

基于 CSR 大体积进样技术和 GC-NCIMS 测定复杂基体中的 86 种农药残留

吕建霞 练慧勇 余翀天
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词：大体积进样；Time-SIM；负化学电离（NCI）；农药多残留同时分析。

1 目标

建立了一种可用于复杂基体中 86 种农药残留量测定的 CSR 大体积进样气相色谱 - 负化学源质谱测定方法。采用普通分流不分流进样口实现 CSR 大体积进样，进样量 10 μ L，负化学电离（NCI）方式监测，无需分组，采用 Timed-SIM 同时测定 86 种农药残留。相比常用的 1 μ L 进样量、电子轰击电离（EI）气相色谱 - 质谱法，方法的选择性明显提高，灵敏度可提高 1~3 个数量级。将该方法应用于葱、姜等复杂基体中 86 种农药残留的检测，用 QuEChERS 方法进行样品处理，基质标准溶液进行定量，方法检出限在 0.01~4 μ g/kg 范围之内，当添加水平为 5 μ g/kg 和 10 μ g/kg 时，86 种农药回收率在 63.5% ~ 113.2% 之间，相对标准偏差 3.3% ~ 14.5%。

2 引言

气相色谱 - 质谱（GC-MS）法是多种农药残留同时检测常用和重要的分析技术。GC-MS 一般采用普通分流不分流进样方式、电子轰击电离（EI）实现多农药残留同时分析，可同时检测上百种农药，但很多农药检出限难以满足有关法律法规的要求。采用大体积进样和负化学电离（NCI）气相色谱 - 质谱法可显著提高方法的灵敏度。



CSR 大体积进样技术是赛默飞的一项专利技术，可以消除对低沸点化合物的歧视效应，实现样品浓缩和大体积进样（LVI），从而极大降低检测限，提高分析灵敏度。同时大体积进样可以减少样品的浓缩步骤，简化样品处理过程。国内外对此技术在农药多残留检测中的应用相对较少。

NCI 方式对具有较强电负性的物质有高选择性和高灵敏度。由于多数农药均含 =S、—Cl、—O—、—P=O、—OR 等电负性基团，且 NCI 的高选择性使其对基质中多数杂质没有响应，降低了本底，避免了基质干扰，因此，GC-NCI/MS 可

成为农药残留的特征分析方法。国内外学者已将 GC-NCI/MS 成功地应用于食品中有机氯^[1]、有机磷^[2-4]、拟除虫菊酯^[5-7] 等农药残留的检测，一般可同时测定十几种化合物，证明在分析电负性物质方面，GC-NCI/MS 比 GC-EI/MS 更具优势。

本文以常见的含上述基团的 86 种农药为分析对象，采用 CSR 大体积进样和 NCI 电离两种技术相结合，测定复杂基体中 86 种农药残留，使方法灵敏度显著提高，检出限降低 1~3 个数量级，取得了满意的结果。

3 仪器

Thermo Scientific™ ISQ 单四极杆气质联用仪，包括：

-TRACE 1310 气相色谱，配分流不分流进样口；

-ISQ LT 单四极杆质谱；

-AS1310 自动进样器；

Thermo Scientific™ ChromeLeon 7.2 SR4 数据处理系统。

均质器；

振荡器；

天平：感量 0.1 mg 和感量 0.01 g；

离心机。

4 耗材

Thermo Scientific™ 毛细管色谱柱 TG-5SIL MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) (P/N 26096-1420)

Thermo Scientific™ KIT SSL-LV TRC1300 (P/N 19050725)

Thermo Scientific™ 预柱 (5 m × 0.53 mm) (P/N 26050-0553)

Thermo Scientific™ 玻璃两通 (universal press fit connectors, P/N 35003850)

Thermo Scientific™ 超惰性不分流衬管 (P/N 453A1925-UI)

Thermo Scientific™ 低流失进样口隔垫 (P/N 31303233)

Thermo Scientific™ 50μL 液体进样针 (P/N 36503015)

Thermo Scientific™ 气相色谱进样口石墨垫 0.53mm (P/N 290MF231)

Thermo Scientific™ 气相色谱进样口石墨垫 0.25mm (P/N 29053488)

Thermo Scientific™ 2mL 进样小瓶 (P/N C4000-88W)

Thermo Scientific™ 2mL 进样小瓶样品架 (5 × 10, C4012-25)

Thermo Scientific™ 10 ~ 100μL 移液器 (JH91538)

Thermo Scientific™ 100 ~ 1000μL 移液器 (JH91348)

