

微波辅助萃取 固相微萃取 气相色谱法同时测定 茶叶中的有机氯和拟除虫菊酯农药残留

袁 宁¹, 余彬彬¹, 张茂升¹, 曾景斌¹, 陈 曦^{1,2}

(1. 厦门大学化学化工学院化学系 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 建立了微波辅助萃取 固相微萃取 气相色谱 (MAE-SPME-GC) 同时测定茶叶中六六六(α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC 4种异构体)、滴滴涕类(DDD, DDE, o - p' -DDT, p - p' -DDT)、氯氰菊酯(cypermethrin)和氰戊菊酯(fenvalerate)等10种农药残留的方法。采用外标法定量,除氰戊菊酯外,农药的质量浓度与其色谱峰面积在一定范围内有较好的线性关系,相关系数为0.9705~0.9984。10种组分的加标回收率为64%~121%,相对标准偏差为10.4%~22.9%,检测限为1~50 ng/L。应用该方法测定了市场上3种茶叶中上述农药残留的含量。

关键词: 微波辅助萃取; 固相微萃取; 气相色谱; 残留测定; 有机氯农药; 拟除虫菊酯农药; 茶叶

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2006)06-0636-05 栏目类别: 研究论文

Simultaneous Determination of Residues of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides in Tea by Microwave Assisted Extraction Solid Phase Microextraction Gas Chromatography

YUAN Ning¹, YU Binbin¹, ZHANG Maosheng¹, ZENG Jingbin¹, CHEN Xi^{1,2}

(1. Key Laboratory of Analytical Sciences, Ministry of Education, Department of Chemistry,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The issue of residues including organochlorine and pyrethroid pesticides in tea has made a great attention of researchers and customers in the world. Although some analytical methods have well been established to detect these pesticides, the sample preparations are generally laborious, time consuming, and some of the procedures caused environmental pollution. Solid phase microextraction (SPME) is a novel sample preparation technique since it is of simplicity, high efficiency and solvent free. SPME was firstly developed to address the need to facilitate environment monitoring. In recent years, great efforts have been made in the analysis of pesticide residues in agricultural products by SPME. In this research, a microwave assisted extraction solid phase microextraction gas chromatography (MAE-SPME-GC) was applied for the simultaneous determination of organochlorine and pyrethroid pesticides, such as benzene hexa chlorides (α -BHC, β -BHC, γ -BHC and δ -BHC), 1-(2-chlorophenyl)-1-(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (o - p' -DDT), 2,2-bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethane (DDE), 2,2-bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethane (DDD), 2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)-1,1-trichloroethane (p - p' -DDT), cypermethrin and fenvalerate. All the tested pesticides were baseline separated under the experimental conditions, except for DDD and o - p' -DDT. The concentration of each pesticide was calibrated by external standard method. The linearities were found to be in the correlation coefficient range of 0.9705 to 0.9984 for the tested pesticides between the mass concentrations and peak areas, except for fenvalerate. The recoveries, relative standard deviations and detection limits for the 10 pesticides were 64%~121%, 10.4%~22.9% and 1~50 ng/L, respectively. The proposed method was successfully applied to the determination of organochlorine pes-

收稿日期: 2006-04-17

第一作者: 袁 宁, 男, 硕士研究生, 从事农残快速分离检测研究, E-mail: idiy@sina.com.

通讯联系人: 陈 曦, 男, 教授 博士生导师, Tel: (0592)2184530, E-mail: xichen@xmu.edu.cn.

基金项目: 福建省科技计划项目(2005F030, 2006Y0026).

ticide residues in three kinds of teas from the local market. The experimental results demonstrated that MAE SPME GC was a fast, sensitive and green technique for the analysis of trace quantity of pesticides in solid substrate foods.

