

## 固相萃取-气相色谱-质谱联用同时测定河水和海水中 87 种农药

宋 伟, 林姗姗, 孙广大, 陈 猛\*, 袁东星

(厦门大学环境与生态学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用固相萃取-气相色谱-质谱联用技术,建立了河水和海水中 87 种农药(24 种有机磷、15 种有机氯、12 种唑类、9 种拟除虫菊酯类、5 种氨基甲酸酯类、7 种酰胺类及 15 种其他新型农药)的多残留同时分析方法。优化了影响分离效果和灵敏度的仪器参数,考察了固相萃取柱柱型及水样体积、pH、盐度的影响,采用 NH<sub>2</sub> 柱优化了净化效果,内标法和替代物法用于数据的质量控制。结果表明:在最佳条件下,各目标农药的方法检出限为 0.1~6.6 ng/L;以实际河水和海水为基底,在 5 ng/L 和 20 ng/L 的加标水平下,绝大多数目标农药的回收率为 60%~120%,相对标准偏差( $n=4$ )为 0.01%~9.7%。该法灵敏、准确,已成功地应用于福建九龙江河口区表层水样中多种类农药的复合污染监测,检出包括 5 种有机磷类、3 种酰胺类、4 种唑类、3 种氨基甲酸酯类、2 种拟除虫菊酯类等农药 20 种。

**关键词:** 固相萃取; 气相色谱-质谱; 农药; 河水; 海水; 多残留分析; 复合污染

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2012)03-0318-09

**Simultaneous determination of 87 pesticides in river water and seawater using solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry**

SONG Wei, LIN Shanshan, SUN Guangda, CHEN Meng\*, YUAN Dongxing

(College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A method for the simultaneous determination of 87 commonly used pesticides in China including 24 organophosphorous pesticides, 15 organochlorine pesticides, 12 azoles, 9 pyrethroids, 7 amides and anilines, 5 carbamates and other 15 pesticides in river water and seawater was established using solid phase extraction (SPE)-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). GC-MS parameters influencing separation and sensitivity were optimized, and the effects of sample volume, pH and salinity on SPE were investigated. The purification was performed using NH<sub>2</sub> SPE cartridge. An internal standard and 5 surrogates were used for data analysis and quality control. The results indicated that under the optimized conditions the limits of detection were in the range of 0.1–6.6 ng/L. For most target pesticides, recoveries were between 60% and 120% with relative standard deviations (RSDs,  $n=4$ ) of 0.01%–9.7% at the spiked levels of 5 ng/L and 20 ng/L in real river water and sea water matrices. The method was successfully applied to monitor multi-class pesticides in surface water in Fujian Jiulong estuary, and 20 pesticides including 5 organophosphorous pesticides, 3 amides, 4 azoles, 3 carbamates, 2 pyrethroids and 3 other pesticides were detected in the mass concentration range of 1.18–660.93 ng/L. The proposed method can meet the requirement for the determination of trace pesticide residues in water samples.

**Key words:** solid phase extraction (SPE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); pesticides; river water; seawater; multi-residue analysis; combined pollution

随着社会发展和农业现代化、集约化的不断加强,化学农药的种类和施用量在不断增加。随着高

\* 通讯联系人: 陈 猛, 博士, 副教授, 主要研究方向为农药、兽药等有机污染物的分析技术和环境行为。Tel: (0592) 2183127, E-mail: mengchen@xmu.edu.cn.

基金项目: 厦门市重大科技平台项目(3502Z20091005)。

收稿日期: 2011-11-06

残留、高毒的有机氯和有机磷农药的禁用,酰胺类、苯胺类、唑类、苯胺基嘧啶类、烟碱类、杂环类、取代脲类等新型农药不断被开发并大量投入使用<sup>[1]</sup>。我国每年使用农药量高达数十万吨,相当一部分通过沉降、雨水冲刷等进入湖泊、河流和近岸海洋环境<sup>[2,3]</sup>。水环境中多种类农药的复合污染、毒理效应及生态风险研究迫切需要建立适用于不同水体的灵敏、准确、快速的农药多残留同时分析方法。

气相色谱-质谱联用(GC-MS)由于具备较高的灵敏度和较强的定性能力,成为目前农药多残留同时检测的主流分析仪器,可以实现数百种农药同时检测<sup>[4-8]</sup>。对于环境水样中多种类农药残留的同时萃取,固相萃取(SPE)由于具有集浓缩和净化于一体、有机溶剂用量少、操作简单、易于批处理等优点而取代传统的液-液分配萃取法被广泛使用,其中又以C18和HLB两种SPE柱最为常用,如Carabias-Martínez等<sup>[9]</sup>、Tolosa等<sup>[10]</sup>、任晋等<sup>[11]</sup>、任丽萍等<sup>[12]</sup>分别利用C18柱萃取不同水体中的有机氯、有机磷、三嗪类等弱极性农药;Lee等<sup>[13]</sup>、Xue等<sup>[14]</sup>、Ortelli等<sup>[15]</sup>、黄群腾<sup>[16]</sup>、Hladik等<sup>[17]</sup>则利用HLB分别萃取了湖水、水库水、河水及海水中的多种类农药。总体上,目前国内水环境中的农药残留测定研究多集中于有机氯、有机磷、氨基甲酸酯等农药,多种类农药残留的研究与国外相比覆盖面不足<sup>[16,18]</sup>。

在之前水环境中36种有机氯、有机磷、菊酯、氨基甲酸酯类等传统农药多残留分析方法研究的基础上<sup>[19]</sup>,本研究进一步扩大农药覆盖范围,增加了目前国内大量使用的唑类、酰胺类、苯胺类、氮杂环类等新型农药共计87种(24种有机磷、15种有机氯、12种唑类、9种拟除虫菊酯类、5种氨基甲酸酯类、7种酰胺类及15种其他新型农药)为目标物,以内标物和5种替代物为质控手段,运用HLB SPE-GC-MS技术建立了河水和海水中的农药多残留同时分析方法,并应用于福建九龙江河口区表层水样中农药残留的复合污染监测,为水环境中多种类农药的复合污染、风险评估等研究提供灵敏、准确的分析手段。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与试剂

溶剂甲醇、乙酸乙酯、正己烷、丙酮均为色谱纯(美国Tedia公司);实验用水为Milli-Q超纯水(美国Millipore公司);盐酸、氢氧化钠和无水硫酸钠为分析纯(上海五四化学试剂公司),无水硫酸钠在使用前经450℃烘干4h。

农药标准品购自中国标准技术开发有限公司

(北京)和德国Dr. Ehrenstorfer公司(奥格斯堡),纯度均在99%以上。选取2,4,5,6-四氯间二甲苯、磷酸三丁酯、氟丙菊酯、环氟菌胺、硅氟唑作为替代物,2,2',4,5',6'-五氯联苯(2,2',4,5',6'-pentachlorobiphenyl,PCB103)作为内标物。

87种供GC-MS检测的农药标准溶液配制:取各农药标准品适量,以1:1(体积比,下同)丙酮-正己烷为溶剂配制成一定浓度的单标储备液;87种目标农药的混合标准溶液同样用1:1丙酮-正己烷为溶剂适当稀释配制而成(浓度见表1),置于-4℃的冰箱中避光保存。

