

# 有机磷农药辛硫磷的醇解动力学及机理研究

林碧霞, 俞英\*, 王伟杰

(华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

**摘要:** 辛硫磷, 又名 O,O-二乙基-O-(苯乙腈酮肟)硫代磷酸酯, 是一种低毒、广谱、高效的有机磷杀虫剂, 对害虫有强烈的触杀作用。采用气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)研究了不同温度下辛硫磷甲醇溶液的稳定性。结果表明, 辛硫磷在 0~4 °C 下保存 280 d 后损耗不足 1%, 该温度适合长时间贮存辛硫磷甲醇储备液; 40 °C 下保存 160 d 后, 损耗达 8%, 其动力学行为符合一级动力学方程式  $\ln [C]/[C_0] = -6 \times 10^{-4} t \cdot d^{-1}$ , 半衰期为 1 155.2 d。损耗部分的辛硫磷通过气相色谱-电子电离质谱(GC-EI-MS)分析, 推断可能发生醇解转化为 O-甲基-O,O-二乙基硫代磷酸酯, 为有机磷农药的醇解提供了科学依据。

**关键词:** 辛硫磷; 醇解; 气相色谱; 气相色谱-质谱

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2011)01-0198-07

## Alcoholysis Kinetics and Mechanisms Study of Organophosphorus Pesticides Phoxim

LIN Bi-xia, YU Ying\*, WANG Wei-jie

(College of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The alcoholysis kinetics and mechanisms of organophosphorus pesticide phoxim in methanol solution under different temperature were investigated in our study. Experimental results showed that phoxim was quite stable in methanol solution with less than 1% depletion after 280 days at 0~4 °C, which suggested that 0~4 °C suited for the preservation of phoxim methanol solutions. However, when stored at 40 °C for 160 days, the depletion reached 8% and the alcoholysis reaction followed the first-order kinetics equation  $\ln [C]/[C_0] = -6 \times 10^{-4} t \cdot d^{-1}$  with a half-life of 1 155.2 days. Subsequently, a method using GC-MS was developed to isolate and identify the alcoholysis product. The product was identified and characterized as O-methyl-O,O-biethyl thiophosphate. And from the alcoholysis product, the probable alcoholysis pathway for phoxim was proposed that phoxim alcoholized largely via methoxy acting as nucleophile to give rise to O-methyl-O,O-biethyl thiophosphate.

**Keywords:** phoxim; alcoholysis; gas chromatography (GC); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

辛硫磷是一种高效低毒有机磷农药<sup>[1]</sup>, 被广泛应用于农业、水产业、畜牧业<sup>[2]</sup>中。目前, 国内外对辛硫磷的研究包括毒理性质分析<sup>[3-5]</sup>, 在农作物中的迁移转化<sup>[6-7]</sup>, 在各种介质中的残留检测等。残留检测的方法较多, 谢洪学等<sup>[8]</sup>建立了基于离子液体的液相微萃取-高效液相色谱测定水中辛硫磷含量的方法; 刘晓宇等<sup>[9]</sup>发现辛硫磷能显著增强鲁米诺-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 化学发光体系的发光强度, 并将其应用于测定蔬菜中辛硫磷的残留量。

辛硫磷在环境介质中的降解研究较少。Dai 等<sup>[10]</sup>报道了用 La 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米材料作为光催化剂, 紫外光降解辛硫磷水溶液时降解率可达 100%, 降解效果显著。沈雨佳等<sup>[11]</sup>从农药厂污泥中分离出降解菌 XSP-1, 并将其用于降解土壤中的辛硫磷, 7 h 内完全降解, 但作者没有对降解产物以及机理进行进一步研究。我们在研究辛硫磷在水体中的降解过程时, 发现辛硫磷在甲醇溶液中能够发生醇解。甲醇是配制标准储备液的常用有机溶剂之一, 而目前对于辛硫磷等有机磷农药在甲醇中的降解研究尚无报道。

本文采用气相色谱-火焰光度检测器以及气相色谱-电子电离质谱对辛硫磷甲醇溶液在不同温度下避光贮存的稳定性分别进行了深入研究, 包括动力学行为的分析, 醇解产物的检测与鉴定, 发现 40 °C 不利于辛硫磷甲醇溶液的稳定性, 辛硫磷能够缓慢发生醇

收稿日期: 2010-07-14

基金项目: 国家自然科学基金(20975041); 广东省自然科学基金重点项目(7005803, 10251063101000000)

作者简介: 林碧霞(1984—), 女, 广东揭阳人, 硕士, 主要从事农药降解代谢、食品分析检测、药物代谢研究。

E-mail: linbixiaxia@126.com

\* 通讯作者: 俞英 E-mail: yuyhs@snu.edu.cn

解,其醇解产物经 GC-MS 分析为 O-甲基-O,O-二乙基硫代磷酸酯,并首次对醇解途径进行了推断,从而进一步完善辛硫磷的降解代谢体系,为有机磷农药在甲醇中的降解提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

