

超声波提取 - 气相色谱法测定农田土壤中有机氯农药残留

黎小鹏¹, 李盛安², 马世柱¹, 陈楠¹, 邓桂添¹, 周嘉诚¹, 梁锦填¹, 高文彬¹, 林俊杰¹

(1. 中山市三乡镇农产品检验检测站, 广东中山 528463; 2. 中山市农产品质量监督检验所, 广东中山 528400)

摘要 [目的]有机氯农药(Organochlorine pesticides OCPs)是一类可以在土壤中积累的持久性有机污染物,因生物积累及放大效应会对人类健康引起潜在危害,因此检测农田土壤中的有机氯非常重要。建立超声波提取/气相色谱技术分析农田土壤中8种有机氯农药的新方法。[方法]优化后的萃取条件:以乙腈作为萃取溶剂,加氯化钠以盐析,置摇床振荡,再超声提取并放置过夜,次日再次超声提取,弗罗里硅固相萃取小柱净化(Florisil SPE)。[结果]色谱条件:使用HP-5色谱柱,在11 min内8种有机氯分离良好。8种有机氯均具有良好的线性关系,相关系数不小于0.999,平均加标回收率为92.1%~105.3%,相对标准偏差为2.7%~6.9%,方法检出限为0.012~0.059 ng/g。[结论]该方法适用于农田土壤中有机氯的快速检测。

关键词 农田土壤;有机氯农药;超声波提取;气相色谱-电子捕获检测器

中图分类号 X53 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)07-0116-03

Determination of OCPs in Farmland Soil by Gas Chromatography & Ultrasonic Wave Extraction

LI Xiao-peng¹, LI Sheng-an², MA Shi-zhu¹ et al (1. Sanxiang Inspection and Testing Station of Agricultural Products, Zhongshan, Guangdong 528463; 2. Zhongshan Quality Supervision & Inspection Institute of Agricultural Products, Zhongshan, Guangdong 528400)

Abstract [Objective] Organochlorine pesticides (OCPs) were organic pollutants that can be accumulated in soils and cause potential environmental hazards. It is very important to determine OCPs in farmland soil testing. A new method was developed for the determination of eight OCPs in farmland soil by ultrasonic wave extraction coupled with gas chromatography-electron capture detector. [Method] The extraction conditions were optimized. A good extraction efficiency was obtained by using acetonitrile as extraction solvent, extraction efficiency can be promoted by the addition of sodium chloride, shaken, ultrasonic wave extraction and stay overnight, ultrasonic wave extraction again the next day. The extract was cleaned up by florisil solid phase extraction columns. [Result] The gas chromatographic conditions were optimized by used of HP-5 column, eight kinds of OCPs were well separated within 11 minutes. The calibration curves for 8 OCPs all had good linear relationships with correlation coefficients not less than 0.999. The average spiked recoveries ranged from 92.1% to 105.3% with relative standard deviations of 2.7% - 6.9%. The limits of detection were in the range of 0.012 - 0.059 ng/g. [Conclusion] The method was applied in the determination for OCPs in farmland soil with satisfactory results.

Key words Farmland soil; Organochlorine pesticides; Ultrasonic wave extraction; Gas chromatography-electron capture detector

六六六(BHCs)和滴滴涕(DDTs)为有机氯农药(OCPs),是代表性的持久有机污染物(POPs)^[1],由于其杀虫效果好且药效持久,曾在全球范围内广泛应用^[2]。我国虽早于20世纪80年代部分禁用,但由于有机氯农药具有半挥发性和高持久性,可在大气环境中长期存在,并通过蒸馏效应长距离传播^[3],最后沉降于土壤中,因此人口密集的地区仍有必要研究其污染状况。珠三角地区曾经是有机氯农药大量使用地区,近年的研究表明,该区内的土壤仍可检出有机氯农药残留^[4],因此农田土壤中的有机氯污染状况不容忽视。