Key words: microwave assisted extraction (MAE); solid phase microextraction (SPME); gas chromatography (GC); residue determination; organochlorine pesticides; pyrethroid pesticides; tea

茶叶是我国重要的农产品之一,也是传统的大宗出口商品。茶叶进口国,特别是欧盟、日本等经济发达国家,对进口茶叶制定了非常苛刻的农药最大残留限量(MRL)标准。由于农药残留问题,我国茶叶出口正面临严峻的考验和巨大的危机。

近年来,对农产品中微量农药残留的分析方法有不少的研究报道^[1-9]。其中常见的有气相色谱法(GC)^[1-6]、高效液相色谱法(HPLC)^[7]、质谱法(MS)^[8-9]、薄层色谱法(TLC)^[8]、酶联免疫分析法(ELISA)^[9]、生物传感器^[9]等方法。在关于食品中残留农药的各种检测技术中,GC方法以其快速、灵敏、分辨能力高、运行成本低的优点而成为最常用的农残检测方法。GC法农残测定中所采用的样品提取技术主要为索氏提取法^[1]、振荡法^[2]和均质法^[3]等,这些方法存在着有机溶剂用量大、耗时长、毒性大、废液处理难、对目标分析物的选择性差的缺陷,而微波萃取(MAE)^[4]、固相微萃取(SPME)^[5]、超临界流体萃取(SFE)^[6]、固相萃取(SPE)^[7]等技术已被应用于农残分析的样品前处理,减少了溶剂消耗,缩短了操作时间,提高了萃取的选择性。本文结合MAE和SPME这两种前处理新技术,对茶叶中的有机氯和拟除虫菊酯残留农药进行了有效的提取、净化和浓缩,实现了茶叶中农药残留量的快速检测。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

日本岛津GC 2010型气相色谱仪,配电子捕获检测器(ECD);ML 902定时恒温磁力搅拌器;格兰仕WD850B型家用微波炉(广东顺德市);SE 60微波萃取/消解罐(上海新仪微波化学科技有限公司);BRANSON 200超声波清洗器(美国);800型离心机,最大转速4 000 r/min。自制聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)SPME萃取头。40 mL样品瓶(带聚四氟乙烯(PTFE)硅橡胶密封垫)。10 mL具塞比色管在使用前经10%二甲基二氯硅烷正己烷溶液硅烷化处理,用甲醇清洗干净,烘箱中于150℃下烘干后备用。

六六六4种异构体(α BHC, β BHC, γ BHC, δ BHC)、滴滴涕异构体(DDD, DDE, *o*, *p*'-DDT, *p*, *p*'-

DDT)、氯氰菊酯和氰戊菊酯标液(100 mg/L,介质为石油醚)购自农业部环境保护科研监测所(北京),用丙酮逐级稀释成每种农药浓度均为100 μ g/L的混合标准工作溶液。二甲基二氯硅烷和其他试剂均为分析纯。实验使用的丙酮经加硫酸钠脱水后用全玻璃器皿重蒸馏。实验用水为Milli Q超纯水系统(美国MILLIPORE公司)所制超纯水。茶叶样品购自厦门市市场,使用前磨碎,过30目筛,于干燥器内保存。二甲基二甲氧基硅烷(DiMe DMOS)购于美国Sigma公司,二苯基二甲氧基硅烷(DDS)购于大连元永化工厂,甲基三甲氧基硅烷(MTMOS)、含氢硅油(PMHS)购自武汉大学化工厂。三氟乙酸(TFA, 99%)、二甲亚砷、四甲基氢氧化铵(40%水溶液)为分析纯。

1.2 PMPS固相涂层的制备

实验选用根据文献^[12]采用DiMe DMOS和DDS合成的羟基封端的聚甲基苯基硅氧烷,并通过改变DiMe DMOS和DDS的用量比控制PMPS中的苯基含量,从而调节涂层的极性。首先将DDS与DiMe DMOS混合,以1%TFA为催化剂,在60℃加热搅拌下进行共水解反应。反应结束后静置分出酸水,油层用水洗至中性并在减压下加热除去水分和低沸物,得到主要产物为环状硅氧烷和线形聚硅氧烷混合物。在反应装置中加入0.01%(质量分数)的(CH₃)₄NOH和1%(质量分数)的二甲亚砷,加热,在减压下进行开环聚合反应。反应结束后解除真空,在常压下升温到130℃分解催化剂,即得链端带羟基的PMPS。

将MTMOS, PMPS, PMHS, TFA按一定比例在涡旋混合器上混匀,将裸露的熔融石英纤维末端1 cm插入制得的溶胶溶液中一段时间,取出自然干燥过夜。最后在350℃的GC进样口中在氮气保护下老化2 h,即得到PMPS萃取头。

1.3 色谱条件

色谱柱:DB 5微极性石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μ m, J&W Scientific, USA);控制方式:恒压150 kPa,无分流进样4 min;进样口温度:280℃;检测器温度:300℃;载气和尾气:高纯氮(含量 \geq 99.999%);总流量50 mL/min,尾吹

