

固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法测定松子仁中的 28种有机氯农药和拟除虫菊酯农药

康庆贺¹, 吴岩^{1*}, 高凯扬², 李志斌³

(1. 黑龙江出入境检验检疫局, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 黑龙江大学化学化工与材料学院,
黑龙江 哈尔滨 150086; 3. 吉林大学化学学院, 吉林 长春 130012)

摘要 :建立了松子仁中28种有机氯农药和拟除虫菊酯农药多残留的在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱(GPC-GC/MS)分析方法。样品以乙腈-水(体积比为4:1)为提取剂高速匀浆提取,提取液经Aluminium-N固相萃取柱净化,除去样品中大部分的脂肪和甾醇等干扰基质,再经在线GPC进一步除去样液中的色素和脂肪等大分子干扰物质,有效地降低了样品复杂基质带来的背景干扰。加标水平为0.05 mg/kg时,大部分农药的回收率为70%~120%,相对标准偏差小于15%。28种农药的检出限为0.002~0.05 mg/kg。采用外标法定量,方法的线性关系和回收率结果均令人满意。实验证明,该方法是一种快速、准确、灵敏度高的同时检测松子仁中农药多残留的检测方法。

关键词 :固相萃取;在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱;有机氯农药;拟除虫菊酯农药;松子仁

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2009)02-0181-05 栏目类别 :研究论文

Determination of 28 organochlorine and pyrethroid pesticides in pine nuts using solid-phase extraction and on-line gel permeation chromatography- gas chromatography/mass spectrometry

KANG Qinghe¹, WU Yan^{1*}, GAO Kaiyang², LI Zhibin³

(1. Heilongjiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Harbin 150001, China;
2. Institute of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150086, China;
3. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract : An analytical method has been developed for the determination of 28 organochlorine pesticides and pyrethroid pesticides in pine nuts. The sample was extracted With acetonitrile-water (4:1, v/v) as the extraction solution by means of high-speed homogenization. The crude extract was purified by an Aluminium-N solid phase extraction column to remove most of the fat and sterols in the sample, then on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry (GPC-GC/MS) analysis was performed. The recoveries for the most of pesticides in the sample spiked with the standards of 0.05 mg/kg were 70% - 120%, and the relative standard deviations were less than 15%. The limits of detection of 28 organochlorine pesticides and pyrethroid pesticides were 0.002 - 0.05 mg/kg. The linear relationship and the recovery results were satisfactory. The method is rapid, accurate, highly sensitive, and can be used for the simultaneous determination of pesticide residues in pine nuts.

Key words : solid-phase extraction (SPE); on-line gel permeation chromatography-gas chromatography/mass spectrometry (GPC-GC/MS); organochlorine pesticides; pyrethroid pesticides; pine nuts

有机氯农药和拟除虫菊酯农药是一类广谱性杀虫剂,属于高效低毒农药。自上世纪问世以来,其新品种不断涌现,销量猛增,现已以很高的比例占领世

界农药市场。在我国,有机氯农药和拟除虫菊酯类农药的应用也相当普遍。目前对以上两类农药残留的研究多集中在茶叶、水果、蔬菜和粮谷等基质的检

* 通讯联系人:吴岩,助理工程师,主要从事食品安全研究和检测工作。E-mail: nkwyuan@163.com.

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划课题(No. 2006BAJ02A08-12).

收稿日期:2008-07-22

测^[1-7],关于坚果基质中这两类农药残留的检测报道不多,尤其对松子仁这种复杂样品基质的检测方法则少之又少。目前,欧盟对坚果中农药残留提出了 304 项限量要求,日本除对葵花籽等商品有具体要求外,还对其他坚果提出了 306 项农药残留的限量要求,美国等其他国家或地区也对坚果制定了相应的规定。我国仅制定了《出口坚果及坚果制品中匹克司残留量检验方法》等 7 个商检行业标准和绿色食品 1 项无公害标准,现有的坚果中有机氯和拟除虫菊酯农药多残留检测方法远不能解决坚果类食品安全问题。因此,研究坚果类食品中农药残留检测及确证技术,进一步完善现有的农药残留检测方法^[8-10],搭建组合式分析检测技术平台,开展新技术在坚果检测方面的应用研究,为解决现有坚果中农药残留快速检测方法针对性不强、覆盖率低等突出问题,具有极为重大的现实意义。

