

分散固相萃取—气相色谱法测定稻谷中5种有机磷农药残留

徐明雅,潘丹杰,杨志成,张丞彦

(杭州市粮油中心检验监测站,浙江 杭州 310009)

摘要:建立中性氧化铝分散固相萃取—火焰光度气相色谱法测定稻谷中乐果、毒死蜱、马拉硫磷、水胺硫磷、三唑磷5种有机磷农药残留量的分析方法。样品粉碎后经乙腈提取,中性氧化铝分散萃取,萃取液于70℃水浴中氮吹干,丙酮定容后用带火焰光度检测器的毛细管气相色谱仪(GC-FPD)测定。结果表明,5种有机磷在0.05~5.00 μg/mL范围具有良好的线性关系,乐果、毒死蜱、马拉硫磷、水胺硫磷、三唑磷的线性相关系数均为0.999 9,检出限(LOD)为0.002 mg/kg,最低定量限(LOQ)为0.007 mg/kg。稻谷样品中低、中、高3个质量浓度的添加回收率在97.7%~108.0%之间,相对标准偏差(RSD, n=6)在0.8%~5.7%之间。方法可以满足稻谷中5种有机磷农药残留一次处理同时分析检测的要求。

关键词:分散固相萃取;气相色谱;稻谷;有机磷农药残留

中图分类号:TS 207.3;O657.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)04-0075-05

Determination of 5 organophosphorus pesticides residues in paddy by dispersive solid phase extraction – gas chromatography

XU Ming – ya, PAN Dan – jie, YANG Zhi – cheng, ZHANG Zheng – yan

(Hangzhou Monitoring Station of Grain and Oil Central, Hangzhou Zhejiang 310009)

Abstract: A fast method was developed for the determination of 5 organophosphorus pesticide residues (dimethoate, chlorpyrifos, malathion, isocarbophos, fenitrothion) in paddy by neutral alumina dispersive solid phase extraction – gas chromatography with flame photometric detector (DSPE – GC – FPD). The powdered samples were extracted with acetonitrile. The extract was purified by neutral alumina DSPE, dried by nitrogen evaporator with water bath at 70℃, and dissolved by acetone and determined by capillary gas chromatograph with flame photometric detector (CGC – FPD). The results showed that the 5 organophosphorus pesticide showed a good linear relationship in the range of 0.05 ~ 5.00 μg/mL, all of their linear correlation coefficients were 0.999 9, the limit of detection was 0.002 mg/kg, and the minimum quantitative limit was 0.007 mg/kg. The spiked recoveries at three levels of standard additions in paddy were between 97.7% ~ 108.0%, and the RSDs (n=6) were between 0.8% ~ 5.7%. This method could be used to determine 5 organophosphorus pesticide residues in paddy at the same time.

Key words: dispersive solid phase extraction; gas chromatography (GC); paddy; organophosphorus pesticide residues

有机磷农药在农业生产中运用广泛,但毒性大,对人体健康和生态环境有很大的危害。浙粮发[2012]47号文件明确规定:浙江省储备稻谷出库销售时必须检验乐果、毒死蜱、马拉硫磷、水胺硫磷、三

唑磷5种农药残留量,以确保本省口粮市场粮食安全。依据国标GB 2763—2014《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》^[1]的规定,这5种有机磷的检测涉及4种检测方法:GB/T 5009.20^[2]、GB/T 5009.145^[3]、GB/T 19649^[4]和GB/T 20770^[5],前处理所用的提取溶剂、净化方法及仪器

