

有机氯农药残留检测的快速样品前处理效果研究

曾 艳, 李霞雪, 王任佑

(雅安市农产品质量监测检验中心, 四川 雅安 625000)

摘要: 应用快速样品前处理技术 (QuEChERS) 与《NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定法》(NY/T 761-2008) 的前处理方法处理农产品样本, 采用气相色谱检测多种农产品中有机氯农药残留量. 分析了 QuEChERS 法前处理用于有机氯农残检测的效果. 结果表明: QuEChERS 法前处理测定 18 种有机氯农药残留加标回收率在 72.1% ~ 123.9% 之间, RSD 在 0.5% ~ 19.1% 之间, 有 72.2% 的农药检出限大于等于 NY/T 761-2008 方法, 只有 27.8% 略低于 NY/T 761-2008 方法, 对多种蔬菜水果的测试均符合多农残检测方法要求, 结果准确可靠. QuEChERS 法前处理消耗的有机溶剂少、处理速度快、选择性强、回收率高、精密度高、实用性强、安全性更高. 检测有机氯农残时, 可在一般情况下替代 NY/T 761-2008 的前处理方法.

关键词: 快速样品前处理技术; 有机氯; 农药残留检测; 前处理

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2016)03-0152-07

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2016.03.005

Effect of QuEChERS Pretreatment on Organochlorine Pesticide Residue Detection

ZENG Yan, LI Xia-xue, WANG Ren-you

(Ya'an Quality Inspection of Agricultural Products Monitoring Center, Ya'an 625000, Sichuan China)

Abstract: The pretreatment methods described by quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) and NY/T 761-2008 were used to treat several tested agricultural samples, then the residue of organochlorine pesticide content of the tested samples was determined by gas chromatography, and the detection results were compared. The results showed that, the average spiked recoveries of the 18 residues of organochlorine pesticides of tested vegetable samples ranged from 72.1% ~ 123.9%, with the relative standard deviations of 0.5% ~ 19.1%. 72.2% of the pesticides detection limits (LODs) were above or equal to NY/T 761-2008 method, only 27.8% were below the NY/T 761-2008 method. The analysis results of several vegetable materials confirmed that the pretreatment by QuEChERS can meet the requirement of determination methods for multi-pesticide residue analysis by GC, and accurate and reliable results were obtained. Due to the low consumption of organic solvent, fast processing rate, strong selectivity, high recovery, high precision and strong practicality, when the pretreatment of QuEChERS could replace of NY/T 761-2008 in the detection of organochlorine pesticide residues in general cases.

Key words: QuEChERS; organochlorine; detection of multiple pesticide residue; pretreatment

有机氯农药 (OCPs) 是世界各国曾大量使用的一类农药, 具有稳定性强、不易降解、致毒性强的特

点, 对环境和人类健康具有较大的威胁. 随着国家对食品安全的重视不断提升, 农产品中农药残留的

收稿日期: 2016-04-27; 修订日期: 2016-06-30.

基金项目: 四川省 2014 年农产品质量安全例行抽检项目资助 (川农业函 [2014] 16 号)

作者简介: 曾艳 (1983-), 女, 硕士研究生, 农艺师, 主要研究方向为农产品及产地环境农药残留检测, E-mail: 276874503@qq.com.

检测也得到高度重视,许多基层农产品检测体系也不断完善。目前,我国基层农产品检测机构在有机氯多农残检测时,多采用《NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定法》^[1](简称N法)进行前处理,使用气相色谱仪进行定性和定量检测。该方法具有消耗有机试剂多、费时、排除废液废气多、不易处理等缺点,同时也会对检测人员产生身体危害。美国农业部于2003年提出了快速样品前处理技术(QuEChERS,简称Q法)^[2],使用气质联用法进行检测。此方法操作简易、快速有效,种植业类农药残留、养殖业类兽药残留均能被有效检测^[3-9],因此迅速被各国所应用。QuEChERS方法虽操作简易快速,但需要使用GC-MS-MS、LC-MS-MS^[10-14]进行检测,质谱仪价格昂贵,仪器操作相对复杂,我国基层检测室的仪器配备和技术人员配备难于满足上述要求。为此本文探讨了利用QuEChERS法前处理样品,气相色谱仪测定农产品有机氯类多农药残留的可靠性,以期建立更简单易行的前处理方法,为我国基层农药残留检测提供技术支撑。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

