

超高效液相色谱 - 串联质谱法测定水中拟除虫菊酯和有机磷农药残留

杨敏娜, 秦兴秀, 王来梁

(江苏省地质调查研究院自然资源部国土(耕地)生态监测与修复工程技术创新中心, 江苏 南京 210018)

摘要:采用直接进样法和萃取浓缩法 2 种前处理方式,通过超高效液相色谱 - 串联质谱法对水中 20 种拟除虫菊酯类和有机磷类农药进行了测定,并对仪器条件的选择和前处理条件的优化进行了探讨。结果表明,20 种农药的线性关系良好,相关系数均 > 0.999,直接进样法检出限为 0.21 ~ 2.47 $\mu\text{g/L}$,回收率为 81.0% ~ 119%,相对标准偏差 < 10%。萃取浓缩法检出限为 0.002 2 ~ 0.004 3 $\mu\text{g/L}$,回收率为 71.5% ~ 115%,相对标准偏差 < 15%。该方法简便、快捷,精密度和准确度较高,可满足水中拟除虫菊酯类和有机磷类农药的检测要求。

关键词:超高效液相色谱 - 串联质谱法;拟除虫菊酯类农药;有机磷类农药

中图分类号:X832;O657.63

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2021)02-0024-05

Determination of Pyrethroid Pesticide and Organic Phosphorus Pesticide Residues in Water by Ultra Performance Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry

YANG Min-na, QIN Xing-xiu, WANG Lai-liang

(Cultivated Land Ecological Monitoring and Restoration Engineering Technology Innovation Center of Ministry of Natural Resources, Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210018, China)

Abstract: A method for determination of 20 organic phosphorus and pyrethroid pesticides in water was established by using ultra performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry after direct injection or after extraction and concentrated. The instrument conditions and pretreatment conditions were optimized. The regression equation of 20 kinds of pesticides showed good linear relationship, the correlation coefficients were all greater than 0.999. The detection limits were in the range from 0.21 to 2.47 $\mu\text{g/L}$ for direct injection, and the average recoveries ranged from 81.0% to 119% with the relative standard deviations less than 10%. For extraction and concentration method, the method detection limits of the target compounds were in the range from 0.002 2 to 0.004 3 $\mu\text{g/L}$, and the average recoveries ranged from 71.5% to 115% with the relative standard deviations less than 15%. This method is simple and fast, and its precision and accuracy can meet the demands of determination of pyrethroid pesticide and organic phosphorus pesticide in water.

Key words: UPLC-MS/MS; Pyrethroid pesticide; Organic phosphorous pesticide

农药在现代化农业中必不可少,有机磷、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药是目前使用量最大的 3 类农药,它们普遍具有高效、广谱、低毒、低残留等特点^[1],在农业生产中被广泛应用^[2-3]。但农药施用于自然环境中,会通过径流进入水环境,增加了水环境安全和生态健康风险^[4]。

对于水环境中的拟除虫菊酯类和有机磷类农药的检测方法,国家现有标准方法较少,有些方法还不能满足当下环境质量标准的要求。目前,国内外采用的分析方法主要有气相色谱法、气相色谱 - 质谱法和高效液相色谱法^[5]。但上述方法存在一些缺点,如测定结果可能出现假阳性,部分农药在

收稿日期:2021-01-05;修订日期:2021-01-27

基金项目:自然资源部国土(耕地)生态监测与修复工程技术创新中心开放课题基金资助项目(苏财建[2017]123号)

作者简介:杨敏娜(1980—),女,高级工程师,硕士,主要从事环境有机污染物分析工作。

高温下容易分解、吸附等。现采用灵敏度高、抗干扰能力强的超高效液相色谱 - 串联质谱法同时测定水中拟除虫菊酯类和有机磷类农药,建立了直接进样和萃取浓缩进样 2 种前处理方法,实现了对目标化合物的快速测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

1290 Infinity 型超高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司);ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱(2.1 mm × 50 mm × 1.8 μm,美国 Agilent 公司);Triple Quad 5500 型串联四极杆质谱仪(美国 AB Sciex 公司);Milli-Q 纯水机(美国 millipore 公司);针式过滤器(0.22 μm,南京泰普瑞公司);石墨化炭黑氨基柱(500 mg/500 mg/6 mL,北京曼哈格生物科技有限公司);弗罗里硅土柱(1 g/6 mL,美国西格玛公司)。