1 实验部分

1.1 仪器、材料和试剂

QP 2010 Plus 在线凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱联用(GPC-GC/MS)仪(日本岛津公司),配有程序升温气化进样口(PTV)和电子轰击离子(EI)源。高速匀浆机,氮吹仪,旋转蒸发器,高速离心机。

丙酮、环己烷、乙腈和正己烷均为农残级试剂,无水硫酸钠(分析纯)650℃下灼烧 4 h,贮于密封干燥器中备用。氯化钠(分析纯)200℃下烘干 2 h。

氯苯胺灵、六六六(有 4 种同分异构体)、氯草灵、五氯硝基苯、乙烯菌核利、七氯、艾氏剂、腐霉利、 α -硫丹、狄氏剂、滴滴涕(有 4 种同分异构体)、除虫菊素(有 4 种同分异构体)、异狄氏剂、乙酯杀螨醇、苜呋菊酯、联苯菊酯、甲氧滴滴涕、甲氰菊酯、三氟氯氰菊酯、氯苯嘧啶醇、氯菊酯(有 2 种同分异构体)、氟氯氰菊酯(有 2 种同分异构体)、氯氰菊酯(有 4 种同分异构体)、氟氰戊菊酯(有 2 种同分异构体)、硅醚菊酯、氟戊菊酯(有 2 种同分异构体)、氟胺氰菊酯(有 2 种同分异构体)、溴氰菊酯等农药标准品(纯度 $\geq 98.0\%$,北京陆桥责任有限公司)。

ENVI-Carb 固相萃取柱(1 000 mg,6 mL)、Florisil 固相萃取柱(1 000 mg,6 mL)、PSA 固相萃取柱(500 mg,3 mL)和 Aluminium-N 固相萃取柱(1 000 mg,6 mL)均购自 Supelco 公司。

1.2 分析条件

GPC 条件:凝胶色谱柱为 Shodex CLNpak EV-200(2.1 mm \times 150 mm);流动相为丙酮-环己烷(体积比为 3:7)混合溶液,流速为 0.1 mL/min;柱温为 40℃;进样量为 20 μ L。

GC-MS 条件:色谱柱为惰性石英毛细管(5 m

\times 0.53 mm);预柱为 DB-5MS 柱(5 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m);分析柱为 DB-5MS 柱(25 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m)。PTV 进样模式。进样口升温程序:120℃(保持 5.0 min) $\xrightarrow{100^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250℃(保持 41.7 min)。色谱柱升温程序:82℃(保持 5.0 min) $\xrightarrow{8^\circ\text{C}/\text{min}}$ 280℃(保持 5.0 min)。载气为氦气;EI 源温度为 200℃;接口温度为 280℃;扫描时间为 12.0~48.5 min;选择离子监测模式。

1.3 标准溶液的配制

分别准确称取适量的每种农药标准品,用正己烷分别配制成 100.0 mg/L 的标准储备液。根据需要再用正己烷逐级稀释成质量浓度为 0.005,0.01,0.05,0.2 和 0.5 mg/L 的系列混合标准工作溶液。

1.4 样品前处理

称取 5 g 粉碎的松子仁样品于 50 mL 的聚丙烯管中,加入 5 mL 水,再加入 20 mL 乙腈,用匀浆机高速匀浆 2 min。加入 4 g 氯化钠,密封后剧烈振荡 1 min,然后在 3 500 r/min 速率下离心 5 min。用 10 mL 移液管准确移取 10 mL 上清液至 15 mL 刻度离心管中,用氮气吹至近干,用正己烷溶解并定容至 1.0 mL 待用。