目前,我国已制订土壤中OCPs测定方法标准《GB/T 14550—2003 土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法》^[5],在该标准中前处理提取方法为索氏提取,而目前常见的提取方法还有加速溶剂萃取^[6-8]和微波萃取等^[9-12],但是这些方法存在耗时长、溶剂消耗量大、需有专人看管、需要使用专门设备等缺点。国标中前处理净化方法为浓硫酸净化法或层析柱净化法,前者用到浓硫酸,操作有较大的危险性;后者需在试验前自行填充层析柱,制作方法繁琐,而目前国内流行的净化方法为商品化固相萃取小柱(SPE)^[7-8,12-15],操作简便,效果显著。该研究探讨使用相对简便的超声波萃取^[14,16-17],置放过夜的前处理方法,整个提取过程无需再次

打开盖子,大大减少有机溶剂挥发对实验人员的伤害,结合弗罗里硅固相萃取小柱净化(Florisil SPE),使用气相色谱仪-电子捕获检测器(GC-ECD)同时测定土壤中有机氯农药的方法。该方法具有定性准确、灵敏度高、操作简便等优点。该试验还进行DDT及其代谢物在非极性色谱柱HP-5上的色谱行为研究,国内文献未见相关报道^[18]。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 仪器:GC 7890A气相色谱仪,美国安捷伦公司;XW-80A涡旋混合器,上海精科实业有限公司;IKA摇床;OHAUS-CP2102电子天平,奥豪斯仪器有限公司;HGC-36A氮吹仪,天津恒奥科技有限公司;Vac Elut SPS 24固相萃取仪,美国安捷伦公司;3-30k高速冷冻离心机,SIGMA公司;KQ-500E超声波清洗机,昆山超声波仪器有限公司。

试剂:正己烷、乙腈均为色谱纯,德国Merck公司生产;Bond Elut Florisil SPE柱(1.0 g, 6 mL),美国安捷伦公司生产。8种有机氯农药,分别为 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、P、P'-DDE、O、P'-DDT、P、P'-DDD、P、P'-DDT,浓度1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,所有标准品购自农业部环境保护科研监测所(天津)。混合后配成浓度为100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液,用正己烷将8种有机氯混标配制成校正曲线工作液,其浓度分别为0.01、0.02、0.05、0.10、0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.2 色谱仪器条件 色谱条件:色谱柱为HP-5毛细管柱(安捷伦公司),30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ,载气:高纯氮气;

基金项目 中山市科技计划项目(2015B2350)。

作者简介 黎小鹏(1965—),女,广东中山人,高级农艺师,从事农产品安全检测研究。

收稿日期 2017-09-08

程序升温:100 ℃保持 3 min,以 120 ℃/min 升至 250 ℃保持 5 min,再以 120 ℃/min 升至 260 ℃保持 3.4 min;进样口温度:200 ℃,进样方式:分流进样,进样量 1 μ L,分流比 10:1,柱流速为 1.5 mL/min。电子捕获检测器,温度 300 ℃。

1.3 样品处理 土壤样品自然风干后,研磨并过 80 目筛。分析时称取土样 20.0 g,置 50 mL 离心管中,加 5 mL 水,摇匀;加 20 mL 乙腈,加入 5~7 g 经 140 ℃烘干的氯化钠,盖紧盖子。置摇床振摇 30 min, 300 r/min。

超声提取 20 min,放置过夜。次日再次超声提取 20 min,离心,取 10 mL 上清液在 40 ℃下氮吹浓缩近干,加正乙烷 2 mL 待净化。

取 Florisil SPE 小柱(1.0 g, 6 mL),依次用 5 mL 丙酮正己烷混合液(体积比 1:9)、5 mL 正己烷活化后,加入样品浓缩液,用 5 mL 丙酮正己烷混合液(体积比 1:9)洗脱,重复 1 次,于 40 ℃下氮吹近干,用正己烷定容至 1 mL,待测。

2 结果与分析

2.1 提取方法的选择 比较 3 种提取方法,方法 A:索氏提取^[5,19-20];方法 B:按“1.3”处理;方法 C:按“1.3”处理但将放置过夜改为放置 20 min。提取后全部用 SPE 小柱净化。3 种提取方法的提取效率以加标 0.01 mg/kg 的回收结果计算,见图 1。由图 1 可知,方法 A 和 B 的回收率无显著差异,方法 C 回收率偏低。方法 A 耗时超 24 h,消耗有机溶剂 100 mL 以上,需购置专用仪器,试验完成后需清洗大量玻璃器皿,人手操作的时间也更长,因此,选择方法 B 作为该次试验的提取方法。

