การเพิ่มประสิทธิภาพของการตรวจวิเคราะห์สารพิษตกค้างของวิธีการ QuEChERS ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph โดยใช้ Analytical Protectants

Effectiveness of Analytical Protectants for Improving QuEChERS Analysis by Gas Chromatograph

ลักษมี เดชานุรักษ์นุกูล *วิทยา บัวศรี*

กลุ่มวิจัยวัตถุมีพิษการเกษตร สำนักวิจัยพัฒนาปัจจัยการผลิตทางการเกษตร

บทคัดย่อ

Analytical Protectants เป็นสารประกอบมีขั้วจำพวกน้ำตาลและอนุพันธ์ของน้ำตาล มีความสามารถในการเข้าไปรบกวนการเกาะยึดตรงส่วนที่ active site บน GC-inlet และบนพื้นผิวของ column ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ทำการทดสอบเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการตรวจวิเคราะห์สารพิษตกค้างของวิธีการ QuEChERS ด้วยเครื่อง GC/FPD โดยใช้สารละลายผสมของ Sorbitol Shikimic acid D-(-)Gluconic acid-δ-lactone และ3-Ethoxy-1,2-propanediol เติมลงในตัวอย่างที่อยู่ในสารละลาย acetronitrile (MeCN) และสารละลาย Matrix (พริก) ที่สกัดเสร็จแล้ว พบว่าการเติมสารละลาย Analyte Protectants ช่วยทำให้รูปร่างและความสูงของ peak และ peak intensity ในตัวอย่างดีขึ้น ลดการเกิด peak tailing โดยให้ผลเหมือนกับการใช้ matrix matched standard แต่การใช้ Analyte Protectants เป็นวิธีการที่สะดวกกว่าการใช้ matrix matching standard ในการยืนยันการตรวจวิเคราะห์ เมื่อทำการฉีดตัวอย่างเป็นจำนวนครั้งมากๆ (long sequence) ตัวอย่างที่เติมสารละลาย Analyte Protectants จะให้ relative standard deviation (RSDs) ของพื้นที่ใต้ peak (peak area) ความสูง (heights) อัตราส่วนระหว่างความสูงกับพื้นที่ (height-to-area ratio) ดีกว่าตัวอย่างที่ไม่เติมสารละลาย Analyte Protectants นอกจากนี้ Analyte Protectants ยังช่วยการแก้ไขข้อผิดพลาดของการเกิด matrix-induced enhancement effects ได้อีกด้วย

คำนำ

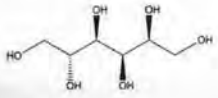
การเกิดปรากฏการณ์ของ matrix-induced chromatographic response enhancement effect โดยการตรวจวิเคราะห์สารพิษตกค้างด้วยเครื่อง GC ได้มีการศึกษากันอย่างต่อเนื่องในระยะเวลา 10 ปีที่ผ่านมา การเกิด Matrix-Induced enhancement effects นั้นมีผลต่อความถูกต้องของการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ โดยเฉพาะ coextracted matrix component ทำให้สารมีความสามารถในการตรวจวัดที่ต่ำ การรายงานผลการวิเคราะห์ผิดพลาดจาก false positive หรือ negative (Maštovská, *et al.*, 2005) matrix (สิ่งรบกวนของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง) จะช่วยให้รูปร่างของ peak และ peak intensity ในตัวอย่างที่ตรวจวิเคราะห์ดีขึ้น เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่มี matrix ลักษณะของ peak ที่ได้จะไม่ดี มีค่า response ต่ำ แต่เมื่อใช้สารละลาย solvent ที่ไม่มี matrix เป็น calibration standards จะทำให้ได้ผลการตรวจวิเคราะห์ที่มี

ค่าสูงกว่าค่าที่เป็นจริง (overestimated results) (Anastassiades, *et al.*, 2006)

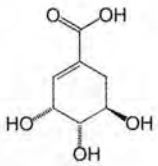
การลดการเกิด matrix effect มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี เช่น การขจัดสิ่งปนเปื้อน (clean up)ในตัวอย่าง การดูแลรักษาเครื่องมือการตรวจวิเคราะห์ การใช้ inert material แต่วิธีการเหล่านี้ก็ยังไม่สามารถกำจัดการเกิด matrix effect ให้หมดไปได้ วิธีที่มีประสิทธิภาพสามารถที่จะแก้ไขปัญหาการเกิด matrix effect คือ การใช้ matrix-matched standards และ standard additions แต่ก็ยังมีปัญหาอยู่บ้างในเรื่องการเตรียมสารละลาย ส่วนการใช้ isotopically labeled (ISTDs) สามารถแก้ปัญหาได้ดีที่สุด แต่ยังไม่เหมาะที่จะนำมาใช้สำหรับการวิเคราะห์แบบ multiresidue เนื่องจากมีราคาแพง และมีข้อจำกัดบางประการ (Anastassiades, *et al.*, 2006)

