

• 研究论文 •

固相萃取-气相色谱法测定水体中 29 种农药的残留量

郭 敏, 单正军*, 孔德洋, 吴文铸, 宋宁慧

(环境保护部 南京环境科学研究所/国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室 南京 210042)

摘 要: 建立了水体中 29 种农药的固相萃取-气相色谱检测方法。以 Envi-18 固相萃取小柱提取水样中的各种农药, 上样体积为 200 mL, 洗脱溶剂为正己烷-丙酮(1:1, 体积比)。在添加水平为 0.1、1.0 和 10 $\mu\text{g/L}$ 时, 水样中 29 种农药的添加回收率为 60%~111%, 相对标准偏差(RSD)为 1.2%~6.4%, 方法的检出限(LOD)为 5~50 ng/L。所建立方法准确、灵敏、快速, 符合水体中多种农药残留检测分析的要求, 且对水体中低浓度残留农药的检测效果较好。

关键词: 固相萃取; 气相色谱; 农药; 残留; 水

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.02.14

中图分类号: X52; O657.71

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2011)02-0180-06

Determination of 29 pesticide residues in water by solid phase extraction-gas chromatography

GUO Min, SHAN Zheng-jun*, KONG De-yang, WU Wen-zhu, SONG Ning-hui

(Nanjing Institute of Environmental Science/The Key Laboratory of Pesticide Environment Assessment
and Pollution Control, MEP, Nanjing 210042, China)

Abstract: A method was developed for the determination of 29 pesticide residues in ground water using the combination of solid phase extraction (SPE) and gas chromatography. Cartridges of Envi-18 were selected for extracting those pesticides and *n*-hexane-acetone (1:1, V/V) as eluting solvent. The average recoveries of these pesticides at three spiked levels (0.1, 1.0 and 10 $\mu\text{g/L}$) ranged from 60% to 111% with the relative standard deviations (RSD) ranged from 1.2% to 6.4%. The limit of detection (LOD) were from 5 to 50 ng/L. The method is easy, fast and sensitive, which can meet the requirements for simultaneous determination of multi-pesticide residues in water samples.

Key words: solid phase extraction (SPE); gas chromatography; pesticide; residue; water

近几年来,我国水污染事件频繁发生,仅江苏省内 25 个饮用水源和 25 个饮用水厂中就检出有机污染物 504 种,能确切定性的有 213 种,其中农药在 10 种以上^[1];北京重要水库共检出有机氯农药、多

氯联苯及氯代烃类等污染物数十种^[2]。水资源安全问题突出,引起了社会的广泛关注。本研究作为“国家水体污染控制与治理科技重大专项”的基础工作,在对浙江苕溪流域农药使用情况进行详细调

收稿日期: 2010-06-28; 修回日期: 2010-09-20.

作者简介: 郭敏(1983-),女,江苏人,硕士,主要从事农药环境行为研究, E-mail: gm_0308@163.com; * 通讯作者(Author for correspondence):

单正军(1963-),男,江苏人,博士,研究员,主要从事农药环境生态学研究,电话: 025-85287087, E-mail: szj@nies.org

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101-006-05)。

查的基础上,选定了 2 类传统的高毒、高残留有机氯(13 种)和有机磷(7 种)农药及其他 3 类代表性农药品种(1 种酰胺类、5 种唑类杂环、3 种菊酯类)共计 29 种农药进行了水样中残留量的检测研究。

环境水体中的农药残留浓度通常较低,不经富集难以满足色谱分析的要求。采用固相萃取法(SPE)处理样品具有回收率高、净化效果好、溶剂和试样用量少、操作简单等优点,对水中的大多数化合物均有理想的提取效果^[3-5]。但目前常用的固相萃取小柱主要用于对某一类单一的农药进行浓缩研究^[6-10]。在借鉴文献方法的基础上,本研究结合浙江苕溪流域农药使用的实际情况,建立了 29 种多品

种农药残留量的检测方法,并将该方法用于实际水样的测定,获得了满意的结果。该方法准确、灵敏、快速,能满足水体中多种农药残留分析的要求。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