1.1.2 标准品与试剂

农药标准品:8 种拟除虫菊酯类农药混合标准溶液(1 000 μg/mL,30809 YB,北京曼哈格生物科技有限公司);氯菊酯标准溶液 [1 000 μg/mL,GBW(E)083573,北京坛墨质检科技有限公司];11 种有机磷类农药混合标准溶液(50 μg/mL,SB 05-069-2008,农业部环境保护科研监测所)。以上 3 种标准溶液所含 20 种化合物见表 1。

其他试剂:无水硫酸钠、氯化钠(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司),使用前均在 450 °C 下灼烧 4 h,置于干燥器中保存^[6-7];硫酸(分析纯,南京化学试剂股份有限公司);氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);抗坏血酸(分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司);乙酸铵(≥99.0%,用于高效液相色谱仪,美国西格玛公司);甲酸(>98%,用于液相色谱 - 质谱联用仪,日本东京化成工业株式会社);二氯甲烷、丙酮、正己烷、乙酸乙酯(均为农残级,美国天地公司);甲醇(色谱纯,美国天地公司);纯水(Milli-Q 纯水机制备)。

1.2 样品采集与保存

按照文献[8—12]中的相关规定进行水样的采集与保存。用预先洗涤干净且干燥的棕色磨口玻璃瓶采集样品,采样前用水样将取样瓶冲洗 2~3 次,采样瓶要完全注满水样不留空隙。样品采集

后,立即用硫酸溶液(95%~98%的硫酸与水按 V:V=1:1 配制)或氢氧化钠溶液(ρ=10 g/L)调节水样 pH 值至 5~8。当水样中含有余氯时,加入抗坏血酸(ρ=0.01~0.02 g/L)去除。水样于 4 °C 避光保存,7 d 内完成测试。

1.3 样品前处理

直接进样:将水样和甲醇按照 4:6 的体积比混合均匀,通过 0.22 μm 针式过滤器过滤后上机分析,经超高效液相色谱仪梯度洗脱分离后,用串联质谱多反应监测扫描(MRM)模式进行定性定量分析。

萃取浓缩:准确量取 1 L 水样于 2 L 分液漏斗中。加入 50 mL 二氯甲烷,振荡萃取 10 min,静置分层,待两相分离,收集下层有机相。重复上述操作 2 次,每次加入 20 mL 二氯甲烷,合并萃取液,萃取液通过无水硫酸钠脱水。将萃取液浓缩至 1 mL 左右,溶剂替换为甲醇,定容到 1 mL 后上机测定。如样品需要净化,在萃取液浓缩过程中,将溶剂替换为正己烷,浓缩至 1 mL 左右净化。

样品净化:依次用 10 mL 二氯甲烷和 10 mL 正己烷淋洗石墨化炭黑氨基柱,将浓缩液转移到净化柱上,用 15 mL 二氯甲烷洗脱,收集洗脱液于浓缩瓶中。将洗脱液浓缩至 1 mL 左右,溶剂替换为甲醇,定容到 1 mL 上机测定。

1.4 色谱与质谱条件

1.4.1 色谱条件

流动相 A:乙酸铵(5 mmol/L) - 甲酸(0.1%) 溶液;流动相 B:甲醇;柱温:30 °C;流量:250 μL/min;进样体积:2.0 μL。梯度洗脱程序:0~1 min,60% A;1~2 min,60%~30% A;2~7 min,30%~5% A;7~7.5 min,5%~30% A;7.5~10 min,30% A。

1.4.2 质谱条件

离子源:电喷雾离子源;碰撞气:氮气(99.999%);电喷雾电压:5 500 V;离子源温度:500 °C;气压:气帘气 206.8 kPa,碰撞气 68.9 kPa,雾化气 344.7 kPa,辅助加热气 344.7 kPa;驻留时间:50 ms;扫描方式:MRM 模式。其他质谱参数见表 1。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件的选择