AgiLent 7890A 气相色谱仪(配ECD检测器);高速匀浆机;氮吹仪;万分之一天平;旋涡混合器;食品粉碎机;离心机。

农药标准溶液从国家标准物质中心购得,包含六六六、甲氰菊酯、百菌清、乙烯菌核利、氟胺氰菊酯、三唑酮、腐霉利、异菌脲、联苯菊酯、三氟氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、溴氰菊酯、三氯杀螨醇、滴滴涕、氯菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯等18种农药,质量浓度为100 μg/mL,将其配置为0.04、0.08、0.4 mg/Kg 3个梯度的2组混合标准溶液(前12种为I组,后6种为II组);固相萃取小柱(SPE-弗罗里砂柱)和QuEChERS萃取试剂包及净化柱为月旭科技公司购得;乙腈、丙酮、正乙烷为美国天地公司所购色谱级,其它试剂为分析纯,所用水均为超纯水。

样品:菜豆、茄子、莴苣、黄瓜、结球甘蓝、油桃、马铃薯、黄果柑,均为基地随机采样,样本的采集和匀浆前处理及保存按国标《NY/T 789-2004 农药残留分析样本的采样方法》^[15]进行。

1.2 样品Q法前处理

称取已经匀浆的新鲜样品15.00 g,装入50 mL离心管,加入乙腈35 mL,高速匀浆2 min,加入Q法萃取试剂包,迅速混匀,4 000 r/min离心5 min,取上层溶液10 mL,至固相萃取(SPE)PSA/C18净化管中,混匀1 min,4 000 r/min离心15 min,取2 mL上清液至刻度试管中,用70 °C氮吹至近干,2 mL正己烷定容混匀,装瓶待测。

1.3 样品N法前处理

称取已经匀浆的新鲜样本25.00 g,装入锥形瓶中,按《NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定法》中方法操作,完成后装瓶待测。

1.4 检测

1.4.1 仪器条件

蔬菜中农残含量采用气相色谱法(GC-ECD)分析,条件为:Agilent 7890A 气相色谱仪 ECD 检测器;色谱柱:HP-1MS;进样口温度:200 °C;检测器温度:320 °C;柱升温程序:150 °C保持2 min后,6 °C/min升至270 °C保持8 min,载气为0.999 9%氮气,流速为1 mL/min。

1.4.2 计算

按照两种方法要求,准确称取样品(±0.01 g)。两种方法的每种样品分别设置3个平行样和一个空白样,设置添加质量分数为0.04、0.08和0.4 mg/Kg的3个混合标准溶液,经Q法和N法前处理后,观察其净化效果,计算每个样品和每个添加质量分数的回收率和相对标准偏差。农残回收率的计算方法为:

$$P = \frac{C - A}{B} \times 100\% \quad (1)$$

其中, P 为回收率,%; A 为样品中所含农残的质量分数,mg/Kg; B 为添加的混合标准溶液的质量分数,mg/Kg; C 为测定质量分数,mg/Kg。

精密度的RSD(%)的计算方法为^[16-17]:

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

其中, SD 为 n 次测量的标准偏差,mg/Kg; x_i 为第 i 次测量的测得值,mg/Kg; \bar{x} 为 n 次测量的算术平均值,mg/Kg; n 为测量次数。

