2)：202-214.

[13] NARDELLI V，DELL′ORO D，PALERMO C，et al. Multi-residue method for the determination of organochlorine pesticides in fish feed based on a cleanup approach followed by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A，2010，1 217(30)：4 996-5 003.

[14] SAVANT R H，BANERJEE K，UTTURE S C，et al. Multiresidue analysis of 50 pesticides in grape，pomegranate，and mango by gas chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2010，58(3)：1 447-1 454.

[15] CAMINO-SANCHEZ F J，ZAFRA-GOMEZ A，RUIZ-GARCIA J，et al. UNE-EN ISO/IEC 17025：2005 accredited method for the determination of 121 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Composition and Analysis，2011，24(3)：427-440.

[16] CERVERA M I，MEDINA C，PORTOLES T，et al. Multi-residue determination of 130 multiclass pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry，2010，397(7)：2 873-2 891.

[17] WONG J W，ZHANG K，TECH K，et al. Multiresidue pesticide analysis of ginseng powders using acetonitrile- or acetone-based extraction，solid-phase extraction cleanup，and gas chromatography-mass spectrometry/selective ion monitoring (GC-MS/SIM) or -tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2010，58(10)：5 884-5 896.

[18] BANERJEE K，SAVANT R H，DASGUPTA S，et al. Multiresidue analysis of synthetic pyrethroid pesticides in grapes by gas chromatography with programmed temperature vaporizing-large volume injection coupled with ion trap mass spectrometry[J]. Journal of Aoac International，2010，93(2)：368-379.

[19] WALORCZYK S. Application of gas chromatography/tandem quadrupole mass spectrometry to the multi-residue analysis of pesticides in green leafy vegetables[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry，2008，22(23)：3 791-3 801.

[20] STEINIGER D，LU G P，BUTLER J，et al. Determination of multiresidue pesticides in green tea by using a modified QuEChERS extraction and ion-trap gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of Aoac International，2010，93(4)：1 169-1 179.

[21] SALQUEBRE G, SCHUMMER C, MILLET M, et al. Multi-class pesticide analysis in human hair by gas chromatography tandem (triple quadrupole) mass spectrometry with solid phase microextraction and liquid injection [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 710: 65-74.

[22] WALORCZYK S, GNUSOWSKI B. Development and validation of a multi-residue method for the determination of pesticides in honeybees using acetonitrile-based extraction and gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1 216(37): 6 522-6 531.

[23] FUENTES E, BAEZ M E, QUINONES A. Suitability of microwave-assisted extraction coupled with solid-phase extraction for organophosphorus pesticide determination in olive oil[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1 207 (1/2): 38-45.

[24] COSCOLLA C, CASTILLO M, PASTOR A, et al. Determination of 40 currently used pesticides in airborne particulate matter (PM 10) by microwave-assisted extraction and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 693(1/2): 72-81.

[25] GARCIA-RODRIGUEZ D, CARRO A M, CELA R, et al. Microwave-assisted extraction and large-volume injection gas chromatography tandem mass spectrometry determination of multiresidue pesticides in edible seaweed[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 398(2): 1 005-1 016.

[26] YOU J, WANG D L, LYDY M J. Determination of pyrethroid insecticides in sediment by gas chromatography-Ion trap tandem mass spectrometry [J]. Talanta, 2010, 81(1/2): 136-141.

[27] RASHID A, NAWAZ S, BARKER H, et al. Development of a simple extraction and clean-up procedure for determination of organochlorine pesticides in soil using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1 217(17): 2 933-2 939.

[28] LEE J M, PARK J W, JANG G C, et al. Comparative study of pesticide multi-residue extraction in tobacco for gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1 187(1/2): 25-33.

[29] LIN Q B, SHI H J, XUE P. MSPD-GC-MS-MS determination of residues of 15 organic nitrogen-containing pesticides in vegetables[J]. Chromatographia, 2010, 72(11/12): 1 143-1 148.

[30] MARTINS J, ESTEVES C, SIMOES T, et al. Determination of 24 pesticide residues in fortified wines by solid-phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(13): 6 847-6 855.

[31] VEYRAND B, BROSSEAUD A, SARCHER L, et al. Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1 149(2): 333-344.