将拟除虫菊酯类和有机磷类农药的混合标准溶液逐级稀释,配制成质量浓度为 500 μg/L 的中

表 1 质谱条件和方法效能验证结果

序号	化合物	母离子(碎片离子) (m/z)	碎裂电压 (CE)/V	去簇电压 (DP)/V	线性方程	相关系数	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	甲胺磷	141.9(93.9 ^① ,125.0)	18,17	60,60	$y = 3.51 \times 10^5 x + 1.47 \times 10^5$	0.999 51	0.05 ~ 50
2	氧乐果	213.9(154.9 ^① ,182.8)	20,15	60,60	$y = 3.75 \times 10^5 x + 9.28 \times 10^4$	0.999 87	0.05 ~ 50
3	乐果	230.0(199.0 ^① ,170.9)	12,19	60,60	$y = 2.55 \times 10^5 x + 9.55 \times 10^4$	0.999 83	0.05 ~ 100
4	敌敌畏	221.0(109.0,144.9)	23,17	60,60	$y = 1.15 \times 10^5 x + 3.80 \times 10^4$	0.999 91	0.3 ~ 100
5	水胺硫磷	312.0(269.9 ^① ,236.0)	19,19	60,60	$y = 1.34 \times 10^4 x + 6.47 \times 10^3$	0.999 48	0.2 ~ 50
6	甲基对硫磷	264.0(125.0 ^① ,231.9)	22,37	60,60	$y = 4.40 \times 10^3 x + 5.02 \times 10^3$	0.999 78	0.8 ~ 200
7	马拉硫磷	331.0(127.0 ^① ,285.0)	16,10	60,60	$y = 2.96 \times 10^5 x + 1.19 \times 10^5$	0.999 50	0.05 ~ 50
8	对硫磷	292.0(236.0 ^① ,264.1)	24,11	60,60	$y = 4.29 \times 10^4 x + 2.56 \times 10^4$	0.999 76	0.05 ~ 100
9	啶硫磷	299.1(163.0 ^① ,147.0)	30,30	60,60	$y = 2.02 \times 10^5 x + 8.15 \times 10^4$	0.999 90	0.05 ~ 100
10	二嗪磷	305.4(169.0 ^① ,153.0)	28,27	60,60	$y = 3.27 \times 10^5 x + 7.99 \times 10^4$	0.999 85	0.05 ~ 50
11	甲拌磷	261.0(74.9 ^① ,142.9)	14,24	60,60	$y = 7.11 \times 10^4 x + 1.86 \times 10^4$	0.999 92	0.05 ~ 200
12	胺菊酯	349.1(164.0 ^① ,286.2)	30,14	40,40	$y = 6.40 \times 10^4 x + 1.03 \times 10^4$	0.999 99	0.05 ~ 200
13	丙烯菊酯	320.2(135.0 ^① ,123.1)	19,27	43,43	$y = 7.12 \times 10^3 x + 2.39 \times 10^3$	0.999 56	0.5 ~ 100
14	甲氰菊酯	367.2(125.1 ^① ,97.1)	20,46	34,32	$y = 1.36 \times 10^5 x + 4.44 \times 10^4$	0.999 86	0.05 ~ 100
15	氟氯菊酯	467.1(225.0 ^① ,141.4)	23,61	38,43	$y = 1.10 \times 10^4 x + 7.33 \times 10^3$	0.999 81	0.1 ~ 200
16	氯氟菊酯	433.1(191.1 ^① ,127.1)	19,39	40,34	$y = 2.32 \times 10^4 x + 2.53 \times 10^3$	0.999 96	0.1 ~ 200
17	溴氟菊酯	523.0(280.9 ^① ,181.1)	21,58	36,48	$y = 2.79 \times 10^4 x - 2.84 \times 10^3$	0.999 79	0.2 ~ 200
18	氰戊菊酯	437.1(167.0 ^① ,181.1)	21,47	36,40	$y = 5.12 \times 10^3 x + 6.78 \times 10^3$	0.999 92	0.1 ~ 200
19	氯菊酯	408.0(183.0 ^① ,153.2)	27,62	38,25	$y = 4.23 \times 10^4 x - 1.90 \times 10^3$	0.999 93	0.1 ~ 100
20	联苯菊酯	440.1(181.1 ^① ,166.1)	17,55	50,40	$y = 1.30 \times 10^5 x + 2.28 \times 10^4$	0.999 89	0.05 ~ 100

①为定量离子。

间使用液,选择正离子模式扫描,用针泵进样。首先选择母离子、子离子,根据选择好的离子对进行去簇电压、碎裂电压的优化,使特征碎片离子的强度达到最大。再对电喷雾电压、气帘气、碰撞气、雾化气、辅助加热气、离子源温度和驻留时间等参数进行优化,以得到满意的质谱条件^[13]。