Varian CP-3800 气相色谱仪配火焰光度检测器(GC-PFPD)(Varian 公司,美国);Agilent-6890N 气相色谱仪配电子捕获检测器(GC- μ ECD)(Agilent 公司,美国);Supelco 固相萃取装置(Supelco 公司,美国);LC-18、Envi-18、Florisil、Oasis^RHLB 和 Sep-Pak 5 种固相萃取小柱(表 1)。

表 1 五种固相萃取小柱的物化参数比较
Table 1 Comparison of physical properties of five different SPE cartridges

小柱类型 Cartridge types	表面特性 Surface properties	体积 Volume/mL	填充量 Quantity/mg	生产商 Producer
LC-18	硅胶上键合十八烷基(10% 含碳量) Containing silica gel-based bonded with octadecyl (carbon content is 10%)	3	500	Supelco
Envi-18	硅胶上键合十八烷基(17% 含碳量) Containing silica gel-based bonded with octadecyl (carbon content is 17%)	3	500	Supelco
Oasis ^R HLB	<i>N</i> -乙烯基吡咯烷酮和亲脂性二乙烯基苯聚合物 It is made from a specific ratio of monomers, the hydrophilic <i>N</i> -vinylpyrrolidone and the lipophilic divinylbenzene	3	60	Waters
Florisil	硅酸镁 Magnesium silicate	3	500	Supelco
Sep-Pak	硅胶上键合十八烷基(单点键合相) Containing silica gel-based bonded with octadecyl	3	200	Waters

1.2 试剂

标准品①组: α -六六六(α -HCH)、 β -六六六(β -HCH)、 γ -六六六(γ -HCH)、 δ -六六六(δ -HCH)、2,4-DDT、4,4-DDT、4,4-DDD、4,4-DDE、六氯苯(hexachlorobenzene)、七氯(heptachlor)、环氧七氯(heptachlor epoxide)、 α -硫丹(α -endosulfan)、 β -硫丹(β -endosulfan)、氯氟氰菊酯(cyhalothrin)、氯氰菊酯(cypermethrin)、溴氰菊酯(deltamethrin)、毒死蜱(chlorpyrifos)、苯醚甲环唑(difenoconazole)、乙草胺(acetochlor),均由德国 Dr. Ehrenstorfer 实验室提供;氟虫腈(fipronil)、氟虫腈砒(sulfone, MB46136)、氟甲腈(fipronil-desulfinyl, MB46513)、氟虫腈硫醚(sulfide, MB45950),由德国拜耳公司提供。

标准品②组: 敌敌畏(dichlorvos)、乐果

(dimethoate)、马拉硫磷(malathion)、对硫磷(parathion)、丙溴磷(profenofos)、三唑磷(triazophos),由德国 Dr. Ehrenstorfer 实验室提供。

标样溶液的配制: ①组各标准品用正己烷配成质量浓度为 200 mg/L 的储备液,②组各标准品用丙酮配成质量浓度为 1 000 mg/L 的储备液,于 -20 ℃ 下储存,保存期为 1 年。试验时再根据要求稀释成适当浓度的标样溶液。

试验溶液的配制: ①组各标准品用丙酮配成质量浓度为 200 mg/L 的储备液,②组各标准品用丙酮配成质量浓度为 1 000 mg/L 的储备液,于 -20 ℃ 下储存,保存期为 1 年。

试剂均为分析纯,由南京化学试剂有限公司提供。

1.3 试验方法

1.3.1 水样处理 先用 5 mL 甲醇浸润固相萃取小柱 15 min,使其活化,再用 5 mL 纯净水淋洗小柱;将 200 mL 水样以 5 mL/min 的流速通过经活化的小柱进行萃取,最后以 5 mL 丙酮-正己烷(体积比 1:1)洗脱液洗脱目标物,氮气吹干,以正己烷定容,待测。

1.3.2 实际水样测定 采集浙江苕溪流域实际水样 500~1 000 mL,用滤纸过滤除去杂质,混合均匀后,取 200 mL,同 1.3.1 节方法用固相萃取小柱浓缩净化。

