

蒋宝南,刘腾飞,单建明,等. QuEChERS-GC/ μ ECD 法测定土壤中的毒死蜱残留量[J]. 江苏农业科学,2014,42(12):332-335.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.12.113

QuEChERS-GC/ μ ECD 法测定土壤中的毒死蜱残留量

蒋宝南¹, 刘腾飞², 单建明¹, 谢修庆³

(1. 苏州农业职业技术学院, 江苏苏州 215008; 2. 江苏太湖地区农业科学研究所, 江苏苏州 215155;

3. 江苏省连云港市农产品质量监督检验测试中心, 江苏连云港 222003)

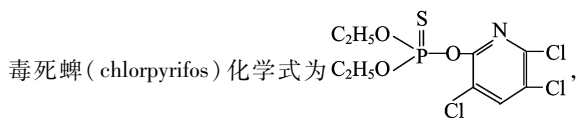
摘要:建立了一种通过改进的 QuEChERS 样品预处理方法和气相色谱-微池电子捕获检测器(GC/ μ ECD)法快速测定土壤中毒死蜱残留量的分析方法,样品用含 0.1% 乙酸的乙腈超声提取,用适量 *N*-丙基乙二胺(PSA)和 C_{18} 填料净化,GC/ μ ECD 检测,外标法定量。结果表明,毒死蜱的响应在 0.005 ~ 5.000 mg/L 质量浓度范围内线性良好,相关系数 *r* 大于 0.99,在 0.01 ~ 0.50 mg/kg 添加水平范围内,平均回收率为 79.52% ~ 95.59%,*RSD* 为 2.03% ~ 6.92%,检出限(LOD)为 0.000 4 mg/kg,定量限(LOQ)为 0.005 mg/kg,基质效应对定量结果的影响可忽略不计。该方法操作简单,灵敏度高,干扰少,分析成本低,节省溶剂,能够满足土壤中毒死蜱残留检测的要求。

关键词:QuEChERS;GC/ μ ECD;土壤;毒死蜱;残留量;测定方法

中图分类号:O657.7⁺1;TQ450.3⁺63

文献标志码:A

文章编号:1002-1302(2014)12-0332-04



化学名称 *O,O*-二乙基-*O*-(3,5,6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯,是一种高效、广谱、中等毒性的有机磷杀虫剂、杀螨剂,具有触杀、胃毒和熏蒸的作用,广泛用于农业、家庭卫生以

收稿日期:2014-03-06

基金项目:江苏省农业科技自主创新资金[编号: CX(13)5076];江苏太湖地区农业科学研究所基金(编号:1309);江苏省苏州市科技基础设施建设项目(编号:SZP201205)。

作者简介:蒋宝南(1973—),女,江苏海门人,农艺师,从事环境监测与土壤肥料研究。Tel:(0512)66098501;E-mail:292702920@qq.com。

及地下害虫的防治^[1]。毒死蜱在我国作为无公害农药推广使用,是取代甲胺磷、甲基对硫磷等高毒禁用农药的重要品种,生产规模和使用量正在迅速增加^[2]。作为一种高效杀虫剂,它的作用是被广泛认可的。但是,毒死蜱的毒性对环境生物、土壤和水环境质量造成的隐患也是不容忽视的。据报道,毒死蜱是可疑的环境内分泌干扰物质,低剂量(μ g/L 至 ng/L 级)时具有内分泌干扰作用,可对生物体内分泌系统、呼吸系统、神经系统或免疫系统造成危害^[3-4]。毒死蜱还与癌症的发生有关,长期接触可能会增加患肺癌的概率^[5-6]。毒死蜱在自然条件下降解较慢,半衰期从几天到几百天不等^[7],进入土壤中会产生一定累积,一方面对土壤生态系统造成直接污染,另一方面易被农作物吸收,通过食物链的富集对人畜健康产生威胁。残留在土壤中的毒死蜱还具有淋溶性^[8],易通过渗漏、径流对地下水和地表水造成污染,在自然水体中含量达到 5 μ g/L 时就会严重威胁鱼类的生存^[9]。随着毒死蜱用