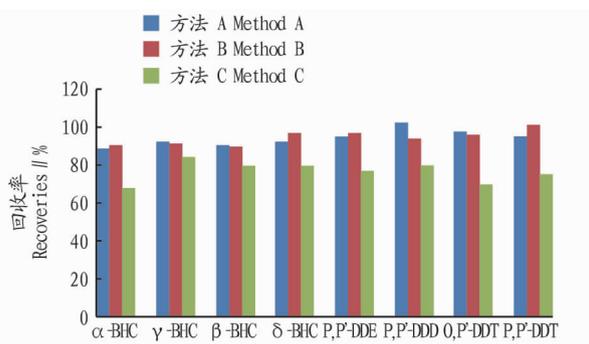


图 1 3 种提取方法 8 种有机氯加标回收率比较

Fig.1 Recoveries on the 3 extraction processing of 8 OCPs

2.2 净化方法的选择 考察 3 种净化方法,方法 D 是按 GB/T 14550 的浓硫酸净化法^[5],方法 E 是刘红梅等^[20]提供的浓硫酸净化法,方法 F 是按“1.3”使用 Florisil 商品化小柱 SPE 净化。净化前按“1.3”的方法提取,3 种净化方法的净化效果相当,色谱图均无明显的杂峰干扰。加标 0.01 mg/kg 的回收结果见图 2,回收率无明显变化,但方法 D 的操作非常复杂,试验结束后需清洗的玻璃器皿最多,每个样品的工作量是方法 F 的 2 倍以上;方法 E 的操作简单,但危险性大,破管率高,一般超过 10%,一旦破管需重新进行前处理,也增加了工作量,拖延了出试验结果的时间;方法 F 非常适宜批量处置,因此,该试验选择方法 F 作为净化方法。

2.3 气相色谱升温程序的选择 OCPs 是一类弱极性化

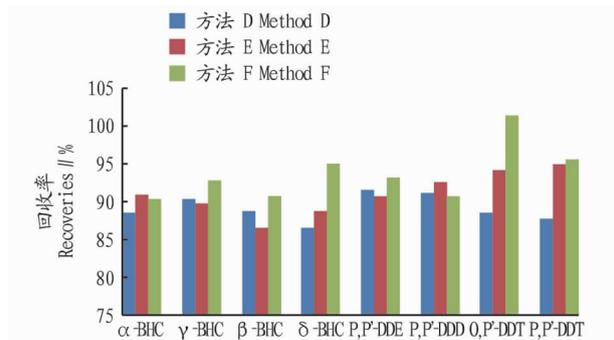
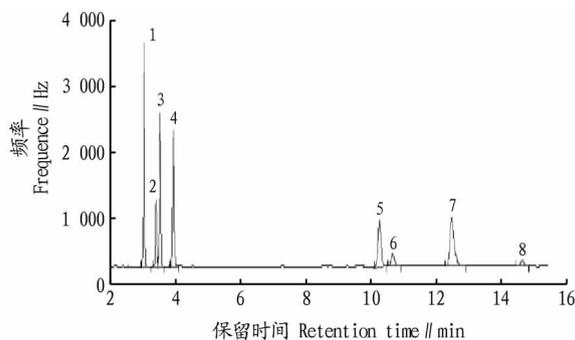


图 2 3 种净化方法 8 种有机氯加标回收率比较

Fig.2 Recoveries on the 3 cleaning of 8 OCPs

合物,可选择非极性或弱极性固定相的色谱柱,以达到理想的分离效果,并获得较高的响应值。该试验比较了使用 HP-5 毛细管柱的多种升温程序,每次均注入浓度为 0.1 mg/L 的混合标准溶液。