[32] BARCO-BONILLA N, ROMERO-GONZALEZ R, PLAZA-BOLANOS P, et al. Comprehensive analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater using stir bar sorptive extraction and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 693(1/2): 62-71.

[33] FRENICH A G, OCANA R M, VIDAL J L M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by gas chromatography-triple quadrupole tandem mMass spectrometry[J]. Journal of Aoac International, 2010, 93(1): 284-294.

[34] FERNANDEZ-GONZALEZ V, CONCHA-GRANA E, MUNIATEGUI-LORENZO S, et al. Solid-phase microextraction-gas chromatographic-tandem mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons towards the European Union water directive 2006/0129 EC[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1 176 (1/2): 48-56.

[35] PENA M T, CASAIS M C, MEJUTO M C, et al. Development of a sample preparation procedure of sewage sludge samples for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on selective pressurized liquid extraction[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1 217(4): 425-435.

[36] VIDAL J L M, FRENICH A G, BONILLA M D B, et al. Simultaneous extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in agricultural soils by pressurized liquid extraction and determination by gas chromatogra-

phy coupled to tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry，2009，395(5)：1 551-1 562.

[37] MALAVIA J，SANTOS F J，GALCERAN M T. Simultaneous pressurized liquid extraction and clean-up for the analysis of polybrominated biphenyls by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Talanta，2011，84 (4)：1 155-1 162.

[38] CARRO A M，LORENZO R A，FERNANDEZ F，et al. Microwave-assisted extraction followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometry detection (MAE-HSSPME-GC-MS/MS) for determination of polybrominated compounds in aquaculture samples [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry，2007，388(5/6)：1 021-1 029.

[39] POLO M，GOMEZ-NOYA G，QUINTANA J B，et al. Development of a solid-phase microextraction gas chromatography/tandem mass spectrometry method for polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in water samples [J]. Analytical Chemistry，2004，76 (4)：1 054-1 062.

[40] FONTANA A R，CAMARGO A，MARTINEZ L D，et al. Dispersive solid-phase extraction as a simplified clean-up technique for biological sample extracts. Determination of polybrominated diphenyl ethers by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A，2011，1 218(18)：2 490-2 496.

[41] LOSADA S，PARERA J，ABALOS M，et al. Suitability of selective pressurized liquid extraction combined with gas chromatography-ion-trap tandem mass spectrometry for the analysis of polybrominated diphenyl ethers [J]. Analytica Chimica Acta，2010，678(1)：73-81.

[42] FONTANA A R，LANA N B，MARTINEZ L D，et al. Ultrasound-assisted leaching-dispersive solid-phase extraction followed by liquid-liquid microextraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers in sediment samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Talanta，2010，82(1)：359-366.

[43] MONTES R，RODRIGUEZ I，CELA R. Solid-phase microextraction with simultaneous oxidative sample treatment for the sensitive determination of tetra-to hexa-brominated diphenyl ethers in sediments[J]. Journal of Chromatography A，2010，1 217(1)：14-21.

[44] REGUEIRO J，LLOMPART M，GARCIA-JARES C，et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers in domestic dust by microwave-assisted solvent extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A，2006，1 137(1)：1-7.

[45] WANG N，KONG D Y，CAI D J，et al. Levels of polychlorinated biphenyls in human adipose tissue samples from southeast China[J]. Environmental Science & Technology，2010，44(11)：4 334-4 340.

[46] HERBERT P，MORAISZ S，PAIGA P，et al. Analysis of PCBs in soils and sediments by microwave-assisted extraction，headspace-SPME and high resolution gas chromatography with ion-trap tandem mass spectrometry[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry，2006，86(6)：391-400.

[47] BARRO R，ARES S，GARCIA-JARES C，et al. Sampling and analysis of polychlorinated biphenyls in indoor air by sorbent enrichment followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A，2005，1 072(1)：99-106.

[48] VIDAL J L M，FRIAS M M，FRENICH A G，et al. Determination of endocrine-disrupting pesticides and polychlorinated biphenyls in human serum by GC-ECD and GC-MS-MS and evaluation of contributions to the uncertainty of the results[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry，2002，372(7/8)：766-775.