### 1.2 仪器与设备

Agilent 5975B气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司);Visiprep™ DL 12孔固相萃取装置(美国Supelco公司)。Φ47 mm的0.45 μm水相滤膜(津腾实验设备有限公司);Oasis® HLB固相萃取柱(500 mg/6 mL,美国Waters公司);Supelclean LC-NH<sub>2</sub>(500 mg/3 mL,美国Supelco公司)。

### 1.3 GC-MS条件

GC条件 进样口温度260℃;高纯He载气,恒流模式,流速1.0 mL/min;不分流进样,进样量2.0 μL。色谱柱使用HP-5MS柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。柱温箱升温程序为:初始温度60℃,保持1 min;以15℃/min速率升温至150℃,保持2 min;以2℃/min速率升温至170℃,保持6 min;以1℃/min速率升温至175℃,保持5 min;以1℃/min速率升温至180℃,保持6 min;再以8℃/min速率升温至240℃,保持2 min;最后以5℃/min速率升温至280℃,保持5.5 min。

MS条件 电子轰击电离(ESI)源,离子源温度230℃,接口温度280℃,质量分析器温度150℃,选择离子监测模式(SIM),电子倍增器检测电压1600 V。

### 1.4 水样预处理方法

预先用5 mL甲醇、5 mL 1:1丙酮-正己烷、5 mL乙酸乙酯、3 mL甲醇、10 mL Milli-Q水依次淋洗HLB柱,然后将过滤后、加入一定浓度替代物的水样1.0 L以4.0~6.0 mL/min的速率负压抽滤上样,完毕后用10 mL超纯水淋洗SPE柱,负压抽干HLB柱中残留水分,然后在萃取柱下串联装有5 g无水硫酸钠的自填柱和LC-NH<sub>2</sub>柱(预先用3 mL 1:1丙酮-正己烷和3 mL乙酸乙酯淋洗),依次用3 mL乙腈、20 mL 1:1丙酮-正己烷洗脱,收集洗脱液,于40℃水浴下氮气吹扫至近干,加入100 μg/L的PCB103作为内标物,用1:1丙酮-正己烷准确定容

至 0.4 mL,待 GC-MS 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GC-MS 检测条件的优化

在进样口温度为 260 °C、载气流速为 1.0 mL/min 条件下,调整升温速度和各阶段保持时间,最后确定按照 1.3 节的升温程序分离目标农药。87 种目标农药的特征离子与定量离子见表 1,分离效果见图 1,可以看出,使用建立的 GC-MS 方法能够实现 87 种目标农药较好的分离和定性、定量分析。

### 2.2 前处理方法的优化

#### 2.2.1 SPE 柱型的选择

比较了 2 种 C18 柱(美国 Agilent 公司 500 mg/6 mL 的 Aecubond II C18 和美国 Supelco 公司 1 g/6 mL 的 Supelclean LC C18)和 HLB 柱(500 mg/6 mL,美国 Waters 公司)对 1.0 L 加标 Milli-Q 水的萃取回收率结果发现,除了氧化乐果外,两种 C18 柱对乐果、马拉硫磷、二嗪啉、异菌脲等极性农药的回收率均比其他目标农药偏低 15%~20%,而 HLB 柱对全部农药的加标回收率都较好,故选择 500 mg/6 mL 的 HLB 柱作为后续实验所用的 SPE 柱。

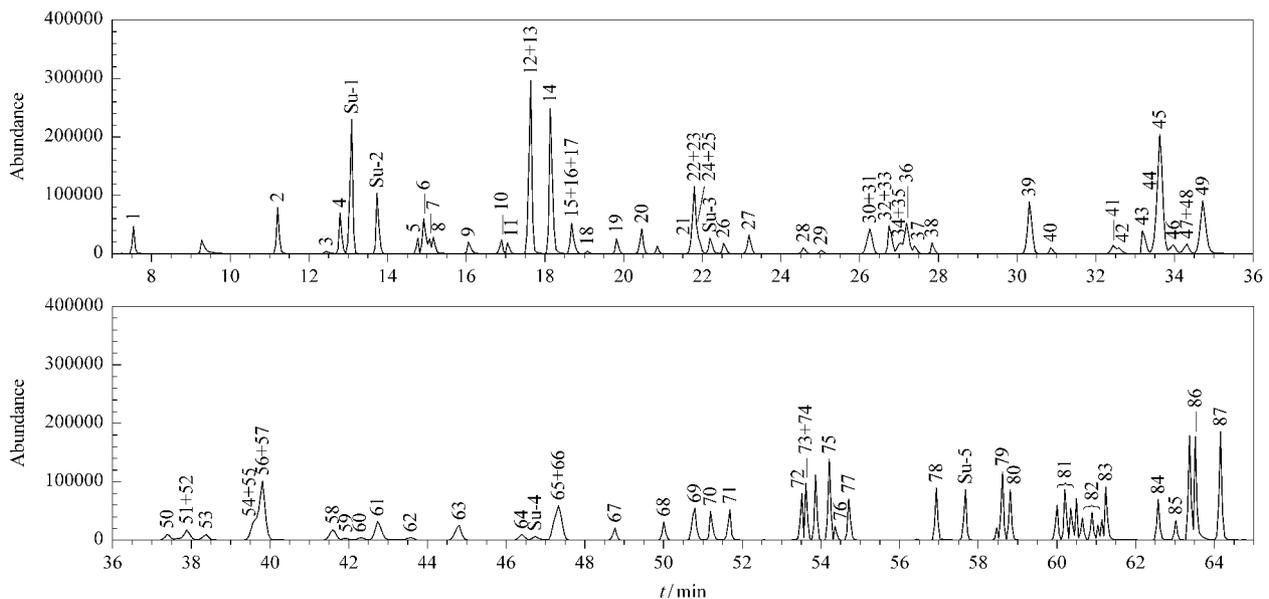


图 1 87 种目标农药标准品的 GC-MS(SIM) 色谱图

Fig. 1 SIM chromatograms of 87 target pesticide standards by GC-MS

The peak numbers are the same as in Table 1 according to the retention times. Su stands for surrogate.