(1) 首先使用刘红梅等^[20]提供的升温程序,但在该次试验中无法使 P,P'-DDD 与 O,P'-DDT 2 个组分分离开,见图 3 中序号 7(12.486 min)的色谱峰。升温程序:从 190 ℃以 5 ℃/min 升至 210 ℃保持 5 min,再以 2 ℃/min 升至 220 ℃保持 1 min,再以 10 ℃/min 升至 270 ℃保持 5 min,全程运行需时 20 min。



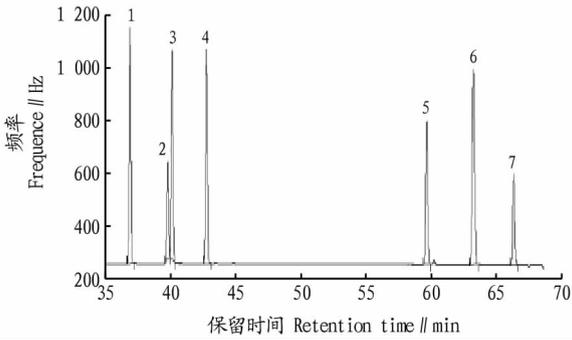
注:1. α -BHC;2. γ -BHC;3. β -BHC;4. δ -BHC;5. P,P'-DDE;6. P,P'-DDD;7. O,P'-DDT;8. P,P'-DDT

图 3 初温高、升温速度慢的升温程序下 8 种有机氯色谱图

Fig.3 Chromatograph of 8 OCPs using the higher initial temperature with lower heating rate

(2) 为分离 P,P'-DDD 与 O,P'-DDT 2 个组分,使用降低初始温度、降低升温速率的方法,令初温每次降低 10 ℃,之后以 5 ℃/min 升至 210 ℃保持 5 min,再以 2 ℃/min 升至 220 ℃保持 1 min,再以 10 ℃/min 升至 270 ℃保持 3 min。这样测试了 11 个升温程序方法,运行的时间不断延长,但始终无法将 P,P'-DDD 和 O,P'-DDT 2 个组分有效分离,且灵敏度大大下降(图 4)。该方法的升温程序:从 80 ℃保持 5 min,以 2 ℃/min 升至 210 ℃,再以 50 ℃/min 升至 270 ℃保持 3 min。以 2 ℃/min 升至 210 ℃,再以 50 ℃/min 升至 270 ℃保持 3 min。

(3) 选择较低的初始温度,较快的升温速度,结果 P,P'-DDD 与 O,P'-DDT 有效分离。升温程序如下:从 90 ℃保持 3 min,以 120 ℃/min 升至 250 ℃保持 5 min,再以



注:1. α -BHC;2. γ -BHC;3. β -HBC;4. δ -BHC;5. P, P' - DDE;
6. P, P' - DDD, O, P' - DDT;7. P, P' - DDT

图4 初温低、升温速度慢的升温程序下8种有机氯色谱图

Fig.4 Chromatograph of 8 OCPs using lower initial temperature with lower heating rate

100 °C/min升至260 °C保持3.4 min,运行时间12.83 min(图5)。在该仪器方法下,8个组分实现良好分离,响应值高,灵敏度完全达到检测要求。

一般情况下,使用低极性的HP-5色谱柱或减慢升温速度可以一定程度增加难分离组分之间的分离度,但当这两组分的相对保留值增大,组分的峰宽也在增加,当峰宽的增大超过相对保留值的增大时,两组分的交叠更为严重,如图3中序号7(12.486 min)以及图4中序号6(63.284 min)的色谱峰所示。使用固定相极性稍高的DB-1701P^[2],减少了色谱柱液膜对非极性组分的保留,使组分的峰宽变窄;或使用“2.3(3)”的升温程序,升温速度加快,增加分子扩散速率,缩窄了组分的峰宽,从而改善化合物的分离度,这2种方法的原理相近,且都达到使P, P' - DDD与O, P' - DDT 2个组分明显分离的目的。

表1 农田土壤中8种有机氯的回归方程、相关系数、检出限、回收率及相对标准偏差

Table 1 Regression equations, correlation coefficients, detection limits, recoveries and relative standard deviation of 8 OCPs in farmland soil