- [2] Rawat R, Gulati A, Babu G K, et al. Characterization of volatile components of Kangra orthodox blacktea by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2007, 105(1): 229-235.
- [3] 汪厚银,李 志,张 剑,等. 基于气质联用/气相色谱-嗅觉测定技术的西湖龙井茶特征香气成分分析[J]. 食品科学, 2012, 33(8): 248-251.
- [4] 王 力,蔡良媛,林 智,等. 顶空固相微萃取-气质联用法分析白茶的香气成分[J]. 茶叶科学, 2010, 30(2): 115-123.
- [5] 唐一春,包云秀,刘德和. 佛香茶香气成分的研究[J]. 云南农业大学学报, 2001, 16(1): 39-41.
- [6] 朱 旗,施兆鹏,任春梅. 绿茶香气不同提取方法的研究[J]. 茶叶科学, 2001, 21(1): 38-43.
- [7] 霍权恭,杨 京,刘钟栋,等. 信阳毛尖茶叶挥发性成分 GC/MS 分析[J]. 中国农学通报, 2005, 31(7): 108-110.
- [8] 杨 京. 信阳毛尖风味成分的研究[D]. 郑州: 郑州工程学院, 2002.
- [9] 杨 京,刘钟栋,陈肇铤,等. 信阳毛尖储藏期间茶香气的变化

- [J]. 郑州工程学院学报, 2002, 23(2): 1-4.
- [10] 孔维婷,刘建军,司辉清. 固相微萃取与气相色谱-质谱联用分析信阳毛尖香气成分[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 185-189.
- [11] 窦宏亮,李春美,乔 宇,等. 炒青绿茶香气成分的 GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2007, 28(5): 258-261.
- [12] 戴素贤,谢赤军,袁学培,等. 苦丁茶香气的化学组成[J]. 华南农业大学学报, 1998, 19(1): 71-75.
- [13] 周春明,袁海波,秦志荣,等. 花香绿茶的香气成分分析[J]. 广州食品工业科技, 2004, 20(2): 101-104.
- [14] 郭建华,张兰兰,边金霖,等. 3 个品种早春绿茶主要香气成分的比较[J]. 福建农林大学学报:自然科学版, 2011, 40(6): 590-594.
- [15] 陈昌辉,齐桂年,黄烈平. 高香绿茶香气成分的 GC-MS 分析[J]. 西南农业学报, 2010, 23(6): 2151-2154.
- [16] 高丽萍,夏 涛. 茉莉花香气形成机理及其影响因素初探[J]. 茶业通报, 2000, 22(3): 13-16.
- [17] 霍权恭,杨 京,刘钟栋,等. 信阳毛尖茶叶挥发性成分 GC/MS 分析[J]. 中国农学通报, 2005, 21(7): 108-110.

量的增加,在许多国家和地区的土壤、水体等环境中均监测到了其踪迹^[10]。

由于土壤成分复杂以及其他农药种类的残留,造成土壤中毒死蜱的提取、分离与净化难度加大,因此,有关土壤中毒死蜱的检测报道相对较少^[11-15]。利用 QuEChERS 样品前处理,结合气相色谱-微池电子捕获检测器(GC/ μ ECD)定量分析土壤中毒死蜱的残留更是鲜见报道。因此,本研究将改进 QuEChERS 法应用于土壤样品前处理,采用含 0.1% 乙酸的乙腈为提取液,以无水乙酸钠作为盐析剂,在提取液中加入 PSA 和 C_{18} 进行混合净化,GC/ μ ECD 定量测定,建立了一种快速、高效、准确检测土壤中毒死蜱残留量的分析方法,对该方法的准确度、精密度和灵敏度等进行研究,相关技术指标满足残留分析的要求。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器与设备 7890A 气相色谱仪,配有 63Ni 微池电子捕获检测器(μ ECD)、7693 自动进样器和 Chemstation 色谱工作站(美国 Agilent 公司);KQ-500 DE 数控超声波仪(江苏省昆山市超声仪器有限公司);TG16-WS 台式高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);HSC-24 B 氮吹仪(天津市恒奥科技发展有限公司);VM-10 涡旋振荡器(韩国 Daihan Scientific 公司);SX2-4-10 马弗炉(上海跃进医疗器械有限公司)。