#### 2.2.2 水样体积的选择

SPE 方法富集的水样体积受限于 SPE 柱的类型和容量,本研究在 HLB 小柱建议的 4 mL/min 流速下考察了水样穿透体积(breakthrough volume),结果发现,水样过柱体积分别为 0.5 L 和 1.0 L 时,目标农药的回收率在 43.6%~105.1% 之间,大部分的相对标准偏差(RSD) 小于 10%; 体积增大到 1.5 L 时回收率普遍大幅下降。兼顾灵敏度和萃取效率,本研究选择水样过柱体积为 1.0 L。

#### 2.2.3 水样 pH 和盐度的影响

一般河水的 pH 在 6~9 之间,盐度为 0;海水的 pH 为 7.8~8.3,盐度在 33.0 左右。不考虑其他干扰因素,以 1.0 L Milli-Q 水为基底,分别调整 pH 为 6.0、7.0、8.0 和 9.0,然后加入一定浓度的农药混合标准溶液,考察 pH 对回收率的影响,结果发现,在设定的各 pH 值下,目标农药的回收率整体上无显

著差别。同样以 1.0 L Milli-Q 水为基底,配制盐度分别为 0.0、15.0 和 35.0 的人工海水,考察盐度的影响,结果发现,水样盐度在 0~35.0 范围内对目标农药回收率无显著影响。因此,本实验选择在用 SPE 处理实际水样时,不对 pH 和盐度进行调整。

#### 2.2.4 洗脱溶剂和洗脱体积的确定

SPE 柱上农药的常用洗脱溶剂有乙腈、乙酸乙酯、丙酮和正己烷等。本实验考察了乙腈、乙酸乙酯和 1:1 的正己烷-丙酮的洗脱效果,发现采用丙酮-正己烷为洗脱溶剂,洗脱体积  $\geq 20$  mL 时目标农药即可完全洗脱,因此本研究选择 20 mL 1:1 的正己烷-丙酮作为洗脱溶剂。

#### 2.2.5 洗脱液的净化

HLB 固相萃取柱在对环境水体中农药进行高倍富集的同时,大量杂质也被共萃取在柱上,本实验参考文献[16]采用 500 mg/3 mL 的 NH<sub>2</sub> 柱对 SPE

洗脱液进行进一步净化,净化前后的效果见图 2。未经过 NH<sub>2</sub> 柱净化时(图 2a),样品通过 GC-MS (SIM) 谱图显示,有较大的基底干扰;采用 NH<sub>2</sub> 柱净化后(图 2b),减少了干扰峰,降低了基线抬升,实现了较好的净化效果。

### 2.3 工作曲线的线性范围和仪器检出限

配制 5 份平行的、仪器信噪比(*S/N*) 为 10 对应浓度的标准溶液进行测定,计算出 5 次测定的标准偏差(*SD*) 根据文献[20]计算仪器检出限(*IDL*):  $IDL = t_{(n-1, \alpha=0.99)} \times SD_{\text{标样}} = 3.75 \times SD_{\text{标样}} (n=5)$ ; 其

中  $t_{(n-1, \alpha=0.99)}$  为 99% 置信度的 *t* 检验值; *n* 为平行测定次数,当 *n* = 5 时 *t* 值为 3.75; *SD*<sub>标样</sub> 为标准溶液 5 次测定的标准偏差。

配制目标农药和替代物浓度分别为仪器检出限浓度的 5 倍、20 倍、40 倍、100 倍和 500 倍的系列标准工作液,其中均含质量浓度为 100.0 μg/L 的内标物(内标保留时间为 28.73 min,定量离子 *m/z* 为 326) 按优化后所述仪器分析条件进行 GC-MS 分析,目标农药、内标物和替代物的线性范围、相关系数、*IDL* 等结果见表 1。

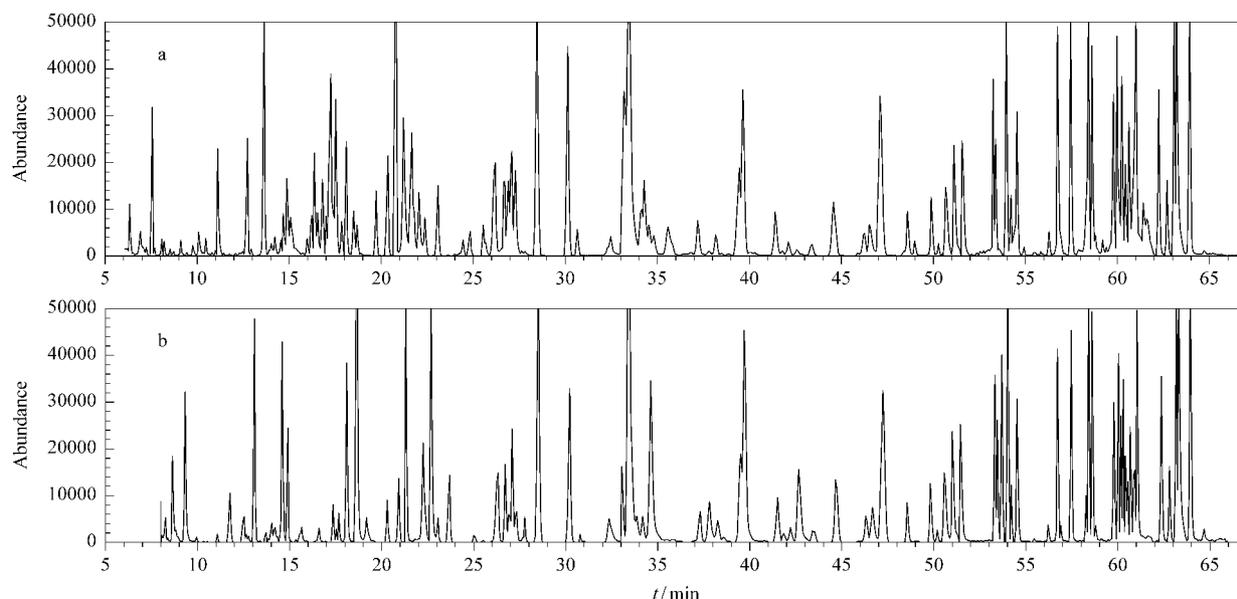


图 2 表层河水萃取液使用 NH<sub>2</sub> 柱净化前后的 GC-MS(SIM) 的谱图

Fig. 2 Comparison of SIM chromatograms of river water extracts before and after cleanup using NH<sub>2</sub> cartridge

a. extract before cleanup; b. extract after cleanup.

表 1 87 种目标农药及替代物的 GC-MS 测定参数和仪器检出限

Table 1 GC-MS parameters and IDL of 87 target pesticides and surrogates

No. <sup>1)</sup>	Compound	Class	Conc. / (μg/L)	<i>t<sub>R</sub></i> / min	Selected ion ( <i>m/z</i> )	Linear range / (μg/L)	<i>r</i> <sup>2</sup>	IDL / (μg/L)
Su-1	tributyl phosphate (磷酸三丁酯)	Su-1	1000	13.774	99 <sup>*</sup> , 155, 211	1.5 - 500	0.9985	1.5
Su-2	2,4,5-β-tetrachloro- <i>m</i> -xylene (2,4,5-β-四氯间二甲苯)	Su-2	1000	13.095	207 <sup>*</sup> , 209, 244	1.1 - 500	0.9990	1.1
Su-3	simeconazole (硅氟唑)	Su-3	1000	22.270	121 <sup>*</sup> , 195, 211	2.5 - 1000	0.9994	2.5
Su-4	cyflufenamid (环氟菌胺)	Su-4	1000	46.692	91 <sup>*</sup> , 188, 247	3.6 - 500	0.9978	3.6
Su-5	acrinathrin (氟丙菊酯)	Su-5	2000	57.700	181 <sup>*</sup> , 208, 289	5.5 - 2000	0.9988	5.5
3	omethoate (氧化乐果)	OP	2000	12.422	110, 150 <sup>*</sup> , 213	5.4 - 1000	0.9998	5.4
6	monocrotophos (久效磷)	OP	5000	14.906	127 <sup>*</sup> , 192, 223	7.7 - 2500	0.9965	7.7
7	phorate (甲拌磷)	OP	1000	15.099	121, 231, 260 <sup>*</sup>	1.6 - 500	0.9998	1.6
9	dimethoate (乐果)	OP	1000	16.088	87, 93, 125 <sup>*</sup>	2.3 - 500	0.9937	2.3
12	terbufos (特丁硫磷)	OP	1000	17.662	153, 231 <sup>*</sup> , 288	0.8 - 500	0.9984	0.8
13	cyanophos (杀螟腈)	OP	1000	17.761	109, 125, 243 <sup>*</sup>	1.1 - 500	0.9993	1.1
15	disulfoton (乙拌磷)	OP	1000	18.687	88 <sup>*</sup> , 186, 274	1.1 - 500	0.9985	1.1
16	diazinon (二嗪啉)	OP	1000	18.693	179, 276, 304 <sup>*</sup>	2.5 - 500	0.9990	2.6
19	iprobenfos (异稻瘟净)	OP	1000	19.891	204 <sup>*</sup> , 288, 246	1.8 - 500	0.9990	1.9

