

ASAP 离子源及其在粮油产品快速检测中的应用

李 尧,党献民,任正东,刘 旭,龚 珊

(陕西省粮油产品质量监督检验所,陕西 西安 710016)

摘 要:大气压固体分析探头离子源(Atmospheric pressure solids analysis probes, ASAP)是一项较为新型的离子源技术。这种技术在化学污染物分析中有着广泛的应用潜力,并在快速筛查领域逐步受到重视。介绍了 ASAP 离子源的原理、结构和特点,并分别对粮油食品化学污染物的定性筛查和快速定量进行举例介绍。从硬件设置和方法学角度对 ASAP 源的使用进行了讨论和分析。可以看出,ASAP 离子源在快速筛查粮油食品中的残留化学品、掺伪和污染物方面有较大的实用价值。

关键词:大气压固体分析探头离子源;串联质谱;粮油产品;化学污染物;残留

中图分类号:TS 207.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)03-0079-06

ASAP ion source and its application in rapid detection of contaminants in grain and oil products

LI Yao, DANG Xian-min, REN Zheng-dong, LIU Xu, GONG Shan

(Shaanxi Grain and Oil Product Quality Supervision and Testing Institute, Xi'an Shaanxi 710016)

Abstract: Atmospheric pressure solids analysis probes (ASAP) ion source is a relatively new type of ion source technology. The technique has broad prospect in the applications of detection of chemical contaminants. As one of the rapid screening method, ASAP is receiving more attentions. The principle, structure and characteristic of ASAP were introduced. The practical examples about quantitative and quantitative analysis of chemical contaminants in grain and oil food were introduced. The application of ASAP ion source was analyzed from hardware and methodology point of view. The ASAP ion source technology used as rapid detection of contaminants in grain and oil products have great value in practice.

Key words: atmospheric pressure solids analysis probes ion source; tandem mass spectrometry; cereals and oil product; chemical contaminant; residues

在分析粮油食品中污染物时,样品经过各种前处理步骤后,由色谱分离进行定性、定量分析。尽管这类传统色谱、质谱方法在定量分析上具有干扰少,普适性广泛的优点。但是,检测周期、运行成本也是制约其作为快速筛查、风险评估方法重要因素。而目前市场推广的主要快速检测方法,具有批量成本低、速度快的优点。但是,其缺点是:不同厂家、甚至同一厂家不同批次产品的检测灵敏度不同,不易判断假阳性;检测限通常较高,有时难以达到法规要求。常规质谱分析技术,同时具有定性和定量的优

势,但是主流质谱分析技术需要较高真空条件,且需将样品脱除溶剂或气化后进样^[1],限制了不同基质样品的测试,不利于复杂组分分析。大气压质谱(Ambient mass spectrometry)不用样品前处理技术,在大气压条件下直接进样并离子化^[2]。可以对不同基质样品进行分析,具有快速、直接等特点,是一种较好的快速筛查检测技术手段之一,逐渐受到了人们的关注。

2004年,电喷雾解析离子源(Desorption electrospray ionization, DESI)的发现,实现了大气压下对固体表面成分进行直接分析^[3],也是较早被报道的大气压离子化技术(Ambient Ionization Techniques)

收稿日期:2014-10-31

作者简介:李尧,1981年出生,男,在读研究生,工程师。

的应用。2005 年 Cody 等^[4]研发了实时直接分析 (direct analysis in real time, DART) 源, Marinella 等^[5]对水果表皮上的农药等有害物质进行检测, 利用 DART 电离源与高分辨轨道离子阱质谱平台, 在 1 min 内得到高分辨质谱图和串联质谱图。Schurek 等^[6]采用改进的方法, 测定了小麦中农药残留含量, 虽然定量能力和重复性不及色谱方法, 但达到欧盟关于食品残留检测的相关技术要求。随着 DESI 和 DART 技术应用的大量出现, 大气压离子化技术引起了人们高度关注, 出现了更多的相关离子化进样技术, 如: 提取电喷雾离子化 (extractive electrospray ionization, EESI)^[7-8], 二次电喷雾离子化 (secondary electrospray ionization, SESI)^[9-10]。大气压离子化质谱技术有了显著的进步, 近几年, 有不少于 25 种大气压表面离子化或后离子化技术被相关文献报道^[11]。