2010 气相色谱仪(日本岛津公司),配有火焰光度检测器;TRACEMS2000 气质联用色谱仪(美国 FINNIGAN 公司)配有 EI 离子源。

辛硫磷(phoxim)标准品(纯度>99.0%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);甲醇(色谱纯,天津四友公司);试验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 色谱条件

#### 1.2.1 气相色谱条件

DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 石英毛细管柱(美国 Agilent 公司);载气为高纯氦气(≥99.999%),流量为 1 mL·min<sup>-1</sup>,进样方式为不分流进样,进样量为 1 μL,进样口温度 T<sub>i</sub> 为 180 °C;检测器温度 T<sub>D</sub> 为 250 °C。柱温升温程序如下:初始温度 80 °C 保持 2 min,以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 220 °C,保持 5 min。

#### 1.2.2 气相色谱-质谱条件

DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 石英毛细管柱(美国 Agilent 公司);载气为氦气,流量为 1 mL·min<sup>-1</sup>;不分流进样,进样量 1 μL,进样口温度 T<sub>i</sub> 为 180 °C;检测器温度 T<sub>D</sub> 为 250 °C。柱温升温程序如下:初始温度 80 °C 保持 2 min,以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 220 °C,保持 5 min。柱头压 150.0 kPa;离子源 EI,离子源温度为 200 °C;电子能量为 70 eV;连接线温度为 200 °C;四极杆温度 150 °C;电子倍增器电压 2 300 V;扫描质量

范围为 50~650 u。

### 1.3 定量分析方法确证

配制一系列浓度分别为 100、80、50、10、5 mg·L<sup>-1</sup> 的辛硫磷甲醇溶液,按所建立的 GC 方法进行分析,得到辛硫磷质量浓度 x(mg·L<sup>-1</sup>)对峰面积 y 的回归方程。

在适宜的 HPLC 条件下,对配制的一系列辛硫磷标准溶液进行分析,建立回归方程。分别用 GC、HPLC 所建立的回归方程分析低、中、高 3 份样品溶液中辛硫磷的含量,比较两种分析方法所得的定量结果。

### 1.4 稳定性试验

取刚配制的 100 mg·L<sup>-1</sup>(0.34 mmol·L<sup>-1</sup>)辛硫磷甲醇溶液进行气相色谱分析作为参照,然后将剩下的辛硫磷甲醇溶液进行稳定性试验。稳定性试验包括低温试验和加速试验。低温试验条件选择在 0~4 °C 冰箱中避光保存 280 d,加速试验条件选择在 40 °C 恒温箱中避光贮存 160 d,每隔 10 d 取不同贮存温度下的辛硫磷甲醇溶液分别进行气相色谱分析。每组试验 4 次重复取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气相色谱条件的优化

#### 2.1.1 进样方式

为了优化辛硫磷 GC 分析时的进样量,本试验比较了进样体积为 1 μL 时,分流进样和不分流进样对 100 mg·L<sup>-1</sup> 辛硫磷甲醇溶液分析结果的影响。在进样口温度为 160 °C 下,采用分流或不分流进样方式分析该浓度下的辛硫磷溶液时结果迥然不同(图 1)。采用分流进样时歧视现象严重,没有检测到辛硫磷,而采用不分流进样时,在 6.4 min 可以看到辛硫磷的色谱