1.3.3 气相色谱检测条件

1.3.3.1 GC- μ ECD 检测条件 进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度 310 $^{\circ}\text{C}$;HP-5 色谱柱 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm ;程序升温:柱温 100 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升

至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min,最后升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 0.5 min;载气为 N_2 流速 2 mL/min;不分流进样,进样量 1 μL 。

1.3.3.2 GC-PFPD 检测条件 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度 280 $^{\circ}\text{C}$;VF-1ms 色谱柱,15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm ;柱温 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;载气为 N_2 流速 2 mL/min;不分流进样,进样量 1 μL 。

2 结果与讨论

2.1 农药标准品的气相色谱图

在设定的检测条件下,农药标准品①组的 GC- μ ECD 谱图及标准品②组的 GC-PFPD 谱图分别见图 1、图 2。

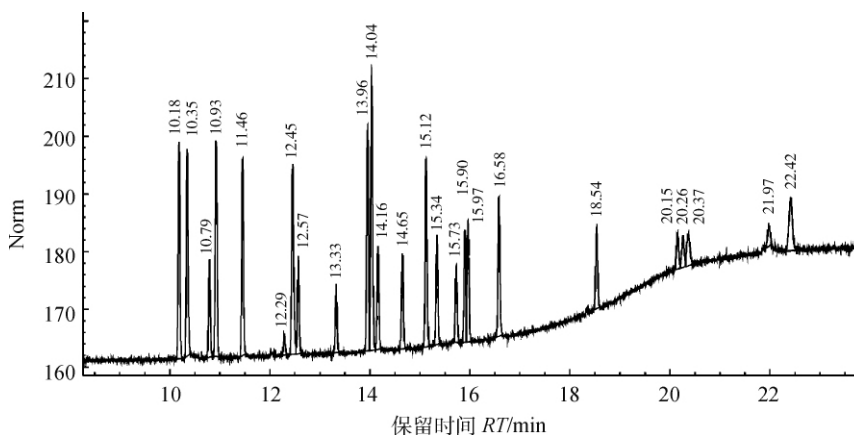


图 1 农药标准品①组的 GC- μ ECD 谱图(0.01 mg/L)

Fig. 1 Chromatogram of pesticides standard ① by GC- μ ECD (0.01 mg/L)

α -六六六(α -HCH), 10.18 min; 六氯苯(hexachlorobenzene), 10.35 min; β -六六六(β -HCH), 10.79 min; γ -六六六(γ -HCH), 10.93 min; δ -六六六(δ -HCH), 11.46 min; 乙草胺(acetochlor), 12.29 min; 七氯(heptachlor), 12.45 min; 氟甲腈(fipronil-desulfinyl, MB46513), 12.57 min; 毒死蜱(chlorpyrifos), 13.33 min; 环氧七氯(heptachlor epoxide), 13.96 min; 氟虫腈硫醚(fipronil-sulfide, MB45950), 14.04 min; 氟虫腈(fipronil), 14.16 min; α -硫丹(α -endosulfan), 14.65 min; 4- β -DDE, 15.12 min; 氟虫腈磺醚(fipronil-sulfone, MB46136), 15.34 min; β -硫丹(β -endosulfan), 15.73 min; 4- β -DDD, 15.90 min; 2- β -DDT, 15.97 min; 4- β -DDT, 16.58 min; 氯氟氰菊酯(cyhalothrin), 18.54 min; 氯氟菊酯(cypermethrin), 20.15、20.26、20.37 min; 苯醚甲环唑(difenoconazole), 21.97 min; 溴氟菊酯(deltamethrin), 22.42 min。

2.2 SPE 柱萃取条件的优化

2.2.1 SPE 小柱的选择 在 SPE 柱萃取条件优化试验中,供试的 14 种农药分别为: β -六六六、 γ -六六六、乙草胺、氟甲腈、毒死蜱、环氧七氯、氟虫腈、 α -硫丹、4- β -DDT、4- β -DDD、氯氟菊酯、苯醚甲环唑、乐果和三唑磷。按固定相性质不同,分别选取环境样品分析中常用的 5 种 SPE 小柱(表 1)进行萃取。