[49] GOMEZ-ARIZA J L，BUJALANCE M，GIRALDEZ I，et al. Determination of polychlorinated biphenyls in biota samples using simultaneous pressurized liquid extraction and purification[J]. Journal of Chromatography A，2002，946(1/2)：209-219.

[50] NAERT C，VAN PETEGHEM C. Development and application of a simplified clean-up procedure for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in horse fat by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)[J]. Food Additives and Contaminants，2007，24(9)：1 018-1 025.

[51] HERNANDEZ F，PORTOLES T，PITARCH E，et al. Potential of gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry for quantification and confirmation of organohalogen xenoestrogen compounds in human breast tissues [J]. Analytical Chemistry，2005，77(23)：7 662-7 672.

[52] RODIL R，CARRO A M，LORENZO R A，et al. Selective extraction of trace levels of polychlorinated and polybrominated contaminants by supercritical fluid-solid-phase microextraction and determination by gas chromatography/mass spectrometry. Application to aquaculture fish feed and cultured marine species [J]. Analytical Chemistry，2005，77(7)：2 259-2 265.

[53] NAERT C，DE SAEGER S，VAN PETEGHEM C. Development of a gas chromatography/ion trap mass spectrometry based method for the quantification of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in adipose tissue [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry，2004，18(19)：2 317-2 322.

[54] CUNLIFFE A M，WILLIAMS P T. Desorption of PCDD/PCDF from municipal solid waste incinerator flyash under post-combustion plant conditions[J]. Chemosphere，2007，68(9)：1 723-1 732.

[55] CHIA K J，LEE T Y，HUANG S D. Simple device for the solid-phase microextraction screening of polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans in heavily contaminated soil samples [J]. Analytica Chimica Acta，2004，527(2)：157-162.

[56] KUCHLER T，BRZEZINSKI H. Application of GC-MS/MS for the analysis of PCDD/Fs in sewage effluents[J]. Chemosphere，2000，40(2)：213-220.

[57] MALAVIA J，SANTOS F J，GALCERAN M T. Comparison of gas chromatography-ion-trap tandem mass spectrometry systems for the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins，dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls [J]. Journal of Chromatography A，2008，1 186(1/2)：302-311.

[58] MALAVIA J，ABALOS M，SANTOS F J，et al. Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins，dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in vegetable oil samples by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A，2007，1 149(2)：321-332.

[59] KOCI V，OCELKA T，DRAGOUN D，et al. Concentration of organochlorine pollutants in surface waters of the Central European biosphere reserve Krivoklatsko [J]. Environmental Science and Pollution Research，2007，14(2)：94-101.

[60] SAITO K，SAITO R，KIKUCHI Y，et al. Analysis of drugs of abuse in biological specimens[J]. Journal of Health Science，2011，57(6)：472-487.

[61] CLARKE A，SCARTH J P，HANDS J，et al. Detection of nandrolone and boldenone abuse in the ovine by GC-MS-MS[J]. Chromatographia，2011，73(11/12)：1 155-1 169.

[62] SCARTH J P，CLARKE A，HANDS J，et al. Validation of an analytical biomarker approach for the detection of nandrolone abuse in the porcine [J]. Chromatographia，2010，72(3/4)：297-305.

[63] BUERGE I J，POIGER T，MULLER M D，et al. Caffeine，an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters[J]. Environmental Science & Technology，2003，37(4)：691-700.

[64] HAN E，CHOI H，LEE S，et al. A study on the concentrations of 11-nor-Delta(9)-tetrahydrocannabinol-9-carboxylic acid (THCCOOH) in hair root and whole hair[J]. Forensic Science International，2011，210(1/2/3)：201-205.

[65] KIM J Y，CHEONG J C，LEE J I，et al. Improved gas chromatography-negative ion chemical ionization tandem mass spectrometric method for determination of 11-nor-Delta(9)-tetrahydrocannabinol-9-carboxylic acid in hair using mechanical pulverization and bead-assisted liquid-liquid extraction [J]. Forensic Science International，2011，206(1/2/3)：E99-E102.