1.1.2 药品与试剂 毒死蜱标准品,质量浓度 100 mg/L,购于农业部环境保护科研监测所;正己烷, HPLC 级(瑞典 Oceanpak 公司);*N*-丙基乙二胺(PSA),粒度 40~60 μ m(美国 Agela Technologies 公司); C_{18} ,孔径 6 nm,粒度 40~60 μ m(美国 Sepax Technologies 公司);乙腈、乙酸、无水乙酸钠、无水硫酸镁(620 $^{\circ}$ C 灼烧 4 h)均为分析纯(上海国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制 取 100 mg/L 毒死蜱标准品 1 mL 置于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,配成 10 mg/L 的标准储备液。试验时再用正己烷逐级稀释,配成质量浓度分别为 5、2、1、0.5、0.2、0.1、0.05、0.02、0.01、0.005 mg/L 的系列标准工作液,于 4 $^{\circ}$ C 保存备用。

1.2.2 样品前处理

1.2.2.1 提取 准确称取 5.0 g 土壤样品,置于 50 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入 10 mL 含 0.1% 乙酸的乙腈溶液,混匀,超声提取 10 min,加入 2 g 无水硫酸镁和 0.5 g 无水乙酸钠,涡旋 2 min,以 9 000 r/min 转速离心 4 min,待净化。

1.2.2.2 净化 称取 0.15 g C_{18} 、0.15 g PSA、0.3 g 无水硫酸镁于 10 mL 离心管中,加入 4 mL 上述待净化的提取液,振荡 2 min,9 000 r/min 离心 5 min。转移 2 mL 上清液至试管中,氮气流下吹至近干,定量加入 1 mL 正己烷,用涡旋振荡器混匀,过 0.22 μ m 有机系滤膜,上机测定。

1.2.3 色谱条件 色谱柱 HP-5 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m); μ ECD 温度 300 $^{\circ}$ C;进样口温度 260 $^{\circ}$ C,隔垫吹扫 3 mL/min;柱初始温度 120 $^{\circ}$ C,保持 2 min,以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 280 $^{\circ}$ C,保持 10 min;以高纯氮气(纯度 \geq 99.999%)为载气;

恒流模式,流速 1 mL/min;以高纯氮气为尾吹气,60 mL/min;进样量 1.0 μ L,不分流进样。

1.2.4 添加回收试验 称取 5.0 g 空白土壤样品 3 份,分别加入浓度为 5 mg/L 的标准工作溶液 500 μ L 以及浓度为 0.5 mg/L 的标准工作溶液 500、50 μ L(添加水平分别相当于 0.5、0.05、0.01 mg/kg),混匀后静置平衡 1 h,按照“1.2.2”节提取与净化方法和“1.2.3”节的色谱条件测定,对每个添加水平作 5 个平行,考察方法的准确度和精密度。

1.2.5 基质效应测定 将空白土壤样品按照“1.2.2”节方法进行前处理,用其提取液作为基质溶液,配制系列基质匹配标准溶液。取基质匹配标准溶液与溶剂标准溶液,分别按照“1.2.3”节的色谱条件进样测定,以质量浓度为横坐标、峰面积为纵坐标,分别绘制基质匹配标准曲线和溶剂标准曲线。