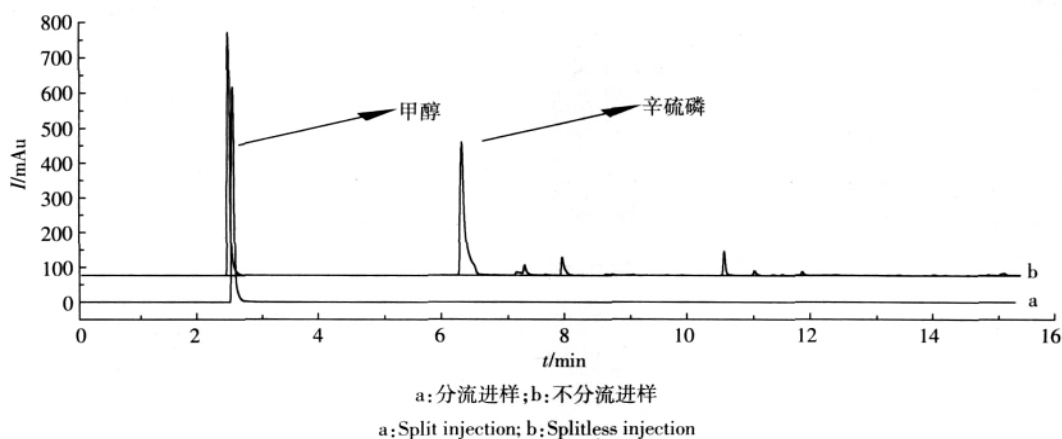


图 1 进样方式对 GC 分析辛硫磷的影响

Figure 1 Effect of injection methods on phoxim by GC analysis

峰。因此,采用不分流进样方式分析辛硫磷。

### 2.1.2 进样口温度

在 GC 分析中,进样口温度应接近或等于样品中最重组分的沸点,以保证样品快速气化,减小初始谱带宽度,但温度太高可能使样品组分分解。图 2 为进样口温度从 90 °C 至 260 °C,采用不分流进样方式分析 100 mg·L<sup>-1</sup> 辛硫磷标样的峰面积随温度变化图。

进样口温度从 90 °C 至 140 °C 时,检测到的辛硫磷的峰面积呈增大趋势,这是因为随着温度升高,辛硫磷的气化率逐渐提高,峰面积增大,但此温度范围仍未能把辛硫磷完全气化;在 140 °C 至 180 °C 范围内辛硫磷的峰面积保持最高且平稳,这是因为此温度范围内辛硫磷均能被完全气化,同时瞬间气化率均较高;当进样温度由 180 °C 再继续升高时,所检测到的辛硫磷的峰面积迅速减小,200 °C 时的峰面积约为 180 °C 时的一半,而 250 °C 之后没有检测到辛硫磷原峰,这是因为此范围内温度较高,辛硫磷的瞬间气化率虽然可达 100%,但部分辛硫磷发生分解。温度越高,分解越严重,造成辛硫磷的峰面积急剧下降。

可见,辛硫磷对热不稳定,须在进样口温度较低的情况下,才能检出辛硫磷原形。顾明松<sup>[12]</sup>、渠桂荣<sup>[13]</sup>、吴惠勤<sup>[14]</sup>等也报道了类似情况。为了保证辛硫磷稳定性,本研究中应控制进样口温度在 140 °C 至 180 °C 范围内。

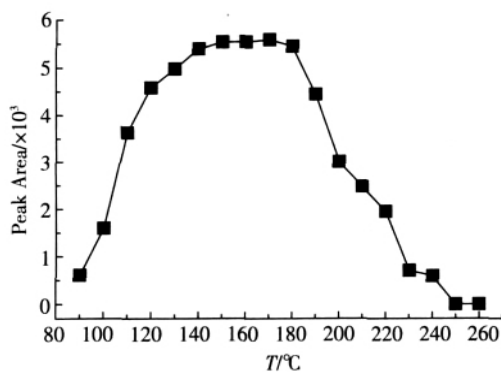


图 2 进样口温度对 GC 分析辛硫磷的影响

Figure 2 Effect of injection temperature on phoxim by GC analysis

表 1 是进样口温度分别为 140、150、160、170、180 °C 时分析辛硫磷标样的灵敏度和精密度比较。进样口温度为 180 °C 时较另外 4 个温度下的精密度要好,6 次进样的相对标准偏差 RSD 为 4.0%,符合精密度要求 < 5.0%。这可能因为进样口温度升高,样品进入进样口时瞬间气化效率相应提高,从而提高了样品测定时的精密度。考虑到高的精密度更有利于分析的准确性,本试验采用 180 °C 作为 GC 分析时的进样口温度。

表 1 不同进样口温度分析辛硫磷的灵敏度与精密度

Table 1 Sensitivity and precision for phoxim analysis at different injection temperatures

进样口温度 / °C	平均峰面积 (n=6)	相对标准偏差 (n=6)
140	5 398.9	9.5
150	5 560.2	7.6
160	5 547.5	7.7
170	5 621.0	6.1
180	5 402.3	4.0

### 2.2 定量分析方法确证

为了进一步确证 GC 定量分析辛硫磷溶液的准确性,对 GC 与 HPLC 分别定量分析低、中、高 3 份辛硫磷溶液的结果进行了比较(表 2)。结果表明,GC 与 HPLC 两种分析方法对同一辛硫磷溶液的含量测定结果接近,相对误差小于 0.4%,说明辛硫磷在本研究气相色谱操作条件下不发生分解,定量准确性高。

### 2.3 辛硫磷甲醇溶液的稳定性分析

0~4 °C 是贮存化学试剂的最常用温度,于是在低温试验中采用 0~4 °C。图 3 显示在该温度下 100 mg·L<sup>-1</sup> 的辛硫磷甲醇溶液很稳定,避光保存 280 d 后,其浓度保持在 99 mg·L<sup>-1</sup> 附近,损耗不足 1%。说明辛硫磷甲醇溶液在 0~4 °C 下避光保存 9 个月后依然适合作储备液使用,误差小于 1%。