大气压固体分析探头 (ASAP) 技术是 McEwen 等^[12]在 Horning 的研究基础上结合传统真空固体探头技术研发的, 是目前能与多数质谱系统联用的商业化的 3 种离子化设备之一。与其他技术相比, 大气压固体分析探头 (ASAP) 离子源操作更为简单, 运行费用更低, 无需对质谱进行改变。使用 ASAP 离子源时, 样品可以直接引入质量分析器中而不需要真空锁定, 且同时适用于极性和非极性小分子化学物质^[13]。因此, ASAP 与其他快速筛查技术相比, 样品适应性更好。而粮油及其制品中的残留化学品、掺伪和污染物主要以小分子结构为主, ASAP 源有较大的应用范围。本文将通过介绍 ASAP 操作方法、参数调整和主要典型应用, 对 ASAP 源在粮油制品中快速筛查粮油食品中的残留化学品、掺伪和污染物的定性、定量效果进行分析。

1 ASAP 离子源的结构与原理

大气压固体分析探头离子源主要由探针、脱溶剂气喷嘴和电晕针构成。在分析时, 样品通过探针 (Probe) (10 cm 长的密封端点毛细玻璃管) 直接引入质量分析器, 加热氮气使样品快速脱附、气化, 在探针气化端进行电晕针尖端放电, 离子化产生质子化 (正离子模式) 或去质子化 (负离子模式) 离子, 随后进行质谱或多级质谱定性、定量分析 (图 1)。探针适用于装载液态和固态样品, 对于液态样品可以直接滴加在探针的尖端上, 或使用移液枪定量转移

至探针上用于进样分析; 对于固体样品, 使用探针粘拭样品表面, 将携带样品的 ASAP 探针插放于质谱离子源的源体内进样分析。

当携带有样品的探针进入离子源内部后, 高温脱溶剂气携带分析物从探针脱附, 电晕针放电使分析物带电后进入质量分析器。电晕针放电可以使目标分析物携带正电或负电两种离子形态, 具体离子形态的选择取决于源的环境和具体样品状态。Ray 等^[14]研究使用 ASAP 分析类固醇, 描述了自由阳离子和质子化分子离子的“离子-分子反应机制”。McEwen 等^[15]介绍了 ASAP 源使用 APCI 负离子模式的离子化机制。

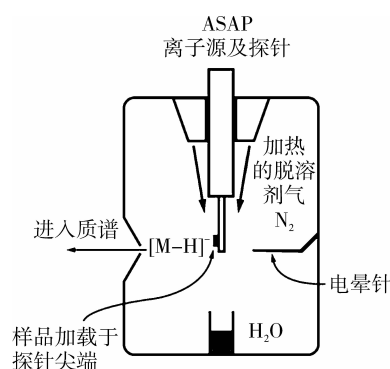


图 1 ASAP 源结构及工作原理示意图

2 ASAP 离子源在粮油食品中化学污染物快速检测的应用

2.1 定性筛查

使用 ASAP 快速筛查粮油制品中的残留物时, 由于样品未经前处理净化 (或仅简单提取) 和色谱分离, 样品基质中低沸点物质也会形成一定的堆积峰, 因此直接选择一级质谱信号有时会造成假阳性结果。为减少假阳性结果出现, 在多数情况下 ASAP 定性分析选择串联质谱的产物离子或更高分辨率的质谱 (如: 飞行时间质谱) 进行检测, 以排除假阳性。除了质谱类型的选择外, 使用 ASAP 寻找产物离子和对结果验证时, 应参考欧盟对被测物质确证的定性 4 分要求: 1 个前级离子 1 分、2 个产物离子各 1.5 分, 如果干扰同时满足, 则参考丰度比的偏差范围确定^[16]。同时, 根据欧盟对快速定性筛查要求, 测定 20 个目标分析物添加量为最大限量值 (Maximum Residue Limit, MRL), 扣除对应的空白样品后, 应达到 95% 检出。