1.2.6 计算 准确吸取 1.0 μ L 样品溶液进样,记录色谱峰保留时间和峰面积;再吸取 1.0 μ L 标准溶液进样,记录保留时间和峰面积,以保留时间定性,峰面积外标法定量。定量计算公式: $\omega = \rho V f / m$,式中 ω 为样品中待测农药残留量,mg/kg; ρ 为测定值,mg/L; m 为称取的样品量,g; V 为定容体积,mL; f 为稀释倍数。

2 结果与分析

2.1 提取条件的选择

乙腈通用性强,能溶解大多数农药,且共提取杂质少,同时通过盐析作用很容易将乙腈与水分离,在许多研究中都用作提取溶剂^[16]。但对碱敏感的农药用纯乙腈进行提取时,回收率可能会受到影响。试验中选取含 0.1% 乙酸的乙腈和纯乙腈为提取溶剂,以无水乙酸钠作为盐析剂,提取毒死蜱添加水平为 0.1 mg/kg 的试样(基质为 5 g 土壤),以考察 2 种提取溶剂的提取效果。结果表明,用含 0.1% 乙酸的乙腈提取得到的毒死蜱回收率明显高于纯乙腈,平均回收率在 79.5% 以上,且没有明显的基质效应。

为了获得尽可能高的提取效率,并方便后续批量样品的检测分析,本研究采用超声方式对样品进行提取,并考察了 5、10、15、20 min 提取时间对提取效果的影响。结果发现,提取时间为 5 min 时,回收率偏低;而提取 10~20 min 时,回收率较高,为节省分析时间,超声提取时间宜为 10 min。

本试验比较了提取时加水与不加水对回收率的影响。结果表明,是否加水,毒死蜱的回收率差异不大,均能满足残留检测的要求。

2.2 净化条件的选择

土壤样品中存在色素、脂肪、甾醇等杂质,PSA 可以有效地去除脂肪酸、有机酸和一些糖类物质,而 C_{18} 去除维生素、色素和甾醇的能力较强,且对目标农药的吸附量不大。因此,本试验选用 PSA 和 C_{18} 混合填料对提取液进行净化。通过优化试验发现,用 PSA 和 C_{18} 各 150 mg、 $MgSO_4$ 300 mg 时,杂质背景对目标农药检测无影响,且回收率较高。取 4.0 mL 提取液进行净化可以富集目标物,提高灵敏度,降低检出限。乙腈为极性溶剂,直接进样会损坏弱极性色谱柱,所以采取溶剂置换法,将离心后的乙腈净化液用氮气吹至近干,用正己烷溶解后进样分析。

2.3 色谱分析结果

毒死蜱的标准溶液色谱图见图 1-a,空白样品及样品加标色谱图见图 1-b、图 1-c,可以看出,在毒死蜱标准组分出峰处无明显的干扰杂峰,说明本方法的色谱条件及前处理条件选择合适。