收稿日期:2015-01-29

作者简介:徐明雅,1982年出生,女,工程师,硕士。

要求各不同(见表1),无法一次性同时提取、净化、检测。因此,探索建立适合同时检测上述5种农药残留的快速检测方法对浙江省粮食质量安全把关具有现实意义。

表1 列入浙江省储备稻谷质量安全的5种有机磷农药

| 序号 | 项目 | 检测方法/仪器 | 提取溶剂 | 净化方法 |
|----|------|---|--|--|
| 1 | 乐果 | GB/T 5009.20 /GC-FPD | (1)二氯甲烷: | (1)液-液萃取: |
| 2 | 毒死蜱 | GB/T 5009.145 /GC-FTD | GB/T 5009.20 第2法 | GB/T 5009.20第1法 和GB/T 5009.145 |
| 3 | 马拉硫磷 | GB/T 5009.20 GB/T 5009.145 GB/T 19649 | (2)丙酮: GB/T 5009.145 和 GB/T 5009.20第1 法 | (2)中性 Al ₂ O ₃ 萃取: GB/T 5009.20第2法 (3)Envi-18柱,Envi-Carb柱串联 Sep-Pak NH ₂ 柱净化:GB/T 19649 |
| 4 | 水胺硫磷 | GB/T 19649 /GC-MS | (3)乙腈:GB/T 19649 和 GB/T 20770 | (4)凝胶渗透色谱:GB/ T 20770 |
| 5 | 三唑磷 | GB/T 19649 /GC-MS GB/T20770 /HPLC-MS | | |

粮食中有机磷农药残留量检测国标方法^[2-3,14]中样品提取普遍采用振荡提取,也有加速溶剂萃取法的应用^[4],另外文献报道了超临界流体萃取法^[6]、均质提取法^[7]、超声波辅助提取法^[8]等,后面四种提取方法具有提取时间短、效率高的优势,但是也存在仪器设备昂贵、样品单次处理数量有限的问题,所以振荡提取方式仍被普遍采用。

农药残留检测中样品净化主要采用液-液萃取法^[2]、凝胶渗透色谱法^[5]、固相萃取柱法^[4,9-10]和基质分散固相萃取法^[11-13]等。液-液萃取法是经典的样品净化方法,但是溶剂使用量大,操作繁琐,目标物回收也往往不是很理想;凝胶渗透色谱法净化能有效去除油脂等大分子基质,但是有机溶剂用量大而且对小分子基质的净化能力不强;基质分散固相萃取法和固相柱萃取法近年来得到了越来越广泛地应用,其中固相萃取柱法需要预处理、上样、洗脱等多个步骤,样品上样前需要预浓缩,去除复杂基质时往往需要串联不同填料的柱子多步萃取、洗脱,操作复杂,消耗溶剂多,不适合大批量样品快速处理,而基质分散固相萃取法只采用简单的振荡,操作简单,经济快速。

国标方法^[2-5]中有机磷农药残留检测方法主要是气相色谱法和气相色谱质谱法与液相色谱串联质谱法,其中,气相色谱法中用到的检测器是火焰光度检测器(FPD)和火焰热离子检测器(FTD)。质谱法虽然可以实现几十种甚至上百种农药同时检测和定性分析,但是仪器昂贵,对样品前处理要求高,样品

净化不充分,容易污染离子源,故气相色谱法仍然是有机磷农药检测中最常用的方法。火焰光度检测器和氮磷检测器是有机磷特异性检测器,国标方法中也有氮磷检测器的应用^[14],但是火焰光度检测器仅对磷化合物有响应,特异性更强,比氮磷检测器更不易受基质干扰^[7],更稳定。

本研究采用国标方法^[2-5]中样品制备和提取净化方式,采用气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)检测,以期实现稻谷中乐果、毒死蜱、马拉硫磷、水胺硫磷、三唑磷5种有机磷农药残留一次处理同时测定。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

稻谷:杭州粮食收储公司;农药标准溶液(100 ± 0.07 μg/mL;毒死蜱,100 ± 0.08 μg/mL;马拉硫磷,100 ± 0.11 μg/mL;水胺硫磷,100 ± 0.05 μg/mL;三唑磷,100 ± 0.19 μg/mL):农业部环境保护科研监测所;乙腈、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷等(均为色谱纯):德国 CNW 公司;C₁₈固相萃取柱(1 g/6 mL):迪马科技;活性炭、中性氧化铝(层析用):上海五四化学试剂有限公司;中速定性滤纸:杭州沃华滤纸有限公司。

1.2 仪器与设备

DB-1701(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)和 HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)色谱柱:美国安捷伦公司;6890N-5975 气质联用仪(配有火焰光度检测器):美国安捷伦公司;Perten3303 实验磨:瑞典波通公司;SHA-B 恒温振荡器:常州国华电器有限公司;KH2200E 型超声波清洗器:昆山禾创超声仪器公司;DC-24 水浴控温氮吹仪:上海安谱科学仪器公司;WXW-80A 旋涡混合器:上海医科大学仪器厂;SJ-II 食品均质仪:中国科学院上海昆虫研究所。