在加速试验中,辛硫磷甲醇溶液的热稳定性变差,40 °C 下 100 mg·L<sup>-1</sup> 的辛硫磷甲醇溶液避光保存 160 d 后,损耗达 8%。图 4 柱形图为甲醇溶液中辛硫磷浓度与时间的关系图,可见,随着时间的增长,辛硫

表 2 GC 与 HPLC 定量分析结果比较

Table 2 Comparison of quantitative results analyzed by GC and HPLC

分析方法	标准曲线	相关系数(R <sup>2</sup> )	样品 1 浓度/mg·L <sup>-1</sup> (n=5)	样品 2 浓度/mg·L <sup>-1</sup> (n=5)	样品 3 浓度/mg·L <sup>-1</sup> (n=5)
GC	y=55.5x-117.0	0.999 1	10.0	49.6	99.8
HPLC	y=10 207x-2 204	0.999 2	10.0	49.7	99.4

注 HPLC 分析仪器为 LC-10A 高效液相色谱工作站(二极管阵列检测器,日本岛津公司)Platisil ODS 色谱柱(250 mm×4.6 mm 5 μm,日本 Dikma 公司)检测波长为 254 nm 柱温为 30 °C 进样量为 20 μL 流动相为 85% 甲醇-水等度洗脱 流速为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>。

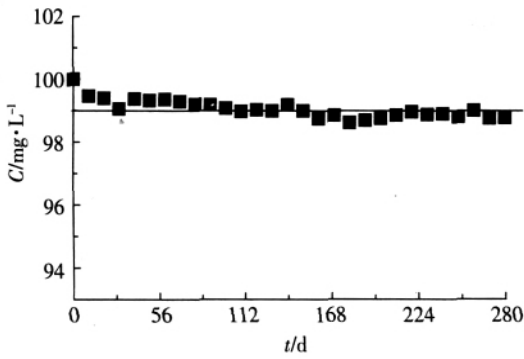


图3 0~4 °C时辛硫磷甲醇溶液的稳定性分析

Figure 3 Stability analysis of phoxim in methanol at 0~4 °C

磷的浓度呈下降趋势。其在甲醇溶液中的动力学反应通过曲线拟合(图4内嵌图),符合一级动力学方程式  $\ln [C]/[C_0] = -6 \times 10^{-4} t \cdot d^{-1}$ 。根据半衰期公式  $T_{1/2} = \ln 2/k$  ( $k$  为表观速率常数), 可得半衰期为 1 155.2 d。

### 2.4 辛硫磷甲醇溶液的GC分析

图5中a、b分别为刚配置和40 °C下避光存放的辛硫磷甲醇溶液的GC图,对比图5中a与b 40 °C下避光存放的辛硫磷甲醇溶液GC分析时有新物质M的色谱峰出现,保留时间为3.11 min,推断40 °C下避光存放后辛硫磷可能发生了醇解,而M可能为醇解产物。

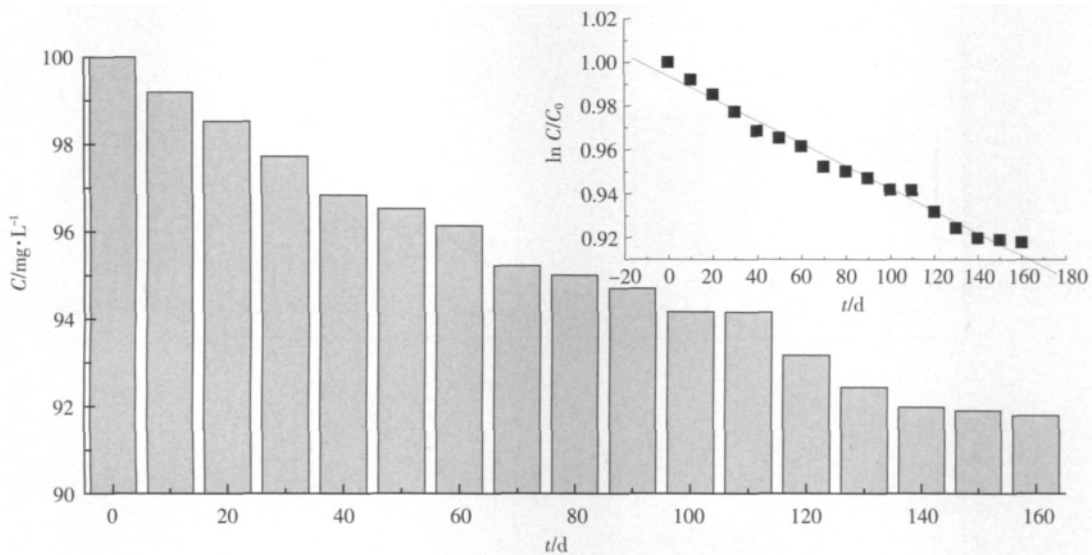
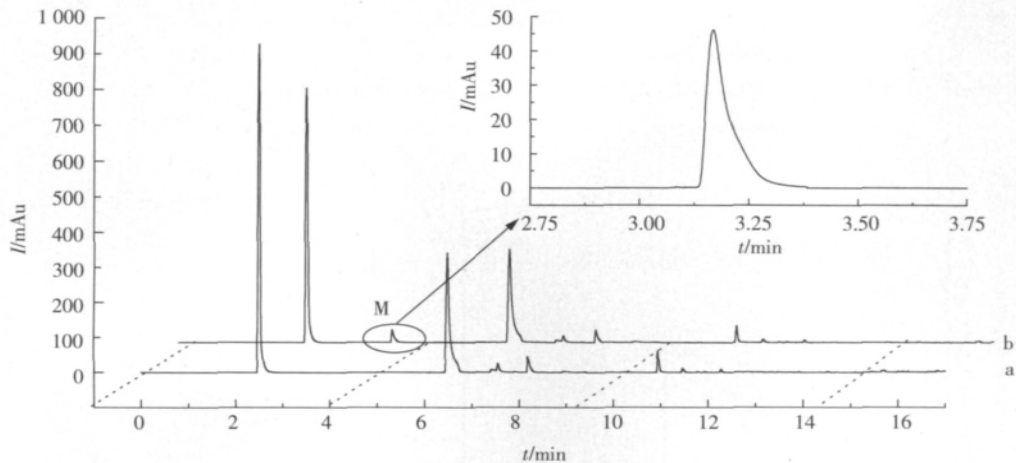