将中间使用液稀释成质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准溶液后注入液相色谱,选择甲醇和水作为流动相。为了增加待测物质的离子化效率,在流动相中加入 0.1% 的甲酸和 5 mmol/L 的乙酸铵。由于化合物数量较多,且拟除虫菊酯类农药存在同分异构体,因此通过梯度洗脱可实现多种化合物的有效分离,且峰形较好。虽然有个别化合物色谱峰重叠,但是由于各化合物的监测离子对有明显差异,对定性和定量结果不产生影响。20 种拟除虫菊酯类和有机磷类农药混合标准溶液的多反应监测总离子流图见图 1(图中序号代表的化合物名称见表 1)。

2.2 前处理方法的优化

2.2.1 直接进样法

由于不同材质的滤膜对目标化合物的吸附效率不一样,因此需要选择合适的滤膜以减少化合物在滤膜上的吸附。选择了孔径为 0.22 μm 的聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯(PP)和聚醚砜树脂(PES)这 3 种材料的滤膜进行实验。配制一定浓度的加

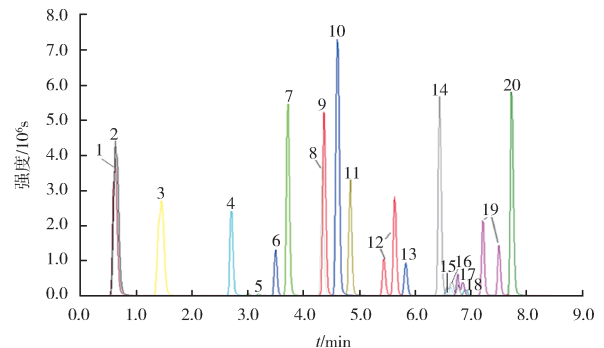


图 1 20 种拟除虫菊酯类和有机磷类农药混合标准溶液的多反应监测总离子流图

标水样,分别经过 3 种滤膜过滤后测定。结果显示,大部分拟除虫菊酯类农药的回收率均 < 30%,有机磷类农药的回收率均 > 60%,无法对 3 种滤膜进行选择。

因此考虑在水样中加入一定量的甲醇来降低目标化合物在滤膜上的吸附。配制一定浓度的加标水样,添加不同体积的甲醇使样品中甲醇的体积分数分别为 10%、20%、40%、50%、60% 和 70%,经 PTFE 滤膜过滤后上机测定。结果表明,随着甲醇体积分数的增加,目标化合物的回收率不断增加;当甲醇体积分数达到 60% 时,目标化合物的回收率从 0 ~ 108% 提高到 89.8% ~ 117%,回收率达到最大值;当甲醇体积分数 > 60% 时,则回收率基

本不再增加。因此选择甲醇添加量为 60%。对 PP 滤膜和 PES 滤膜进行同样的实验,结果表明,水样中甲醇添加量为 60% 时,PP 滤膜的回收率为 89.5% ~ 117%,PES 滤膜的回收率为 47.0% ~ 110%。因此 PTFE 和 PP 滤膜都可以用作水样过滤,本实验选择了兼容性更好的 PTFE 滤膜作为实验滤膜。

2.2.2 萃取浓缩法

采用液液萃取法和固相萃取法 2 种方式进行加标回收实验,发现甲胺磷和氧乐果的加标回收率很低(均 < 20%),由于这 2 种化合物都易溶于水,难以用有机试剂提取,因此这 2 种化合物可以用直接进样法进行测定,萃取浓缩法不再考察甲胺磷和氧乐果。实验结果显示,液液萃取法重复性好,且回收率高于固相萃取法,尤其对于拟除虫菊酯类化合物的萃取效果更好,故选择液液萃取法作为本实验的萃取浓缩方法。

分别考察正己烷、乙酸乙酯和二氯甲烷这 3 种溶剂的萃取效率(不包含甲胺磷和氧乐果)^[14]。结果显示,正己烷对敌敌畏、乐果等有机磷类农药的回收率均 < 60%,乙酸乙酯对甲拌磷的回收率 < 40%,二氯甲烷对不包含甲胺磷和氧乐果的 18 种农药的回收率为 90.8% ~ 110%。因此选择二氯甲烷作为本实验的萃取试剂。

如果样品基质复杂,选择石墨化炭黑氨基柱和弗罗里硅土柱^[15]作为净化柱,考察二氯甲烷、正己烷/丙酮(V:V=8:2)、二氯甲烷/正己烷(V:V=8:2)、正己烷/丙酮(V:V=1:1)这几种不同洗脱液的淋洗效果。结果表明,正己烷/丙酮(V:V=8:2)由于极性低,淋洗效果不好,部分化合物回收率 <