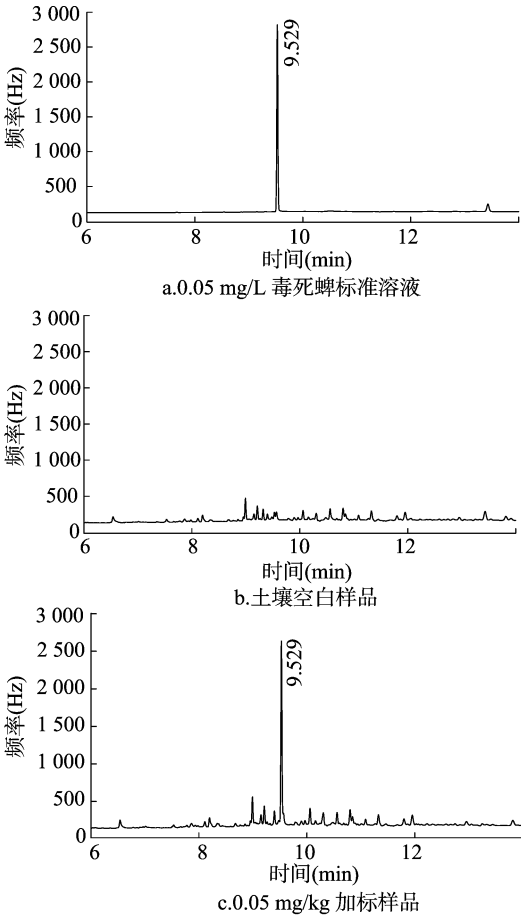


图1 色谱分析结果

2.4 标准曲线与线性范围

取配制好的毒死蜱系列溶剂标准溶液和基质匹配标准溶液,在选定的条件下进行 GC/ μ ECD 测定,每个浓度平行测定 3 次。以标准品的质量浓度(ρ)为横坐标、峰面积响应值(y)为纵坐标进行线性回归。结果表明,毒死蜱质量浓度(ρ)在 0.005 ~ 5.000 mg/L 范围内与峰面积(y)呈良好的线性关系,在溶剂中的线性回归方程为 $y = 108\ 827\rho - 5\ 002.7$,相关系数 $r = 0.999\ 6$;在基质中的线性回归方程为 $y = 104\ 609\rho - 4\ 260.3$,相关系数 $r = 0.999\ 5$ 。

2.5 基质效应

在采用色谱仪器进行农药残留分析时,由于样品存在基质效应,往往使得提取液中某些待测物的信号明显大于或小于纯溶剂标准溶液的信号,从而影响准确定量。本试验采用基质匹配标准曲线和溶剂标准曲线的斜率之比(k)来评价基质效应^[17];当 k 在 0.9 ~ 1.1 之间时,基质效应不明显;当 k 大于 1.1 时为,基质增强效应;当 k 小于 0.9 时,基质效应减弱。根据“2.4”的结果计算得出毒死蜱的 k 值为 0.961 2,说明在本试验条件下,基质效应对定量结果的影响较小,可以忽略。因此,在实际测定时可直接采用溶剂标准曲线进行定量分析,避免使用空白样品来配制基质标样,定量更简便。

2.6 添加回收率与与精密度

由表 1 可知,当添加水平为 0.01 ~ 0.50 mg/kg 时,毒死蜱的平均回收率为 79.52% ~ 95.59%, RSD 为 2.03% ~ 6.92%,符合 NY/T 788—2004《农药残留试验准则》中关于残留分析的要求。

2.7 方法检出限和定量限

在本方法条件下对最低添加水平 0.01 mg/kg 的土壤空白样品进行测定,得到色谱图。分别以噪音信号的 3、10 倍确定方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ),得到毒死蜱的 LOD 值为 0.000 4 mg/kg,LOQ 值为 0.005 mg/kg,可见满足土壤中毒死蜱痕量检测的要求。

表 1 土壤中毒死蜱的添加回收率和相对标准偏差

添加浓度 (mg/kg)	回收率(%)						RSD (%)
	I	II	III	IV	V	平均	
0.01	92.78	87.61	92.70	101.54	103.33	95.59	6.92
0.05	88.98	88.16	89.50	92.95	89.71	89.86	2.03
0.50	80.57	78.67	78.07	73.68	86.63	79.52	5.92

2.8 样品测定

于 2013 年 5 月 25 日和 6 月 23 日,分别采集江苏省苏州市相城区某蔬菜种植基地 2 个批次的土壤样品,采用所建立方法对样品中的毒死蜱残留量进行分析。结果表明,5 月 25 日采集的样品中未检出毒死蜱,6 月 30 日采集的样品中检出了毒死蜱,含量为 0.016 mg/kg。调查发现,该蔬菜基地于 6 月 15 日施用了 48% 毒死蜱乳油,与农药残留分析结果吻合(图 2)。

3 结论与讨论

土壤和水等环境样品中毒死蜱的残留分析主要采用气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)^[11-12]或氮磷检测器法