配制 14 种农药质量浓度均为 0.1 mg/L 的混合农药水溶液,各取 200 mL 分别过 5 种供试 SPE 小

柱,加 5 mL 正己烷-丙酮(1:1,体积比)洗脱,氮气吹干,以正己烷定容至 20 mL,待测。不同小柱的萃取效率试验结果见图 3。

由图 3 可知,Florisil 小柱对水中 14 种农药的吸附能力最弱,回收率为 2.4%~36.4%;LC-18、Envi-18、Oasis[®] HLB、Sep-Pak 4 种小柱的吸附能力相近,其中 Envi-18 小柱的吸附能力稍强,回收率为 11.3%~64.9%。

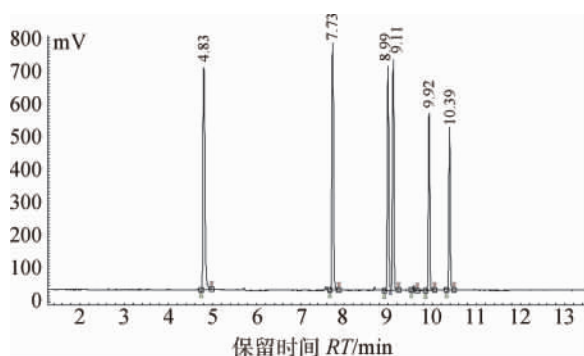
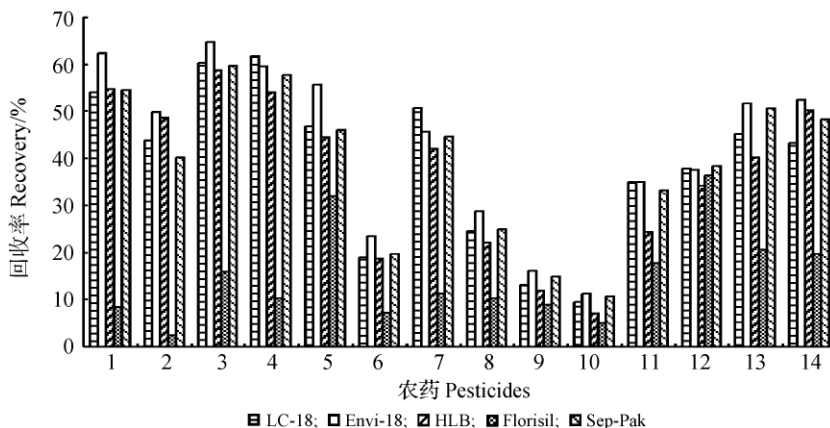


图2 农药标准品②组的 GC-PFPD 谱图(1 mg/L)

Fig. 2 Chromatogram of pesticides standard ② by GC-PFPD (1 mg/L)

敌敌畏(dichlorvos) 4.83 min; 乐果(dimethoate) 7.73 min; 马拉硫磷(malathion) 8.99 min; 对硫磷(parathion) 9.11 min; 丙溴磷(profenofos) 9.92 min; 三唑磷(triazophos) 10.39 min.

图3 不同固相萃取小柱对水中 14 种农药的萃取效率比较($n=3$)Fig. 3 Comparison of the recoveries of 14 pesticides in water with different SPE cartridges ($n=3$)

1. β -六六六(β -HCH); 2. γ -六六六(γ -HCH); 3. 乙草胺(acetochlor); 4. 氟甲腈(fipronil-desulfinyl, MB46513); 5. 毒死蜱(chlorpyrifos); 6. 环氧七氯(heptachlor epoxide); 7. 氟虫腈(fipronil); 8. α -硫丹(α -endosulfan); 9. 4-DDD; 10. 4-DDT; 11. 氯氰菊酯(cypermethrin); 12. 苯醚甲环唑(difenoconazole); 13. 乐果(dimethoate); 14. 三唑磷(triazophos)