2.1.1 ASAP 法快速筛查食用油中 TBHQ

部分企业为了延长食用油货架期, 可能会超量

添加抗氧化剂,如 TBHQ 等。目前食用油中抗氧化剂 TBHQ 主要分析方法为 GB/T23373—2009《食品中抗氧化剂丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)与特丁基对苯二酚(TBHQ)的测定》^[17]和 GB/T 21512—2008《食用植物油中叔丁基对苯二酚(TBHQ)的测定》^[18],在对大批量样品进行定性筛查时,由于这两个方法前处理步骤复杂、消耗试剂多、分析时间长,严重影响快速筛查效率。我们开发了采用 ASAP 快速筛查食用油中 TBHQ(抗氧化剂)含量的方法。通过甲醇溶标准品确定 TBHQ 的前级离子和产物离子,优化碰撞能量。分析过程为:5 g 食用油脂样品中加入 5 mL 甲醇涡旋振荡提取 2 min,移取 1 μ L 至探针尖端进样,使用三重四极杆质谱仪测试。阳性样品判断方法:对不同等级、品种油脂分别加标至国家限量值^[19]0.2 g/kg,按照前述方法测试样品,用加标样品响应平均值作为控制线。可以在满足欧盟要求的前提下^[20],可以通过 ASAP 方法快速定性筛查粮油制品中的残留/添加化学品。经对 67 个实际样品采样实验并与国标方法比对,ASAP 快速筛查食用油中 TBHQ 假阳性率 7.4%,结果令人满意。在对禁止添加的有害物质进行定性筛查时,使用分辨率更好的飞行时间质谱仪作为分析仪器可以获得更准确的结果。

2.1.2 ASAP 法快速筛查食用油中邻苯二甲酸酯类物质

在液相色谱质谱联用分析谷物制品和油脂中邻苯二甲酸酯类物质时,通常需要在测定样品的同时扣除系统空白,有时过高的干扰会影响对阳性样品的判断。由于邻苯二甲酸酯广泛存在于试剂、耗材和分析设备管路中。尽管有资料^[21]提出为了减少背景干扰,使用丙酮浸泡过夜后,置于烘箱烘烤。但是这只能减少容器造成的背景干扰,其他诸如 PEEK 管路和试剂等影响仍然难以消除。

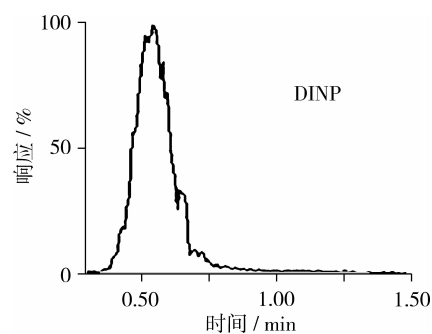
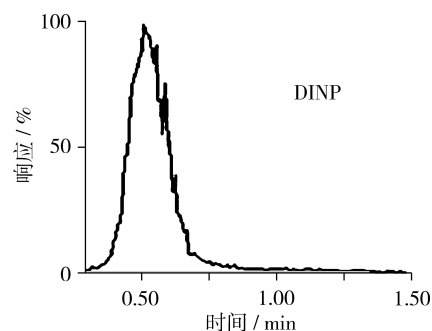
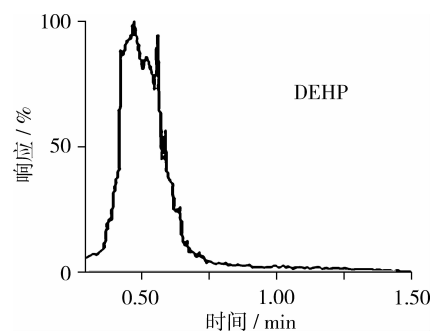
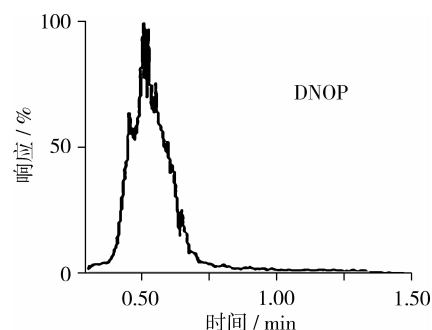
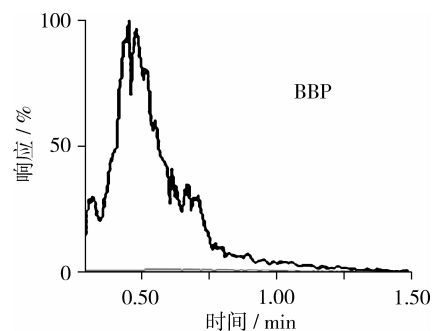
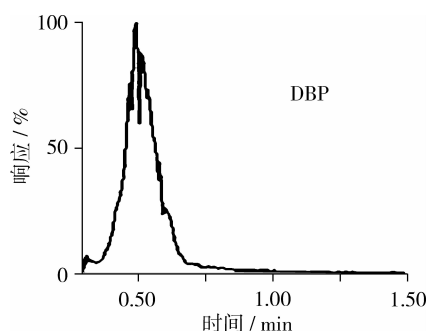