5 试剂与标准品

乙腈：色谱级。

丙酮：色谱级。

正己烷：色谱级。

冰醋酸。

无水醋酸钠。

0.1% 醋酸 - 乙腈溶液：加 10 mL 冰醋酸到 990 mL 的乙腈。

无水硫酸镁，用前在 500°C 马弗炉内烘 5 h，200°C 时取出贮存于干燥器中，冷却备用。

C18 吸附剂：40-60 μm。

乙二胺 -N- 丙基硅烷 (PSA) 吸附剂：40-60 μm。

标准储备溶液

准确称取适量标准品 (精确至 0.1 mg)，用丙酮溶解，配制成浓度为 1000 μg/mL 的标准储备溶液，-18°C 避光保存，有效期为 3 个月。

混合标准溶液

移取一定体积的单个农药标准储备溶液于 100mL 容量瓶中，用丙酮 + 正己烷混合溶剂定容至刻度。混合标准溶液避光 4°C 保存，可使用一个月。

6 标准工作曲线溶液的制备

根据需要将混合标准中间溶液用空白基质稀释成适当浓度的基质标准工作液，现用现配。

7 样品制备

取试样可食用部分，粉碎并混合均匀，准确称取 10 g (精确至 0.01 g)，置于 100 mL 塑料离心管，加入 6.0 g 无水硫酸镁，1.5 g 醋酸钠，20 mL 0.1% 冰醋酸 - 乙腈溶液，均质提取 2 min。以 10000 r/min 离心 10 min。取上层提取液 2.0 mL 于另一塑料离心管中分别称入 200 mg C18、150 mg PSA 吸附剂，涡混 2 min，5000 r/min 离心 3 min。用一次性注射器取上清液，过 0.45 μm 滤膜，供气相色谱 - 质谱测定。

8 仪器条件

- 色谱柱: TG-5SILMS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 石英毛细管柱或相当者;
- 色谱柱温度: 50°C 保持 5 min, 先以 25°C/min 程序升温至 170°C, 然后以 2°C/min 升温至 230°C, 再以 10°C/min 升温至 280°C, 保持 8 min;
- 进样体积: 10 μL;
- 载气: 氦气, 纯度 ≥ 99.999%, 流速 1.0 mL/min;
- 进样口温度: 280°C;
- 进样方式: 不分流进样, 不分流时间, 2 min;
- NCI 源: 温度 200°C; 反应气: 甲烷, 纯度 ≥ 99.99%, 流速 1.5 mL/min;
- GC-MS 接口温度: 280°C;
- 测定方式: 定时选择离子监测模式 (T-SIM), 每种化合物分别选择一个定量离子, 1~3 个定性离子。每个化合物以保留时间为中心位置, 给予 0.3 min 的扫描窗口。每种化合物的保留时间、定量离子、定性离子及定量离子与定性离子丰度的比值参见表 4。

9 结果与讨论

9.1 CSR 大体积进样技术

9.1.1 CSR 大体积进样原理介绍

同时溶剂蒸发再浓缩进样技术 (Concurrent Solvent Recondensation, 简称 CSR), 即在进样口和分析柱间连接一段空的预柱, 且衬管中装填玻璃棉, 采用传统的分流不分流进样口, 进样口处于恒定的较高温度, 自动进样器插入汽化室 5 mm, 保持针头部分温度较低, 快速注入样品。样品以带状液体的状态离开注射器, 被收集在衬管底部的少量玻璃棉上, 开始缓慢汽化。由于衬管是一个密闭体系, 蒸汽体积迅速膨胀, 取代和压缩载气, 使得衬管内压力迅速增大, 而载气阻止了溶剂蒸汽从汽化室溢出, 从而产生了“压力涌浪”效应, 迫使溶剂蒸汽转移到低温的预柱上。溶剂蒸汽在柱头上冷凝形成液膜, 进一步加速了蒸汽的转移, 此时溶剂汽化和冷凝同时发生, 使得进样体积不再受汽化体积的限制, 从而实现大体积进样, 预柱起承载样品的作用。图 1 为 CSR 基本原理图解, 图 2 为 CSR 进样过程。