图4 40 °C时辛硫磷甲醇溶液的稳定性分析

Figure 4 Stability analysis of phoxim in methanol at 40 °C



a: 未醇解的辛硫磷甲醇溶液; b: 已醇解的辛硫磷甲醇溶液

a: Unalcoholized phoxim methanol solution; b: Alcoholized phoxim methanol solution

图5 辛硫磷甲醇溶液的GC图

Figure 5 GC for phoxim methanol solutions

### 2.5 辛硫磷醇解产物的 GC-MS 分析

将未发生醇解与已发生醇解的辛硫磷甲醇溶液分别进行 GC-MS 分析,得到 GC-MS 总离子流图 TIC (图 6)。对比两者的 TIC, 后者的 TIC 在保留时间为 4.03 min 处多了一离子峰, 推断该离子峰为辛硫磷的醇解产物。结合 2.3 辛硫磷甲醇溶液的 GC 图(图 5), 发生醇解的辛硫磷甲醇溶液 GC 分析时比未醇解时也仅在 3.11 min 处多了一色谱峰, 推断图 6 b 上 4.03 min 处的离子峰与图 5 b 上 3.11 min 处的色谱峰应为同一物质, 为辛硫磷的醇解产物 M, 其质谱图如图 7 所示。对 M 的质谱图进行计算机检索(Nist、Mainlib、Replib 谱库)检索到 5 个化合物。该 5 个化合物的相

似度较低(均<22%), 且结构不符合辛硫磷的醇解产物, 于是采用人工解析, 最终确定化学名称为 O-甲基-O, O-二乙基硫代磷酸酯, 化学式为  $C_5H_{13}PO_3S$ , 分子离子峰  $m/z$  184。

分子离子峰  $m/z$  184 中, 两个  $-OCH_2CH_3$  的末端 H 通过与前端负电荷密度高的 O 原子的亲电作用发生重排, 先后失去两个中性碎片  $CH_2=CH_2$  分别得到  $[M-28]^+$  的离子峰  $m/z$  156 和  $[M-28-28]^+$  的离子峰  $m/z$  128。形成的离子  $m/z$  128 沿两条裂解途径裂解: 其一, 发生  $\alpha$  均裂失去  $-CH_3$ , 以及  $\delta$  键断裂失去两个 H、 $\pi$  键断裂失去中性碎片 S, 最终形成  $[M-28-28-49]^+$  的碎片离子  $m/z$  79; 其二,  $m/z$  128 脱去  $-OH$  得到  $[M-28-$