将 Aluminium-N 固相萃取小柱先用 3 mL 丙酮和 5 mL 正己烷进行预淋洗,然后将样品提取液上样,用丙酮-正己烷(体积比为 2:8)的洗脱液进行洗脱,收集洗脱液 12 mL 于 15 mL 的刻度离心管中,用氮气吹至近干,用丙酮-环己烷(体积比为 3:7)溶解并定容至 2.5 mL,供 GPC-GC/MS 测定。

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

由于松子仁为高脂肪含量的样品,其脂肪含量高达 70% 以上,且其中还含有大量的甾醇类物质^[11,12],这两大类物质是导致样品基质干扰的主要原因。图 1 为经匀浆提取后的松子仁样品在全扫描模式下的谱图。根据 NIST 谱库分析的结果,谱图中保留时间在 32.0~35.0 min,37.0~40.0 min 和 42.0~47.0 min 的主要干扰物质为脂肪酸和植物甾醇类物质,因此,以乙腈-水(体积比为 4:1)作为提取剂从样品中提取的脂肪和甾醇类等干扰物质相对于用丙酮提取的干扰物质会少很多。另外,对于脂肪含量高的松子仁样品来说,乙腈对脂肪和色素的溶解能力最小,且大多数农药在乙腈中的溶解度很高,而乙腈又对大多数样品基质的穿透能力强,在有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类等农药的分析中多用乙腈-水作提取溶剂^[13-15];同时也是

我国目前农药多残留分析中常用的提取溶剂^[16]。本文以乙腈-水(体积比为 4:1)作为样品中农药组分的提取剂既能得到很高的提取效率,又能在很大程度上降低脂肪和甾醇类物质的干扰。

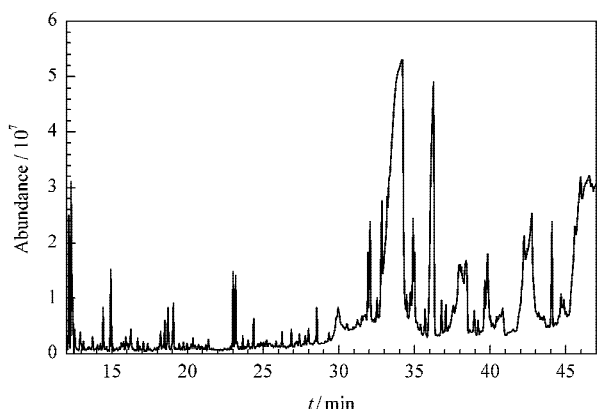


图 1 未净化的松子仁提取液的气相色谱-质谱总离子流图
Fig. 1 Total ion current chromatogram of the extract of pine nuts without clean-up
Extraction solvent: acetonitrile-water (4:1, v/v).

2.2 固相萃取条件的选择

松子仁样品基质中脂肪酸和甾醇类物质有强烈

的基质效应^[17-21],因而会影响被检测农药组分的回收率。本方法采用固相萃取技术来减弱样品的基质效应。通过大量的试验,优化了不同类型固相萃取柱的淋洗条件,比较了 ENVI-Carb、Florisil、PSA 和 Aluminium-N 等固相萃取小柱除去样品中脂肪酸和甾醇类物质的能力。ENVI-Carb 固相萃取柱的除脂能力相对最弱,样液过柱前后没有明显的净化效果;而 Florisil 和 PSA 固相萃取小柱的净化效果一般,净化后样液中还有少量的脂肪酸对待测农药有干扰;Aluminium-N 固相萃取柱的除脂能力相对最强,能够有效地降低样品的基质效应。图 2-b 为松子仁空白样品的气相色谱-质谱选择离子色谱图。

2.3 标准曲线和最低检出限

配制质量浓度分别为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 mg/L 的 28 种农药标准溶液,并进行 GPC-GC/MS 分析。以农药的选择离子的峰面积(A)对其质量浓度(C, mg/L)作图,得到的线性关系见表 1。表 1 中的检出限为空白松子仁中加入 28 种有机氯农药和拟除虫菊酯农药的混合标准溶液进行样品前处理后所能检测到的农药的最低检出浓度。