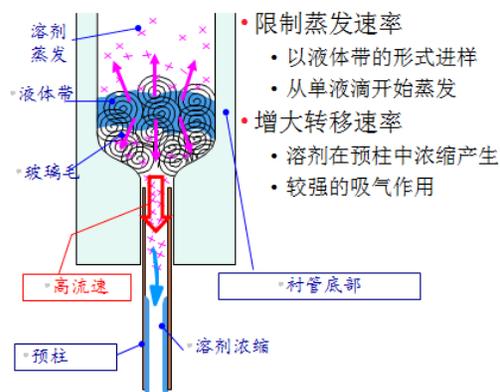


图 1 CSR 基本原理图解

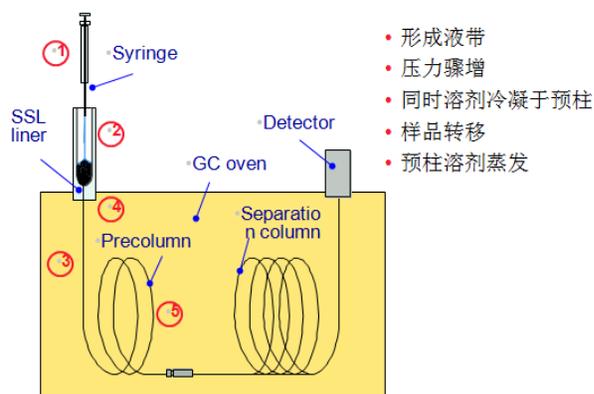


图 2 CSR 进样过程

9.1.2 CSR 大体积进样技术特点

PTV 大体积进样虽然进样体积可高达 250 μL, 但是在溶剂蒸发的过程中会造成低沸点化合物的损失; 而 OCI 进样虽然不会造成低沸点化合物损失, 但由于样品溶液直接注入到色谱柱中, 很容易造成色谱柱的污染, 导致色谱柱寿命降低。相比, CSR 技术更具有优越性, 具备以下三个特点。

1) 特点一: 显著提高检测灵敏度

CSR 最大进样体积为 50 μL, 能显著提高检测灵敏度。例如: CSR 大体积进样气相色谱质谱中的应用, 如图 3 所示, 进样量为 1、2、3、4、5 μL 时所得的结果比较, 从图中可以得出, 随着进样体积的增加, 响应值几乎呈线性倍数增加, 充分表明增加进样量可以显著提高检测灵敏度。

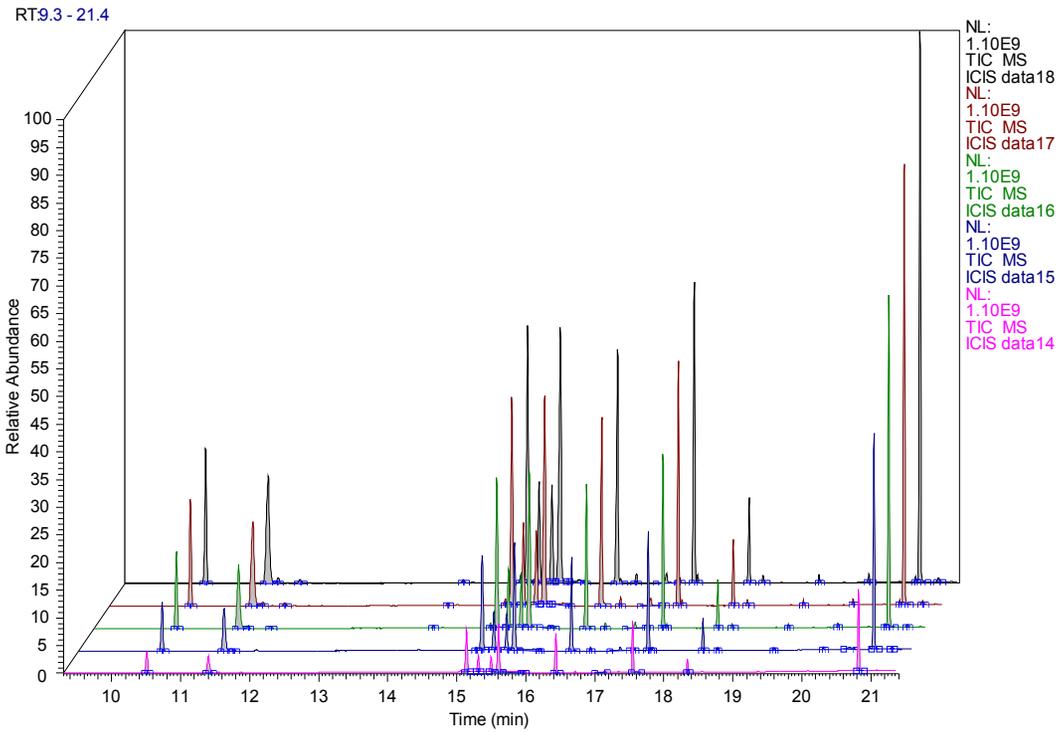


图 3 不同进样体积结果

2) 特点二：分析高、低沸点化合物无歧视

如图 4 所示，以正己烷为溶剂，不同环数烷烃的大体积进样分析，进样体积 35 μL 。从图中可以看出比正己烷溶剂多两个碳的化合物 C8，并未随溶剂蒸发损失，且高沸点的 C40 具有较好的响应及分析精密度，进一步证明了 CSR 对低沸点和高沸点化合物均无歧视效应。