1.4.3 色谱图与分离度

选取同基质、同加标质量分数的样品(以样本莴苣

为例,加入质量分数为0.08 mg/Kg的I组混合农药,含12组份),用两种方法测得的色谱图如图1所示。

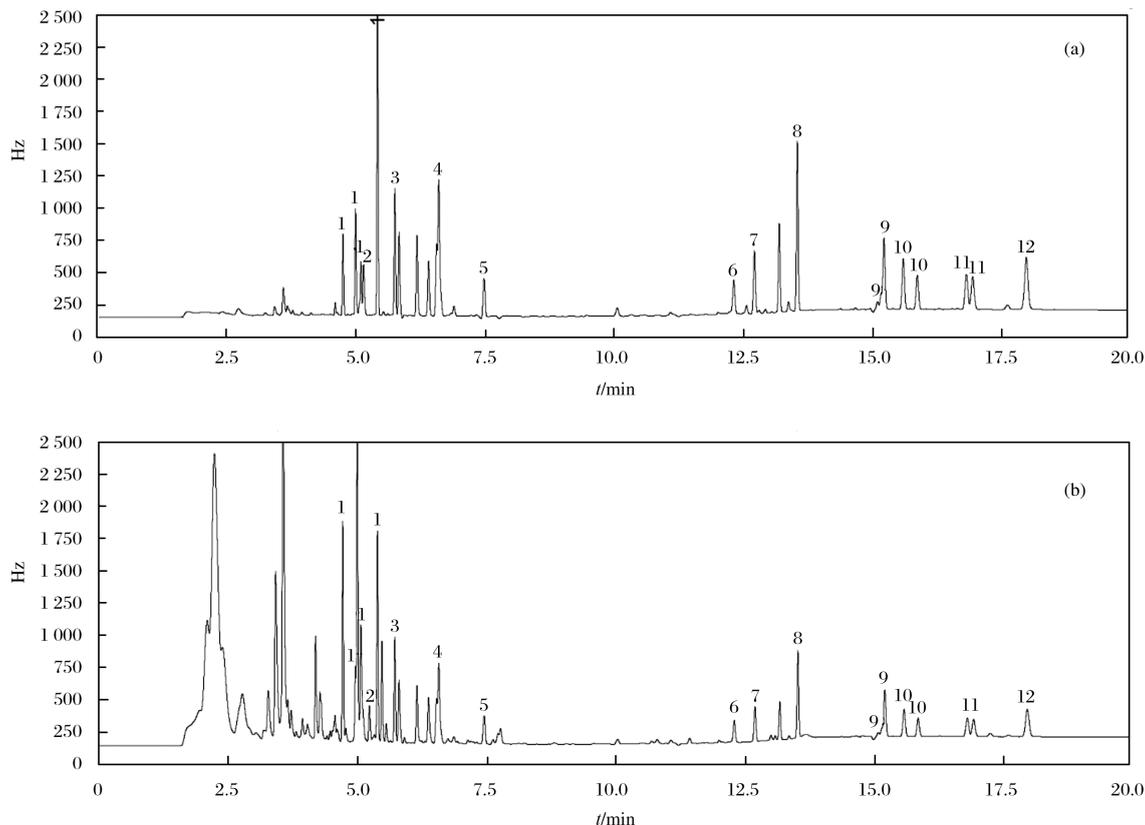


图1 莴苣样品添加0.08 mg/Kg I组混合农药色谱图

(a) Q法前处理, (b) N法前处理

Fig. 1 Chromatograms of lettuce with 0.08 mg/Kg group I mixed pesticides

(a) with QuEChERS pretreatment, (b) with NY/T 761-2008 pretreatment

(1)666, (2)百菌清, (3)乙烯菌核利, (4)三唑酮, (5)腐霉利, (6)异菌腈, (7)甲氧菊酯, (8)三氟氯菊酯, (9)氟氯氰菊酯, (10)氟氰戊菊酯, (11)氟胺氰菊酯, (12)溴氰菊酯

图1结果表明:12种农药混入后,经两种方法前处理后的待测溶液均能很好地分离开来,但N法在0~5 min范围有较多基质杂峰,有的峰面积甚至超过了农药的峰面积;而Q法基质杂峰较少,杂峰面积也较小,更有利于农药的定性判断,防止假阳性。

2 结果与分析

2.1 前处理药品消耗情况

对两种前处理方法的试剂消耗情况进行了比较,如表1所列。从表1可见:Q法在溶液试剂用量、器皿消耗量、试剂用量均较N法减少。废液产生量为2.0 mL,只有N法的十分之一。污染排放减少量优势显著,而且操作简单,耗时短,可以处理更大