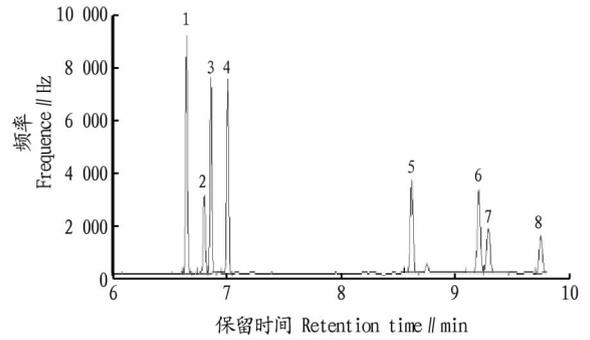
OCPs	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Limits of detection//ng/g	回收率 Recoveries//%	相对标准偏差 Relative standard deviation//%
α -BHC	$Y=75\ 270.8X-237.9$	0.999 5	0.012	92.1	6.9
γ -BHC	$Y=13\ 392.6X+69.7$	0.999 2	0.056	103.4	3.4
β -HBC	$Y=38\ 346.6X-53.2$	0.999 1	0.024	102.6	3.3
δ -BHC	$Y=64\ 343.6X-223.2$	0.999 1	0.015	105.3	4.0
P, P' - DDE	$Y=59\ 952.1X-64.9$	0.999 2	0.026	93.3	2.7
P, P' - DDD	$Y=54\ 450.6X-30.7$	0.999 4	0.033	99.8	3.1
O, P' - DDT	$Y=35\ 429.7X-102.5$	0.999 2	0.052	98.2	3.7
P, P' - DDT	$Y=28\ 891.6X-37.5$	0.999 4	0.059	102.7	2.8

3 结论

采用超声波萃取,提取效率高,操作简便快捷,且有机溶剂用量少,对环境友好;净化方法SPE固相小柱萃取,基本能除去土壤基质中的干扰物质,使用气相色谱技术,建立农田土壤中8种有机氯检测方法,整个分析过程基本实现仪器自动化操作,大大减少人为误差,检测方法的准确性好、精密度高,适合于农田土壤中有机氯的快速检测。

参考文献

[1] 石毓岷. 环境监测中POPs分析的关键问题与对策[J]. 生态与农村环



注:1. α -BHC;2. γ -BHC;3. β -HBC;4. δ -BHC;5. P, P' - DDE;
6. P, P' - DDD, O, P' - DDT;7. O, P' - DDT;8. P, P' - DDT

图5 初温高、升温速度快的升温程序下8种有机氯色谱图

Fig.5 Chromatograph of 8 OCPs using higher initial temperature with higher heating rate

2.4 定量方法的线性检测范围 以混合标准溶液的浓度为横坐标,各目标化合物色谱峰的峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,其相关系数、回归方程见表1。8种有机氯在0.01~0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 线性关系良好, R^2 值均大于0.999。由于OCPs的基质效应不明显,该试验用正己烷配制标准曲线^[21]。

2.5 方法检出限 最低检出限按最低浓度点0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的响应值与基线的噪声响应的3倍计算,检出限结果见表1。8种有机氯的方法检出限为0.012~0.059 ng/g,能满足土壤中微量有机氯的检测^[22]。

2.6 方法回收率和精密度 在相同的试验条件下,对6个空白土壤样品添加浓度为0.005 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的8种有机氯混合标样,进行加标回收和精密度测试,测试结果见表1。8种有机氯的加标回收率为92.1%~105.3%,相对标准偏差为2.7%~6.9%,方法具有较好的回收率和精密度^[23-24]。

境学报,2010,26(2):178-184.

- [2] 冯敏铃,李盛安,王丽娜,等. 气相色谱法测定农田土壤中滴滴涕农药的残留[J]. 广东化工,2016,43(14):227-228.
- [3] WANIA F, MACKAY D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. Environmental science & technology, 1996, 30(9):390-396.
- [4] 选庆纪,聂志强,黄启飞,等. 珠江三角洲土壤中有机氯农药的分布特征[J]. 农业环境科学学报,2014,33(2):298-304.
- [5] 农业部环境保护科研监测所. 土壤中六六六和滴滴涕测定的气相色谱法:GB/T 14550-2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [6] 李庆霞,刘亚轩,陈卫明,等. 微波萃取-气相色谱/气相色谱-质谱法测定土壤中18种有机氯农药[J]. 岩矿测试,2010,29(2):118-122.