10%;正己烷/丙酮(V:V=1:1)的淋洗回收率均 > 75%。对于其他两种洗脱液,弗罗里硅土柱的回收率均 > 85%(不包含乐果),而乐果回收率偏低;石墨化炭黑氨基柱的回收率均 > 80%,其中二氯甲烷淋洗效果最好,且优于正己烷/丙酮(V:V=1:1)。因此选择石墨化炭黑氨基柱作为净化柱,二氯甲烷作为洗脱液。

2.3 方法检出限、精密度及准确度

分别取一定量的拟除虫菊酯类和有机磷类农药标准溶液,用甲醇稀释成质量浓度为 0.05,0.1,0.5,1,2,5,10,20,50,100,200 μg/L 的标准系列。以化合物峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标绘制标准曲线(有同分异构体的化合物以出峰的峰面积总和计算),得到各目标化合物的线性方程和相关系数。结果表明,目标化合物在线性范围内线性关系良好,相关系数均 > 0.999。以 3 倍信噪比计算仪器检出限,结果为 0.05 ~ 0.8 μg/L。在空白水样中添加一定浓度的标准品,进行 7 次平行测定,按照公式 $MDL = t \times S$ ($n = 7$ 时, $t = 3.143$) 计算方法检出限^[16]。在空白水样中添加一定量的混合标准溶液,进行高(1 μg/L)、中(0.1 μg/L)、低(0.01 μg/L)3 个质量浓度水平的加标实验(直接进样法选择 500,50 和 5 μg/L 这 3 个质量浓度),结果见表 2(序号对应的化合物同表 1)。由表 2 可见,直接进样法的方法检出限为 0.21 ~ 2.47 μg/L,回收率为 81.0% ~ 119%,相对标准偏差 < 10%;萃取浓缩法的方法检出限为 0.002 2 ~ 0.004 3 μg/L,回收率为 71.5% ~ 115%,相对标准偏差 < 15%。该方法操作简单、精密度高、准确性好。

表 2 检出限、精密度和准确度 ($n = 7$)^①

化合物 序号	仪器检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	直接进样法			液液萃取法		
		方法检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%	方法检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
1	0.05	0.37	93.1 ~ 110	4.61 ~ 7.14			
2	0.03	0.22	89.4 ~ 109	2.76 ~ 8.07			
3	0.05	0.23	91.5 ~ 109	3.44 ~ 4.85	0.003 3	77.6 ~ 112	7.00 ~ 13.7
4	0.1	0.51	85.3 ~ 108	3.58 ~ 9.38	0.002 7	77.5 ~ 106	7.43 ~ 10.9
5	0.2	1.33	85.5 ~ 110	2.60 ~ 6.42	0.002 8	82.4 ~ 112	7.83 ~ 10.3
6	0.8	2.47	87.2 ~ 116	4.44 ~ 7.65	0.003 6	76.5 ~ 111	7.50 ~ 11.4
7	0.02	0.21	90.1 ~ 111	3.33 ~ 8.56	0.002 2	79.6 ~ 113	8.20 ~ 10.7
8	0.05	0.34	92.6 ~ 119	4.10 ~ 5.18	0.003 9	78.9 ~ 111	6.87 ~ 11.0
9	0.05	0.25	91.2 ~ 105	2.39 ~ 6.15	0.002 2	85.3 ~ 108	7.50 ~ 9.03
10	0.03	0.23	91.7 ~ 108	3.30 ~ 7.01	0.002 4	82.3 ~ 115	5.77 ~ 13.8
11	0.05	0.36	91.6 ~ 108	1.60 ~ 6.36	0.003 0	85.6 ~ 114	7.11 ~ 11.4

续 表

化合物 序号	仪器检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	直接进样法			液液萃取法		
		方法检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%	方法检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
12	0.05	0.26	93.8 ~ 111	2.88 ~ 6.29	0.002 7	71.5 ~ 113	8.78 ~ 11.2
13	0.5	1.65	92.8 ~ 115	3.57 ~ 5.08	0.003 1	78.9 ~ 106	6.89 ~ 9.32
14	0.05	0.22	87.6 ~ 109	4.72 ~ 7.27	0.002 6	83.5 ~ 112	8.74 ~ 9.47
15	0.1	0.32	84.2 ~ 105	3.91 ~ 6.85	0.003 4	74.9 ~ 110	7.06 ~ 9.72
16	0.1	0.31	86.4 ~ 108	3.08 ~ 5.98	0.002 7	78.6 ~ 108	6.30 ~ 8.21
17	0.1	0.31	85.4 ~ 104	3.60 ~ 6.39	0.002 8	78.1 ~ 102	7.17 ~ 10.4
18	0.2	0.87	86.8 ~ 104	2.73 ~ 4.66	0.004 3	75.9 ~ 103	7.64 ~ 13.0
19	0.1	0.38	87.4 ~ 105	3.46 ~ 6.24	0.004 1	75.8 ~ 112	8.74 ~ 11.1
20	0.02	0.31	81.0 ~ 103	4.53 ~ 6.78	0.003 2	88.7 ~ 113	7.87 ~ 8.48