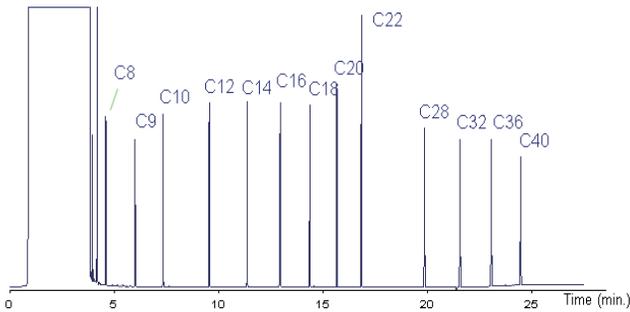


图 4 低、高沸点化合物无歧视

3) 特点三：简化前处理过程，避免低沸点化合物浓缩时有损失

如图 5 所示，在环境水体中 PAHs 的分析，一般需要浓缩 1000 倍，进样量为 1 μL ，采用液液萃取和 SPE 小柱富集两

种方式均消耗大量溶剂，且费时，在氮吹浓缩过程中容易造成低沸点 PAHs 的损失。因此可以采用类似液液微萃取的方式，只需 1mL 有机溶剂，20mL 水样，无需氮吹浓缩，萃取后可直接进样分析，进样量为 50 μL ，可达到相同效果，甚至更好，既可以大大减少样品前处理过程，并避免低沸点化合物的损失。同样，在农残分析过程中，如敌百虫、敌敌畏、甲胺磷等低沸点农药在旋转蒸发和氮吹浓缩过程中也容易损失一部分，从而造成结果不准确，因此可以采用 CSR 技术来解决这一问题。

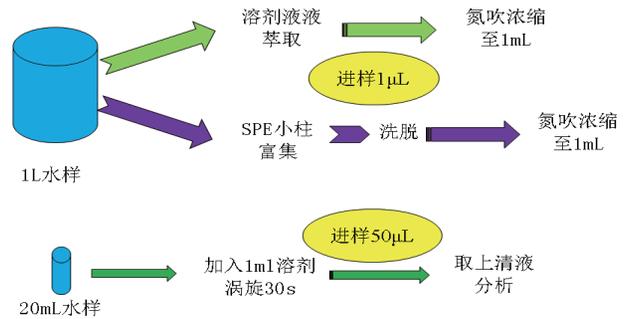


图 5 简化前处理过程

9.2 Time-SIM 与普通 SIM 的比较

Time-SIM 是赛默飞独有的技术，Time-SIM 与普通 SIM 相比较：普通 SIM 需要人工切段分组，方法设置繁琐，不但浪费了采集时间，降低了色谱分辨和结果的精密度，而且色谱峰容易被切割；而 Time-SIM 无需切段，自动按保留时间分组，并利用 CDB 数据库使得方法设置更加方便快捷，同时有效利用采集时间，所得质谱图更多，大大提高了色谱分辨和结果的精密度，而且色谱峰不易被切割。从以下各图均能看出，Time-SIM 要优于普通 SIM。

表 3 Time-SIM 与普通 SIM 的比较

扫描模式	分组方式	采集时间	准确度	方法设置	其他
普通 SIM	切段分组	浪费采集时间	低	复杂	色谱峰容易被切割
Time-SIM	无需切段，自动按保留时间分组	有效利用采集	高	简单	色谱峰不易被切割