ได้มีการริเริ่มการใช้ Analyte protectants (APs) ในปี 2002 โดยหน่วยงาน EPRW ในกรุงโรม ประเทศอิตาลี Aps เป็นสารเคมีที่เติมลงไปในตัวอย่างที่สกัดแล้วและเป็นสารมาตรฐานที่ใช้สำหรับทำ calibration เพื่อใช้ในการปรับปรุงคุณลักษณะ peak ของสารป้องกันกำจัดแมลงและปรับ matrix effects ให้เกิดการสมดุล โดย APs จะทำหน้าที่ในการรบกวนการเข้าไปเกาะยึดตรงส่วนที่ active site บน GC-inlet และบนพื้นผิวของ column ของสารป้องกันกำจัดแมลง ที่เป็นสาเหตุในการแยกที่ไม่ดี ลักษณะของ peak ที่เตี้ย และกว้าง (Maštovská, *et al.*, 2005)

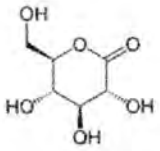
สารละลาย Analyte protectants สามารถใช้เติมเข้าไปในตัวอย่างเป็นชนิดเดี่ยวหรือทำเป็นสารละลายผสม โดยที่ปริมาณความเข้มข้นของสารต้องมากกว่าสารป้องกันกำจัดแมลงที่มีอยู่ในตัวอย่าง ส่วนใหญ่จะเป็นสาร polar ได้แก่ สารจำพวกน้ำตาลและอนุพันธ์ของน้ำตาล เช่น Sorbitol Shikimic acid D-(-)Gluconic acid-δ-lactone และ 3-Ethoxy-1,2-propanediol ซึ่งมีความสามารถในการเข้าไปจับที่พันธะไฮโดรเจน ประโยชน์ของ APs ช่วยในการแก้ไขข้อผิดพลาดของการเกิด matrix-induced enhancement effects และเป็นวิธีการที่สะดวกกว่าการใช้ matrix matching standard ในการยืนยันการตรวจวิเคราะห์ (Anastassiades, *et al.*, 2006)



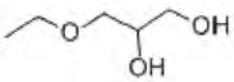
Sorbitol



Shikimic acid



D-(-)Gluconic acid-δ-lactone



3-Ethoxy-1,2-propanediol

วิธีการดำเนินการ

1. การเตรียม Standard Stock solution **ของ** Analyte Protectant

1.1 ชั่ง Sorbitol 500 มิลลิกรัม ปรับปริมาตรด้วยสารละลายผสม acetronitrile :น้ำ (60:40) มิลลิลิตร

1.2 ชั่ง D-(-)Gluconic acid-δ-lactone 500 มิลลิกรัม ปรับปริมาตรด้วยสารละลายผสม acetronitrile:น้ำ (60:40) มิลลิลิตร

1.3 ชั่ง Shikimic acid 500 มิลลิกรัม ปรับปริมาตรด้วยสารละลายผสม acetronitrile:น้ำ (60:40) มิลลิลิตร

2. การเตรียม Analyte Protectant Mixture (AP)

ชั่ง 3-Ethoxy-1,2-propanediol 2 กรัม ลงใน volume matrix flask ขนาด 10 มิลลิลิตร เติม Stock solution ของ D-(-)Gluconic acid-δ-lactone 2 มิลลิลิตร Sorbitol 1 มิลลิลิตร และ Shikimic acid 1 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยสารละลายผสม acetronitrile:น้ำ (60:40) มิลลิลิตร เก็บรักษาไว้ที่อุณหภูมิ 4°C

3. การเตรียมสารละลายสกัด Matrix เตรียมสารละลายสกัดจากตัวอย่างพริก ที่ผ่านการสกัดและการ clean ด้วยวิธี QuEChERS (Anastassiades[1], *et al.*, 2003) ดังนี้

3.1 ชั่งตัวอย่างพริก ตัวอย่างละ 10 กรัม ใส่ centrifuge tubes ขนาด 50 มิลลิลิตร เติมสารละลาย 0.1% acetic acid ใน acetonitile ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ปิดฝาแล้วเขย่าด้วย vortex mixer ที่ระดับความเร็วรอบสูงสุด นาน 1 นาที เติม magnesium sulfate 4.0 กรัม และ sodium chloride 1.0 กรัม ปิดฝาแล้ว เขย่าด้วย vortex ต่อ อีก 1 นาที นำไป centrifuge ที่ความเร็วรอบ 5000 รอบต่อนาที นาน 5 นาที

3.2 การขจัดสิ่งปนเปื้อน (Dispersive-SPE Clean up) ดูดสารละลายของตัวอย่าง ปริมาณ 1 มิลลิลิตร ใส่ใน microcentrifuge tube ขนาด 1.5 มิลลิลิตร ที่ใส่ PSA 25 มิลลิกรัม และ magnesium sulfate 150 มิลลิกรัม ไว้แล้ว เขย่าให้เข้ากันด้วย vortex ที่ระดับความเร็วรอบสูงสุด นาน 30 วินาที นำไป centrifuge ที่ระดับความเร็วรอบ 6,000 รอบต่อนาที นาน 1 นาที