(下转第121页)

表 3 电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP - AES) 检测数据

Table 3 Test data of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP - AES)

样品名称 Sample name	质量 Quality //g	Ba // $\times 10^2$ mg/kg	Mn // $\times 10^2$ mg/kg	Ti // $\times 10^3$ mg/kg	Fe // $\times 10^4$ mg/kg	Zn 原液 //mg/kg
标样 1 Standard sample 1	0.191	6.21	9.83	4.84	5.99	82.2
标样 2 Standard sample 2	0.190	6.47	8.13	3.95	5.76	78.6
CMDN	0.182	4.71	4.11	3.75	3.46	95.5
CMDB	0.206	4.87	4.38	3.89	4.31	1.02×10^2
CMZB	0.193	5.01	4.67	6.64	3.53	1.05×10^2
CMXN	0.194	5.05	7.01	6.14	3.21	1.08×10^2
CMXB	0.220	4.90	4.88	4.37	3.24	1.00×10^2

从表 4 可以看出,草莓园土壤中重金属 Hg 含量均远远超出国家标准。Hg 污染来源非常广泛,主要来源于汽车尾气的排放、工业“三废”的排放,含汞农药、肥料的使用等,土壤中 Hg 含量超标不会对植物生长产生很大影响,但残留在植物籽实中的 Hg 会通过食物链进入人体,从而危害到人体健康。土壤中 Hg 含量高,可能与草莓园长期施用农药有很大关系,另外汽车尾气的排放和大气沉降等对土壤中 Hg 的累积也会有一定的影响。

表 4 原子荧光仪测定数据

Table 4 Test data of atomic fluorescence

样品名称 Sample name	质量 Quality g	Hg 浓度 Hg concentration //mg/L	Hg 实际含量 Hg actual content //mg/kg
标样 Standard sample	0.303	0.132	0.022
CMDN	0.304	1.270	2.080
CMDB	0.305	0.791	1.300
CMZB	0.305	1.000	1.640
CMXN	0.313	0.691	1.100
CMXB	0.302	0.928	1.540

3 结论

该研究以智能石墨消解法和王水水浴消解法对泰州某草莓园土壤 pH 和土壤中 18 种重金属进行测定,分别借助于 ICP - AES、ICP - MS 和 AFS 对土壤重金属消解液中 Cu、Zn、

Pb、Cd、Cr、Ni 等 18 种重金属含量进行检测,并与土壤元素环境背景值进行对比研究,结果表明土壤的 pH 符合国家土壤环境质量二级标准(6.50 ~ 7.50),为中性土壤。土壤中除 Cd、Hg、Se、Ag 含量超出土壤元素环境背景值外,其他重金属含量符合国家标准。尽管草莓园土壤中大部分重金属含量没有超标,但土壤中重金属 Hg 含量远远超出国家标准,应引起环保等部门的重视,建议采取相关措施,降低土壤中 Hg 的含量,防止草莓园土壤质量恶化,确保草莓园生产的草莓优质高效,让市民能够放心食用。