表 1 (续)  
Table 1 (Continued)

No. 1)	Compound	Class	Conc. / ( $\mu\text{g/L}$ )	$t_R$ / min	Selected ion ( $m/z$ )	Linear range / ( $\mu\text{g/L}$ )	$r^2$	IDL / ( $\mu\text{g/L}$ )
22	parathion_methyl ( 甲基对硫磷)	OP	1000	21.802	109, 125, 263*	1.2 - 500	0.9963	1.3
23	chlorpyrifos-methyl ( 甲基毒死蜱)	OP	1000	21.909	125, 286*, 288	1.6 - 500	0.9978	1.6
28	fenitrothion ( 杀螟硫磷)	OP	1000	24.676	125, 277*, 260	2.1 - 500	0.9942	2.1
31	malathion ( 马拉硫磷)	OP	1000	26.428	127, 158, 173*	1.6 - 500	0.9973	1.7
32	fenthion ( 倍硫磷)	OP	1000	26.799	169, 245, 278*	0.8 - 500	0.9954	0.9
34	chlorpyrifos ( 毒死蜱)	OP	1000	27.078	314*, 258, 197	2.0 - 500	0.9997	2.1
35	parathion ( 对硫磷)	OP	1000	27.128	137, 263, 291*	2.4 - 500	0.9964	2.5
38	isocarbophos ( 水胺硫磷)	OP	1000	27.926	110, 121, 136*	3.4 - 500	0.9988	3.5
39	isofenphos-methyl ( 甲基异柳磷)	OP	5000	30.993	199*, 231, 241	0.9 - 2500	0.9989	1.0
41	quinalphos ( 喹硫磷)	OP	1000	32.584	146*, 157, 298	0.9 - 500	0.9995	1.0
46	methidathion ( 杀扑磷)	OP	1000	34.117	125, 145*, 302	1.2 - 500	0.9984	1.3
54	profenofos ( 丙溴磷)	OP	5000	39.708	208, 339*, 374	3.9 - 2500	0.9986	4.0
67	ethion ( 乙硫磷)	OP	1000	48.854	153, 231*, 384	1.9 - 500	0.9975	1.9
68	triazophos ( 三唑磷)	OP	2000	50.063	161*, 257, 313	3.1 - 1000	0.9965	3.1
74	EPN ( 苯硫磷)	OP	2000	53.707	169*, 185, 323	2.6 - 500	0.9948	2.6
8	$\alpha$ -BHC ( $\alpha$ -六六六)	OCl	1000	15.206	181, 183, 219*	1.0 - 500	0.9985	1.0
10	$\beta$ -BHC ( $\beta$ -六六六)	OCl	1000	16.892	111, 181, 219*	1.1 - 500	0.9994	1.1
11	$\gamma$ -BHC ( $\gamma$ -六六六)	OCl	1000	17.107	111, 183, 219*	1.2 - 500	0.9967	1.2
17	$\delta$ -BHC ( $\delta$ -六六六)	OCl	1000	18.808	181, 183, 219*	1.1 - 500	0.9971	1.1
25	heptachlor ( 七氯)	OCl	1000	22.017	272*, 337, 372	1.0 - 500	0.9983	1.0
29	aldrin ( 艾氏剂)	OCl	1000	25.145	263*, 293, 329	3.2 - 500	0.9986	3.2
33	dicofol ( 三氯杀螨醇)	OCl	2000	26.955	111, 139*, 251	1.5 - 1000	0.9986	1.5
48	endosulfan ( $\alpha$ -硫丹)	OCl	5000	34.523	241*, 277, 339	1.5 - 2500	0.9979	1.5
53	dieldrin ( 狄氏剂)	OCl	1000	38.569	79*, 263, 277	1.7 - 500	0.9993	1.7
57	<i>p p'</i> -dde ( <i>p p'</i> -dde)	OCl	1000	40.099	246, 316, 318*	0.9 - 500	0.9988	0.9
58	endrin ( 异狄氏剂)	OCl	5000	41.795	245, 263*, 281	1.0 - 2500	0.9998	1.0
62	endosulfan ( $\beta$ -硫丹)	OCl	5000	43.791	241*, 277, 339	4.8 - 2500	0.9961	4.8
66	<i>p p'</i> -DDD ( <i>p p'</i> -DDD)	OCl	1000	47.429	165, 235*, 237	0.8 - 500	0.9989	0.8
70	<i>p p'</i> -DDT ( <i>p p'</i> -DDT)	OCl	1000	50.809	165, 235*, 237	0.9 - 500	0.9973	1.0
77	tetradifon ( 三氯杀螨砜)	OCl	1000	54.776	159*, 229, 356	1.0 - 500	0.9971	1.0
5	trifluralin ( 氟乐灵)	AA	1000	14.800	264, 306*, 335	1.0 - 500	0.9996	1.0
40	pendimethalin ( 二甲戊乐灵)	AA	1000	30.993	191, 252*, 281	2.0 - 1000	0.9978	2.0
27	metalaxyl ( 甲霜灵)	AA	2000	23.262	160, 206*, 249	1.2 - 500	0.9996	1.2
21	acetochlor ( 乙草胺)	AA	1000	21.780	162, 174, 223*	1.0 - 500	0.9967	1.0
26	alachlor ( 甲草胺)	AA	1000	22.642	188*, 237, 269	1.5 - 500	0.9983	1.5
30	metolachlor ( 异丙甲草胺)	AA	1000	26.247	162, 211, 238*	1.0 - 500	0.9996	1.0
50	butachlor ( 丁草胺)	AA	1000	37.580	176*, 237, 311	1.5 - 500	0.9990	1.5
44	hexythiazox ( 噻嗪酮)	AA	1000	33.360	156, 184, 227*	2.8 - 2000	0.9987	2.8
85	flumioxazin ( 丙炔氟草胺)	AA	1000	62.650	354, 287*, 259	2.6 - 2000	0.9940	2.6
24	vinclozolin ( 乙烯菌核利)	AA	1000	21.966	198, 212, 285*	1.4 - 500	0.9993	1.4
43	procymidone ( 腐霉利)	AA	2000	33.337	255, 283*, 285	2.3 - 1000	0.9987	2.3
72	iprodione ( 异菌脲)	AA	5000	53.530	187, 245, 314*	5.2 - 2500	0.9936	5.2
37	triadimefon ( 三唑酮)	AZ	1000	27.498	181, 208*, 293	3.3 - 1000	0.9968	3.3
42	triadimenol ( 三唑醇)	AZ	2000	32.721	112*, 128, 168	1.4 - 1000	0.9997	1.4
47	triflumizole ( 氟菌唑)	AZ	2000	34.421	206*, 278, 345	2.6 - 1000	0.9984	2.6
49	paclobutrazol ( 多效唑)	AZ	2000	34.879	125, 167, 236*	1.0 - 500	0.9976	1.0
51	tricyclazole ( 三环唑)	AZ	1000	37.971	135, 162, 189*	2.7 - 1000	0.9956	2.7
52	hexaconazole ( 己唑醇)	AZ	2000	38.095	214*, 231, 256	2.9 - 1000	0.9993	2.9
56	uniconazole ( 烯效唑)	AZ	2000	39.864	70, 234*, 236	2.3 - 500	0.9975	2.3
59	myclobutanil ( 腈菌唑)	AZ	1000	42.094	179*, 245, 288	2.6 - 500	0.9987	2.6
61	flusilazole ( 氟硅唑)	AZ	1000	42.937	206, 233*, 315	1.6 - 1000	0.9992	1.7
69	propiconazole ( 丙环唑)	AZ	2000	50.932	173, 259*, 261	4.5 - 500	0.9984	4.5
71	tebuconazole ( 戊唑醇)	AZ	1000	51.716	163, 250*, 307	6.2 - 2500	0.9979	6.2