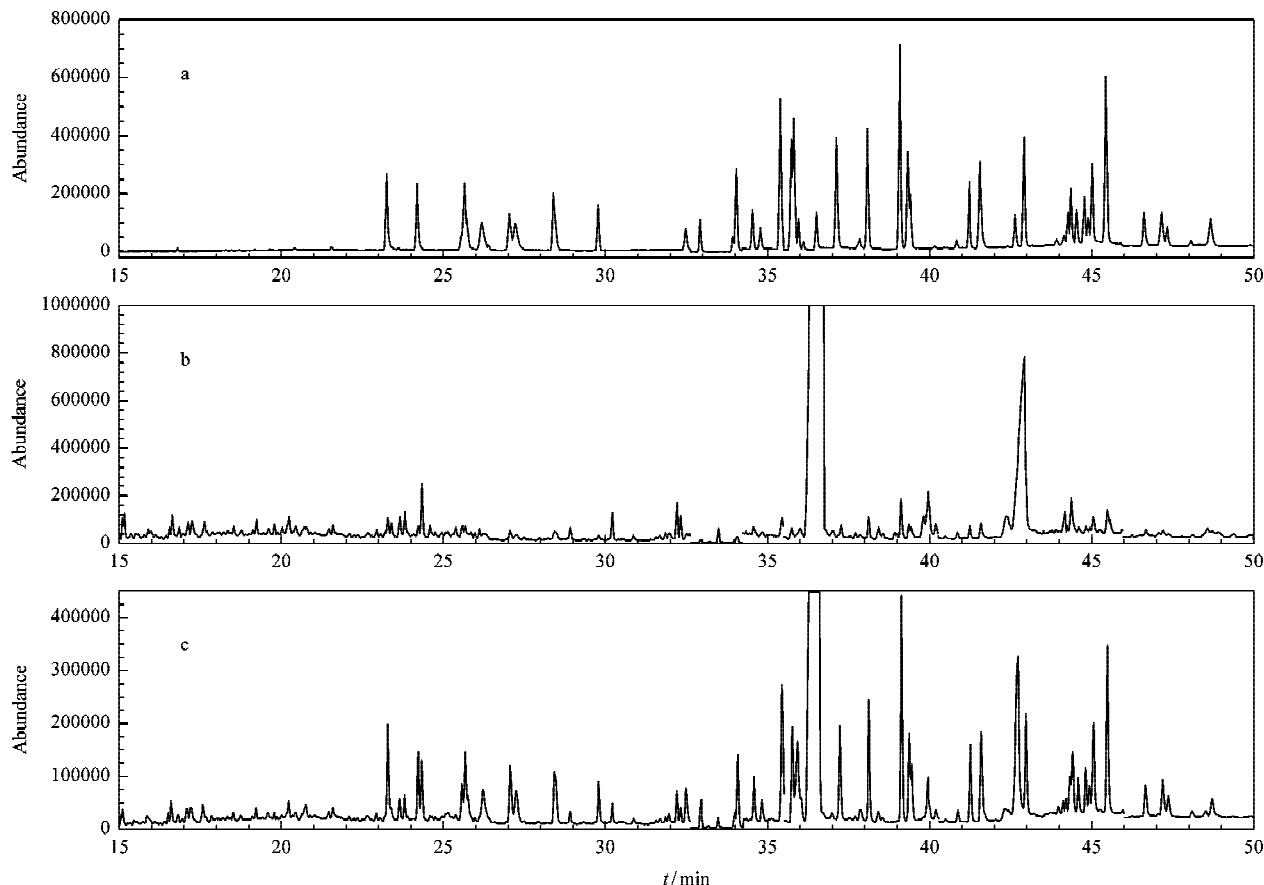


图 2 (a) 28 种有机氯农药和拟除虫菊酯类农药混合标准溶液、(b) 松子仁空白样品及 (c) 加标水平为 0.1 mg/kg 的空白样品的气相色谱-质谱选择离子流图

Fig. 2 SIM chromatograms of (a) a mixture of 28 organochlorine and pyrethroid pesticide standards, (b) a blank pine nut sample and (c) a pine nut sample spiked with 0.1 mg/kg of standards

For the retention times (t_R) and identifications of the peaks in Fig. 2-a and c, see Table 1.