4. การเตรียม matrix standard เตรียมสารละลายสกัด Matrix ที่ผ่านการสกัดและการ clean up ตัวอย่างกับสารละลายมาตรฐานทั้ง 9 ชนิดได้แก่ dichlorvos methamidophos mevinphos omethoate dimethoate chlorpyrifos-methyl methidathion phosalone azinphos-ethyl ให้มีความเข้มข้น 0.01 0.02 0.05 0.1 0.25 0.5 1.0 1.25 2.5 และ 5.0 ไมโครกรัม/มล. ดูดสารละลายสกัด Matrix จากข้อ 3.2 ปริมาณ 2 มิลลิลิตร ลงใน volume matrix flask ขนาด 2 ml เพื่อนำไปลดปริมาตรลง 50% ให้เหลือประมาณ 1 มิลลิลิตร ด้วยเครื่อง N_2 Evaporator จากนั้นเติมสารละลาย AP จำนวน 60 ไมโครลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยสารละลายสกัด Matrix นำไปตรวจวิเคราะห์สารพิษตกค้างด้วยเครื่อง GC-FPD

5. **การเตรียมสารละลายมาตรฐานวัตถุมีพิษ** (standard solution)

5.1 **Solvent mixed standard solution** เป็นการเตรียมสารมาตรฐาน 9 ชนิด ได้แก่ dichlorvos methamidophos mevinphos omethoate dimethoate chlorpyrifos-methyl methidathion phosalone azinphos-ethyl ที่ระดับความเข้มข้น 0.01 0.02 0.05 0.1 0.25 0.5 1.0 1.25 2.5 และ 5.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วย toluene ชนิด PR grade

5.2 **การเตรียม** solvent mixed standard solution+ AP เป็นการเตรียมสารมาตรฐาน 9 ชนิด ที่ระดับความเข้มข้น 0.01 0.02 0.05 0.1 0.25 0.5 1.0 1.25 2.5 และ 5.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร เติมสารละลาย AP จำนวน 30 ไมโครลิตรต่อ 1 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วย acetronitrile (MeCN) ชนิด PR grade

6. **การวิเคราะห์สารพิษตกค้างด้วยเครื่อง** Gas Chromatograph (GC-μECD/FPD)

เครื่อง Gas Chromatograph ซึ่งมีหัวตรวจวัดชนิด Flame Photometric Detector : FPD ยี่ห้อ Agilent รุ่น 6890 คอลัมน์ที่ใช้ capillary column DB-1701P ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร ความหนาของฟิล์ม liquid phase ที่ใช้เคลือบในคอลัมน์ 0.25 ไมโครเมตร มีสภาวะการใช้งานดังนี้

- Temperature: Injector 250 °C Carrier gas: Helium
- Splitless mode Constant flow 2.2 ml/min , Inject volume: 1 μl
- Oven temperature program

70 °C(3 min) $\xrightarrow{15\ ^{\circ}C/min}$ 120 °C(1 min) $\xrightarrow{15\ ^{\circ}C/min}$ 250 °C(6.33 min) $\xrightarrow{15\ ^{\circ}C/min}$ 250 °C(3 min)

- Detector 250 °C, H_2 flow 150 ml/min, Air flow 110 ml/min, N_2 flow 60 ml/min
- ระยะเวลาในการตรวจวิเคราะห์ต่อตัวอย่าง (Run time) 26 นาที

6.1 การตั้ง Sequence สำหรับการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC มีการเรียงลำดับสำหรับการฉีดตัวอย่าง ดังนี้

ชุดที่ 1

(1) Test injection 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ในสารละลาย MeCN ที่ไม่เติมสารละลาย AP

(2-9) สารละลาย solvent mixed standard ที่ระดับความเข้มข้น 0.01 0.02 0.05 0.1 0.25 0.5 1.0 1.25 2.5 และ 5.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร

(10-17) สารละลาย matrix standard ที่ระดับความเข้มข้น 0.01 0.02 0.05 0.1 0.25 0.5 1.0 1.25 2.5 และ 5.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร

ชุดที่ 2

(18) Test injection 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ในสารละลาย MeCN ที่ไม่เติมสารละลาย AP

(19-26) สารละลาย solvent mixed standard + AP ที่ระดับความเข้มข้น 0.01 0.02 0.05 0.1 0.25 0.5 1.0 1.25 2.5 และ 5.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร

(27) Test injection 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ในสารละลาย MeCN ที่ไม่เติมสารละลาย AP

(28-35) สารละลาย matrix standard + AP ที่ระดับความเข้มข้น 0.01 0.02 0.05 0.1 0.25

(28-35) สารละลาย matrix standard + AP ที่ระดับความเข้มข้น 0.01 0.02 0.05 0.1 0.25 0.5 1.0 1.25 2.5 และ 5.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร

(36) Test injection 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ในสารละลาย MeCN ที่ไม่เติมสารละลาย AP

(37-44) สารละลาย solvent mixed standard + AP ที่ระดับความเข้มข้น 0.01 0.02 0.05 0.1 0.25 0.5 1.0 1.25 2.5 และ 5.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร

ชุดที่ 2 ทำการฉีดทั้งหมด 5 ชุด รวม 135 ตัวอย่าง ประกอบด้วย ตัวอย่างที่มีสารละลาย Analyte Protectants จำนวน 120 ตัวอย่าง และสารสกัด Matrix จำนวน 40 ตัวอย่าง