表 1 (续)  
Table 1 (Continued)

No. 1)	Compound	Class	Conc. / ( $\mu\text{g/L}$ )	$t_R$ / min	Selected ion ( $m/z$ )	Linear range / ( $\mu\text{g/L}$ )	$r^2$	IDL / ( $\mu\text{g/L}$ )
86	difenoconazole (苯醚甲环唑)	AZ	5000	63.543	265, 323*, 325	2.7-500	0.9986	2.7
1	carbofuran (克百威)	C	1000	7.539	131, 149, 164*	1.0-500	0.9955	1.0
2	isoprocarb (异丙威)	C	1000	11.224	91, 121*, 136	1.0-500	0.9997	1.0
4	fenobucarb (仲丁威)	C	1000	12.835	121*, 150, 207	1.0-500	0.9997	1.0
20	pirimicarb (抗蚜威)	C	1000	20.493	72, 166*, 238,	1.9-1000	0.9991	1.9
36	diethofencarb (乙霉威)	C	2000	27.292	196, 225, 267*	1.2-2000	0.9933	1.2
75	bifenthrin (联苯菊酯)	P	1000	54.259	181*, 165, 166	3.7-500	0.9971	3.7
76	fenpropathrin (甲氰菊酯)	P	1000	54.429	181*, 265, 349	4.6-500	0.9922	4.6
78	cyhalothrin (三氟氯氰菊酯)	P	2000	56.978	181*, 197, 208	3.6-1000	0.9989	3.6
80	permethrin (氯菊酯)	P	2000	58.856	127, 163, 183*	6.6-1000	0.9943	6.6
81	cyfluthrin (氟氯氰菊酯)	P	10000	60.030	163*, 206, 226	8.0-5000	0.9940	8.0
82	cypermethrin (氯氰菊酯)	P	5000	60.685	163*, 165, 181	8.2-2500	0.9987	8.2
83	etofenprox (醚菊酯)	P	2000	61.289	135, 163*, 376	4.2-1000	0.9986	4.2
84	fenvalerate (氰戊菊酯)	P	5000	62.568	167*, 225, 419	5.7-2500	0.9971	5.7
87	deltamethrin (溴氰菊酯)	P	10000	64.204	181*, 208, 253	5.6-5000	0.9971	5.6
55	isoprothiolane (稻瘟灵)	M	1000	39.804	204, 231, 290*	1.3-500	0.9987	1.3
63	kresoxim-methyl (醚菌酯)	M	2000	44.997	131, 206*, 313	2.9-1000	0.9988	2.9
73	bromopropylate (溴螨酯)	M	1000	53.623	104, 185, 341*	1.0-500	0.9990	1.0
60	buprofezin (噻嗪酮)	M	1000	42.511	105, 172*, 305	4.8-500	0.9958	4.8
14	pyrimethanil (啞霉胺)	M	2000	18.207	118, 198*, 199	1.0-1000	0.9988	1.0
45	fipronil (氟虫腴)	M	10000	33.658	213, 367*, 369	0.9-5000	0.9990	0.9
64	chlorfenapyr (溴虫腴)	M	1000	46.608	59*, 247, 408	3.9-500	0.9990	3.9
65	fluazifop-p-butyl (精吡氟禾草灵)	M	1000	47.259	254, 282*, 383	2.4-500	0.9980	2.4
79	pyridaben (啞螨灵)	M	1000	58.647	147*, 309, 364	1.3-500	0.9989	1.3
18	chlorothalonil (百菌清)	M	1000	19.104	264, 266*, 268	4.1-500	0.9973	4.1

1) the peak number of the target in Fig. 1; \* Quantitative ion; Su: surrogate; Conc.: mass concentration in mixed standard; IDL: instrumental detection limit. OP: organophosphorus pesticides; OCl: organochlorine pesticides; AA: amide and aniline pesticides; AZ: azole pesticides; C: carbamate; P: pyrethroid; M: miscellaneous pesticides.

2.4 基底加标回收率和方法检出限

分别取福建九龙江下游河水和厦门近岸海水为基底,加标水平分别为 5.0 ng/L、20.0 ng/L,在样品预处理前加入替代物对分析过程进行质量控制,每个浓度平行 4 份,考察方法的回收率和重现性;根据文献 [20] 计算方法检出限 (method detection limit, MDL):  $MDL = t_{(n-1, \alpha=0.99)} \times SD_{\text{基底加标}} = 3.75 \times SD_{\text{基底加标}} (n=5)$  其中  $t_{(n-1, \alpha=0.99)}$  为 99% 置信度的

$t$  检验值;  $n$  为平行测定次数,当  $n=5$  时,  $t$  值为 3.75;  $SD_{\text{基底加标}}$  表示为标准溶液 5 次测定的标准偏差。计算结果列于表 2。

从表 2 中可以看出,在各加标水平上,除了极性农药氧化乐果外,其他目标农药的回收率均在 40.6% 与 127.1% 之间, RSD 在 0.01% 与 9.7% 之间,表明该方法有着较好的回收率、重现性和灵敏度。

表 2 河水和海水样品中目标农药的加标回收率和方法检出限

Table 2 Recoveries and method detection limits (MDLs) of target pesticides spiked in river water and seawater samples