表 1 28 种农药的色谱保留时间、定量、定性选择离子及相对丰度、线性关系及检出限
 Table 1 Retention times, quantitative ions, qualitative ions and relative abundances, linear relationships, detection limits of 28 organochlorine and pyrethroid pesticides

Compound	t_R /min	Quantitative ion (m/z)*	Qualitative ions (m/z)*	Linear regression equation**	r	LOD/(mg/kg)
Chlorpropham (氯苯胺灵)	23.266	213 (32)	171 (22), 154 (20), 127 (71)	$A = 8007C + 30.5$	0.982	0.01
α -BHC (α -六六六)	24.200	219 (87)	181 (98), 109 (57), 111 (57)	$A = 44446C - 6.4$	0.988	0.002
Chlorbufam (氯草灵)	25.607	223 (21)	171 (10), 164 (16), 127 (21)	$A = 65042C + 6.1$	0.991	0.01
β -BHC (β -六六六)	25.659	219 (87)	181 (98), 109 (57), 111 (57)	$A = 374572C - 23.2$	0.983	0.002
Quintozene (五氯硝基苯)	25.740	295 (83)	265 (42), 249 (71), 237 (100)	$A = 7054C + 15.9$	0.939	0.01
γ -BHC (γ -六六六)	26.204	219 (87)	181 (98), 109 (57), 111 (57)	$A = 17449C - 8.1$	0.999	0.005
δ -BHC (δ -六六六)	27.046	219 (87)	181 (98), 109 (57), 111 (57)	$A = 39635C + 19.6$	0.993	0.002
Vinclozolin (乙烯菌核利)	27.230	191 (97)	159 (10), 146 (31), 132 (34)	$A = 6006C + 10.8$	0.991	0.01
Heptachlor (七氯)	28.411	272 (72)	337 (16), 372 (6), 100 (100)	$A = 5274C - 28.0$	0.998	0.01
Aldrin (艾氏剂)	28.460	263 (54)	293 (24), 101 (36), 91 (41)	$A = 5095C - 13.4$	0.991	0.01
Procymidone (腐霉利)	29.780	285 (73)	283 (100), 255 (10)	$A = 5103C + 15.6$	0.993	0.02
α -Endosulfan (α -硫丹)	32.487	339 (71)	406 (2), 277 (58), 241 (100)	$A = 2704C + 19.8$	0.994	0.05
Dieldrin (狄氏剂)	32.937	263 (20)	345 (5), 277 (15), 380 (3)	$A = 9123C - 9.0$	0.992	0.01
p - p' -DDE (p - p' -滴滴依)	33.952	318 (68)	246 (100), 176 (29), 210 (14)	$A = 10234C + 9.7$	0.992	0.05
Pyrethrins-1 (除虫菊素-1)	34.053	123 (100)	136 (20), 107 (26), 302 (2)	$A = 907C + 15.8$	0.992	0.1
Endrin (异狄氏剂)	34.556	345 (17)	279 (36), 263 (61), 245 (32)	$A = 5935C + 13.2$	1.000	0.01
Chlorbenzilat (乙酯杀螨醇)	34.795	251 (100)	253 (71), 139 (87), 111 (37)	$A = 4104C - 20.0$	0.997	0.02
o - p' -DDT (o - p' -滴滴涕)	35.412	235 (100)	237 (65), 165 (43), 199 (13)	$A = 5093C - 19.5$	0.996	0.01
Pyrethrins-2 (除虫菊素-2)	35.737	123 (100)	136 (20), 107 (26), 302 (2)	$A = 1205C - 14.1$	0.996	0.05
Pyrethrins-3 (除虫菊素-3)	35.810	123 (100)	136 (20), 107 (26), 302 (2)	$A = 946C - 8.7$	0.995	0.05
Pyrethrins-4 (除虫菊素-4)	35.974	123 (100)	136 (20), 107 (26), 302 (2)	$A = 1005C - 10.5$	0.997	0.05