2.2.3 洗脱溶剂的选择 分别选择了具有不同极性的正己烷、丙酮、丙酮-正己烷(1:1, 体积比) 几种洗脱剂, 采用 2.1.1 节样品处理方法进行回收率试验。结果显示: 丙酮可将大多数农药充分洗脱, 水体中 29 种农药的回收率在 75% ~ 111% 之间, RSD 在 1.3% ~ 6.3% 之间, 但其极性较强, 会同时将萃取小柱中的杂质一并洗脱下来, 对后续测定造成困扰; 正己烷由于极性较小, 对敌敌畏、乐果、马拉硫磷等有机磷类农药的洗脱效果不理想, 水体中 29 种农药的回收率仅为 41% ~ 81%, RSD 为 1.2% ~ 6.9%; 以丙酮-正己烷(1:1, 体积比) 为洗脱剂时, 水体中 29 种农药的回收率为 68% ~ 111%, RSD 在 1.3%

2.2.2 进样量及穿透体积的确定 虽然 Envi-18 小柱对水中农药显示出相对较好的吸附能力, 但是型号为 3 mL、500 mg 的 Envi-18 小柱对水体中环氧七氯、 α -硫丹、4- β -DDD、4- β -DDT 的回收率较低, 仅为 23.6%、28.8%、16.0% 和 11.3%, 推测可能是因为本试验中进样水溶液的体积较大, 使得该型号小柱被穿透所致。同时由于实际水体中农药残留浓度较低, 需要进行一定程度的富集才能达到仪器测定要求。因此在保证进样体积为 200 mL 的前提下选择了保留容量较大的 6 mL、1 g 的 Envi-18 小柱进行水体中 29 种农药残留量的回收率试验, 结果见图 4。

由图 4 可知, 6 mL 的 Envi-18 小柱对水体中 29 种农药的萃取效率较好, 回收率为 68% ~ 111%, RSD 在 1.3% ~ 5.6% 之间。故最后确定选用 6 mL、1 g 的 Envi-18 小柱进行萃取, 进样体积为 200 mL。

~5.2% 之间, 表明该混合溶剂能有效提取大多数供试农药, 且 RSD 较小, 对杂质的洗脱也较少, 所以本试验最终选择丙酮-正己烷(1:1, 体积比) 混合溶剂作为洗脱剂。

2.3 回收率、精密度及检出限

在纯净水中添加 29 种农药的混合标准溶液, 按 1.3.1 节操作步骤, 选择 Envi-18(型号 6 mL、1 g) 固相萃取小柱, 以丙酮-正己烷(1:1, 体积比) 混合溶剂洗脱, 进行 29 种农药质量浓度均分别为 0.1、1.0 和 10 $\mu\text{g/L}$ 3 个低浓度水平的添加回收率试验, 每个添加水平重复 3 次。结果见表 2。

表2 纯净水中添加29种农药标样的回收率、检出限及相对标准偏差($n=3$)Table 2 The spiked recoveries, the limit of detection and *RSD* of 29 pesticides in pure water ($n=3$)