Pesticide	Recovery /% ( $n=4$ )				MDL / (ng/L)
	River water		Seawater		
	5 ng/L	20 ng/L	5 ng/L	20 ng/L	
Omethoate (氧化乐果)	-	-	-	-	-
Monocrotophos (久效磷)	74.4 ± 3.0	74.5 ± 6.2	82.5 ± 6.7	88.4 ± 6.2	6.1
Phorate (甲拌磷)	70.5 ± 1.4	77.4 ± 2.4	73.8 ± 1.5	77.8 ± 3.7	1.2
Dimethoate (乐果)	118.8 ± 11.1	140.2 ± 10.4	117.2 ± 13.1	136.0 ± 9.3	1.9
Terbufos (特丁硫磷)	91.4 ± 1.7	82.7 ± 2.7	84.1 ± 1.6	91.4 ± 3.7	0.6
Cyanophos (杀螟腈)	83.0 ± 2.8	73.2 ± 2.2	76.1 ± 2.3	80.3 ± 3.1	0.8
Disulfoton (乙拌磷)	77.3 ± 0.7	82.7 ± 0.3	73.8 ± 3.2	74.6 ± 3.3	0.9
Diazinon (二嗪啉)	104.1 ± 8.2	88.4 ± 4.5	103.3 ± 5.9	85.4 ± 3.6	2.0
Iprobenfos (异稻瘟净)	70.5 ± 11.5	84.4 ± 7.1	70.5 ± 8.3	67.2 ± 7.9	1.5

表 2 (续)  
Table 2 (Continued)

Pesticide	Recovery /% (n = 4)				MDL/ (ng/L)
	River water		Seawater		
	5 ng/L	20 ng/L	5 ng/L	20 ng/L	
Parathion_methyl (甲基对硫磷)	88.8 ± 10.0	118.5 ± 6.3	87.3 ± 9.7	84.9 ± 9.7	1.0
Chlorpyrifos-methyl( 甲基毒死蜱)	92.5 ± 0.1	86.3 ± 3.4	85.8 ± 0.7	95.6 ± 4.1	1.3
Fenitrothion ( 杀螟硫磷)	80.1 ± 2.8	79.3 ± 4.0	69.1 ± 3.8	67.2 ± 5.7	1.7
Malathion ( 马拉硫磷)	92.0 ± 11.1	103.9 ± 7.2	104.8 ± 10	105.5 ± 1.5	1.3
Fenthion ( 倍硫磷)	95.8 ± 1.1	97.9 ± 1.2	100.4 ± 0.8	94.7 ± 1.9	0.7
Chlorpyrifos ( 毒死蜱)	90.7 ± 0.6	93.8 ± 3.6	88.7 ± 2.6	99.0 ± 6.3	1.6
Parathion ( 对硫磷)	92.9 ± 2.2	92.0 ± 3.3	91.5 ± 2.3	98.2 ± 5.6	2.0
Isocarbophos ( 水胺硫磷)	66.5 ± 10.2	88.0 ± 11.5	120.8 ± 13.5	118.4 ± 3.3	2.8
Isofenphos-methyl( 甲基异柳磷)	80.8 ± 4.3	82.4 ± 7.0	77.2 ± 3.0	61.5 ± 10.0	0.8
Quinalphos ( 喹硫磷)	84.2 ± 3.8	84.9 ± 2.6	83.4 ± 3.2	78.3 ± 3.6	0.8
Methidathion ( 杀扑磷)	120.5 ± 4.4	119.8 ± 5.1	120.7 ± 4.8	129.9 ± 4.2	1.0
Profenofos ( 丙溴磷)	111.2 ± 2.2	107.5 ± 2.5	111.9 ± 4.7	112.8 ± 3.2	3.2
Ethion ( 乙硫磷)	95.3 ± 8.0	120.3 ± 4.2	108.5 ± 5.8	103.2 ± 3.9	1.5
Triazophos ( 三唑磷)	100.4 ± 9.3	108.9 ± 7.9	116.7 ± 11.3	120.0 ± 5.4	2.5
EPN ( 苯硫磷)	85.9 ± 4.4	87.4 ± 2.1	84.7 ± 3.4	84.0 ± 1.8	2.0
α-BHC ( α-六六六)	65.2 ± 5.4	52.2 ± 4.6	57.8 ± 4.0	46.3 ± 5.7	0.8
β-BHC ( β-六六六)	65.2 ± 5.4	52.2 ± 4.6	57.8 ± 4.0	46.3 ± 5.7	0.9
γ-BHC ( γ-六六六)	65.2 ± 5.4	52.2 ± 4.6	57.8 ± 4.0	46.3 ± 5.7	1.0
δ-BHC ( δ-六六六)	84.5 ± 13.6	57.2 ± 9.8	56.8 ± 10.8	50.7 ± 3.7	0.9
Heptachlor ( 七氯)	115.7 ± 1.1	106.4 ± 2.4	113.4 ± 4.6	101.6 ± 6.7	0.8
Aldrin ( 艾氏剂)	51.1 ± 2.2	51.3 ± 1.1	54.4 ± 3.5	50.1 ± 2.7	2.6
Dicofol ( 三氯杀螨醇)	102.4 ± 1.3	93.6 ± 4.1	88.4 ± 2.3	84.6 ± 4.2	1.2
Endosulfan ( α-硫丹)	95.3 ± 1.2	87.2 ± 1.5	86.9 ± 1.0	84.8 ± 2.0	1.2
Dieldrin ( 狄氏剂)	72.1 ± 9.3	36.4 ± 11.1	47.2 ± 6.7	41.5 ± 5.3	1.4
p p'-DDE ( p p'-DDE)	81.4 ± 3.4	81.6 ± 2.4	70.0 ± 4.4	74.9 ± 4.5	0.7
Endrin ( 异狄氏剂)	89.3 ± 1.9	86.5 ± 1.5	76.4 ± 3.7	88.6 ± 4.7	0.8
Endosulfan ( β-硫丹)	90.5 ± 7.2	96.3 ± 3.5	87.3 ± 5.1	91.6 ± 3.1	3.8
p p'-DDD ( p p'-DDD)	80.3 ± 3.1	80.0 ± 1.5	70.6 ± 3.5	77.9 ± 3.5	0.6
p p'-DDT ( p p'-DDT)	72.5 ± 1.6	70.3 ± 3.2	58.8 ± 4.6	77.5 ± 7.5	0.8
Tetradifon ( 三氯杀螨酮)	95.9 ± 9.7	105.2 ± 5.4	96.8 ± 6.9	102.1 ± 2.7	0.8
Trifluralin ( 氟乐灵)	54.9 ± 5.4	55.1 ± 3.9	49.9 ± 4.4	46.1 ± 5.1	0.8
Pendimethalin( 二甲戊乐灵)	73.7 ± 0.3	62.4 ± 1.4	56.6 ± 5.0	61.2 ± 4.2	1.6
Metalaxyl ( 甲霜灵)	100.6 ± 4.7	101.7 ± 2.8	87.1 ± 5.5	95.4 ± 5.5	1.0
Acetochlor ( 乙草胺)	74.5 ± 6.9	80.8 ± 3.4	76.8 ± 5.2	76.1 ± 2.2	0.8
Alachlor ( 甲草胺)	74.6 ± 5.0	77.8 ± 4.0	76.1 ± 4.1	82.7 ± 2.3	1.2
Metolachlor ( 异丙甲草胺)	89.4 ± 2.4	87.6 ± 3.0	94.3 ± 5.9	93.8 ± 4.0	0.8
Butachlor ( 丁草胺)	94.4 ± 11.8	107.3 ± 6.6	113.5 ± 12.6	103.4 ± 6.0	1.2
Hexythiazox ( 噻嗪酮)	109.5 ± 7.2	114.0 ± 4.8	93.0 ± 8.3	115.6 ± 9.9	2.2
Flumioxazin ( 丙炔氟草胺)	88.2 ± 0.3	82.1 ± 0.2	86.5 ± 3.2	82.4 ± 3.3	2.0
Vinclozolin ( 乙炔菌核利)	82.6 ± 1.3	79.5 ± 2.4	80.8 ± 2.4	72.5 ± 4.7	1.1
Procymidone ( 腐霉利)	87.9 ± 5.2	90.5 ± 2.9	87.1 ± 4.0	84.4 ± 3.0	1.9
Iprodione ( 异菌脲)	97.0 ± 5.9	81.3 ± 3.6	85.9 ± 4.3	90.9 ± 4.2	4.2
Triadimefon ( 三唑酮)	96.5 ± 1.7	91.3 ± 1.6	94.4 ± 2.4	89.3 ± 3.6	2.7
Triadimenol ( 三唑醇)	101.6 ± 6.6	103.6 ± 3.5	100.2 ± 4.7	100.2 ± 3.2	1.1
Triflumizole ( 氟菌唑)	78.1 ± 9.1	85.7 ± 4.6	82.4 ± 6.7	82.9 ± 2.6	2.0
Paclobutrazol ( 多效唑)	101.9 ± 5.8	102.5 ± 2.9	101.7 ± 4.4	100.8 ± 2.5	0.8
Tricyclazole ( 三环唑)	108.1 ± 0.2	99.6 ± 0.5	106.6 ± 3.5	104.4 ± 3.2	2.2
Hexaconazole ( 己唑醇)	97.3 ± 7.6	101.1 ± 4.2	98.2 ± 5.6	95.8 ± 4.0	2.3
Uniconazole ( 烯效唑)	100.5 ± 7.0	103.1 ± 3.6	101.7 ± 5.3	99.8 ± 3.3	1.9
Myclobutanil ( 腈菌唑)	103.5 ± 5.0	102.9 ± 2.8	101.6 ± 3.7	100.2 ± 2.9	2.1
Flusilazole ( 氟硅唑)	97.9 ± 4.0	96.1 ± 2.6	98.3 ± 3.8	92.8 ± 4.0	1.3
Propiconazole ( 丙环唑)	100.1 ± 7.9	104.1 ± 4.2	107.6 ± 7.4	99.2 ± 5.4	3.6
Tebuconazole ( 戊唑醇)	101.5 ± 5.1	101.1 ± 3.0	100.0 ± 3.8	97.5 ± 3.4	5.0