p - p' -DDT (p - p' -滴滴涕)	36.512	235 (100)	237 (65), 165 (43), 199 (13)	$A = 7480C - 26.9$	0.998	0.01
Resmethrin (苜呋菊酯)	37.137	123 (100)	143 (38), 171 (50), 338 (4)	$A = 8248C - 53.1$	0.985	0.01
Bifenthrin (联苯菊酯)	38.088	181 (100)	166 (32), 165 (32), 182 (16)	$A = 8016C - 6.1$	1.000	0.01
Methoxychlor (甲氧滴滴涕)	39.098	227 (100)	308 (2), 238 (4), 344 (2)	$A = 8905C - 12.5$	0.994	0.01
Fenpropathrin (甲氰菊酯)	39.339	181 (55)	265 (20), 349 (6), 208 (17)	$A = 3503C - 28.3$	1.000	0.02
Cyhalothrin (三氟氯菊酯)	39.413	181 (100)	197 (70), 208 (43), 141 (27)	$A = 5450C - 39.5$	1.000	0.02
Fenarimol (氯苯啶啉醇)	41.229	219 (50)	251 (39), 330 (18), 139 (100)	$A = 8552C - 38.0$	0.998	0.01
Permethrin-1 (氯菊酯-1)	41.564	183 (100)	184 (14), 163 (23), 165 (20)	$A = 7117C - 9.2$	1.000	0.01
Permethrin-2 (氯菊酯-2)	42.635	183 (100)	184 (14), 163 (23), 165 (20)	$A = 4053C - 3.6$	0.998	0.02
Cyfluthrin-1 (氟氯菊酯-1)	42.929	226 (49)	206 (39), 199 (29), 163 (100)	$A = 5102C - 8.3$	0.999	0.02
Cyfluthrin-2 (氟氯菊酯-2)	44.146	226 (49)	206 (39), 199 (29), 163 (100)	$A = 3108C - 3.9$	0.995	0.02
Cypermethrin-1 (氯氰菊酯-1)	44.266	181 (52)	208 (16), 163 (100), 165 (58)	$A = 21041C - 26.4$	0.997	0.05
Cypermethrin-2 (氯氰菊酯-2)	44.373	181 (52)	208 (16), 163 (100), 165 (58)	$A = 2317C + 12.4$	0.835	0.05
Cypermethrin-3 (氯氰菊酯-3)	44.548	181 (52)	208 (16), 163 (100), 165 (58)	$A = 3022C - 12.6$	0.995	0.05
Flucythrinate-1 (氟氰戊菊酯-1)	44.781	451 (12)	199 (100), 181 (42), 225 (13)	$A = 4131C - 5.6$	0.998	0.02
Cypermethrin-4 (氯氰菊酯-4)	44.893	181 (52)	208 (16), 163 (100), 165 (58)	$A = 2700C + 9.5$	0.992	0.05
Flucythrinate-2 (氟氰戊菊酯-2)	45.023	451 (12)	199 (100), 181 (42), 225 (13)	$A = 5900C - 5.9$	0.990	0.02
Silafluofen (硅醚菊酯)	45.452	179 (100)	151 (28), 258 (50), 286 (71)	$A = 8080C - 12.4$	0.989	0.01
Fenvalerate-1 (氟戊菊酯-1)	46.629	167 (84)	225 (29), 419 (14), 181 (52)	$A = 4604C - 9.5$	0.993	0.02
Fenvalerate-2 (氟戊菊酯-2)	47.156	167 (84)	225 (29), 419 (14), 181 (52)	$A = 3999C - 14.1$	0.995	0.02
Taufluvalinate-1 (氟胺菊酯-1)	47.156	250 (100)	181 (26), 252 (33), 208 (10)	$A = 9702C - 15.1$	0.996	0.01
Taufluvalinate-2 (氟胺菊酯-2)	47.333	250 (100)	181 (26), 252 (33), 208 (10)	$A = 4207C - 12.2$	0.998	0.02
Deltamethrin (溴氰菊酯)	48.674	253 (58)	255 (28), 181 (100), 209 (17)	$A = 8300C - 17.1$	0.998	0.01