气流量: 30 mL/min; 柱温升温程序: 100 °C(恒温 2 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 190 °C(恒温 2 min) $\xrightarrow{30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 °C $\xrightarrow{5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 300 °C(恒温 2 min)。固相微萃取解吸时间: 4 min。

1.4 样品处理

准确称取 0.500 0 g 茶叶置于萃取罐的聚四氟乙烯内罐中, 加入约 10 mL 丙酮, 密封后装入外罐中并旋紧罐盖。将萃取罐置于微波炉中, 以 60% 微波输出功率加热 10 min。取出萃取罐静置, 待冷却后打开, 提取液用滴管吸到 5 mL 离心管中, 在 4 000 r/min 转速下离心分离 5 min。清液倒入比色管中, 用丙酮定容到 10.0 mL, 摇匀。用微量注射器吸取 100 μL 注入样品瓶内, 用氮气小心吹干, 加入 PTFE 磁转子和 15.0 mL 含 5% (体积分数) 丙酮的纯水, 盖紧瓶盖防止丙酮挥发。将样品瓶放在超声波清洗器中超声 5 min 重新溶解样品。

萃取头在使用前在气相色谱仪的进样口中于 280 °C 下老化 1 h, 然后浸入所得到的溶液中, 在室温下恒速搅拌直接萃取 30 min。将萃取头收回不锈钢套管, 迅速将其插入气相色谱仪进样口中, 推出萃取头, 解吸 4 min 后进样。

1.5 定性、定量方法

根据农药标准品的保留时间定性, 采用外标法以峰面积定量。测定方法的相对标准偏差是对 0.10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的农药标准溶液平行测定 5 次, 以峰面积计算。每次萃取使用的标准溶液均重新配制。

2 结果与讨论

2.1 农药分离条件及组分的确定

气相色谱中固相微萃取的进样方式与直接进样的方式不同。由于 SPME 进样中目标物不是瞬间气化, 而是热解吸数分钟才能从萃取头上进入色谱柱, 因此必须采用程序升温分析, 否则色谱峰严重变形, 无法进行定量分析。在弱极性的 DB 5 柱上, 各种化合物基本上是按沸点顺序出峰。因此, 沸点很相近的 DDD、 α 、 p' -DDT 两种农药无法完全分开。在选定的色谱条件下, 10 种农药组分在 22 min 内全部流出, 各农药 SPME GC 分析保留时间分别为: α BHC 12.1 min, β BHC 12.9 min, γ BHC 13.1 min, δ BHC 13.7 min, DDE 16.5 min, DDD 17.0 min, α 、 p' -DDT 17.0 min, p 、 p' -DDT 17.5 min, 氯氰菊酯 20.5 min, 氰戊菊酯 21.4, 21.6 min。

2.2 农残提取方法及 SPME 萃取模式的选择

固相微萃取技术适用于环境样品中比较干净的

水样和大气中挥发性有机物的分析。但在测定固态样品中的有机污染物时, 必须先将试样中的目标成分从基体中提取出来, 制备成水溶液后进行 SPME 直接浸入萃取或顶空萃取。微波辅助萃取能够从基体中快速、高效地分离出待分析成分, 可使用的萃取剂有水、二氯甲烷、正己烷/丙酮、丙酮、甲醇等^[11]。虽然水对微波的吸收最强, 但有机氯和菊酯类农药在水中的溶解度很低(水溶性较大的 γ 六六六溶解度低于 10 mg/L, 氯氰菊酯在 20 °C 水中溶解度仅为 0.009 mg/L)。已有的测试结果表明, 茶叶中的农残进入茶水中的含量一般只有 1% 左右, 故以水作为萃取剂, 对水溶性大的农药的萃取效果尚好, 而对上述水溶性差的非极性农药的萃取效率并不高, 回收率较低^[12]。丙酮可以很好地溶解大多数农药, 且能吸收微波, 与水互溶, 为了将茶叶基体中的残留农药充分提取出来, 本文选择丙酮为微波萃取溶剂。