	检出限 LOD /(ng/L)	添加水平 Fortified level					
		0.1 $\mu\text{g/L}$		1.0 $\mu\text{g/L}$		10 $\mu\text{g/L}$	
		平均回收率	相对标准	平均回收率	相对标准	平均回收率	相对标准
		Average recovery / %	偏差 <i>RSD</i> / %	Average recovery / %	偏差 <i>RSD</i> / %	Average recovery / %	偏差 <i>RSD</i> / %
α -六六六(α -HCH)	5.0	74	3.5	76	2.3	80	3.2
六氯苯(hexachlorobenzene)	4.0	66	4.3	68	3.4	75	3.3
β -六六六(β -HCH)	10	77	4.4	76	5.2	79	3.5
γ -六六六(γ -HCH)	5.0	75	5.1	79	3.3	75	6.2
δ -六六六(δ -HCH)	5.0	80	3.6	87	3.6	90	6.3
乙草胺(acetochlor)	50	85	5.4	84	5.2	82	1.3
七氯(heptachlor)	5.0	85	5.9	86	1.3	86	1.6
氟甲腈(fipronil-desulfinyl)	10	80	2.1	88	1.9	92	2.5
毒死蜱(chlorpyrifos)	10	101	1.2	111	2.1	105	3.4
环氧七氯(heptachlor epoxide)	5.0	72	3.2	76	1.7	82	4.6
氟虫腈硫醚(fipronil-sulfide)	3.0	70	2.6	78	4.2	77	2.1
氟虫腈(fipronil)	10	85	5.9	100	4.9	89	2.2
α -硫丹(α -endosulfan)	10	80	3.2	82	2.4	86	3.5
4- β -DDE	5.0	85	6.4	89	2.1	89	2.6
氟虫腈砜(fipronil-sulfone)	10	86	3.6	98	4.6	99	5.3
β -硫丹(β -endosulfan)	10	88	3.6	87	3.9	95	5.3
4- β -DDD	10	85	1.9	88	2.2	88	2.6
2- β -DDT	16	75	2.5	75	2.3	85	1.9
4- β -DDT	10	60	6.1	62	5.6	86	1.8
氯氟氰菊酯(cyhalothrin)	10	74	3.5	73	3.2	80	5.1
氯氰菊酯(cypermethrin)	10	81	2.6	83	3.3	80	5.9
苯醚甲环唑(difenoconazole)	50	95	4.8	98	1.3	96	2.6
溴氰菊酯(deltamethrin)	16	75	3.5	71	1.9	77	1.6
敌敌畏(dichlorvos)	15	71	5.4	76	2.1	77	1.9
乐果(dimethoate)	13	90	2.9	93	2.6	90	1.8
马拉硫磷(malathion)	14	90	6.4	93	2.4	95	3.2
对硫磷(parathion)	14	96	5.2	102	3.3	96	3.6
丙溴磷(profenofos)	18	85	4.3	98	3.4	99	3.3
三唑磷(triazophos)	20	91	4.8	108	3.7	111	2.1

从表2中可以看出,本方法的添加回收率范围为60%~111%,*RSD*在1.2%~6.4%之间。方法的检出限(LOD)为5~50 ng/L。

饮用水中农药残留水平是居民饮用水质量控制的重要指标,国际公认的饮用水中单个农药的最大可容许质量浓度(MAC)为0.1 $\mu\text{g/L}$,总农药的最大可容许质量浓度为0.5 $\mu\text{g/L}$ 。可见,本方法的回收率、精密度、检测限均符合多种农药残留检测分析的要求,且对水体中低浓度的残留农药的检测效果更好,可满足水体中农药残留检测的要求。

2.4 实际应用

应用该方法对我国浙江省东苕溪流域的45份

水样进行了29种农药的筛查检测。结果表明,有机氯农药检出率较高,其中滴滴涕的检出率高达80%;菊酯类农药和有机磷类农药的检出率较低,45份水样中均未检测到敌敌畏和丙溴磷。虽然45份水样中有较高的农药检出率,但是各种农药的检出浓度均较低,平均残留质量浓度为0.005 0~0.092 6 $\mu\text{g/L}$ 。

3 结论

采用固相萃取-气相色谱检测技术,研究建立了水体中29种农药残留量的测定方法,获得了满意的分离效果和检测灵敏度,方法的准确性、精密度和检

出限均满足水体中多种农药残留分析的要求; 将该方法运用于实际样品检测 结果良好。

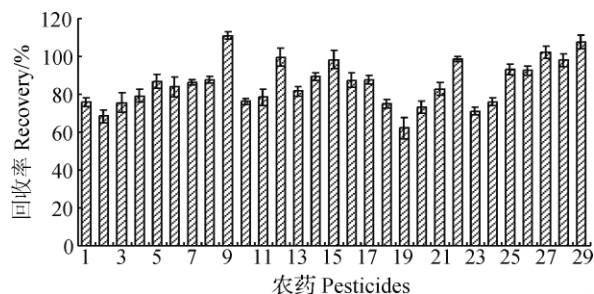


图 4 Envi-18 小柱对水中 29 种农药的萃取效率($n=3$)