图2 ASAP 测定样品中六种塑化剂(1 mg/kg)总离子流图(黑色)与样品空白的总离子流图(灰色)比较

在 ASAP 快速分析塑化剂报道中,采用 ASAP-MS 测定了邻苯二甲酸酯,操作步骤为:将活化后的

探针浸入样品中,然后用一次性纸巾擦去多余样品,进样分析。整个分析过程在 2 min 内完成,检出浓度为 1 mg/kg。由于整个操作过程简单、无其他设备的接触和不使用化学试剂,对照空白可以看出背景干扰很小,可以有效的用于食用油中邻苯二甲酸酯类物质筛查,对比见图 2^[22]。

2.2 定量分析

目标物不均匀分布的样品,不经前处理很难进行精确定量分析。对于残留量分析,简单的提取步骤可使目标物更均匀的分布于待测体系,也便于使用微量移液设备的精确转移用来定量分析。ASAP 配合三重四极杆质谱使用可获得更精确的分析结果。

黄宝勇等^[23]通过使用 ASAP-MS/MS 成功定量测定了蔬菜中多种农药残留。蔬菜与粮食均为植物源性食品,可以作为研究参考。实验方法为:准确

称取 10.0 g 待测样品,加入 10 mL 乙腈和 4 g 氯化钠,快速均质 2 min 后,转移至甲醇中,定容,过 0.22 μm 滤膜,滤液用特征产物离子进行定量。整个分析过程在 5 min 内完成,同时可测定 13 种农药残留(苯醚甲环唑、吡蚜灵、毒死蜱、除虫脲、灭幼脲、辛硫磷、吡虫啉、三羟基克百威、啉虫脒、克百威、氧乐果、啉霉胺和多菌灵)。为了提高定量准确度,在最终待测液中加入内标物以补偿进样量差异带来的定量损失,并验证了该方法测定 13 种农药的线性范围、线性方程、检出限、定量限和精密度,见表 1。最后,通过与 LC-MS/MS 方法比较,证实该方法具有较高的灵敏度和精密度。可以看出 ASAP 通常可以作为一个半定量方法,但是在经过方法优化,无需增加过多复杂步骤也可以达到较高的准确度,适用于快速筛查。

表 1 使用 ASAP-MS/MS 同时测定 13 种农药残留的线性方程、检出限、定量限和精密度^[21]