批次的样品。

2.2 样本净化效果及农药残留分析

两种方法均使用乙腈进行提取,但N法使用氯化钠除水和盐析;Q法使用硫酸镁,建立了柠檬酸盐缓冲系统,样品中一些对酸碱敏感的农药易被保护提取,提取效果更有利于农药的定量判断。N法处理的样品在固相萃取净化后,大多数样本颜色较深,且颜色深浅与样品色素含量呈正相关。Q法在净化过程中使用了乙二胺-N丙基硅烷和C18作为固相萃取剂,对色素有很好的吸附效果,处理后的待测液透明度高,无明显色素残留痕迹。8种样本经两种方法处理后,气相色谱仪检测,均无以上18种有机氯农药检出。

表1 前处理消耗对比
Table 1 Comparison of pretreatment consumption

项目	NY/T 761-2008	QuEChERS
样本用量	25.0 g	15.0 g
乙腈用量	50 mL	35 mL
正己烷用量	25.5 mL	2.0 mL
丙酮用量	约 5 mL	无
氯化钠	5~7 g	无
废液量(以液态计)	22.0 mL	2.0 mL
单样本平均处理时间	约 100 min	约 35 min
器皿消耗	多(如刻度具塞试管、漏斗、比色管、锥形瓶等)	少(只用离心管和少量具塞试管)

2.3 检出限(LODs)

用N法检测各农药的检出限在《NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》的《第2部分:蔬菜和水果店中有机氯类、拟除虫菊酯类农药多残留的测定附录A.1:有机氯和拟除虫菊酯类农药检测

参考数据》中已给出,因此,本研究只做了Q法的检出限,引用了N法的检出限,结果如表2所示。由表2可见,Q法检出的有10个农药(55.5%)的检出限低于N法,有3个农药(16.7%)的检出限与N法一致,有5个农药检出限(27.8%)略高于N法。

表2 Q法检测各农药的检出限
Table 2 Detection limits (LODs) of pesticides by Q method

农药名称	检出限		农药名称	检出限		农药名称	检出限	
	Q法	N法		Q法	N法		Q法	N法
666	0.000 1	0.000 4	甲氰菊酯	0.002	0.002	三氯杀螨醇	0.000 6	0.000 8
百菌清	0.000 1	0.000 3	三氟氯氰菊酯	0.002	0.002	滴滴涕	0.000 5	0.000 3
乙烯菌核利	0.000 1	0.000 4	氟氯氰菊酯	0.002	0.002	联苯菊酯	0.000 2	0.000 6
三唑酮	0.000 1	0.001	氟氰戊菊酯	0.003	0.001	氯菊酯	0.000 1	0.001
腐霉利	0.001	0.002	氟胺氰菊酯	0.003	0.002	氯氰菊酯	0.000 5	0.000 1
异菌脲	0.002	0.001	溴氰菊酯	0.000 7	0.001	氰戊菊酯	0.000 5	0.002

2.4 回收率、精密度

选取茄子样品的测定结果,比较两种方法的回收率与精密度,结果如表3所列。

由表3可见,Q法测定样品(3个添加水平)的18种农药残留回收率均在72.1%~123.9%之间,其范围略小于N法(80.0%~129.2%),但也符合70%~130%之间的多农残检测的准确度要求。Q法测定结果的相对标准偏差在0.5%~19.1%之间,符合小于25%的多农残检测精密度要求。因此,Q法前处理样品,气相色谱仪测定的准确度和精密度均能达到检测方法的要求。

2.5 广谱性应用

选取使用Q法处理的8种样品(添加质量分数为0.08 mg/Kg农药)的测定结果,计算其平均回收率(%)和相对标准偏差(RSD,%),结果如表4所列。绘制多样本农药添加回收率质量控制图,如图2所示。

由图2和表4可见,平均回收率高达98.1%,检测样品中未出现失控情况,90%以上的结果落在控制限之间,说明该方法测定结果偏差较小,精密度好,同时回收率也较高,能够用于多种农产品的有机氯农药多残留测定。

表3 茄子样品的平均回收率和相对标准偏差 (n=3)
Table 3 Average recoveries and RSDs of eggplant sample (n=3) %