固相微萃取常用直接和顶空两种萃取方式。对分析组成复杂的样品, 如废水^[13]、底泥^[14]样品, 由于直接萃取基体干扰大, 而常采用顶空萃取以减少干扰。但顶空萃取的应用范围多局限于在水浴加热下有一定蒸气压的目标化合物。我们在对农药进行顶空 SPME 萃取试验中发现, 即使将标样溶液在水浴中加热到 90 °C 且加入 25% 氯化钠, 仍然无法检测出拟除虫菊酯农药。这可能是由于菊酯类农药的相对分子质量较高 ($M_r > 400$), 导致挥发性极低, 无法挥发到顶空。另外, 顶空萃取对实验参数要求比较苛刻, 实验结果的重现性不如直接萃取。所以本实验的萃取方式选择直接浸泡法, 同时萃取有机氯和菊酯类农药。

2.3 工作曲线及方法的检测限

用微量注射器取一定体积的 10 种农药质量浓度均为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准溶液置于样品瓶中, 吹干, 再加入磁力搅拌子和 15.0 mL 5% 丙酮水溶液, 制得质量浓度分别为 0.010, 0.050, 0.100, 0.200, 0.500, 1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的系列标准溶液, 然后旋紧带隔垫的瓶盖, 超声振荡 5 min。按 SPME GC 条件测定, 以峰面积 y 对组分相应的质量浓度 x ($\mu\text{g}/\text{L}$) 进行线性回归, 得到各种农药的线性范围、回归方程和相关系数 r^2 (见表 1)。

按上述步骤配制质量浓度为 0.005, 0.003, 0.001 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准溶液, 同法处理和测定, 按信噪比 $S/N \geq 3$ 确定检测限, 结果列于表 1。

2.4 方法的回收率及精密度

取 0.200 0 g 空白茶叶, 使用正己烷/丙酮(体积比为 1:1)混合溶剂提取 4 次, 室温下用氮气吹干。于萃取罐内罐中加入 1.00 mL 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标

准溶液,使各种农药添加量达 0.500 ng/g。室温下通氮气吹干溶剂,再加入 10 mL 丙酮,其余操作按“1.4”节方法操作,得到有机氯和菊酯类农药质量浓

度为 0.067 $\mu\text{g/L}$ 。得到方法的回收率范围为 64%~121%, 10 种 0.10 $\mu\text{g/L}$ 农药测定的相对标准偏差为 10.4%~22.9% (见表 1)。

表 1 SPME-GC 测定 10 种农药的工作曲线、检测限、回收率及测定精密度 (RSD)

Table 1 Calibration curves, detection limits, recoveries and precisions (RSDs) of 10 pesticides by SPME-GC determination

Pesticide	Linear range/ ($\mu\text{g/L}$)	Regression equation *	r^2	Detection limit/ (ng/L)	Recovery /%	RSD/%
α BHC	0.010 - 1.00	$y = 43843x + 619.54$	0.9946	10	121	13.3
β BHC	0.010 - 1.00	$y = 53651x + 1722.2$	0.9943	10	86	10.4
γ BHC	0.010 - 0.500	$y = 117154x + 2850$	0.9984	10	119	11.3
δ BHC	0.050 - 1.00	$y = 27082x + 1948.7$	0.9919	50	113	14.8
DDE	0.010 - 1.00	$y = 637651x + 74918$	0.9705	1	96	10.7
DDD	0.010 - 1.00	$y = 976931x + 94187$	0.9867	1	64	15.0
α, p' -DDT	0.010 - 1.00	$y = 316085x + 15989$	0.9964	10	79	11.8
p, p' -DDT	0.010 - 1.00	$y = 269268x + 2631.1$	0.9969	10	100	18.0
Cypermethrin	0.010 - 0.500	$y = 398573x + 25428$	0.9821	5	101	18.3
Fenvalerate	0.010 - 1.00	$y = 160021x + 26723$	0.9551	5	90	22.9

* y : peak area; x : mass concentration, $\mu\text{g/L}$.

从 10 种农药的化学结构上分析, GC/ECD 对六六六的检测灵敏度应该很高,但在实际色谱图上 4 种六六六异构体的响应却很低 (见图 1 a), 这可能是因为六六六在萃取头涂层/溶液基体之间的分配系数远比其他农药低, 萃取效率低, 造成回收率测定误差增大。在 DB-5 弱极性熔融石英毛细管柱上, 农药 DDD 与 α, p' -DDT 色谱峰重叠在一起, 影响了积分的准确性, 导致其回收率下降。一般定量分析方法理想的回收率范围在 80%~110% 之间, 考虑到农药残留分析属于痕量分析 (mg/kg 以下), 因此所获得回收率范围基本上能够满足实际应用的要求。