化合物	浓度范围/(μg/L)	线性方程	R ²	LOD/(μg/kg)	LOQ/(μg/kg)	RSD/%
Difenoconazole	5~500	$y = 0.461x + 0.686$	0.999 3	0.07	0.24	5.1
Pyridaben	5~500	$y = 0.477x - 0.684 7$	0.997 8	0.31	1.04	13.0
Chlorpyrifos	5~500	$y = 0.396x + 1.291 7$	0.998 3	0.05	0.15	6.6
Diflubenzuron	5~500	$y = 0.313x + 2.871 9$	0.999 0	0.13	0.42	7.3
Chlorbenzuron	5~500	$y = 0.174x + 0.783 1$	0.997 9	0.06	0.20	12.0
Phoxim	5~500	$y = 0.206x + 0.994 7$	0.998 4	0.21	0.72	7.9
Imidacloprid	5~500	$y = 0.258 9x + 0.962 4$	0.997 0	0.14	0.48	12.0
3-Hydroxycarbofuran	5~500	$y = 0.017 6x + 0.019 2$	0.998 8	0.89	2.95	12.0
Acetamiprid	5~500	$y = 1.185 9x + 0.468 9$	0.995 0	0.04	0.12	5.5
Carbofuran	5~500	$y = 0.417 5x - 3.764 6$	0.997 7	0.37	1.25	6.9
Omethoate	5~500	$y = 0.071 7x - 0.372 6$	0.997 4	0.15	0.52	9.6
Pyrimethanil	5~500	$y = 0.371 3x + 2.60 4$	0.996 9	0.16	0.53	11.4
Carbendazim	5~500	$y = 0.494 3x - 0.312 8$	0.996 3	0.14	0.45	7.0

3 ASAP 分析样品时应注意的问题

为了使用 ASAP 源获得最佳分析结果,需要注意的主要影响因素和解决方案有:

(1)探针洁净程度。质谱检测器灵敏度较高,为了尽可能减少干扰。探针使用前应加热至 500 ℃烘烤 1 min。有时也可用能清除目标分析物的有机溶剂清洗。另外,除了探针,每次开机或使用一段时间后,应重新激活离子源,激活条件为:离子源温度 150 ℃;脱溶剂气流量 1 200 L/h;脱溶剂气温度 400~500℃。

(2)探针尖端相对于质谱入口锥孔位置。调整电晕针、探针尖端和质谱入口锥孔在一条直线上,可以获得更好的分析效果。

(3)脱溶剂气温度。在方法开发时,脱溶剂气温度应从 50~100 ℃作为初始参数,通过逐步增加温度,观察样品挥发情况。脱溶剂气温度通常会介于 100~350 ℃之间,但对于易于挥发的样品不应选择过高的温度。过高的温度会导致分析背景变的更加复杂,对于一些热不稳定的目标物会造成分析不准确;如有机磷类农药;与气相色谱原理相似,过高的温度会造成短时间内大量物质进入质量分析器,使得目标峰稳定性和响应变差^[24]。我们通过改变脱溶剂气温度测定样品中两种不同的邻苯二甲酸酯物质(DNOP 和 DINP),并绘制了脱溶剂气温度与参考峰响应关系折线图,见图 3。从该图可以看出,样品中目标分析物在重复性条件下,改变脱溶剂气温

度响应有着明显的差异。如果仅测定样品中单一目标物,可以选择最佳脱溶剂气温度;如果希望同时测定样品中多目标物,可以在方法中设置脱溶剂气温度梯度,以获得最多的目标物信息。脱溶剂气温度的重复性会受气流速和探针位置影响,因为通常脱溶剂气温度是在流速和位置相对固定时,探针载荷样品的尖端温度,而不是脱溶剂气喷嘴出口处温度。

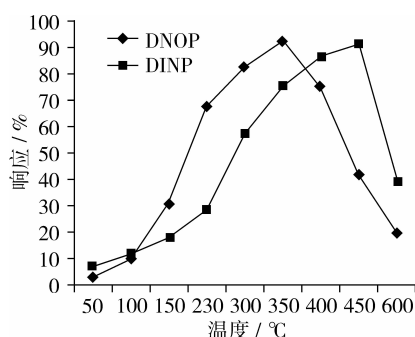


图3 ASAP测定DNOP和DINP时不同
脱溶剂气温度与峰响应值关系图

直接用ASAP分析粮油样品中目标物,可以加快分析的速度,但也要重视方法的代表性和基质效应。这也是目前主要快速筛查方法的关注点和瓶颈。目前我国尚没有完善的关于粮油制品或食品中污染物/残留物方法的分析规范。因此,主要相关评估分析主要参考了欧盟《食品和饲料中污染物/残留物分析方法的验证和控制》^[16]。