1.3 标准溶液的配制

5种有机磷混合标准曲线系列溶液:按农药标准样品证书使用方法将安瓿瓶中体积分别为1.0 mL、质量浓度分别为100 μg/mL的5种有机磷单标标准溶液全转移到10 mL容量瓶中,丙酮定容得到质量浓度为10 μg/mL的混合标准溶液,用丙酮逐级稀释得到系列质量浓度:0.05、0.10、0.25、0.50、1.00、2.50、5.00 μg/mL。

1.4 样品前处理

按 GB 5491—1985《粮食、油料检验 扦样、分样

法》^[15]用分样器法,分别取代表性样品约 100 g,经实验磨粉碎,过 20 目筛^[2-5]制成稻谷试样,准确称取该试样 10 g(精确到 0.01 g)到 150 mL 具塞刻度三角瓶中,加入 25.0 mL 乙腈,在 120 r/min、40 °C 恒温振荡中提取 20 min,用中速定性滤纸过滤,取滤液 15 mL 于具塞刻度试管中,加入 1.0 g 中性氧化铝,涡旋或振荡 1 min,静置片刻,用中速定性滤纸过滤,取滤液 10.0 mL,在 70 °C 水浴中氮吹浓缩至干,加 2.0 mL 丙酮涡旋溶解,进行 GC- FPD 检测。

1.5 气相色谱条件

色谱柱: DB-1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 进样口温度: 250 °C; 进样量: 1 μL, 不分流进样; 载气: 高纯氮气, 流速(恒流) 2.0 mL/min; 程序升温: 初始温度 140 °C, 保持 1 min, 20 °C/min 升温至 200 °C, 保持 1 min, 再以 10 °C/min 升温至 250 °C, 保持 5 min, 共计 15 min; 检测器: 250 °C, 高纯氢气 75 mL/min, 高纯空气 100 mL/min。

2 结果与分析

2.1 样品提取

2.1.1 提取溶剂

丙酮、二氯甲烷、乙腈、乙腈+水(5:2, V/V)、30~60 °C 石油醚、乙酸乙酯是农药残留检测中常用的提取溶剂,通过对加标样品进行提取测定的方法考察上述溶剂对 5 种有机磷的提取效果,操作如下:取未检出农药残留的稻谷粉碎试样 10 g(精确到 0.01 g)于 150 mL 具塞锥形瓶中,准确加入 5 种有机磷农药的混标,各农药的加标水平为 0.1 mg/kg,充分混匀后静置 24 h 以上促使样品充分吸收。准确加入 25.0 mL 试剂,振荡提取并过滤,取滤液 10.0 mL,不净化,直接在 70 °C 水浴氮吹至干,加入 2.0 mL 丙酮溶解后得到测试液待测。同时进行空白试验,取滤液 10.0 mL,氮吹至干后 105 °C 烘干至恒重,计算不挥发物的质量。各试验平行测定 3 次,结果平均值见表 2。实验结果表明:丙酮、二氯甲烷提取率最高;乙腈次之,乙腈加水后对三唑磷的提取率反而下降;乙酸乙酯对水胺硫磷和三唑磷的提取率略差且提取液颜色深,石油醚对乐果的提取率仅为 25.2%,最不适合。测试液颜色深、提取液中不挥发物含量高说明杂质含量高,不利于进一步净化,对色谱系统也容易造成污染。选择提取液中杂质含量最低、提取率较高的乙腈作为提取溶剂,有利于下一步的净化。

表 2 提取溶剂对提取率影响 %

| 项目 | 丙酮 | 乙腈 | 乙腈+水 | 二氯甲烷 | 石油醚 | 乙酸乙酯 |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 乐果 | 102.7 | 101.2 | 100.6 | 101.9 | 25.2 | 97.6 |
| 毒死蜱 | 101.7 | 99.7 | 100.8 | 100.7 | 100.9 | 101.4 |
| 马拉硫磷 | 101.2 | 98.7 | 101.0 | 99.5 | 101.2 | 101.2 |
| 水胺硫磷 | 100.7 | 99.0 | 99.6 | 98.3 | 74.8 | 93.6 |
| 三唑磷 | 99.7 | 100.8 | 96.2 | 100.4 | 98.5 | 95.0 |

2.1.2 液固比

以乙腈作为提取剂,进一步考察了溶剂用量与样品质量比值(液固比)对加标样品中 5 种有机磷提取率的影响。结果显示:加标水平 0.1 mg/kg 下,液固比 25:10、30:10、40:10、50:10 mL/g 时对 5 种有机磷农药的提取率结果接近,都可以达到 98% 以上。节能环保考虑,确定 10 g 样品乙腈用量为 25 mL。