2.5 样品测定

分别称取 3 种茶叶样品各 0.5000 g, 按样品处理方法进行预处理和测定。使用有机溶剂提取茶叶样品中的农药时, 基体中大量存在的茶多酚、果胶、色素等也会同时被萃取, 基体干扰很大。为了减小茶叶基质共同萃取物的干扰, 实验取 100 μL 萃取后茶叶溶液, 用氮气吹干后再稀释到 15.0 mL 后进行测定^[15]。实验结果表明, 由于基体成分稀释了 150 倍, 大大减少了复杂共存组分与农药在萃取涂层上的竞争吸附, 提高了回收率。图 1 为农药标准水溶液和一个茶叶样品的色谱图。实际样品中的农药残留量按: 残留量 (ng/g) = $100 \times C_x \times 15.0 / 0.5000$ 计算, 式中 C_x 为同一种茶叶样品平行测定两次根据回归方程求得平均浓度。测定结果表明, 3 个茶叶样品都检测出 γ 六六六残留, 在乌龙茶样品 A、B 及绿茶样品中的残留含量分别为: 590.7, 315.9, 1210.5 ng/g ; 绿茶样品中还含有 98.16 ng/g 的氯氰菊酯农药 (见表 2)。

表 2 样品检测结果

Table 2 Determination results for samples

Pesticide	ng/g		
	Oolong tea A	Oolong tea B	Green tea
α BHC	ND ¹⁾	ND	ND
β BHC	ND	ND	ND
γ BHC	590.7	315.9	1210.5
δ BHC	ND	ND	ND
DDE	+ ²⁾	+	+
DDD	ND	ND	ND
α, p' -DDT	ND	ND	ND
p, p' -DDT	ND	ND	ND
Cypermethrin	+	+	98.16
Fenvalerate	+	ND	+

1) ND: not detected. 2) +: found but lower than the minimum concentration of the calibration curve.

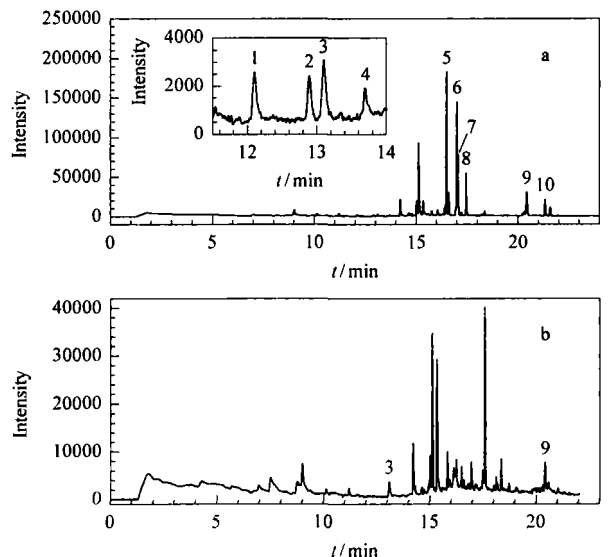


图 1 (a) 标准品和 (b) 绿茶样品的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of (a) standards and (b) a green tea sample

1. α BHC; 2. β BHC; 3. γ BHC; 4. δ BHC; 5. DDE; 6. DDD; 7. α, p' -DDT; 8. p, p' -DDT; 9. cypermethrin; 10. fenvalerate.

3 结论

本研究建立了一种可应用于茶叶中农残检测的固相微萃取预处理方法,克服了 SPME 用于固态样品中高沸点化合物分析的困难,有效减小了复杂基体成分的干扰;方法的灵敏度高,对有机氯、菊酯类农药的最低检出限能够达到 ng/L 级;样品处理方法简单,分析周期短;只需用少量的有机溶剂,对环境的污染小。该方法可作为茶叶中农药残留量的一种快速、半定量的分析手段。

参考文献:

[1] Yan Zheng, Zhang Yali, Feng Tianzhu, Zhou Wenyong, Ma Xiaoli. Chinese Journal of Analytical Chemistry (阎正, 张亚莉, 冯天铸, 周文英, 马晓莉. 分析化学), 2003, 31(1): 95

[2] Li Jige, Zhou Kai, Qi Shuangxiang. Chinese Journal of Health Laboratory Technology (李继革, 周凯, 戚双祥. 中国卫生检验杂志), 2005, 15(3): 306