表 2 (续)  
Table 2 (Continued)

Pesticide	Recovery /% (n = 4)				MDL/ (ng/L)
	River water		Seawater		
	5 ng/L	20 ng/L	5 ng/L	20 ng/L	
Difenoconazole (苯醚甲环唑)	94.0 ± 9.8	101.4 ± 6.9	89.3 ± 7.5	86.1 ± 8.7	2.1
Carbofuran (克百威)	80.7 ± 7.6	87.6 ± 3.7	71.7 ± 6.8	82.6 ± 6.3	0.8
Isoprocarb (异丙威)	78.5 ± 6.7	84.2 ± 5.2	71.4 ± 5.6	69.1 ± 7.0	0.8
Fenobucarb (仲丁威)	88.8 ± 1.9	86.0 ± 1.0	90.7 ± 4.4	85.3 ± 3.8	0.8
Pirimicarb (抗蚜威)	91.1 ± 1.0	83.7 ± 4.9	77.6 ± 2.6	97.4 ± 8.0	1.5
Diethofencarb (乙霉威)	98.8 ± 3.5	98.0 ± 2.7	98.1 ± 3.7	101.1 ± 1.3	0.9
Bifenthrin (联苯菊酯)	78.4 ± 1.4	72.5 ± 1.2	75.5 ± 2.2	70.2 ± 3.0	2.9
Fenpropathrin (甲氰菊酯)	106.6 ± 4.2	93.3 ± 2.9	91.9 ± 6.1	104.8 ± 6.1	3.7
Cyhalothrin (三氟氯氰菊酯)	92.0 ± 4.8	99.5 ± 2.5	90.1 ± 3.4	92.8 ± 2.2	2.9
Permethrin (氯菊酯)	126.2 ± 4.1	130.9 ± 3.4	99.1 ± 8.4	116.2 ± 8.3	4.0
Cyfluthrin (氟氯氰菊酯)	102.2 ± 5.0	108.8 ± 2.4	97.6 ± 3.5	103.0 ± 2.2	6.4
Cypermethrin (氯氰菊酯)	106.3 ± 0.8	100.5 ± 2.4	97.0 ± 0.6	93.1 ± 3.1	6.6
Etofenprox (醚菊酯)	97.3 ± 0.7	95.4 ± 0.6	91.6 ± 0.8	96.5 ± 0.4	3.4
Fenvalerate (氰戊菊酯)	95.0 ± 4.6	81.1 ± 2.8	74.6 ± 4.3	91.0 ± 4.1	4.5
Deltamethrin (溴氰菊酯)	83.1 ± 4.7	69.3 ± 2.3	73.3 ± 3.4	75.6 ± 2.6	4.4
Isoprothiolane (稻瘟灵)	97.9 ± 3.1	96.6 ± 2.8	97.6 ± 3.7	101.5 ± 2.0	1.1
Kresoxim-methyl (醚菌酯)	105.9 ± 6.2	109.0 ± 4.1	107.3 ± 5.3	110.4 ± 0.4	2.3
Bromopropylate (溴螨酯)	81.1 ± 11.9	111.1 ± 11.7	87.4 ± 15.6	100.7 ± 9.5	0.8
Buprofezin (噻嗪酮)	68.8 ± 8.6	78.2 ± 5.1	71.1 ± 6.1	76.9 ± 2.4	3.8
Pyrimethanil (啞霉胺)	75.2 ± 1.9	73.4 ± 3.9	60.4 ± 5.3	82.3 ± 8.9	0.8
Fipronil (氟虫腴)	109.3 ± 0.2	102.0 ± 0.2	104.2 ± 2.3	103.2 ± 2.2	0.7
Chlorfenapyr (溴虫腴)	86.2 ± 11.4	99.0 ± 6.5	90.1 ± 8.2	96.1 ± 2.9	3.1
Fluazifop-p-butyl (精吡氟禾草灵)	88.3 ± 4.1	89.2 ± 3.9	67.3 ± 9.2	76.3 ± 9.1	1.9
Pyridaben (啞螨灵)	70.6 ± 4.4	73.1 ± 2.8	68.2 ± 3.1	66.2 ± 3.1	4.1
Chlorothalonil (百菌清)	126.2 ± 3.1	113.1 ± 2.6	99.0 ± 7.5	110.0 ± 5.3	3.2