2.1.3 提取方式

静止提取、振荡提取、均质、超声波辅助提取是分析检测中常用的提取方式,比较了室温(15~20 °C)静止过夜(15 h)、25 °C 恒温 120 r/min 振荡 1 h、3 000 r/min 均质 5 min、25 °C 超声波辅助提取 10 min 四种提取方式的提取率,结果见表 3。结果

表 3 提取方式对提取率的影响 %

| 项目 | 提取方式 | | | |
|------|---------|------------------|----------------------|-----------------|
| | 静止 15 h | 120 r/min 振荡 1 h | 3 000 r/min 均质 5 min | 超声波辅助 提取 10 min |
| 乐果 | 102.1 | 101.2 | 95.6 | 94.5 |
| 毒死蜱 | 100.5 | 99.7 | 101.1 | 95.1 |
| 马拉硫磷 | 99.8 | 98.7 | 98.4 | 96.3 |
| 水胺硫磷 | 100.2 | 99.0 | 102.4 | 100.5 |
| 三唑磷 | 102.6 | 100.8 | 100.2 | 102.4 |

表明,均质和超声波辅助提取对乐果的提取相对较低,该两种方式虽然时间较短、效率高,但是均质一次只能处理一个样品,样品切换需要清洗刀头,超声波辅助提取则受设备容积的限制,一次处理的样品数量也有限,不适合大批量样品操作;静止过夜(15 h)与振荡 1 h 的回收效果相当,这两种提取方式设备要求低,适合批量样品同时处理。对振荡提取的温度和时间进一步优化,比较了提取温度分别为 20、30、40 °C 时,提取时间分别为 10、20、30、40、50、60 min 时的提取效果。结果表明:3 个温度条件下,5 种有机磷提取率都达到 95% 以上需要的最短时间分别为:20 °C 时 40 min,30 °C 时 30 min,40 °C 时

20 min。故实验选择提取条件为 40 ℃ 恒温振荡提取 20 min。

2.2 样品净化

FPD 检测器仅对磷化合物有响应,抗干扰能力强,但是工作中发现,样品若经丙酮提取,浓缩后直接进样,对进样系统污染严重,重复进样几十次后,响应值明显下降,特别是三唑磷的响应值下降尤为显著,降到 50% 以下。本实验考察了分散固相萃取和固相萃取小柱两种净化方式,具体操作如下:(a) 固相分散萃取:取样品提取液滤液 15 mL 于具塞试管中分别加入一定量的吸附剂(活性炭、中性氧化铝)涡旋 1 min,静置后,取萃取滤液 10.0 mL 氮吹至干,丙酮溶解得测试液待测;(b) 固相萃取柱:取样品提取液滤液 10.0 mL,浓缩后以 1 mL 丙酮溶解样品待上样;C₁₈ 柱依次以 5 mL 丙酮活化、上样、5 mL 丙酮;二氯甲烷(1:1, V/V)淋洗 2 次,收集液氮吹至干,丙酮溶解用于测定。

从净化得率、10 mL 提取液净化后不挥发物质量、测试液颜色三方面综合评价净化效果,结果见表 4。结果表明:(1)C₁₈ 柱固相萃取后测试液颜色没有变浅,不挥发物质量没有降低,没有起到净化作用;(2)活性炭可有效吸附色素使得测试液颜色变浅,但是不挥发物质量没有明显降低,而净化前后 5 种农药的得率显著降低,不适用;(3)中性氧化铝可使试液颜色变浅、不挥发物含量降低、净化前后得率未降低,是理想的净化介质。且分散固相萃取比固相萃取柱操作更简便,故本实验采用中性氧化铝分散萃取的净化方式。

表 4 净化方式对提取率的影响 %

| 项目 | 净化方式 | | | | |
|------|-------|-------------------|------------|---------------------------|--------------|
| | 未净化 | C ₁₈ 柱 | 活性炭 (1.0g) | 活性炭 + 中性氧化铝 (0.5g + 0.5g) | 中性氧化铝 (1.0g) |
| 乐果 | 101.2 | 101.7 | 92.8 | 97.8 | 101.9 |
| 毒死蜱 | 99.7 | 100.1 | 53.1 | 81.3 | 97.6 |
| 马拉硫磷 | 98.7 | 100.6 | 83.2 | 97.2 | 100.7 |
| 水胺硫磷 | 99.0 | 96.0 | 69.6 | 85.9 | 98.1 |
| 三唑磷 | 100.8 | 101.7 | 54.4 | 72.2 | 99.4 |