* The data in the parentheses are the relative abundance, % . ** A : peak area; C : mass concentration, mg/L. Linear ranges: 0.02 - 0.5 mg/L.

2.4 方法的回收率及精密度

在空白松子仁样品中准确加入 28 种农药的混

合标准溶液, 分别制备添加水平为 0.05、0.2 mg/kg

的样品各 5 份(由于除虫菊素在 GC-MS 上的响应

值低,其添加水平为 0.2 (0.5 mg/L),按上述方法处理样品并进行 GPC-GC/MS 分析,计算平均回收率和精密度(有同分异构体的农药合并计算)。由表 2 可见所有农药的回收率均在 70%~120% 之间,精密度均小于 15%。

表 2 两种加标水平下 28 种农药的回收率和精密度($n=5$)Table 2 Recoveries and precisions of 28 organochlorine and pyrethroid pesticides at two spiked levels ($n=5$) %

Compound	0.05 mg/L		0.2 mg/L	
	recovery	RSD	recovery	RSD
Chlorpropham (氯苯胺灵)	80.12	5.8	82.52	6.5
Chlorbufam (氯草灵)	88.21	4.6	91.05	5.9
BHC (六六六)	79.02	6.8	75.11	4.3
Quintozene (五氯硝基苯)	83.24	8.1	85.16	6.5
Vinclozolin (乙烯菌核利)	76.54	6.1	78.32	5.5
Heptachlor (七氯)	84.24	4.3	88.35	5.6
Aldrin (艾氏剂)	91.25	5.1	104.6	6.1
Procymidone (腐霉利)	79.15	4.8	74.12	5.7
α -Endosulfan (α -硫丹)	75.88	6.8	78.54	4.8
Dieldrin (狄氏剂)	102.15	6.9	94.15	10.2
Pyrethrins (除虫菊素)	83.51 ¹⁾	5.5	76.12 ²⁾	7.6
Endrin (异狄氏剂)	84.25	4.8	89.13	8.5
Chlorbenzilat (乙酯杀螨醇)	102.3	6.4	94.58	6.4
DDT (滴滴涕)	80.25	6.2	78.45	5.5
Resmethrin (苜味菊酯)	92.46	7.8	94.25	10.5
Bifenthrin (联苯菊酯)	86.75	5.5	88.23	7.5
Methoxychlor (甲氧滴滴涕)	94.56	4.3	95.68	3.58
Fenpropathrin (甲氰菊酯)	101.23	4.2	108.15	3.8
Cyhalothrin (三氟氯菊酯)	95.46	5.6	100.12	5.5
Fenarimol (氯苯噻啉醇)	94.64	8.8	90.58	4.6
Permethrin (氯菊酯)	84.22	5.7	89.57	5.5
Cyfluthrin (氟氯菊酯)	94.23	7.9	90.85	5.6
Cypermethrin (氯氰菊酯)	100.26	6.6	105.58	8.2
Flucythrinate (氟氰戊菊酯)	72.83	10.5	84.58	5.8
Silafluofen (硅醚菊酯)	104.26	9.4	100.11	7.1
Fenvalerate (氟戊菊酯)	78.54	10.3	94.56	5.6
Taufluvalinate (氟胺菊酯)	89.55	6.3	96.58	8.9
Deltamethrin (溴菊酯)	102.15	10.6	110.28	11.3

1) spiked level : 0.2 mg/L. 2) spiked level : 0.5 mg/L.