## 2.5 质量控制

本研究采用方法空白、平行样、替代物和内标物对分析过程进行质量控制。在实际样品分析时,本研究用 PCB103 作为内标物,在样品处理完、定容时加入,考察基底干扰物质对仪器响应的影响情况;选择四氯间二甲苯、磷酸三丁酯、氟丙菊酯、硅氟唑、环氟菌胺作为替代物,预处理前加入样品中,历经整个分析过程,用其回收率来判断样品分析过程的可靠性(一般在 40%~120% 范围内即为合格<sup>[21]</sup>)。

定量时,先分析所配制的含浓度递增的目标物及固定浓度的替代物和内标物的系列标准工作溶液,按文献[21]计算得到相对响应因子 RRF (relative response factor),再利用以下定量计算公式计算水样中的目标物浓度。

$$C = A_x W_{Su} \times 1000 / A_{Su} RRF_{x/Su} V_s$$

式中:  $C$  为样品中农药的质量浓度 (ng/L),  $A_{Su}$  和  $A_x$  分别表示萃取后浓缩的试样中替代物和目标物的信号峰面积,  $W_{Su}$  为在样品萃取时加入的替代物的重量 ( $\mu\text{g}$ ),  $V_s$  为预处理前样品的取样体积 (L),  $RRF_{x/Su}$  为目标物相应替代物在仪器上的相对响应因子。

5 种替代物中,四氯间二甲苯回收率与氟乐灵、

二甲戊乐灵的回收率水平相当,因此将其作为这 2 种农药的替代物;磷酸三丁酯作为与其回收率相当的有机磷类农药的替代物;氟丙菊酯与其他菊酯类农药的回收率在同一水平,因此将其作为菊酯类农药的替代物;硅氟唑作为唑类农药的替代物;其他农药的回收率大部分与环氟菌胺在同一水平,因此将环氟菌胺作为其替代物。基底加标回收率结果表明用替代物法校正后得到的目标农药回收率绝大多数在 60%~120% 之间, RSD 也有明显改善。

## 2.6 方法应用

运用本研究建立的方法于 2011 年 3 月对福建九龙江河口区域多个站位表层水中的农药复合污染状况进行了监测,除传统的有机磷(毒死蜱 30.42~44.50 ng/L、马拉硫磷 56.34~660.93 ng/L、二嗪磷 33.32~54.26 ng/L、水胺硫磷 nd(未检出)~11.30 ng/L、异稻瘟净 1.88~20.40 ng/L) 农药外,酰胺类(乙草胺 19.28~76.08 ng/L、丁草胺 96.10~122.66 ng/L、异丙甲草胺 26.78~64.16 ng/L)、唑类(苯醚甲环唑 6.36~39.10 ng/L、多效唑 1.18~25.24 ng/L、丙环唑 18.84~79.22 ng/L、三唑醇 42.0~50.92 ng/L)、氨基甲酸酯类(克百威 1.16~

21.86 ng/L、异丙威 17.68 ~ 67.08 ng/L、仲丁威 18.04 ~ 69.54 ng/L)、拟除虫菊酯类(三氟氯氰菊酯 14.80 ~ 29.72 ng/L、联苯菊酯 4.68 ~ 8.96 ng/L)、苯胺类(甲霜灵 14.42 ~ 44.06 ng/L)、二羧甲酰亚胺类(腐霉利 30.06 ~ 98.18 ng/L)及芳氧羧酸类(吡氟禾草灵 47.52 ~ 89.44 ng/L)等农药也被检出,表明该方法能较好地满足表层水中多种类痕量农药残留的同时监测要求。

### 3 结语

建立了适用于河水和海水中 87 种目标农药的固相萃取-气相色谱-质谱联用分析方法,采用内标法和替代物法进行质量控制,方法具有较高的灵敏度和准确性,已成功应用于福建九龙江河口表层水中多种类农药的复合污染监测,可为水环境中多种类农药的复合污染、环境行为及风险效应研究提供可靠的分析方法借鉴。

#### 参考文献:

- [1] Zhang Y B, Zhang Y. Advance of World Pesticide. Beijing: Chemical Industry Press (张一宾,张悛. 世界农药新进展. 北京: 化学工业出版社), 2007
- [2] Sun X Y, Wang J, Jin Y T. Journal of Environment and Health (孙肖瑜,王静,金永堂. 环境与健康杂志), 2009, 26(7): 649
- [3] Holvoet K M A, Seuntjens P, Vanrolleghem P A, et al. Ecological Modelling, 2007, 209(1): 53
- [4] Su J F, Lu S Y, Chen J, et al. Chinese Journal of Chromatography (苏建峰,卢声宇,陈晶,等. 色谱), 2011, 29(7): 643
- [5] Li J M, Zhong D B, Wang Y Q, et al. Chinese Journal of Chromatography (李军明,钟读波,王亚琴,等. 色谱), 2010, 28(9): 840
- [6] Zheng F, Pang G F, Li Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (郑锋,庞国芳,李岩,等. 色谱), 2009, 27(5): 700
- [7] Shen W J, Yu K Y, Gui Q W, et al. Chinese Journal of Chromatography (沈伟健,余可垚,桂茜雯,等. 色谱), 2009, 27(4): 391
- [8] GB/T 19648-2006
- [9] Carabias-Martínez R, Rodríguez-Gonzalo E, Herrero-Hernández E, et al. J Chromatogr A, 2002, 950: 157
- [10] Tolosa I, Readman J W, Mee LD. J Chromatogr A, 1996, 725: 93
- [11] Ren J, Huang C L, Zhao G D, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (任晋,黄翠玲,赵国栋,等. 分析化学), 2001, 29(8): 876
- [12] Ren L P, Tian Q, Liu F M, et al. Journal of China Agricultural University (任丽萍,田芹,刘丰茂,等. 中国农业大学学报), 2004, 9(2): 93
- [13] Lee F S, Martens D, Kettrup A. Chinese Journal of Chromatography (李方实, Martens D, Kettrup A. 色谱), 2001, 19(6): 534
- [14] Xue N D, Xu X B, Jin Z L. Chemosphere, 2005, 61(11): 1594
- [15] Ortelli D, Edder P, Nanos J, et al. Environmental Chemistry (环境化学), 2007, 26(3): 413
- [16] Huang Q T. [MS Dissertation]. Xiamen: Xiamen University (黄群腾. [硕士学位论文]. 厦门: 厦门大学), 2008
- [17] Hladik M L, Smalling K L, Kuivila K M. Bull Environ Contamin Toxicol, 2008, 80(2): 139
- [18] Xue N D, Zhao S L, Li B W. Environmental Monitoring of China (薛南冬,赵淑莉,李炳文. 中国环境监测), 2007, 23(3): 1
- [19] Chen M, Lu W Q, Han Y, et al. Journal of Instrumental Analysis (陈猛,陆婉清,韩燕,等. 分析测试学报), 2009, 28(12): 1378
- [20] Environmental Protection Agency (EPA). Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, 40 CFR Part 136, APPENDIX B, Revision 1. 11
- [21] Li Q L, Yuan D X, Chen M. Marine Environmental Science (李权龙,袁东星,陈猛. 海洋环境科学), 2002, 21(4): 46