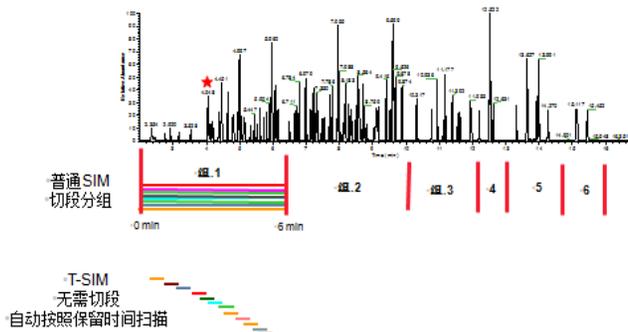


图 6 分组方式比较

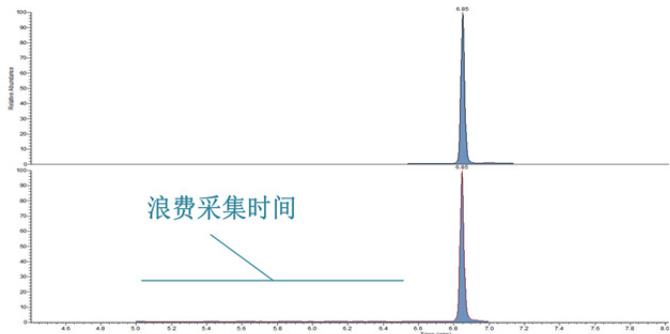


图 7 采集效率比较

9.2 Timed-SIM 方法建立介绍

建立仪器采集方法和数据处理方法时，可以直接从数据库中选取要分析的目标化合物，相关化合物的所有信息即刻转入到方法中，无需手动输入化合物的任何信息，使用方便，节约了大量的工作时间，也避免了手动输入引起的错误。

步骤如下：建好的数据库以 excel 表格的形式保存。建立仪器采集方法时，在质谱参数设置界面，点击 ISQ Series，Import timed scans (如图 8)，选取 excel 表格，导入，86 种化合物的保留时间，选择离子信息一键导入到方法中。建立数据处理方法时，在数据处理方法界面，先选中化合物列表，再点击上方的 processing method (如图 9)，下面有 import，可以将 excel 文件中的化合物信息直接导入到处理方法中。

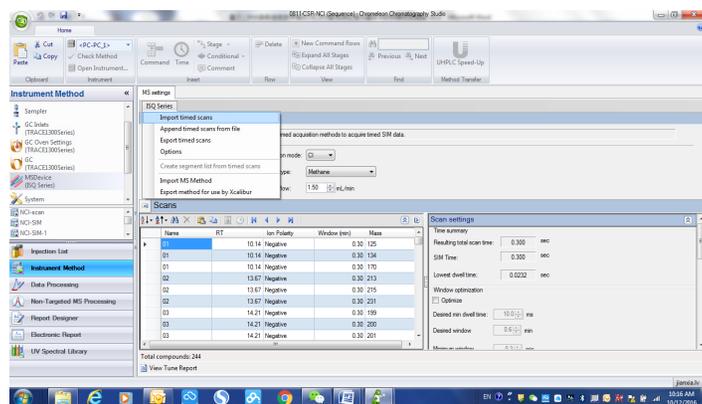


图 8

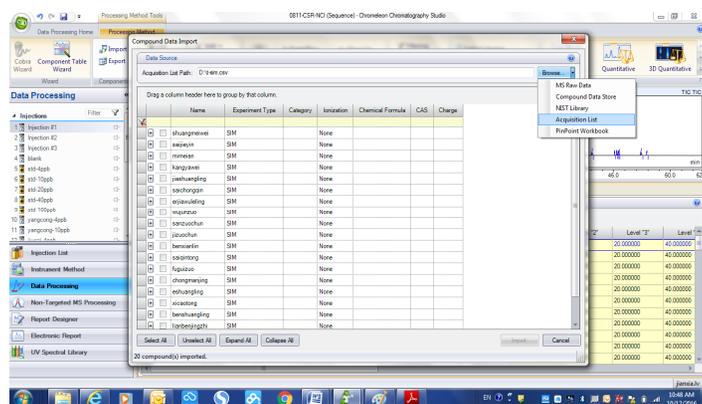


图 9

9.3 典型色谱图

图 10 为 86 种混合标准溶液的扫描谱图，采用 timed-SIM 模式，无需分组，86 个化合物一针进样完成检测。标准溶液的浓度为 4ppb，由图可见，出峰情况良好，采用 CSR 大体积进样技术大大提高检测灵敏度。实际样品加标的谱图见图 11，采用 NCI 模式检测，选择性高，干扰小，但基质增强效应比较严重，因此该方法一定要采用基质标准溶液进行定量。