农药名称	添加 0.04 mg/Kg				添加 0.08 mg/Kg				添加 0.4 mg/Kg			
	NY/T 761-2008		QuEChERS		NY/T 761-2008		QuEChERS		NY/T 761-2008		QuEChERS	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
六六六	97.8	6.8	104.1	3.2	85	4.4	94.3	3.4	92.9	5.9	111.3	7.6
百菌清	88.2	8.2	92.5	19.1	87.8	3.5	106.6	5.7	93	4.5	107.3	4.9
乙烯菌核利	87.1	1.6	102.5	13.8	79.6	1.1	72.1	2.5	80.3	3.3	92.3	6.9
三唑酮	82.3	2.5	112.4	8.3	97.5	3.6	113.1	7.1	107.8	1.3	109.6	3.2
腐霉利	125.3	3.1	88.8	8	104.7	1.1	123.9	6.8	88.4	3	84.5	3.6
异菌脲	91.5	9.2	87	14.2	106.9	4.1	98.6	6	107.5	8.6	85.7	1.5
甲氧菊酯	96.6	1.9	112.3	11	95.6	10.6	97.8	0.7	87.6	2.9	87.1	1.8
三氟氯氰菊酯	85.7	2.2	96.8	7.3	90.6	8.9	93.7	0.5	98.3	3	101.2	1.9
氟氯氰菊酯	80.0	13.3	101.5	13.9	89.1	6.4	87	4.7	105.6	3.3	100.5	1.8
氟氰戊菊酯	96.6	4.6	104.5	16.9	81.6	3.1	99.9	3.4	79.4	3	96.1	2.3
氟胺氰菊酯	101.8	5.7	99.5	5.3	93.7	3.6	93.8	6.7	102.5	3.6	104	0.6
溴氰菊酯	107.5	6.6	99.6	4.8	129.2	3.8	86.1	2.6	106.3	3.6	94.6	0.5
三氯杀螨醇	95.1	7.8	78.8	6.7	98.1	6.3	91.5	15.3	103.8	2.7	96.7	4.3
滴滴涕	85.3	4.8	76.3	7	111.3	3.2	89.9	4.7	90.8	2.3	81.7	11.6
联苯菊酯	110	6.4	107.5	6.6	92.5	3.8	94	3	93.8	3.7	111.3	7.6
氯菊酯	108.2	5.7	92.8	11.8	83.8	4.2	93.2	8.8	100.1	4.1	75.5	5.2
氯氰菊酯	113.5	5.7	81.3	15.2	98.8	5.4	100.6	2.6	100.1	3.7	108.6	7.1
氰戊菊酯	103	5.1	103.9	15.1	101.3	3.5	82.6	2	100.3	4	100.8	6.3

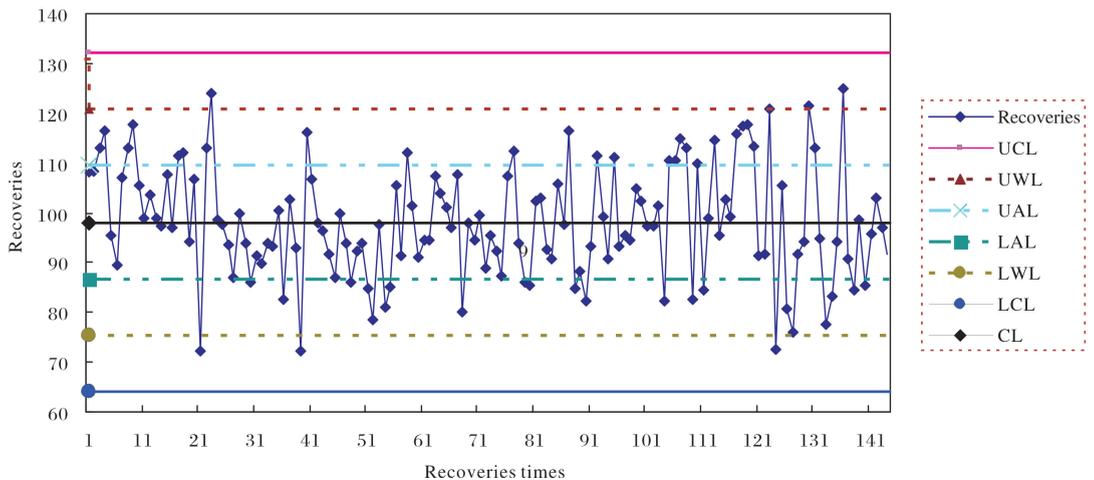


图2 Q 法处理多样本农药添加回收率质量控制图

Fig.2 Quality control chart of spiked recoveries of multi-sample pesticides by QuEChERS pretreatment