2.3 气相色谱条件

HP-5、DB-1701 是农药残留气相色谱分析中常用的毛细管柱,对气相色谱的柱流量、升温程序等条件进行了优化,并考察了这两根毛细管柱对 5 种有机磷的分离效果。图 1 是 5 种有机磷质量浓度分别为 2.0 μg/mL 的混合标准溶液通过两根毛细管

柱分离分析的比较色谱图。由图可见,毒死蜱和马拉硫磷在两毛细管柱中出峰顺序相反;相同浓度下,前出峰的 4 种有机磷在 HP-5 柱中峰高响应低于 DB-1701 柱的一半,而最后出峰的二唑磷在 HP-5 柱的响应略佳。整体考虑,采用 DB-1701 毛细管柱作为分析柱。

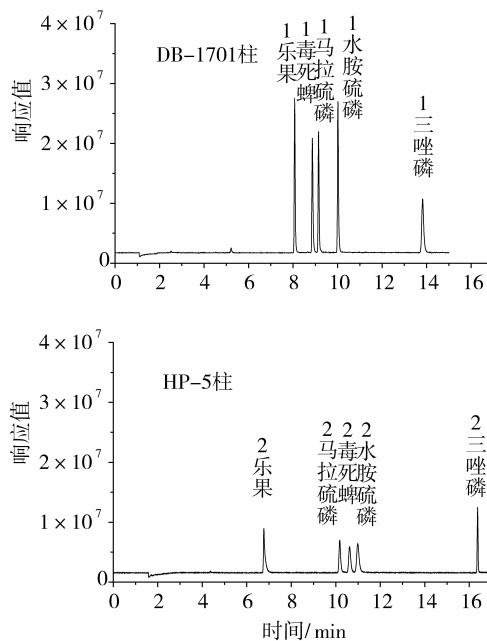


图 1 5 种有机磷农药的色谱图

2.4 线性范围和检出限

对 5 种有机磷农药混合标准溶液系列进样分析,结果表明,0.05 ~ 5.00 μg/mL 范围具有良好的线性关系,以溶液中各有机磷的质量浓度 (X, μg/mL) 对峰面积 (Y) 进行线性回归,线性回归方程分别为:乐果 $Y = 3 \times 10^8 X - 169\,221$, $R = 0.999\,9$;毒死蜱 $Y = 3 \times 10^8 X - 2 \times 10^6$, $R = 0.999\,9$;马拉硫磷 $Y = 3 \times 10^8 X - 2 \times 10^6$, $R = 0.999\,9$;水胺硫磷 $Y = 3 \times 10^8 X - 2 \times 10^6$, $R = 0.999\,9$;三唑磷 $Y = 2 \times 10^8 X + 5 \times 10^6$, $R = 0.999\,9$ 。

采用在空白基质中添加农药标准溶液的方法,以 3 倍 S/N 值计算出的检出限 (LOD) 为 0.002 mg/kg,以 10 倍 S/N 值计算出的最低定量限 (LOQ) 为 0.007 mg/kg。

2.5 回收率和精密度

取不含农药的稻谷样品,粉碎,准确称取 10.00 ± 0.01 g 于 150 mL 锥形瓶中,然后准确加入一定量的农药混标溶液,充分混匀,配成低、中、高 3 个浓度的质量控制 (QC) 样品,平衡 48 h 以促进样品充分吸收并挥去丙酮,待样品表面干燥后,加入 25.0 mL 乙腈进行提取,中性氧化铝净化,氮吹至干,丙酮定

容,用 GC - FPD 测定,每一浓度平行测定 6 次,测定结果平均值、回收率和相对标准偏差(见表 5)。结果表明,样品中低、中、高 3 个浓度的添加均具有较好的精密度与准确度,回收率在 97.7%~108.0% 之间,相对标准偏差(RSDs)在 0.8%~5.7% 之间,方法稳定可靠。