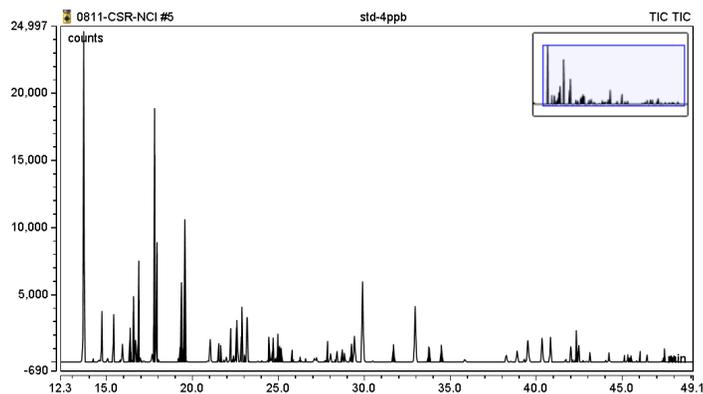


图 10 标准溶液色谱图

9.4 定量离子、定性离子和检出限

NCI 模式和 CSR 大体积进样技术的结合，使方法灵敏度得到显著提高，86 种农药的检出限在 0.01~4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围之间，可远远满足国内外各种法规的限量要求，其中，55.3% 的化合物检出限小于 0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，87.4% 的化合物检出限小于 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，92.2% 的化合物检出限小于 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，只有 8 个化合物检出限大于 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。由于采用 CSR 大体积进样，可以省却样品处理过程中的浓缩富集步骤；同时 NCI 电离方式对果蔬中的多数杂质都没有相应，所以对样品净化的要求也不像一般的 GC-EI/MS 方法那么严格，因此，整个样品处理过程可以大大简化。样品用 QuEChERS 方法进行处理，乙腈提取后加入适量 C18 和 PSA 吸附剂粉末进行分散型固相萃取净化，离心后即可取上清液上机。整个处理过程最多需要 30min 即可完成，既节约时间又显著降低成本，同时由于省却了繁复的净化、浓缩步骤，目标物损失较少，方法回收率相对较高。

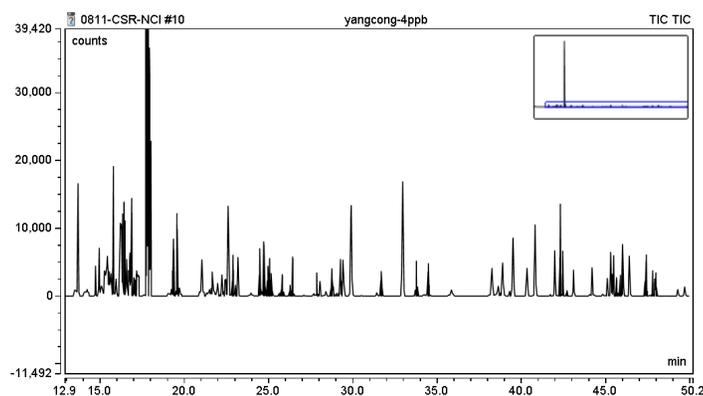


图 11 样品加标色谱图

表 4 化合物名称、保留时间、定量离子、定性离子

序号	中文通用名	保留时间 /min	定量离子	定性离子 1	定性离子 2	定性离子 3
1	敌敌畏	10.14	125(100)	134(33)	170(7)	—
2	四氯硝基苯	13.67	215(100)	213(80)	231(30)	—
3	丙线磷	14.21	199(100)	200(12)	201(15)	—
4	氟草胺	14.72	335(100)	305(45)	336(15)	—
5	硫线磷	15.06	213(100)	215(9)	214(9)	211(2)
6	α -六六六	15.40	71(100)	73(58)	35(21)	255(20)
7	甲基乙拌磷	15.56	157(100)	159(8)	158(4)	—
8	氯硝胺	15.91	206(100)	208(60)	190(10)	210(9)
9	噻节因	16.38	128(100)	64(42)	91(32)	210(22)
10	β -六六六	16.47	71(100)	73(61)	35(30)	255(9)
11	γ -六六六	16.69	71(100)	73(60)	255(29)	35(26)
12	杀螟腈	16.85	134(100)	141(41)	135(10)	—
13	五氯硝基苯	16.56	249(100)	247(67)	265(47)	—
14	戊炔草胺	17.00	255(100)	257(62)	188(8)	—
15	二嗪农	17.16	169(100)	170(5)	171(5)	—