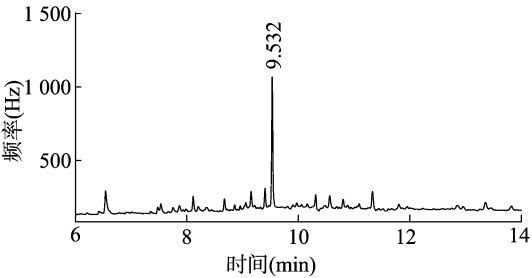


图2 土壤样品色谱图

(GC-NPD)^[18-19],样品前处理则主要采用传统的液-液萃取、固相萃取和加速溶剂萃取等^[11-15]。这些前处理方法操作

步骤繁琐,耗时且试剂用量大,有些需要特定的仪器设备,检测成本高。QuEChERS(quick,easy,cheap,effective,rugged and safe)方法是一种新型农药残留样品制备方法,2003 年由美国农业部农业研究服务中心的 Anastassiades 等^[20]提出,该方法快速、简单、高效、安全、耐用、价格低廉,目前在食品安全领域已经得到了广泛应用,在土壤农药残留检测分析中也有相关报道^[21-22]。

本研究将 QuEChERS 方法应用于土壤中毒死蜱的提取净化,根据毒死蜱在碱性条件下不稳定、易发生分解的特点,对提取及净化步骤进行了适当的改进,即在提取过程中采用含 0.1% 乙酸的乙腈代替纯乙腈作为提取液,以无水乙酸钠代替氯化钠作为盐析剂,通过乙酸/乙酸钠构成的缓冲体系来控制水相和有机相的酸碱度在微酸性,这样可以防止毒死蜱在提取液发生分解而影响回收率结果,同时以超声提取代替振荡摇匀,不仅提取效果稳定,而且方便后续批量样品的检测分析。对于提取液的净化,传统的 QuEChERS 方法推荐使用 PSA 进行除杂,但试验发现采用 PSA 对土壤基质进行净化,谱图上干扰物质较多,影响目标物的检测分析。 C_{18} 填料可以有效地去除维生素、色素和甾醇,且对目标物的吸附性不强,因此本研究在提取液中同时加入适量的 PSA 和 C_{18} ,从标准谱图(图 1-a)、空白土壤样品净化后的谱图(图 1-b)以及回收率试验结果(表 2)可以看出,在标准组分出峰处无明显的干扰杂峰,同时没有造成目标物的损失,回收率和精密度均符合残留检测的要求。在检测方法上,由于毒死蜱分子中含有 3 个氯原子,在只对电负性物质有响应的高选择性检测器 μ ECD 上有更灵敏的响应,因此使用 μ ECD 法测定毒死蜱能够获得更高的灵敏度和更低的检出限。从试验结果可以看出,将土壤样品提取液浓缩至近干,用正己烷定容,采用 GC/ μ ECD 法定量测定,可以检测出土壤中 0.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 残留的毒死蜱。

本研究将改进的 QuEChERS 方法与 GC/ μ ECD 结合应用于土壤中毒死蜱的检测分析。以外标法定量,毒死蜱的响应值在 0.005~5.000 mg/L 质量浓度范围内线性良好,相关系数 r 大于 0.99,平均加标回收率为 79.52%~95.59%, RSD ($n=5$)为 2.03%~6.92%,LOD 与 LOQ 值分别为 0.000 4、0.005 mg/kg 。可见该方法无明显的基质效应,回收率、重现性和灵敏度均满足残留检测的要求,且所用装置简单,有机试剂用量少,检测成本低,为土壤中毒死蜱的残留分析研究提供了可靠的技术手段。

参考文献:

- [1] 朱良天. 农药[M]. 北京:化学工业出版社,2004:31-33.
- [2] 吴涛,李培国,蒋志秋. 毒死蜱技术进展及市场发展趋势[J]. 精细与专用化学品,2012,20(4):29-32.
- [3] Andersen H R, Vinggaard A M, Rasmussen T H, et al. Effects of currently used pesticides in assays for estrogenicity, androgenicity, and aromatase activity *in vitro*[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2002,179(1):1-12.
- [4] Johnson D E, Seidler F J, Slotkin T A. Early biochemical detection of delayed neurotoxicity resulting from developmental exposure to chlorpyrifos[J]. Brain Research Bulletin,1998,45(2):143-147.
- [5] Alavanja M R, Dosemeci M, Samanic C, et al. Pesticides and lung cancer risk in the agricultural health study cohort[J]. American Journal of Epidemiology,2004,160(9):876-885.
- [6] Lee W J, Blair A, Hoppin J A, et al. Cancer incidence among pesticide applicators exposed to chlorpyrifos in the agricultural health study[J]. Journal of the National Cancer Institute,2004,96(23):1781-1789.
- [7] 武春媛,陈楠,李勤奋,等. 毒死蜱降解菌及其降解机理研究进展[J]. 热带作物学报,2011,32(10):1989-1994.
- [8] 周世萍,段昌群,余泽芬,等. 毒死蜱在土壤中的残留和淋溶动态[J]. 生态环境,2008,17(2):619-622.
- [9] 刘丰茂. 农药使用对地表水、地下水(饮用水)、雨水的污染监测研究[D]. 北京:中国农业大学,2000:40.
- [10] Mani V T, Konar S K. Pollution hazards of the pesticide chlorpyrifos on aquatic ecosystem[J]. Environment and Ecology,1988,6(2):460-462.
- [11] 石利利,林玉锁,徐亦钢,等. 高尔夫球场土壤和水中毒死蜱农药残留的测定[J]. 农村生态环境,2000,16(3):35-38.
- [12] Chai L K, Mohd-Tahir N, Hansen H C. Determination of chlorpyrifos and acephate in tropical soils and application in dissipation studies[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry,2008,88(8):549-560.
- [13] Halimah M, Zulkifli M, Tan Y A, et al. Leaching of chlorpyrifos in peat soil of an oil palm plantation in Malaysia[J]. American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture,2011,5(2):209-215.
- [14] 马琳,尹君,陈建波,等. 稻田土壤中毒死蜱农药残留的测定方法研究[J]. 农药科学与管理,2011,32(1):39-41.
- [15] 古丽娜尔·艾合坦木,周梦春. 基质固相分散-加速溶剂萃取 ASE-气相色谱法测定土壤中毒死蜱残留量[J]. 干旱环境监测,2013,27(1):20-22.
- [16] Mastovska K, Lehotay S J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues[J]. Journal of Chromatography A,2004,1040(2):259-272.
- [17] 周勇,王彦辉,周小毛,等. QuEChERS-气相色谱法检测苈麻及其土壤中 8 种有机磷农药残留[J]. 农药学学报,2013,15(2):217-222.
- [18] Kes S K. Chlorpyrifos and malathion residues in soils of a terengganu golf of course: a case study[J]. Malaysian Journal of Analytical Sciences,2010,14(2):82-87.
- [19] Fenoll J, Hellin P, Marin C, et al. Multiresidue analysis of pesticides in soil by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection and gas chromatography mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2005,53(20):7661-7666.
- [20] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and 'dispersive solid-phase extraction' for the determination of pesticide residues in produce[J]. Journal of AOAC International, 2003,86(2):412-431.
- [21] Garcia P C, Fernandez L M E, Herrero M S, et al. Simplified QuEChERS approach for the extraction of chlorinated compounds from soil samples[J]. Talanta,2010,81(1/2):385-391.
- [22] 申秀丽,孙宝利,董一威,等. QuEChERS-GC/ECD 法分析土壤中残留有机氯农药[J]. 现代科学仪器,2009(1):84-87.