表4 0.08 mg/Kg 添加水平下 Q 法处理测定 8 个样品的回收率和相对标准偏差 ($n=3$)Table 4 Average recoveries and RSDs of adding 0.08 mg/Kg pesticides in 8 sample treated with QuEChERS ($n=3$)

农药名称	菜豆		茄子		莴苣		黄瓜		结球甘蓝		油桃		马铃薯		黄果柑	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
六六六	108.0	4.7	94.3	3.4	102.7	2.7	85.0	2.1	95.3	5.0	93.4	6.6	82.5	4.3	75.9	1.7
百菌清	108.2	4.0	106.6	5.7	93.0	4.9	105.6	4.2	92.2	4.9	111.6	3.0	110.0	4.8	91.8	4.2
乙烯菌核利	113.0	7.4	72.1	2.5	72.1	2.5	91.5	7.5	87.4	3.7	99.3	9.0	84.4	9.4	94.1	4.9
三唑酮	116.4	3.2	113.1	7.1	116.2	3.1	112.1	5.3	107.3	3.5	90.9	2.8	98.8	5.3	121.5	0.7
腐霉利	95.6	6.5	123.9	6.8	106.8	8.2	101.4	2.9	112.3	1.7	111.0	13.2	114.5	4.0	113.1	2.3
异菌脲	89.6	4.3	98.6	6.0	97.9	7.0	91.1	2.7	93.9	4.8	93.3	2.6	95.6	5.2	94.7	6.0
甲氧菊酯	107.1	8.3	97.8	0.7	96.5	2.6	94.4	2.9	86.1	3.5	95.6	1.6	102.7	5.9	77.5	11.4
三氟氯氰菊酯	112.9	7.1	93.7	0.5	91.8	3.4	94.6	3.8	85.3	3.5	94.4	2.3	99.1	4.6	83.3	2.7
氟氯氰菊酯	117.6	7.1	87.0	4.7	87.0	4.7	107.4	2.6	102.3	13.0	104.9	2.1	115.9	3.1	94.3	3.0
氟氰戊菊酯	105.6	17.1	99.9	3.4	99.9	3.4	104.0	3.4	103.1	11.9	102.3	2.9	117.4	5.3	124.9	1.8
氟胺氰菊酯	98.8	9.8	93.8	6.7	93.8	6.7	101.1	4.4	92.7	2.6	97.3	3.8	117.8	4.7	90.8	4.0
溴氰菊酯	103.7	16.3	86.1	2.6	86.1	2.6	96.9	5.9	90.9	2.7	97.2	5.7	113.2	3.0	84.4	5.5
三氯杀螨醇	99.0	7.2	91.5	15.3	92.4	1.3	107.8	19.7	105.7	5.9	101.3	7.0	91.4	12.2	98.5	3.9
滴滴涕	97.3	9.2	89.9	4.7	93.9	2.8	80.1	18.8	97.5	1.8	82.2	3.5	91.8	2.1	85.4	5.8
联苯菊酯	107.6	8.3	94.0	3.0	84.7	3.4	98.0	15.3	116.6	3.5	110.6	5.6	120.8	10.2	95.8	8.2
氯菊酯	97.0	12.0	93.2	8.8	78.5	3.6	94.4	4.7	84.7	6.8	110.4	8.6	72.7	3.3	102.9	2.0
氯氰菊酯	111.3	4.8	100.6	2.6	97.5	5.4	99.4	6.2	88.1	3.0	115.0	4.6	105.6	4.2	96.9	2.7
氰戊菊酯	112.0	9.2	82.6	2.0	81.0	2.0	88.9	5.4	82.3	5.4	112.9	8.9	80.6	7.7	91.8	2.0