ชุดที่ 3

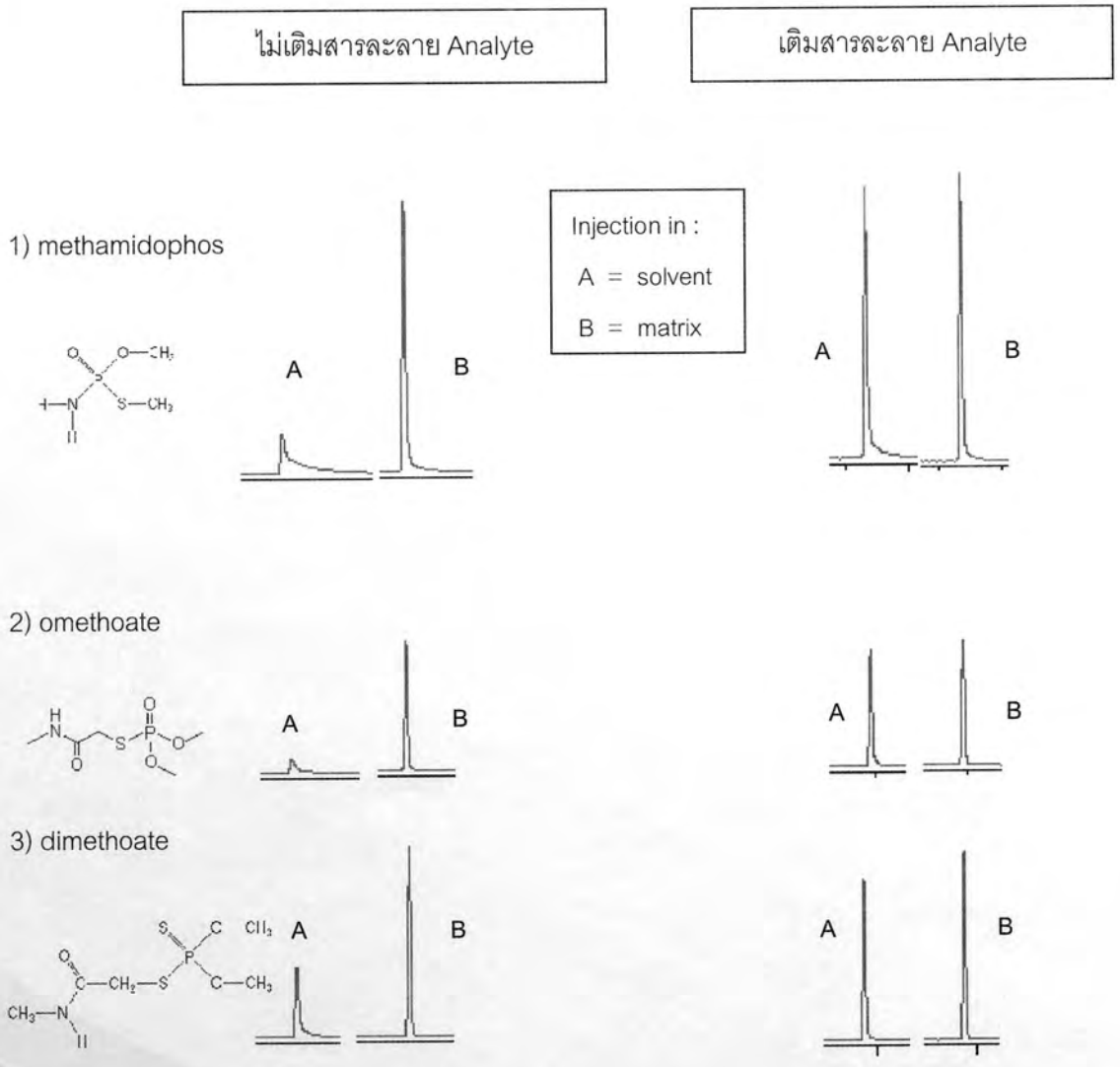
(136) Test injection 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ในสารละลาย MeCN ที่ไม่เติมสารละลาย AP

(137-144) สารละลาย matrix standard + AP ที่ระดับความเข้มข้น 0.01 0.02 0.05 0.1 0.25 0.5 1.0 1.25 2.5 และ 5.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร

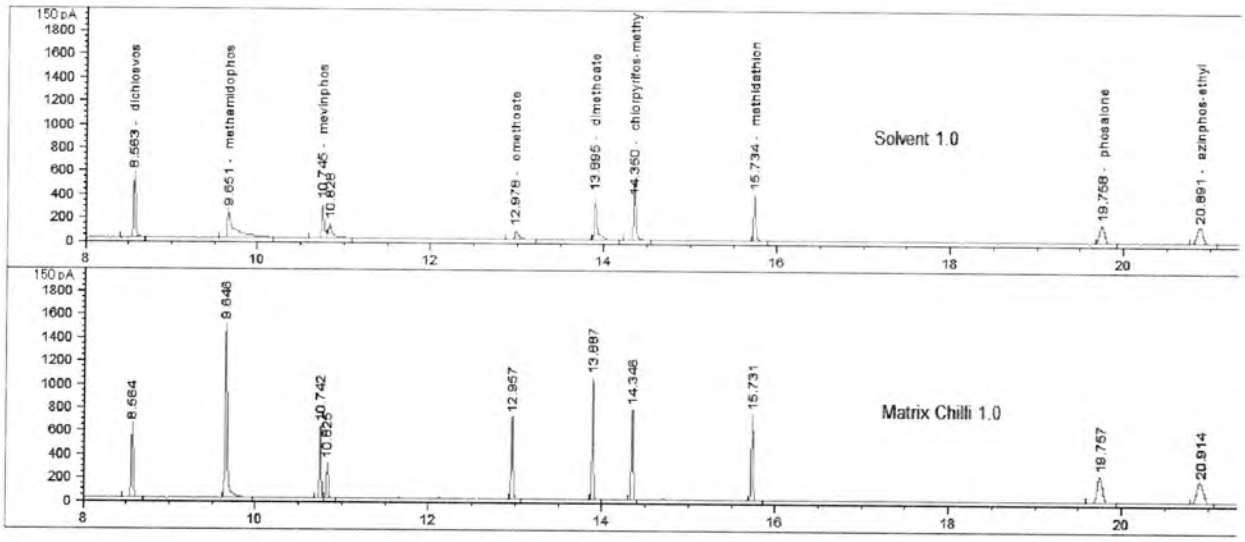
(145) Test injection 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ในสารละลาย MeCN ที่ไม่เติมสารละลาย AP

ผลการทดลองและวิจารณ์

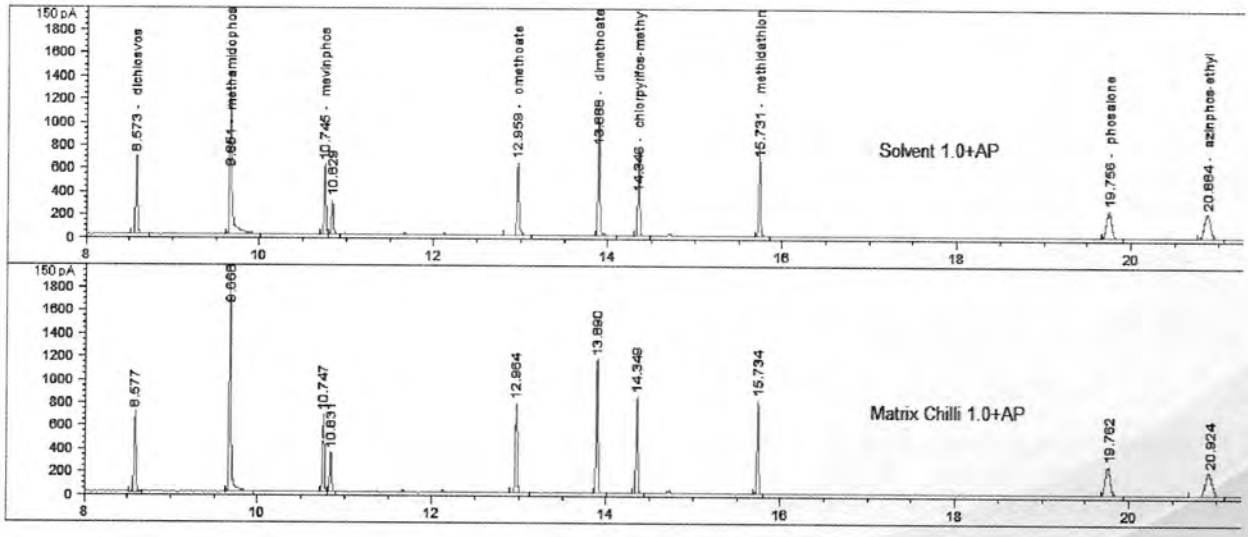
เมื่อเปรียบเทียบรูปร่าง ความสูงและ intensity ของ peak ของวัตถุมีพิษ 4 ชนิด ในสารละลาย matrix (พริก) และ solvent (acetonitrile) โดยการเติมสารละลาย Analyte Protectants ไม่เติมสารละลาย Analyte Protectants ที่ระดับความเข้มข้น 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ผลปรากฏว่ารูปร่างและความสูงของ peak ของวัตถุมีพิษทั้ง 3 ชนิดในตัวอย่างที่มีการเติมสารละลาย Analyte Protectants ให้ผลไม่แตกต่างกันทั้งในสารละลาย matrix และ solvent นอกจากนี้ยังช่วยลดการเกิด peak tailing