参考文献

- [1] 张林森,梁俊,武春林,等. 陕西苹果园土壤重金属含量水平及其评价[J]. 果树学报,2004,21(2):103 - 105.
- [2] 陈燕,谢正生,郑小林,等. 杨桃对土壤重金属元素的吸收与富集[J]. 云南植物研究,2009,31(4):369 - 373.
- [3] 冯建国,陶训,于毅,等. 苹果园的污染和病虫害无公害防治技术研究[J]. 中国果树,2000(2):9 - 13.
- [4] 冯明祥,王佩圣,王继青,等. 青岛郊区果园土壤重金属和农药污染研究[J]. 中国果树,2002(1):24 - 26.
- [5] 汤民,张进忠,张丹,等. 果园土壤重金属污染调查与评价:以重庆市金果园为例[J]. 中国农学通报,2011,27(14):244 - 249.
- [6] PERVEY F J. Heavy metal contamination in deciduous tree fruit orchards: Implications for mineral nutrient management [J]. Acta Hort, 2001,564:31 - 39.
- [7] 中华人民共和国农业部. 绿色食品产地环境技术条件:NY/T 391—2000[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [8] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.
- [9] 曹国社,赖蓉,周红,等. 超声提取辅助浸入式固相微萃取 - 气相色谱/质谱技术快速检测土壤中的有机氯农药残留[J]. 环境化学,2014,33(4):676 - 683.
- [10] 黎小鹏,李拥军,梁金明,等. 超声波提取 - 气相色谱质谱联用法测定土壤中 23 种邻苯二甲酸酯[J]. 仲恺农业工程学院学报,2014,27(1):27 - 32.
- [11] 蔡颖,陈燕勤,黄学泓. 六六六、滴滴涕标准溶液稳定性分析与气相色谱条件的优化[J]. 检验检疫科学,2008,18(5):22 - 26.
- [12] 郝原芳,李丽君,马健生,等. 气相色谱法测定土壤中 15 种有机氯和多氯联苯[J]. 理化检验(化学分册),2014,50(10):1228 - 1231.
- [13] 刘红梅,黎小鹏,李文英,等. 全自动索氏提取 - 气相色谱法检测土壤中六六六和滴滴涕农药残留量[J]. 广东农业科学,2012,39(11):188 - 190.
- [14] 宋春满,和智君,田丽梅,等. 有机氯农药残留气相色谱法测定中的基质效应[J]. 农药,2013,52(10):745 - 746,775.
- [15] 国家环境保护局南京环境科学研究所. 土壤环境质量标准:GB 15618—1995[S]. 北京:中国标准出版社,1995.
- [16] 农业部环境保护科研监测所. 农田土壤环境质量监测技术规范:NY/T 395—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [17] 胡圆圆,扈正权,童益,等. 影响气相色谱 - 质谱法测定六六六和滴滴涕标准样品准确度的因素[J]. 环境卫生学杂志,2016,6(3):242 - 245.

(上接第 118 页)

- [7] 马健生,王娜,迟广成,等. 微波萃取 - 气相色谱法测定土壤中 9 种有机氯农药[J]. 安徽农业科学,2015,43(36):29 - 30,32.
- [8] 陈英,鲍浩然,邱学林. 微波萃取 - 气相色谱法测定土壤 8 种有机氯农药[J]. 江苏农业科学,2015,43(11):396 - 398.
- [9] 颜慧,张文丽,蒋家骥,等. 加速溶剂萃取 - 气相色谱/串联质谱法测定土壤中 20 种有机氯农药[J]. 分析实验室,2015(6):722 - 726.
- [10] 鲁炳闻,刘海萍,徐鹏,等. 土壤标准样品中有机氯农药的加速溶剂萃取/净化方法优化[J]. 中国测试,2015,41(3):55 - 60.
- [11] 项文霞,李义连,汤焯,等. 加速溶剂萃取法测定土壤中有机氯农药[J]. 环境科学与技术,2014(4):135 - 138,165.
- [12] 张宗庆,张永江,邓茂. 气相色谱 - 质谱法同时测定环境土壤中 21 种有机氯农药[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版),2015,33(1):103 - 107.
- [13] 杜娟,吕冰,朱盼,等. 凝胶渗透色谱 - 固相萃取联合净化气相色谱 - 质谱联用法测定动物性食品中 30 种有机氯农药的残留量[J]. 色谱,2013,31(8):739 - 746.
- [14] 陈蓓蓓. 双柱双检测器 - 气相色谱法同时测定污染土壤中的有机氯和多氯联苯[J]. 理化检验(化学分册),2014,50(6):675 - 680.
- [15] 马健生,王鑫,王海娇,等. 气相色谱法测定土壤中 21 种有机氯农药和 4 种有机磷农药[J]. 理化检验(化学分册),2014,50(6):740 - 744.