代表性是ASAP快速筛查方法重点关注的因素之一,探针接触并携带至源内的样品相对于其代表的样品数量(尤其是固体的谷物类样品)极其微小。而污染物和残留物在粮谷及其制品中的分布又是多种多样,比如:很多农药残留会被作物吸收至谷物内部,谷物外部少有残留;而另一些霉菌毒素污染物会附着在谷物种皮上。基于这些因素,如果不进行必要的前处理,测定结果非常不可靠。因此,在用ASAP对固体样品进行快速筛查时(尤其目标物是植物内吸附型样品),简单的提取步骤是非常必要。通常目标物在液态样品(例如:食用油)样品会均匀分布,通过振摇或搅拌样品即可达到代表性要求。

基质效应(Matrix effects, ME)。由于ASAP源内与APCI源原理相同,因此其基质效应要低于ESI源。但是,因ASAP缺少复杂前处理净化和色谱分离步骤,所以基质效也应被评估。欧盟《食品和饲

料中污染物/残留物分析方法的验证和控制》^[16]仅给出气相范例,建议通过改变方法条件来评估基质效应的存在。但这种评估方法并不完全适用于ASAP测定,因为ASAP-MS本身可以改变的测试条件就很少。

在使用ASAP方法测定油脂中的苯并(a)芘研究中,我们参考Matuszewski提出的建议^[25],比较三个不同基质中信号峰面积平均值,其中, S_1 :乙腈(正己烷饱和)溶解的标准溶液; S_2 :不同品种的油脂在乙腈(正己烷饱和)中快速振摇提取后添加标样; S_3 :不同品种的油脂在乙腈(正己烷饱和)快速振摇提取前添加标样。使用微量移液枪向探针尖端准确移取1 μ L样品,在相同质谱条件下测定,在相同起止的时间内对总离子流图积分,得到相应的响应值。则基质效应(ME)、提取回收率(RE)和方法过程效率(PE)分别按公式(1)、公式(2)和公式(3)计算。使用4-1计算ME,反应了在样品提取后质谱分析过程对目标物响应的影响,并且可以使用百分比来有效的表示出离子的抑制和增强情况,如果 $ME > 100$ 则表示离子化增强, $ME < 100\%$ 则表示离子化抑制,除了客观地量化评价基质效应外,结合回收率对结果影响利用PE可以量化的显示出一个方法的效率。

$$ME(\%) = S_2/S_1 \times 100 \quad (1)$$

$$RE(\%) = S_3/S_2 \times 100 \quad (2)$$

$$PE(\%) = S_3/S_1 \times 100 = (ME \times RE)/100 \quad (3)$$

根据上述方法,得到ME平均值为124%,RE平均值为62%,PE为74%。因此,可以看出在使用乙腈(正己烷饱和)作为快速提取试剂时,结果会受到基质效应的影响,方法过程效率较低。作为改进,使用乙腈—四氢呋喃溶液(V/V为3/1)作为快速提取试剂,得到ME平均值为107%,RE平均值为79%,PE为85%。比较可以看出,使用乙腈—四氢呋喃溶液(V/V为3/1)作为快速提取溶剂,受到基质效应影响较小,过程效率更高。因此使用ASAP方法,尤其涉及溶剂提取时,应充分考虑其基质效应影响,尽管大部分ASAP方法并不用于定量,但是为了避免结果的错误判断,在方法建立时,应考虑不同基质对目标物的影响。