16	δ - 六六六	17.88	71(100)	73(63)	255(18)	35(17)
17	七氟菊酯	17.77	241(100)	243(35)	205(24)	—
18	野麦畏	17.91	160(100)	161(12)	162(7)	—
19	敌稗	19.16	217(100)	219(66)	221(11)	—
20	溴丁酰草胺	19.26	81(100)	79(98)	232(18)	—
21	乙烯菌核利	19.54	241(100)	243(67)	245(13)	—
22	甲基毒死蜱	19.34	212(100)	214(95)	141(62)	216(31)
23	甲基立枯磷	19.69	250(100)	264(37)	141(35)	95(28)
24	杀螟硫磷	21.05	168(100)	277(23)	141(18)	—
25	灭藻醌	21.51	207(100)	208(13)	209(31)	—
26	马拉硫磷	21.62	172(100)	157(60)	173(11)	—
27	毒死蜱	21.98	313(100)	212(72)	95(19)	—
29	对硫磷	22.40	154(100)	291(29)	155(8)	—
30	三唑酮	22.56	127(100)	166(98)	129(31)	68(6)
31	敌草索	22.21	332(100)	330(91)	334(54)	300(8)
32	酞菌酯	23.02	295(100)	296(19)	279(5)	—
33	四氯苯酞	22.86	272(100)	274(48)	228(40)	226(30)
34	溴磷松	23.16	257(100)	255(64)	81(22)	141(9)
35	二甲戊乐灵	23.97	281(100)	251(10)	219(8)	188(7)
36	Z- 啶斑肟	24.55	226(100)	228(34)	35(5)	—
	E- 啶斑肟	26.25	226(100)	228(34)	261(12)	—
37	丙烯菊酯 -1,2	25.03	167(100)	134(16)	168(11)	—
	丙烯菊酯 -3,4	25.13	167(100)	134(13)	168(11)	—
38	杀螟威	24.67	153(100)	154(5)	35(2)	—
39	啶硫磷	24.97	169(100)	298(16)	171(7)	—
40	氟虫腈	24.43	384(100)	331(52)	386(38)	—
41	稻丰散	24.97	157(100)	159(9)	158(5)	—
42	杀扑磷	25.79	157(100)	159(13)	156(10)	—
43	α - 硫丹	26.56	242(100)	240(81)	244(49)	—
44	杀虫畏	26.40	125(100)	224(20)	222(19)	200(10)
45	甲基咪草酯	27.06	256(100)	257(19)	258(2)	—
46	氟担菌宁	27.80	307(100)	281(78)	174(37)	—
47	丙硫磷	27.86	237(100)	301(60)	269(34)	199(15)
48	稻瘟灵	28.02	262(100)	263(17)	264(13)	—
49	pp' - 滴滴依	28.37	35(100)	37(28)	318(2)	—
50	脱叶磷	28.68	257(100)	259(14)	258(14)	225(4)
51	恶草酮	28.75	267(100)	344(64)	346(38)	42(25)
52	麦草伏 - 甲酯	28.82	248(100)	249(16)	250(33)	—
53	乙氧氟草醚	29.25	296(100)	361(14)	332(11)	—
54	乙嘧酚磺酸酯	29.21	208(100)	124(35)	209(13)	—
55	苯氧菊酯	29.40	107(100)	174(20)	108(8)	—
57	β - 硫丹	30.65	242(100)	240(82)	336(49)	406(42)
58	溴虫腈	29.88	349(100)	347(86)	269(94)	271(29)
59	pp' - 滴滴滴	31.43	248(31)	35(100)	71(46)	250(22)
60	乙硫磷	31.68	185(100)	187(10)	186(7)	—
61	啮螨酯	32.94	221(100)	222(12)	—	—
62	唑草酮	33.73	375(100)	288(85)	355(40)	314(21)
63	氟草敏	33.75	267(100)	268(14)	—	—
64	丙环唑	33.90	256(100)	258(67)	220(56)	218(24)
65	肟菌酯	34.47	190(100)	202(46)	174(32)	301(21)
66	禾草灵	35.84	217(100)	219(33)	35(13)	218(14)
67	苯硫磷	38.27	138(100)	154(27)	323(7)	201(7)