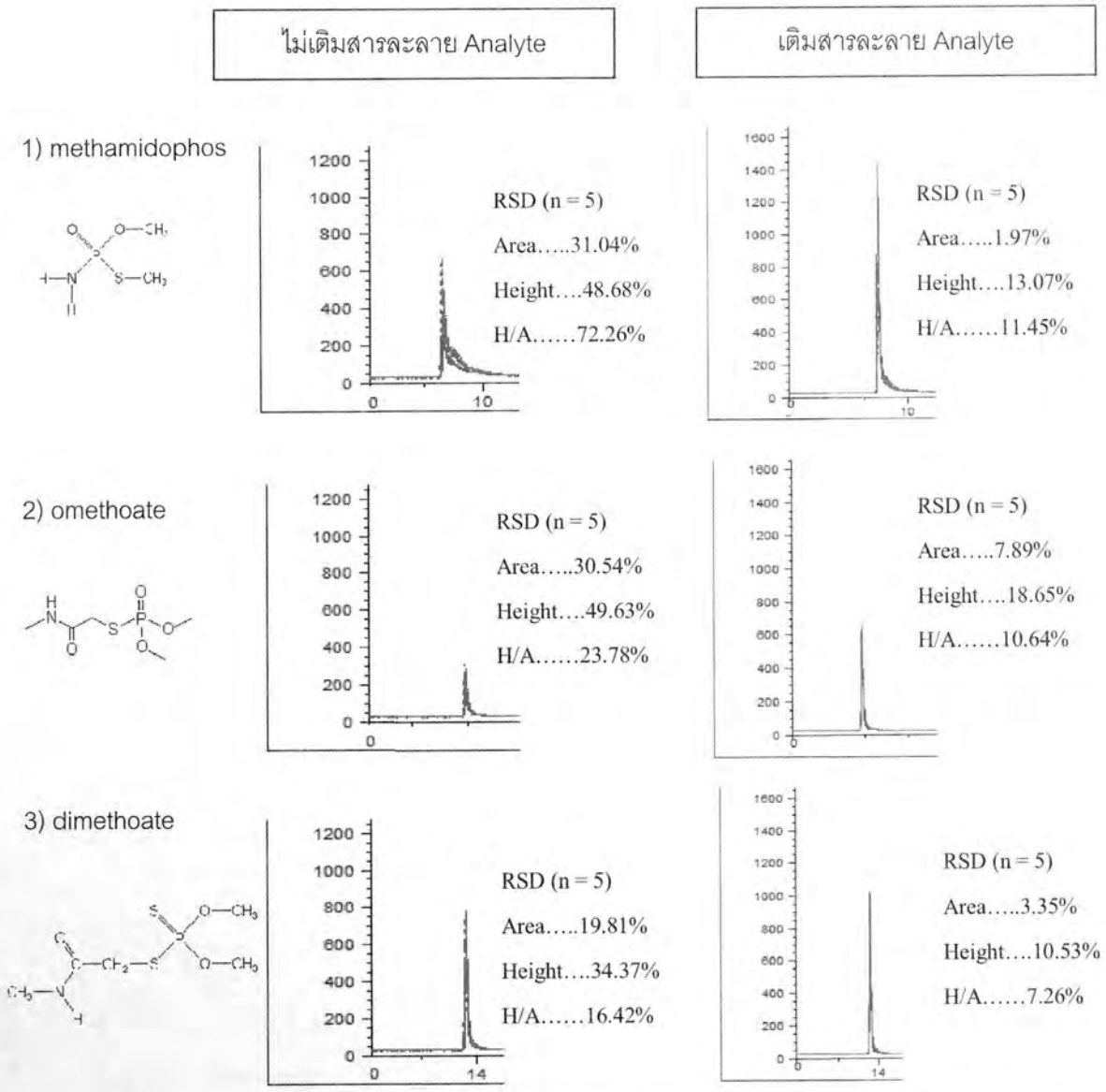
ภาพที่ 1. เปรียบเทียบรูปร่าง และ intensity ของ peak ที่ระดับความเข้มข้น 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ในสารละลาย matrix (พริก) และ solvent (acetonitrile) โดยไม่เติมสารละลาย Analyte Protectants และการเติมสารละลาย Analyte Protectants



ภาพที่ 2. เปรียบเทียบรูปร่าง และ intensity ของ peak ที่ระดับความเข้มข้น 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ในสารละลาย matrix (พริก) และ solvent (acetonitrile) โดยไม่เติมสารละลาย Analyte Protectants



ภาพที่ 3. เปรียบเทียบรูปร่าง และ intensity ของ peak ที่ระดับความเข้มข้น 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ในสารละลาย matrix (พริก) และ solvent (acetonitrile) โดยการเติมสารละลาย Analyte Protectants



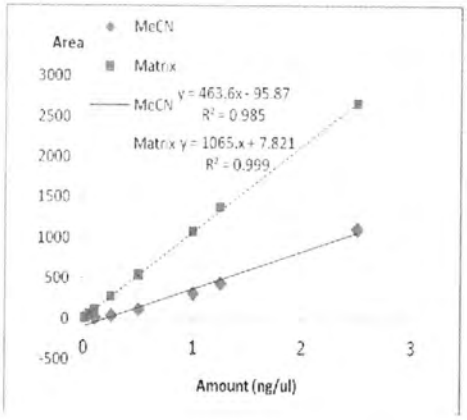
ภาพที่ 4. Overlay chromatograms ของ methamidophos omethoate และ dimethoate ที่ระดับความเข้มข้น 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร) ใน acetonitrile ที่เติม Analyte Protectants และ Test injection 1.0 ไมโครกรัม/มิลลิลิตร ในสารละลาย acetonitrile ที่ไม่เติมสารละลาย Analyte Protectants (n = 5)