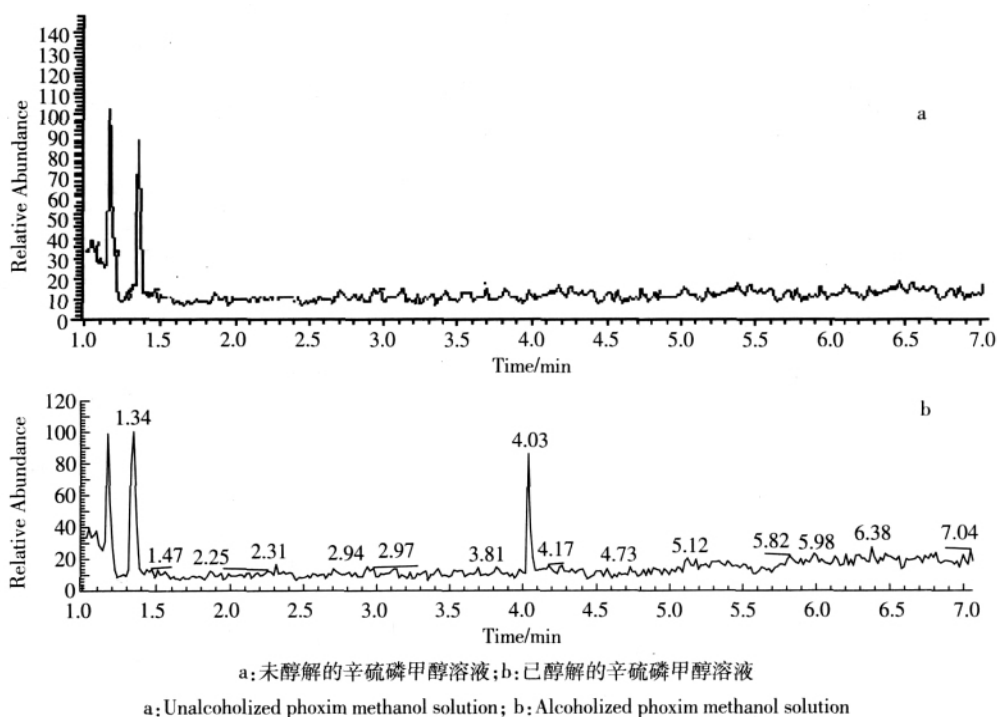


图 6 辛硫磷甲醇溶液的 GC-EI-MS 总离子流图

Figure 6 Total ion current chromatogram of phoxim methanol solution by GC-EI-MS

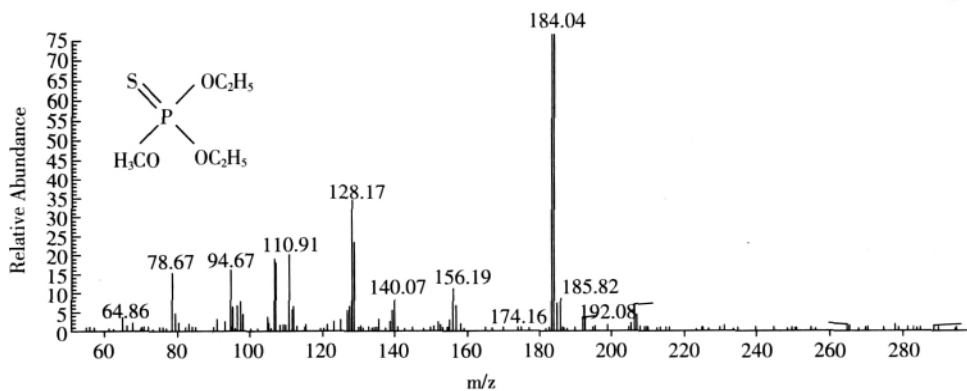


Figure 7 Structure and mass spectrum of M

28-17]<sup>+</sup>的氧鎓离子  $m/z$  111, 氧鎓离子活性高不稳定, 进一步失去  $H^+$ 和 $-CH_3$ , 最终得到了 $[M-28-28-17-16]^+$ 的离子  $m/z$  95。 $m/z$  79 和  $m/z$  95 是硫代磷酸酯类化合物的特征离子<sup>[15]</sup>。M 的裂解途径见图 8。

### 2.6 辛硫磷的醇解途径探讨

根据辛硫磷以及 GC-MS 检测到的产物 O-甲基-O, O-二乙基硫代磷酸酯, 可以断定辛硫磷在甲醇溶液中能够发生醇解。

对于有机磷农药在环境介质中的降解机理, Lin 等<sup>[16]</sup>在研究三唑磷的水解动力学时就提出三唑磷分子中的 P 原子在周围强电负性的 O 原子的极化作用下呈正电性, 形成缺电子中心,  $H_2O$  或  $OH^-$  作为亲核试剂进攻缺电子中心 P 原子, 使磷酸酯键断开从而生成对应的水解产物。Zhao 等<sup>[17]</sup>在探讨两种典型有机磷农药马拉硫磷、对硫磷在水体中的降解时也提出相似的水解机理。可见, 对于有机磷农药, 分子中的缺电子原子 P 往往成为首要反应中心, 而其降解过程多通过