68	派草磷	38.62	213(100)	214(9)	215(8)	—
69	联苯菊酯	38.87	205(100)	241(35)	386(29)	190(25)
70	甲氧菊酯	39.49	141(100)	142(9)	—	—
71	咪唑菌酮	39.27	296(100)	297(18)	298(6)	219(6)
72	三氯杀螨砜	40.32	320(100)	318(80)	245(18)	243(18)
73	伏杀硫磷	40.82	185(100)	187(10)	186(8)	—
74	氯氟氰菊酯 -1	41.99	241(100)	205(99)	187(44)	243(32)
	氯氟氰菊酯 -2	42.45	241(100)	205(99)	187(34)	243(32)
75	氯苯嘧啶醇	42.31	276(100)	277(37)	278(39)	294(8)
76	吡菌磷	42.70	169(100)	236(14)	373(9)	—
77	氟丙菊酯	43.10	333(100)	167(40)	305(9)	—
78	哒螨酮	44.20	217(100)	219(39)	197(36)	183(33)
79	氟氯氰菊酯 -1	45.10	207(100)	209(54)	171(63)	173(13)
	氟氯氰菊酯 -2	45.30	207(100)	209(61)	171(49)	173(13)
	氟氯氰菊酯 -3	45.39	207(100)	209(61)	171(29)	173(8)
	氟氯氰菊酯 -4	45.49	207(100)	209(60)	171(31)	173(9)
80	氯氰菊酯 -1	45.66	207(100)	209(67)	171(46)	173(17)
	氯氰菊酯 -2	45.87	207(100)	209(65)	171(50)	173(19)
	氯氰菊酯 -3	45.97	207(100)	209(63)	171(29)	173(10)
	氯氰菊酯 -4	46.06	207(100)	209(63)	171(32)	173(17)
81	溴氰醚菊酯	45.73	81(100)	79(95)	397(2)	—
82	1	0.9974	0.73	2.2	2.2	2.2
	氟氰戊菊酯 -1	46.01	243(100)	199(24)	244(13)	—
	氟氰戊菊酯 -2	46.42	243(100)	199(17)	244(13)	—
83	氟戊菊酯 -1	47.44	211(100)	213(33)	167(29)	—
	氟戊菊酯 -2	47.94	211(100)	213(33)	167(16)	—
84	丙炔氟草胺	47.36	354(100)	355(20)	356(4)	—
85	氟胺氰菊酯 -1	47.81	294(100)	296(33)	295(15)	258(8)
	氟胺氰菊酯 -2	48.00	294(100)	296(34)	295(14)	258(7)
86	苯醚甲环唑 -1	48.44	310(100)	312(40)	126(18)	348(12)
	苯醚甲环唑 -2	48.59	310(100)	312(95)	348(69)	350(41)
87	0.5	0.9968	-0.1	4.8	4.8	4.8
	溴氰菊酯 -1	49.31	81(100)	79(97)	137(57)	297(53)
	溴氰菊酯 -2	49.86	81(100)	79(97)	137(57)	297(53)
88	氟亚胺草酯	49.70	423(100)	424(23)	425(34)	—

9.5 加标回收实验

用空白样品加标方法进行回收率和精密度实验。分别对洋葱、姜和韭菜三种空白基质添加相当于样品含 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的混合标准溶液，每个加标水平分别进行 3 次平行分析。为尽量消除基质效应，用基质匹配校准法进行定量，

即用空白基质提取液配制混合标准溶液，制作校准曲线。计算平均回收率和相对标准偏差，当添加水平在 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时，86 种农药回收率在 63.5% ~ 113.2% 之间，相对标准偏差 3.3% ~ 14.5%。

10 结论

实验结果表明,采用 CSR 大体积进样技术、GC-NCI/MS 方法检测复杂基质中 86 种农药的残留量,样品前处理简单,谱图背景干扰小,具有良好的准确度和精密度,且方法检出限明显降低。适于日常检测且可大大降低检测成本,缩短检测周期。赛默飞世尔科技的 CSR 大体积进样专利技术,无需使用特殊进样口,在普通分流不分流进样口就可以实现大体积进样,且该技术适用于各类样品,各类分析物,无歧视;NCI 检测模式增加检测的选择性,且赛默飞的专利的真空锁定装置可实现不泄真空下 EI 和 CI 源的切换,提高工作效率。整个检测过程操作简单,值得推广应用。

参考文献

- [1] LIN Zhu-guang(林竹光) G,Liu Y,Jin Zh, et al. Journal of Xiamen University (Natural Science)(林竹光,刘勇,金珍,等.厦门大学学报(自然科学版)), 2005, 44(4): 520
- [2] Lin Zh G,Fan Y L,Ma Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (林竹光,范玉兰,马玉,等.色谱), 2006,24(3):221
- [3] Lin Zh G,Chen M Y,Zhang L L, et al. Journal of Instrumental Analysis (林竹光,陈美瑜,张莉莉,等.分析测试学报), 2007,26(3):331
- [4] Li L, Xu X L,Ding G D, et al. Chinese Journal of Chromatography (李礼,许秀丽,丁罡斗,等.色谱), 2007, 25(4): 573
- [5] Li F G,Quan X D. Chinese Journal of Analytical Chemistry(李锋格 全晓盾.分析化学),2005,33(6):838
- [6] ESTEVE-TURRILLAS F A, AMAN C S, PASTOR A, et al. Anal Chim Acta, 2004, 522; 73
- [7] YASIN M, BAUGH P J, HANCOCK P, et al. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1995, 9:1411



Orbitrap 组
学俱乐部



赛默飞小分子质
谱应用技术群

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

www.thermofisher.com

全国服务热线: 800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
S C I E N T I F I C