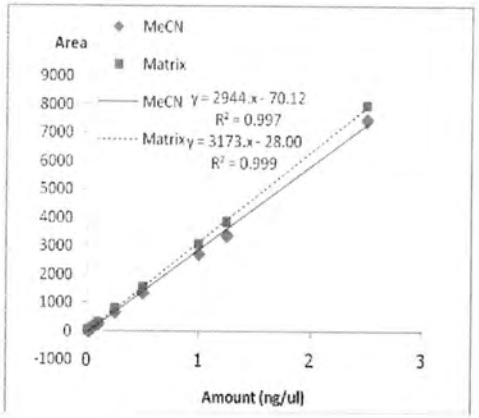
จากภาพที่ 4 แสดงให้เห็นว่าสัญญาณการตรวจวัดของ methamidophos omethoate และ dimethoate จะลดลงเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งของการฉีดตัวอย่าง เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่เติมสารละลาย Analyte Protectants จะให้ relative standard deviation (RSDs) ของพื้นที่ใต้ peak (peak area) ความสูง (heights) และอัตราส่วนระหว่างความสูงกับพื้นที่ (height-to-area ratio) น้อยกว่า ตัวอย่างที่ไม่เติมสารละลาย Analyte Protectants เมื่อทำการฉีดตัวอย่างเป็นจำนวนครั้งมากๆ (long sequence)

สำหรับตัวอย่างที่มีลักษณะของ peak ที่เตี้ยและเป็น tailing เช่น methamidophos พื้นที่ใต้ peak จะให้ reproduce มากกว่าความสูงของ peak และเป็นเหตุผลหนึ่งว่าทำไมจึงเลือกพื้นที่ใต้ peak ในการวิเคราะห์ผลเชิงคุณภาพ (quantitation) สำหรับการตรวจวัดถุมีพิษด้วยเครื่อง GC โดยการวิเคราะห์แบบ multiresidue analysis

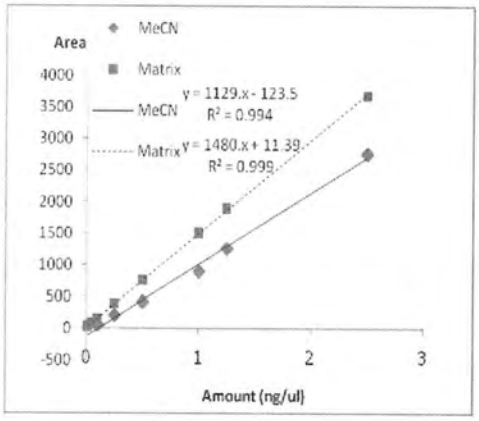
ไม่เติมสารละลาย Analyte Protectants	เติมสารละลาย Analyte Protectants

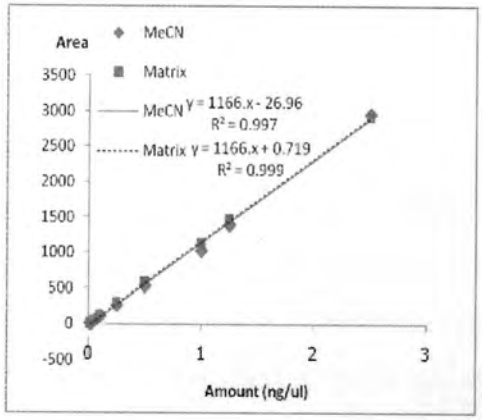
1) methamidophos



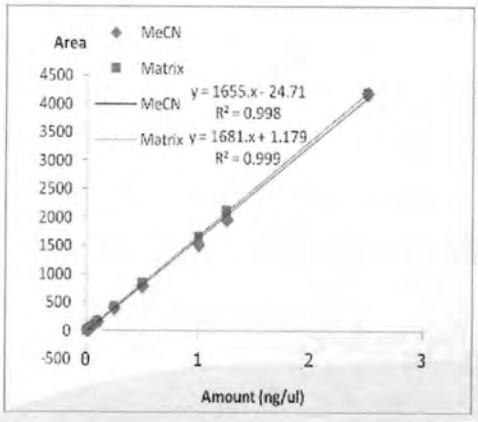


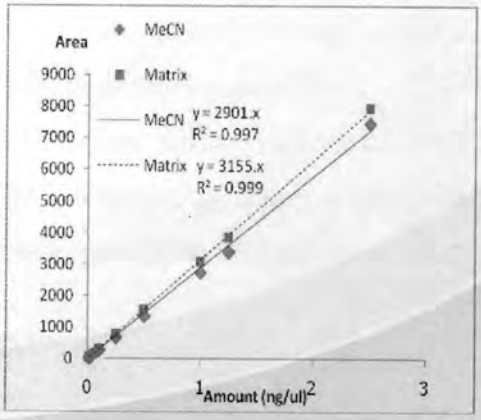
2) omethoate





3) dimethoate





ภาพที่ 5. เปรียบเทียบ calibration curve ของ methamidophos omethoate และ dimethoate ในสารละลาย acetonitrile (MeCN) และสารละลายmatrix (พริก) ที่ไม่เติมสารละลาย Analyte Protectants และเติมสารละลาย Analyte Protectants