[66] EMIDIO E S，PRATA V D，DE SANTANA F J M，et al. Hollow fiber-based liquid phase microextraction with factorial design optimization and gas chromatography-tandem mass spectrometry for determination of cannabinoids in human hair [J]. Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences，2010，878(24)：2 175-2 183.

[67] EMIDIO E S，PRATA V D，DOREA H S. Vali-

dation of an analytical method for analysis of cannabinoids in hair by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta，2010，670(1/2)：63-71.

[68] COGNARD E，RUDAZ S，BOUCHONNET S，et al. Analysis of cocaine and three of its metabolites in hair by gas chromatography-mass spectrometry using ion-trap detection for CI/MS/MS [J]. Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences，2005，826(1/2)：17-25.

[69] GONZALEZ-MARINO I，QUINTANA J B，RODRIGUEZ I，et al. Determination of drugs of abuse in water by solid-phase extraction，derivatisation and gas chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A，2010，1 217(11)：1 748-1 760.

[70] HERNANDO M D，MEZCUA M，GOMEZ M J，et al. Comparative study of analytical methods involving gas chromatography-mass spectrometry after derivatization and gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of selected endocrine disrupting compounds in wastewaters[J]. Journal of Chromatography A，2004，1 047(1)：129-135.

[71] HANSEN M，JACOBSEN N W，NIELSEN F K，et al. Determination of steroid hormones in blood by GC-MS/MS[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry，2011，400(10)：3 409-3 417.

[72] TRINH T，HARDEN N B，COLEMAN H M，et al. Simultaneous determination of estrogenic and androgenic hormones in water by isotope dilution gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A，2011，1 218(12)：1 668-1 676.

[73] PROKAI-TATRAI K，BONDS D，PROKAI L. Simultaneous measurement of 17 beta-estradiol，17 alpha-estradiol and estrone by GC-Isotope dilution MS-MS[J]. Chromatographia，2010，71 (3/4)：311-315.

[74] GROVER D P，ZHANG Z L，READMAN J W，et al. A comparison of three analytical techniques for the measurement of steroidal estrogens in environmental water samples[J]. Talanta，2009，78(3)：1 204-1 210.

[75] DUFFY E，RAMBAUD L，LE BIZEC B，et al. Determination of hormonal growth promoters in bovine hair：Comparison of liquid chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry methods for estradiol benzoate and nortestosterone decanoate [J]. Analytica Chimica Acta，2009，637(1/2)：165-172.

[76] COURANT F，ANTIGNAC J P，LAILLE J，et al. Exposure assessment of prepubertal children to steroid endocrine disruptors. 2. Determination of steroid hormones in milk，egg，and meat samples [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry，2008，56(9)：3 176-3 184.

[77] RAMBAUD L，MONTEAU F，DECEUNINCK Y，et al. Development and validation of a multiresidue method for the detection of a wide range of hormonal anabolic compounds in hair using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta，2007，586 (1/2)：93-104.

[78] MUSSHOFF F，MADEA B. Review of biologic matrices (urine，blood，hair) as indicators of recent or ongoing cannabis use[J]. Therapeutic Drug Monitoring，2006，28(2)：155-163.

[79] HAIB J，HOFER I，RENAUD J M. Analysis of multiple pesticide residues in tobacco using pressurized liquid extraction，automated solid-phase extraction clean-up and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A，2003，1 020(2)：173-187.

[80] 陈晓水，边照阳，唐纲岭，等. 气相色谱-串联质谱技术分析烟草中的 132 种农药残留[J]. 色谱，2012，30(10)：1 043-1 055.
CHEN Xiaoshui，BIAN Zhaoyang，TANG Gangling，et al. Determination of 132 pesticide residues in tobacco by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography，2012，30(10)：1 043-1 055(in Chinese).

[81] 楼小华，高川川，朱文静，等. GC-MS-MS 法同时测定烟草中 113 种有机磷,有机氯及拟除虫菊酯类农药残留[J]. 中国烟草科学，2012，33(5)：83-89.
LOU Xiaohua，GAO Chuanchuan，ZHU Wenjing，et al. Simultaneous determination of 113 organophosphorus，organochloride and synthetic pyrethroid pesticide residues in tobacco by using GC-MS/MS[J]. Chinese Tobacco Science，2012，33(5)：83-89(in Chinese).