3 结论

本方法采用固相萃取技术和先进的 GPC-GC/MS 技术相结合的分析方法,取代经典的 GPC 净化方式,将液相色谱与气相色谱-质谱有机地结合,解决了松子仁等高脂肪含量样品前处理复杂、基质干扰严重等难题,探索了一套新颖的样品前处理方法和仪器分析方法;同时为坚果类食品的农药多残留分析储备了大量的技术数据。该方法的建立解决了实际工作中坚果类样品农药残留监测缺少检测方法

的难题,提供了一种适合于松子仁中农药多残留分析的方便、快捷、准确的分析方法。

参考文献:

- [1] Lou Z Y, Chen Z M, Luo F J, et al. Chinese Journal of Chromatography (楼正云, 陈宗懋, 罗逢健, 等. 色谱), 2008, 26(5): 568
- [2] Wan Y Q, Yan A P, Xie M Y. Chinese Journal of Analytical Chemistry (万益群, 鄢爱平, 谢明勇. 分析化学), 2005, 33(5): 614
- [3] Huang B Y, Pan C P, Wang Y R, et al. Chemical Journal of Chinese Universities (黄宝勇, 潘灿平, 王一茹, 等. 高等学校化学学报), 2006, 27(2): 227
- [4] Garrido-Frenich A, Romero-Gonzalez R, Martinez Vidal J L, et al. J Chromatogr A, 2006, 1133: 315
- [5] Fan Y M, Huang S T, Yu X J, et al. Chinese Journal of Chromatography (樊苑牧, 黄绍棠, 俞雪钧, 等. 色谱), 2008, 26(5): 583
- [6] Yu S L, Yang G P, Fu M. Chinese Journal of Chromatography (于胜良, 杨桂朋, 付萌. 色谱), 2007, 25(4): 581
- [7] Hu B Z, Song W H, Xie L P, et al. Chinese Journal of Chromatography (胡贝贞, 宋伟华, 谢丽萍, 等. 色谱), 2008, 26(1): 22
- [8] Zrostikova J, Hajslova J, Godula M. J Chromatogr A, 2001, 937: 73
- [9] Rantakokko P, Yritys M, Vartainen T. J Chromatogr A, 2004, 1028: 179
- [10] Liu Y M, Wang Z H, Chu X G. Pesticides (刘咏梅, 王志华, 储晓刚. 农药), 2004, 43(10): 460
- [11] Wang M T, Mu J, Wu J. et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (王明泰, 牟俊, 吴剑, 等. 分析实验室), 2006, 25(11): 110
- [12] Wang J H, Chu X G. Chinese Journal of Analysis Laboratory (王建华, 储晓刚. 分析实验室), 2007, 26(12): 31
- [13] Hercegová A, DömötöröväM, Kružlicová D, et al. J Sep Sci, 2006, 29: 1102
- [14] Pang G F, Cao Y Z, Zhang J J, et al. J Chromatogr A, 2006, 1125(1): 1
- [15] Yuan J Q, Yong W, Cai H X, et al. Modern Scientific Instruments (袁家齐, 雍炜, 蔡慧霞, 等. 现代科学仪器), 2006, 5: 60
- [16] Zhang Y. Gansu Agricultural Science and Technology (张艳. 甘肃农业科技) 2006, 9: 28
- [17] Zhang Y, Huang Z Q, Li Y J, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (张莹, 黄志强, 李拥军, 等. 分析化学), 2002, 30(3): 377
- [18] Li Y, Chu X G, Zhong W K, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (李樱, 储晓刚, 仲维科, 等. 分析化学), 2004, 32(10): 1235
- [19] He L M, Liu X G, Zeng Z L. Chinese Journal of Chromatography (贺利民, 刘祥国, 曾振灵. 色谱), 2008, 26(1): 98
- [20] Anastassiades M, Maštovská K, Lehotay S J. J Chromatogr A, 2003, 1015: 163
- [21] Eller K I, Lehotay S J. Analyst, 1997, 122: 429