เมื่อเปรียบเทียบ calibration curve ของ methamidophos omethoate และ dimethoate ในสารละลาย acetonitrile (MeCN) และสารละลาย matrix (พริก) ที่ไม่เติมสารละลาย Analyte Protectants และเติมสารละลาย Analyte Protectants (ภาพที่ 5) พบว่า calibration curve ของ methamidophos omethoate และ dimethoate ในสารละลาย acetonitrile (MeCN) ที่ไม่เติมสารละลาย Analyte Protectants จะให้กราฟที่มีลักษณะไม่เป็นเส้นตรง (nonlinear calibration curves) และมี slope และ intercept ที่น้อยกว่าในสารละลาย matrix สาเหตุเกิดจากผลของ matrix-induced enhancement effect ของการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ซึ่งมีผลต่อความถูกต้องของการตรวจวิเคราะห์ที่จะทำให้ได้ผลการตรวจวิเคราะห์มีค่าสูงกว่าค่าที่เป็นจริง (overestimated results) เมื่อใช้สารละลาย solvent ที่ไม่มี matrix เป็น calibration standards

การเติมสารละลาย Analyte Protectants ในสารละลาย acetonitrile (MeCN) และสารละลาย matrix (พริก) จากภาพที่ 5 จะเห็นว่าไม่มีความแตกต่างกันในสารละลายทั้งสองชนิด ดังนั้นการเติมสารละลาย Analyte Protectants จะช่วยแก้ปัญหาเรื่องความแตกต่างระหว่างผลของ calibration ในสารละลาย matrix กับ สารละลายที่ไม่มี matrix

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของการตรวจวิเคราะห์สารพิษตกค้างของวิธีการ QuEChERS ด้วยเครื่อง GC โดยใช้ Analytical Protectants ที่เป็นสารละลายผสมของ 3-Ethoxy-1,2-propanediol D-(-)Gluconic acid-δ-lactone Sorbitol และ Shikimic acid เติมลงในสารละลาย acetronitrile (MeCN) และในสารละลาย Matrix จะช่วยลดการเกิด matrix-induced enhancement effect ลดการเกิด peak tailing จะให้รูปร่างของ peak และ peak intensity relative standard deviation (RSDs) ของพื้นที่ใต้ peak (peak area) ความสูง (heights) อัตราส่วนระหว่างความสูงกับพื้นที่ (height-to-area ratio) ดีกว่าตัวอย่างที่ไม่เติมสารละลาย Analyte Protectants ช่วยแก้ปัญหาเรื่องความแตกต่างระหว่างผลของ calibration ในสารละลาย matrix กับสารละลายที่ไม่มี matrix ได้ผลการวิเคราะห์ที่ถูกต้อง

การใช้ Analyte Protectants เป็นวิธีการที่สะดวกกว่าการใช้ matrix matching standard ที่ต้องใช้เวลา แรงงานในการเตรียม และการเลือกตัวอย่าง (blank material) ให้เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการเตรียม matrix matching standard อีกทั้งจะเป็นการเพิ่มภาระหนักเมื่อตัวอย่างที่วิเคราะห์มีหลากหลายชนิดพืช สามารถพบได้เสมอในการตรวจวิเคราะห์ที่ทำเป็นงานประจำ

การนำไปใช้ประโยชน์

1. สามารถใช้เป็นวิธีมาตรฐานในการตรวจวิเคราะห์สารพิษตกค้างที่ทำเป็นงานประจำและต้องการผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็ว
2. ใช้เป็นข้อมูลสำหรับการศึกษาและพัฒนาเพื่อเป็นมาตรฐานในการตรวจวิเคราะห์สารพิษตกค้างในผลไม้และผักชนิดอื่นๆ

3. นำไปถ่ายทอดให้แก่ห้องปฏิบัติการตรวจวิเคราะห์สารพิษตกค้างของสำนักวิจัยและพัฒนาการเกษตรเขตที่ 1-8 เพื่อเป็นการพัฒนาและเพิ่มศักยภาพของห้องปฏิบัติการตรวจวิเคราะห์สารพิษตกค้างของกรมวิชาการเกษตร
4. จัดทำเป็นเอกสารเผยแพร่เพื่อให้ห้องปฏิบัติการตรวจวิเคราะห์สารพิษตกค้างทั้งในภาครัฐและเอกชนนำไปทดสอบและใช้ในการปฏิบัติงานจริงได้

เอกสารอ้างอิง

Anastassiades,M.,[1] Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., and Schenck, F.J. 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce. J. AOAC Int. 86, 412-431.

Anastassiades, M., Tasdelen, B., and Scherbaum, E., 2006. Investigations on the use of analyte protectants for multiresidue GC analysis. EPRW, Stuttgart, Germany,

Anastassiades, M.,[2] Maštovská, K., and Lehotay, S. J., 2003. Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides. J. Chromatograph A, 1015, 163-184.

Maštovská, K., Lehotay, S. J., and Anastassiades, M., 2005. Combination of Analyte Protectants to Overcome Matrix Effects in Routine GC Analysis of Pesticide Residues in Food Matrixes. Analytical Chemistry, Vol. 77, No. 24, 8129-8137.