①液液萃取法目标化合物不包含甲胺磷和氧乐果。

2.4 实际样品测定

用上述方法测定江苏某地下水样品,采用 2 种前处理方式,均未检出上述化合物。在实际水样中添加一定浓度的标准样品,采用 2 种前处理方式,用直接进样法和液液萃取法测得的回收率分别为 87.5% ~ 105% 和 83.6% ~ 103%。除甲胺磷和氧乐果这 2 种化合物外,2 种方法的测定结果相对偏差均 < 10%,满足《地下水污染调查评价样品分析质量控制技术要求》(DD 2014—15)^[17]的要求。在实际样品测定时,可以在满足检出限要求的情况下,根据方法的线性范围选择合适的前处理方法。

3 结语

采用超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水中 20 种拟除虫菊酯类和有机磷类农药,可实现在 10 min 内完成测定。该方法简便、快捷,可用于地表水和地下水中多种拟除虫菊酯类和有机磷类农药的快速检测,为水质质量评价和污染防治提供数据支持和技术支撑。

[参考文献]

- 薛丽,钟艳梅.固相萃取-在线凝胶渗透色谱-气相色谱质谱联用测定蔬菜干制品中的 18 种有机磷和拟除虫菊酯残留[J].现代食品科技,2012,28(8):1088-1091.
- 黄梦莹,王娜,郭欣妍,等.固相萃取-气相色谱-串联质谱法同时测定人体尿液中 4 种有机磷农药代谢物[J].分析化学,2016,44(5):723-730.
- 李欣.分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定土壤中 8 种菊酯类农药的残留量[J].干旱环境监测,2018,32(3):97-101.
- 何书海,李鸾重,杨应宁,等.全自动固相萃取-气相色谱法测定环境水样中有机磷农药残留[J].安徽农业科学,2011,39(18):11053-11056.
- 张聪,周常义,江峰.超高效液相色谱-串联质谱法测定动物性食品中 10 种拟除虫菊酯类农药残留[J].分析测试学报,2018,37(8):887-893.
- 施择,黄云,张榆霞,等.气相色谱-串联质谱法测定水中痕量有机磷农药和甲萘威[J].环境监测管理与技术,2014,26(4):48-50.
- 王英健.气相色谱法测定土壤中菊酯类农药残留[J].环境监测管理与技术,2010,22(2):55-57.
- 国家质量监督检验检疫总局.水、土壤中有机磷农药测定的气相色谱法:GB 14552—2003[S].北京:中国质检出版社,2003.
- 国家环境保护总局.地下水环境监测技术规范:HJ/T 164—2004[S].北京:中国环境科学出版社,2004.
- 环境保护部.水质采样样品的保存和管理技术规定:HJ 493—2009[S].北京:中国环境科学出版社,2009.
- 环境保护部.水质 百菌清及拟除虫菊酯类农药的测定 气相色谱-质谱法:HJ 753—2015[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- 生态环境部.污水监测技术规范:HJ 91—2019[S].北京:中国环境科学出版社,2019.
- 刘浩,甘志永.超高压液相色谱/质谱联用法测定水中拟除虫菊酯类农药研究[J].环境科学与管理,2014,39(10):134-137.
- 曹爱丽,孙睿华.气相色谱法测定水中百菌清和菊酯类农药[J].环境监测管理与技术,2013,25(4):42-44.
- 史慧娟,薛平,林勤保.基质固相分散-气质联用测定 3 种基质中 28 种拟除虫菊酯类农药残留[J].分析科学学报,2011,27(3):307-310.
- 环境保护部.环境监测 分析方法标准制修订技术导则:HJ 168—2010[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- 中国地质调查局.地下水污染调查评价样品分析质量控制技术要求:DD 2014—15[S].北京:中国标准出版社,2014.