表 5 加标实验测定结果平均值、回收率和精密度

| (n=6, $\bar{x} \pm s$) | | | | |
|-------------------------|------------------|-------------------|-------|-------|
| 农药 | 加标水平 /(mg/kg) | 测定值 /(mg/kg) | 回收率/% | RSD/% |
| 乐果 | | 0.010 5 ± 0.000 6 | 105.0 | 5.7 |
| 毒死蜱 | | 0.010 6 ± 0.000 2 | 106.0 | 1.9 |
| 马拉硫磷 | 0.01 | 0.010 8 ± 0.000 3 | 108.0 | 2.8 |
| 水胺硫磷 | | 0.010 2 ± 0.000 4 | 102.0 | 3.9 |
| 三唑磷 | | 0.010 5 ± 0.000 2 | 105.0 | 1.9 |
| 乐果 | | 0.097 7 ± 0.001 5 | 97.7 | 1.5 |
| 毒死蜱 | | 0.104 7 ± 0.003 2 | 104.7 | 3.1 |
| 马拉硫磷 | 0.10 | 0.104 8 ± 0.002 5 | 104.8 | 2.4 |
| 水胺硫磷 | | 0.101 3 ± 0.003 8 | 101.3 | 3.8 |
| 三唑磷 | | 0.102 7 ± 0.005 5 | 102.7 | 5.4 |
| 乐果 | | 1.003 7 ± 0.027 4 | 100.4 | 2.7 |
| 毒死蜱 | | 1.048 2 ± 0.027 9 | 104.8 | 2.7 |
| 马拉硫磷 | 1.00 | 1.037 3 ± 0.019 3 | 103.7 | 1.9 |
| 水胺硫磷 | | 1.039 7 ± 0.008 1 | 104.0 | 0.8 |
| 三唑磷 | | 1.044 7 ± 0.011 3 | 104.5 | 1.1 |

3 结论

本实验在国标 GB/T 5009.20—2003、GB/T5009.145—2003、GB/T 19649—2006 等检测方法的基础上,对样品制备、提取净化、检测条件等进行探索,建立了稻谷中 5 种有机磷农药残留的分析方法。结果表明:该方法操作简单,前处理设备要求低,灵敏度高、线性范围宽,稳定可靠,实现了稻谷样品经一次前处理,同时可测定 5 种有机磷农药残留量。

参考文献:

- [1] GB 2763—2014, 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [2] GB/T 5009.20—2003, 食品中有机磷农药残留量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [3] GB/T 5009.145—2003, 植物性食品中有机磷和氨基甲酸酯类农药多种残留的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [4] GB/T 19649—2006, 粮谷中 475 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [5] GB/T 20770—2008, 粮谷中 486 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [6] VALVERDE A, AGUILERA A, RODRIGUEZ M, et al. Evaluation of a multiresidue method for pesticides in cereals using supercritical fluid extraction and gas chromatographic detection[J]. Journal of Environmental Science & Health, Part B—Pesticides, Food Contaminants, & Agricultural Wastes, 2009, 44(3): 204–213.
- [7] 左海根, 占春瑞, 伍彩花, 等. 气相色谱法测定大豆中 24 种有机磷农药的残留量[J]. 理化检验 - 化学分册, 2010, 46(10): 1201–1204.
- [8] 万益群, 钟瑶, 鄢爱平, 等. 超声波辅助提取 - 气相色谱法测定大米中多种有机磷农药残留[J]. 南昌大学学报(理科版), 2013, 37(6): 540–543.
- [9] 李建科, 乌日娜, 胡秋辉, 等. SPE - GC 测定苹果及浓缩苹果汁中 5 种有机磷农药残留[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2005, 33(4): 86–89.
- [10] 杨振华, 魏朝俊, 贾临芳, 等. SPE - GC 法同时检测草莓中 7 种常用农药的残留[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2304–2308.
- [11] LAGUNAS - ALLUÉ L, SANZ - ASENSIO J, MARTÍNEZ - SORIA M T. Comparison of four extraction methods for the determination of fungicide residues in grapes through gas chromatography - mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1270(28): 62–71.
- [12] 陈士恒, 章晴, 史晓梅, 等. DSPE - GC/MS 快速检测葡萄酒中 52 种农药残留[J]. 食品科学技术学报, 2014, 32(3): 14–22.
- [13] 王素利, 任丽萍, 刘聪云, 等. 分散固相萃取净化液相色谱-质谱联用快速检测糙米中的多种残留农药[J]. 分析实验室, 2009, 28(4): 38–42.
- [14] GB/T 5009.207 - 2008, 糙米中 50 种有机磷农药残留量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2009. 