磷酸酯键的断裂新键形成而得以实现。

因此, 推断辛硫磷在甲醇中的醇解过程如图 9 所示: 辛硫磷的缺电子中心 P 原子为活性反应中心, 溶剂甲醇的氧呈电负性, 成为亲核试剂进攻辛硫磷的缺电子中心 P 原子, 取代 $-ONC(CN)ph$ , 从而形成了醇解产物 O-甲基-O, O-二乙基硫代磷酸酯。

### 3 结论

通过分别对 0~4 °C、40 °C 下辛硫磷甲醇溶液避光贮存的稳定性进行分析, 得出以下几点结论:

(1) 辛硫磷甲醇溶液在 0~4 °C 很稳定, 保存 280 d 后损耗不足 1%, 在该温度下辛硫磷甲醇储备液至少可以贮存 40 周; 而在 40 °C 下保存 160 d 后, 损耗增大, 达 8%。其动力学行为符合一级动力学方程式  $\ln [C]/[C_0] = -6 \times 10^{-4} t \cdot d^{-1}$ , 半衰期为 1 155.2 d。

(2) 在 40 °C 下辛硫磷能够发生醇解反应转化为 O-甲基-O, O-二乙基硫代磷酸酯, 其醇解过程通过

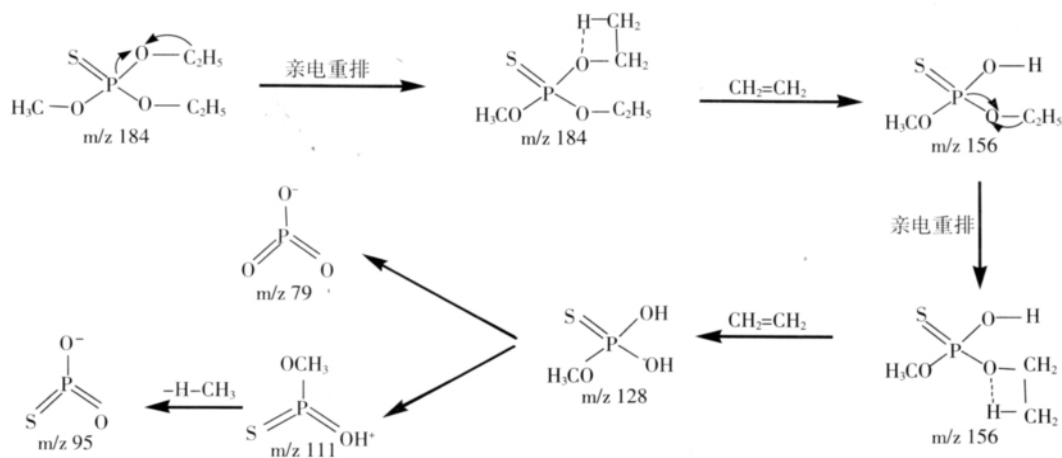


图 8 M 的 EI-MS 裂解途径

Figure 8 Fragmentation pattern of M by EI-MS

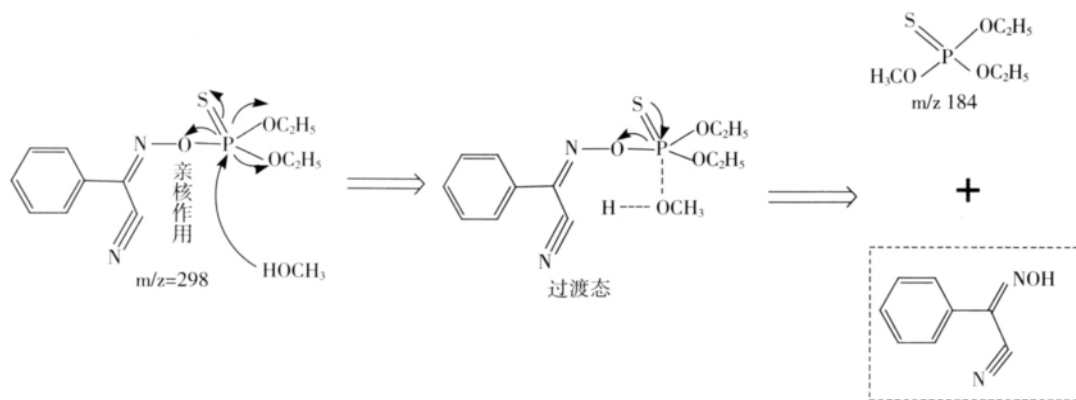


图 9 辛硫磷的醇解过程

Figure 9 Alcoholysis pathways of phoxim

甲氧基的亲核取代得以实现,但该醇解过程较缓慢。

#### 参考文献:

- [1] Ni Y N, Cao D X, Serge K. Simultaneous enzymatic kinetic determination of pesticides, carbaryl and phoxim, with the aid of chemometrics[J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 588(2) :131-139.
- [2] Hamscher G, Prieß B, Nau H. Determination of phoxim residues in eggs by using high-performance liquid chromatography diode array detection after treatment of stocked housing facilities for the poultry red mite (*Dermanyssus gallinae*)[J]. *Analytical Chimica Acta*, 2007, 586(1-2) : 330-335.
- [3] Angelo M, Marcello L. Neuropathy following isofenphos and phoxim poisoning. Clinical and experimental studies[J]. *Toxicology Letters*, 1996, 10(88) :23.
- [4] Howard V J, Fukuto T R. Selective toxicity of phoxim (phenylglyoxylonitrile oxime O, O-diethyl phosphorothioate)[J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 1971, 1(1) :44-60.
- [5] 魏 辉, 沈晋良, 吴 玮, 等. 3 个家蝇(*Musca domestica* L.) 种群及其乙酰胆碱酯酶对杀虫剂的敏感性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(3) :1054-1058.
- WEI Hui, SHEN Jin-liang, WU Wei, et al. Susceptibility of three housefly(*Musca domestica* L.) populations and their AchE to insecticides[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(3) :1054-1058.
- [6] Walter A M, Clifton E M. Degradation products of phoxim (Bay 77488) on stored wheat[J]. *J Agric Food Chem*, 1976, 24(2) :299-304.
- [7] Hans-Ulrich H, Wolfgang B. Metabolism of the insecticide phoxim in plants and cell suspension cultures of soybean[J]. *J Agric Food Chem*, 1995, 43(4) :1052-1056.
- [8] 谢洪学, 何丽君, 伍 艳, 等. 基于离子液体的液相微萃取-高效液相色谱法测定水中有机磷农药[J]. *分析化学*, 2007, 35(2) :187-190.
- XIE Hong-xue, HE Li-jun, WU Yan, et al. Determination of organophosphorous pesticides in water samples using ionic liquid-based liquid phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(2) :187-190.