Fig. 4 Recoveries of 29 pesticides in water with SPE cartridges of Envi-18($n=3$)

1. α -六六六(α -HCH); 2. 六氯苯(hexachlorobenzene); 3. β -六六六(β -HCH); 4. γ -六六六(γ -HCH); 5. δ -六六六(δ -HCH); 6. 乙草胺(acetochlor); 7. 七氯(heptachlor); 8. 氟甲腈(fipronil-desulfinyl, MB46513); 9. 毒死蜱(chlorpyrifos); 10. 环氧七氯(heptachlor epoxide); 11. 氟虫腈硫醚(fipronil-sulfide, MB45950); 12. 氟虫腈(fipronil); 13. α -硫丹(α -endosulfan); 14. 4,4-DDE; 15. 氟虫腈砒(fipronil-sulfone, MB46136); 16. β -硫丹(β -endosulfan); 17. 4,4-滴滴滴(4,4-DDD); 18. 2,4-滴滴涕(2,4-DDT); 19. 4,4-滴滴涕(4,4-DDT); 20. 氯氟氰菊酯(cyhalothrin); 21. 氯氰菊酯(cypermethrin); 22. 苯醚甲环唑(difenoconazole); 23. 溴氰菊酯(deltamethrin); 24. 敌敌畏(dichlorvos); 25. 乐果(dimethoate); 26. 马拉硫磷(malathion); 27. 对硫磷(parathion); 28. 丙溴磷(profenofos); 29. 三唑磷(triazophos)

参考文献:

- [1] HE Guang-hao(何光好). 我国农药污染的现状与对策 [J]. *Modern Agric Tech*(现代农业科技) 2005 5(6): 57.
- [2] ZHU Hua-ping(朱华平), ZHANG Chao(张超), WANG Kun(王琨) *et al.* 饮用水中 45 种农药残留检测方法的研究 [J]. *Res Develop Food*(食品研究与开发) 2009 30(3): 112 - 116.
- [3] HUANG Qiong-hui(黄琼辉). 样品现代前处理技术在农药残留分析中的应用 [J]. *Pestic Sci Admin*(农药科学与管理) 2006 , 27(5): 12 - 15.
- [4] WANG Jing-lin(王璟琳), LIU Guo-hong(刘国宏), LI Shan-mao(李善茂). 固相萃取技术及其应用 [J]. *J Changzhi Univ*(长治学院学报) 2005 22(5): 21 - 26.
- [5] BABIC S , ASPERGER D , MUTAVDZIC D. Solid phase extraction and HPLC determination of veterinary pharmaceuticals in waste water [J]. *Talanta* 2006 70(6): 732 - 738.
- [6] LI Zhu(李竺), CHEN Ling(陈玲), GAO Hong-wen(郜洪文) *et al.* 固相萃取-高效液相色谱法测定环境水样中的三嗪类化合物 [J]. *Chin J Chromatogr*(色谱) 2006 26(3): 267 - 270.
- [7] SUI Kai(隋凯), LI Jun(李军), WEI Feng(卫锋) *et al.* 固相萃取-高效液相色谱法同时检测大米中 12 种磺酰脲类除草剂的残留 [J]. *Chin J Chromatogr*(色谱) 2006 26(2): 152 - 156.
- [8] RODRIGUES A M , FERREIRA V , CARDOSO V V. Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction , liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A* 2006 23(11): 1 - 12.
- [9] SONG S L , MA X D , LI C J. Multi-residue determination method of pesticides in leek by gel permeation chromatography and solid phase extraction followed by gas chromatography with mass spectrometric detector [J]. *Food Control* 2007 18(2): 448 - 453.
- [10] DIAZ-CRUZ M S , BARCELO D. Highly selective sample preparation and gas chromatographic-mass spectrometric analysis of chlorpyrifos , diazinon and their major metabolites in sludge and sludge-fertilized agricultural soils [J]. *J Chromatogr A* , 2006 , 11(32): 21 - 27.

(责任编辑: 唐 静)