4 结论

ASAP 作为新兴的质谱技术,较少的前处理过程可以有效避免背景干扰。使用 ASAP 技术开发方法时,对于目标化合物分布不均的样品应采取必要的提取措施,保证均匀性。尽管使用 ASAP 源可以有效降低基质效应,但是由于没有色谱分离和复杂前处理净化步骤,仍应考虑基质效应可能带来的影响。ASAP 技术可以有效的实现定性快速筛查,作为定量方法时,应采取加入内标、定量移取等手段提高准确度。综上所述,ASAP 在快速对粮油及其制品的污染物/残留物进行定性筛查或定量分析中有着潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] J. Gross, Mass Spectrometry (2nd Ed.) [M]. Berlin: Springer – Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 2011: 642.
- [2] Venter, Nefliu M, Cooks R G. Ambient desorption ionization mass spectrometry [J]. TrAC, 2008, 27:284 – 290.
- [3] Takats Z, Wiseman J M, Cologan B, Cooks R G. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization [J]. Science, 2004, 306: 471 – 473.
- [4] Cody R B, Laramée J A, Durst H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77:2297 – 2302.
- [5] García – Reyes J F, Jackson A U, Molina – Díaz A, Cooks R G. Desorption electrospray ionization mass spectrometry for trace analysis of agrochemicals in food [J]. Analytical Chemistry, 2008, 81 (2): 820 – 829.
- [6] Cody R B, Laramée J A, Durst H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(8): 2297 – 2302.
- [7] Chen H W, Talaty N N, Takats Z, Cooks R G. Desorption electrospray ionization mass spectrometry for high – throughput analysis of pharmaceutical samples in the ambient environment [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77:6915 – 6927.
- [8] Chen H W, Wortmann A, Zhang W H, Zenobi R. Rapid In Vivo Fingerprinting of nonvolatile compounds in breath by extractive electrospray ionization quadrupole time – of – flight mass spectrometry [J]. Angewandte Chemie Int. Ed., Int. Ed. 2007, 46:580 – 583.
- [9] Wu C, Siems W F, Hill H H. Secondary electrospray ionization ion mobility spectrometry/mass spectrometry of illicit drugs [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72:396 – 403.
- [10] Steiner W E, Clowers B H, Haigh P E, Hill H H. Secondary ionization of chemical warfare agent simulants: atmospheric pressure ion mobility time – of – flight mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75:6068 – 6076.
- [11] Van Berkel G J, Pasisis S P, Ovchinnikova O. Established and emerging atmospheric pressure surface sampling/ionization techniques for mass spectrometry [J]. Mass Spectrometry, 2008, 43: 1161 – 1180.
- [12] McEwen C N, McKay R G, Larsen B S. Analysis of solids, liquids, and biological tissues using solids probe introduction at atmospheric pressure on commercial LC/MS instruments [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77:7826 – 7831.
- [13] Petucci C, Diffendal J. Atmospheric solids analysis probe: A rapid ionization technique for small molecule drugs [J], Mass Spectrometry, 2008, 43:1565.
- [14] Ray A D, Hammond J, Major H. Molecular ions and protonated molecules observed in the atmospheric solids analysis probe analysis of steroids [J]. European Journal of Mass Spectrometry, 2010, 16: 169 – 174.
- [15] McEwen C N, Larsen B S. Ionization mechanisms related to negative ion APPI, APCI, and DART [J]. J. Am. Soc. Mass Spectrometry, 2009, 20:1518.
- [16] European Commission. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed, Document No. SANCO/10684/2009 [OL]. ec. Europa. Eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol en. pdf, 2010.
- [17] GB/T 23373—2009, 食品中抗氧化剂丁基羟基茴香醚 (BHA)、二丁基羟基甲苯 (BHT) 与特丁基对苯二酚 (TBHQ) 的测定 [S].
- [18] GB/T 21512—2008, 食用植物油中叔丁基对苯二酚 (TBHQ) 的测定 [S].
- [19] GB 2760—2011, 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准 [S].
- [20] EUROPEAN COMMUNITIES, Concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results (2002/657/EC) [M], EUROPEAN, 2002.
- [21] GB/T 21911—2008, 食品中邻苯二甲酸酯的测定 [S].
- [22] Waters Co.. Rapid Screening for Phthalates in Food and Beverages Using Atmospheric Solids Analysis Probe (ASAP) with Xevo TQ – MS [EB/OL]. http://www.waters.com/waters/library.htm?locale=en_US&cid=10099674&lid=134639144
- [23] 黄宝勇, 欧阳喜辉, 孙江, 等. 大气压固体分析探头离子源 – 串联质谱法快速检测蔬菜中多种农药残留 [J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(7): 1591 – 1597.
- [24] Waters Co.. Atmospheric solids analysis probe Operator's Guide Supplement (Rev. H) [M]. USA: Waters Corporation, 2011:24.
- [25] Matuszewski B K. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC – MS/MS [J]. Analytical Biochemistry, 2003, 75:3019. ☞