- [9] 刘晓宇, 李爱芳, 陈 明, 等. 蔬菜中有机磷农药辛硫磷的化学发光分析研究[J]. *分析化学*, 2007, 35(12) :1809-1812.
- LIU Xiao-yu, LI Ai-fang, CHEN Ming, et al. Chemiluminescence assay of organophosphorous pesticides phoxim in vegetable [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(12) :1809-1812.
- [10] Dai K, Peng T Y, Chen H, et al. Photocatalytic degradation of commercial phoxim over La-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous suspension [J]. *Environment Science and Technology*, 2009, 43(5) :1540-1545.
- [11] 沈雨佳, 洪源范, 洪 青, 等. 辛硫磷降解菌 XSP-1 的分离、鉴定及其降解特性研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(12) :2833-2837.
- SHEN Yu-jia, HONG Yuan-fan, HONG Qing, et al. Isolation, identification and characteristics of a phoxim-degrading Bacterium XSP-1[J]. *Environmental science*, 2007, 28(12) :2833-2837.
- [12] 顾明松, 罗 毅. 毛细管气相色谱法测定热不稳定有机磷农药辛硫磷[J]. *色谱*, 1995, 13(6) :470-476.
- GU Ming-song, LUO Yi. Determination of thermo-labile organophosphorous pesticide phoxim by capillary gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 1995, 13(6) :470-471.
- [13] 渠桂荣, 杨冀州, 李建苹, 等. 辛硫磷和氯氰菊酯的大口径毛细管气相色谱定量分析研究[J]. *色谱*, 1997, 15(3) :252-253.
- QU Gui-rong, YANG Ji-zhou, LI Jian-ping, et al. Quantitative analysis of phoxim and cypermethrin using wide bore capillary column gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 1997, 15(3) :252-253.
- [14] 吴惠勤, 王云玉, 蔡明招, 等. 气相色谱-质谱法分析辛硫磷过程中热分解产物的研究[J]. *分析试验室*, 2009, 28(2) :100-103.
- WU Hui-qin, WANG Yun-yu, CAI Ming-zhao, et al. Study on decomposed products of phoxim in process of gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2009, 28(2) :100-103.
- [15] 王维国, 李重九, 李玉兰, 等. 有机质谱应用: 在环境、农业和法庭科学中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006 :75.
- WANG Wei-guo, LI Chong-jiu, LI Yu-lan, et al. Application of organic mass spectrometry: Application in environment, agriculture and forensic science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 :75.
- [16] Lin K D, Yuan D X, Deng Y Z, et al. Hydrolytic products and kinetics of triazophos in buffered and alkaline solutions with different values of pH[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2004, 52(17) : 5404-5411.
- [17] ZHAO Xue-heng, Hwang H M. A study of the degradation of organophosphorous pesticides with mass spectrometry[J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2008, 56(4) :646-653.