[3] Wang Jianhua, Zhang Yibing, Tang Zhixu, Liu Xintong. Journal of Instrumental Analysis (王建华, 张艺兵, 汤志旭, 刘心同. 分析测试学报), 2005, 24(1): 100

[4] Luo Jianbo, Huang Weixiong. China Public Health (罗建波, 黄伟雄. 中国公共卫生), 2002, 18(3): 336

[5] Yu J X, Wu C Y, Xing J. J Chromatogr A, 2004, 1036: 101

[6] Li Xinshe. Food Science (李新社. 食品科学), 2003, 24(6): 124

[7] Huang Yongchun, Wang Jijun, Fu Xueqi, Huang Shizhong. Journal of Agro Environment Science (黄永春, 王继军, 傅学起, 黄士忠. 农业环境科学学报), 2004, 23(3): 615

[8] Zhang Jing, Kou Dengmin. Modern Instruments (张静, 寇登民. 现代仪器), 2005(1): 8

[9] Wang Zhiying. Tianjin Chemical Industry (王志英. 天津化工), 2006, 20(3): 19

[10] Li Qiang, Huang Guangsu, Jiang Luxia. China Synthetic Rubber Industry (李强, 黄光速, 江璐霞. 合成橡胶工业), 2004, 27(1): 10

[11] Li He, Li Gongke, Zhang Zhanxia. Chinese Journal of Analytical Chemistry (李核, 李攻科, 张展霞. 分析化学), 2003, 31(10): 1261

[12] Cai L S, Xing J, Dong L, Wu C Y. J Chromatogr A, 2003, 1015: 11

[13] Peng Jiagang, Wang Danhua, Wu Caiying. Journal of Instrumental Analysis (彭家钢, 王丹华, 吴采樱. 分析测试学报), 2004, 23(3): 18

[14] Huang Changjiang, Dong Qiaoxiang, Lei Zan, Wang Zhuangxiong, Zhou Kai. Acta Oceanologica Sinica (黄长江, 董巧香, 雷瓚, 王壮雄, 周凯. 海洋学报), 2005, 27(1): 57

[15] Simplicio A L, Boas L V. J Chromatogr A, 1999, 833: 35

欢迎订阅 欢迎投稿

《质谱学报》征订启事

国内刊号: CN 11 2979/TH 国际标准刊号: ISSN 1004 2997 邮发代号: 82 349 国外发行代号: Q 1717

《质谱学报》(季刊),是经国家科委批准,中国质谱学会、中科院北京科学仪器研制中心主办,中国原子能科学研究院承办的学术期刊,中国科学院核心期刊之一。

本刊的宗旨是刊登物理、化学、生物化学、材料化学、核科学、地球科学、生命科学等基础学科中质谱法的新理论、新方法、新技术及其在各领域的应用研究成果;介绍质谱学及其相关技术在上述前沿课题研究中的最新进展;反映质谱技术广泛应用于农业、石油、地质、药物、化工、临床医学、生物工程、原子能、同位素分析、环境监测、食品质控、材料分析、公安司法、军事部门等国民经济多领域的研究成果。本刊栏目设置有“研究报告”、“研究简报”、“综述”、“讲座”、“技术交流”、“实用信息”等。主要读者对象为从事分析化学研究和测试的科技人员及大中专院校师生。

本刊先后被美国《化学文摘(CA)》、俄罗斯《文摘杂志》、《中国科学引文数据库》、《中国科技论文数据库》、《中国生物学文摘》和中国生物学文献数据库、《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)》、《中国期刊全文数据库(CJFD)》、《中国学术期刊(光盘版)》、《中文科技期刊数据库》、《中国无机分析化学文摘》、《方正 Apabi 电子期刊》等收录,并已入网“万方数据——数字化期刊群”。本刊介绍网址 <http://www.cmss.org.cn/zpxb/shouye.htm>。

本刊国内外公开发行。大 16 开, 单价: 10.00 元/册, 全年 40 元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。

银行汇款

帐号: 02000266090088002 52
户名: 中国原子能科学研究院
开户行: 工商银行北京房山支行二六六分理处

邮局汇款

联系电话: 010 69357734; E-mail: jcmss401@163.com
网址: <http://www.jcmss.com.cn>
联系地址: 北京 275 信箱 65 分箱《质谱学报》编辑部
邮编 102413

汇款时请写明汇款用途: 订阅《质谱学报》杂志。