3 结论

本试验使用 QuEChERS 法前处理,气相色谱仪测定农产品中 18 种有机氯农药的残留。结果表明,与 NY/T 761-2008 相比,QuEChERS 法处理液净化更彻底,基线杂峰少,多种农药分离度高,有效降低假阳性判断,其加标回收率在 72.1% ~ 123.9% 之间,RSD 在 0.5% ~ 19.1% 之间,其准确度和精密度都达到检测要求。更换多种基质后基线平稳,测定结果稳定,平均回收率高达 98.1%,有 72.2% 的农药检出限大于等于 N 法,只有 27.8% 略低于 N 法。因此,该前处理方法可用于多种农产品有机氯农药残留气相色谱仪的检测。同时,用 QuEChERS 法前

处理较之 NY/T 761-2008 法,消耗的有机溶剂更少,挥发量更低,污染更小,安全性更高,杜绝了组分挥发导致的结果误差,对于某些易挥发的农药能够更准确的定性定量,效率更高。通过本研究,探讨出了一种有效快速的检测方法,为工作经费紧张,没有配备气质联用仪的检测室,只需使用气相色谱仪就能进行大批次农产品中有机氯多农药残留的检测工作,有效提高了基层实验室的检测效率,并且方法便捷,为农产品质量安全提供更有力的保障。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国农业部. NY/T 761-2008 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].

- [2] Anastassiaeds Michelangelo, Lehotay Stajnbaher Darinka. Fast and easy multi residue method employing acetonitrile extraction /partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in product [J]. Journal of AOAC International, 2003, 86 (2) :412-431.
- [3] 中华人民共和国农业部. NY/T 1380-2007 蔬菜水果中 51 种农药多残留的测定气相色谱-质谱法[S].
- [4] Diez C, Traag W A, Zommer P, et al. Comparison of an acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1131: 11-23.
- [5] 沈菁, 程运斌, 刘军, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱-质谱联用法测定大米中的呋喃丹残留[J]. 现代科学仪器, 2008 (2): 66-68.
- [6] Aguilera-Luiz M M, Jose Luis Martinez Vidal, Roberto Romero-Gonzalez, et al. Multi-residue determination of veterinary drugs in milk by ultra-high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1205: 10-16.
- [7] Tomas Cajka, Jana Hajslova, Ondrej Lacina, et al. Rapid analysis of multi pesticide residues in fruit-based baby food using programmed temperature vaporizer injection-Low-pressure gas chromatography-high-resolution time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1186: 281-294.
- [8] 董静, 宫小明, 张立, 等. QuEChERS 高效液相色谱法同时检测动物组织中的克球酚、地克珠利和磺胺类药物残留量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18 (1): 26-29.
- [9] 郑文慧, 叶江雷, 王秀彬, 等. 分散固相萃取法在农药残留检测中应用的进展 [J]. 分析仪器, 2011 (4): 23-27.
- [10] 林建, 薛晓康, 王露, 等. 基质固相分散萃取气相色谱联用法测定蔬菜中六六六和滴滴涕农药残留 [J]. 浙江农业科学, 2011 (5): 1131-1133.
- [11] 刘亚伟, 董一威, 孙宝利, 等. QuEChERS 在食品中农药多残留检测的应用研究进展 [J]. 食品科学, 2009, 30 (9): 285-289.
- [12] 吴春梅, 程雪梅, 李亮, 等. QuEChERS-GPC-GC-MS 快速测定蔬菜中 24 种农药残留 [J]. 热带农业科学, 2012, 32 (2): 52-56.
- [13] 卢大胜, 熊丽蓓, 温忆敏, 等. QuEChERS 前处理方法联合 GPC-GC/MS 在测定蔬菜水果农药残留中的应用 [J]. 质谱学报, 2011, 4: 229-235.
- [14] Steven J Lehotay. Determination of pesticide residues in foods by acetointrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study [J]. Journal of AOAC International, 2007 (90): 485-520.
- [15] 中华人民共和国农业部. NY/T 789-2004 农药残留分析样本的采样方法[S].
- [16] 国家质量监督局检验检疫总局. JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示[S].
- [17] 国家质量技术监督局. JJF 1135-2005 化学分析测量不确定度评定[S].