

林祥群, 卢春霞, 罗小玲, 等. 气相色谱-质谱法测定枸杞中28种农药残留[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(1): 285-289.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.01.085

气相色谱-质谱法测定枸杞中28种农药残留

林祥群¹, 卢春霞², 罗小玲², 唐宗贵²

[1. 新疆石河子职业技术学院, 新疆石河子 832000;

2. 新疆农垦科学院分析测试中心/农业部食品质量监督检验测试中心(石河子), 新疆石河子 832000]

摘要:建立了气相色谱-质谱法检测枸杞中28种农药残留的分析方法。样品经乙腈提取, carb/NH₂ 固相萃取柱净化, DB-17MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 色谱柱分离, 选择离子监测模式(SIM)检测, 外标法定量。结果表明, 28种农药在0.01~5.00 μg/mL 范围内呈良好线性($r^2 > 0.99$), 方法检出限为0.008~0.085 μg/g, 定量限为0.027~0.280 μg/g, 加标回收率为71.0%~106.0%, 相对标准偏差为0.96%~12.30%。该方法灵敏度高、定性定量准确, 可满足枸杞样品中农药多残留的检测要求。

关键词:枸杞; 农药残留; 气相色谱-质谱法(GC-MS); 多残留检测; 固相萃取; 前处理

中图分类号: TQ450.2⁺63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)01-0285-05

枸杞是我国传统的药食同源植物, 具有补肾养肝、润肺明目之功效, 同时也是我国主要的出口创汇农产品, 主要出口韩国、日本、东南亚及欧美地区等。枸杞属于香甜细嫩的花果类植物, 在生长过程中, 病虫害种类多、发生频率高, 往往大量使用多种农药进行防治, 造成枸杞农药残留严重, 致使枸杞食用、药用安全性受到影响。目前, 农药残留已成为当前影响我国枸杞质量安全、出口创汇的主要因素^[1]。我国目前仍未规定枸杞中农药残留的限量标准。因此, 探讨简单、快速、准确的枸杞农药多残留分析方法对控制枸杞农药残留污染、促进枸杞产业健康发展具有重要意义。目前, 关于枸杞中农药残留分析方法的研究报道较少, 主要有液相色谱法^[2-3]、液相色谱-串联质谱法^[4-5]、气相色谱法^[6-7]、气相色谱-质谱法^[8-10]等; 但以上方法均是针对每一类药物进行检测, 目前枸杞中使用的农药多达几十种, 无法满足农药多残留分析要求。本试验以枸杞生长过程中常用的农药为研究对象, 采用气相色谱-质谱法(GC-MS)结合固相萃取技术, 建立简单、准确、可靠的枸杞中28种农药多残留分析方法, 该方法前处理简单、快速、净化效果好、定性准确、灵敏度高、回收率稳定, 各项检测指标均能满足目前我国农药残留监测要求。

1 材料与与方法

1.1 材料与试剂

carb/NH₂ 固相萃取柱(500 mg/500 mg/6 mL, 德国 CNW 公司); 丙酮、正己烷(色谱级, 美国 J. T. Baker 公司); 乙腈(色谱级, 德国 Merck 公司); 甲苯(色谱级, 德国 CNW 公司);

收稿日期: 2015-01-05

基金项目: 国家特色农产品质量安全风险评估项目(编号: GJFP2014010)。

作者简介: 林祥群(1980—), 女, 新疆沙湾人, 硕士, 讲师, 主要从事农产品质量安全研究。E-mail: 36642501@qq.com。

通信作者: 唐宗贵, 实验师, 主要从事农药残留分析研究。E-mail: zonguitang@163.com。

敌敌畏、敌百虫、乙酰甲胺磷、甲拌磷、氧乐果、久效磷、乐果、百菌清、毒死蜱、对硫磷、三唑酮、马拉硫磷、三氯杀螨醇、丙溴磷、联苯菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、哒螨灵、氯氟菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、苯醚甲环唑、二甲戊乐灵、克螨特、丙环唑、戊唑醇、咪鲜胺均购自中国国家标准物质中心, 浓度均为1000 mg/L。其余试剂为分析纯, 试验用水为超纯水。

1.2 仪器与设备

Agilent7890A 气相色谱仪, 7000B Triple Quad GC/MS 质谱仪(Agilent 公司); MassHunter 数据处理软件; Rapid Trace 全自动固相萃取工作站(美国 Biotage 公司); MS3 basic 涡旋混合器(德国 IKA 公司); T18 ULTRA TURRAX(德国 IKA 公司); R-210 旋转蒸发器(瑞士步琦公司); KQ-500DB 超声波清洗器(昆山市超声仪器公司)。

1.3 方法

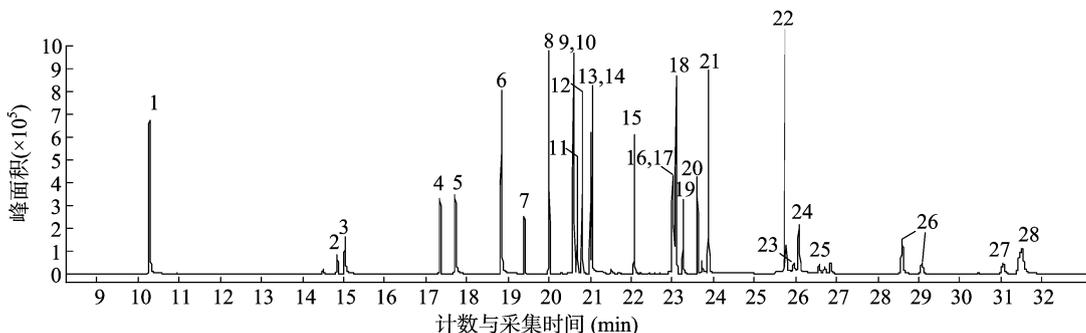
1.3.1 溶液配制 单标储备液的制备: 分别量取标准溶液各1.0 mL, 用丙酮稀释成100 mg/L 的标准储备液, -20℃下保存备用。混合标准工作液的制备: 吸取一定量的各标准储备液置于同一容量瓶中, 用丙酮稀释成合适浓度的工作溶液。

1.3.2 样品前处理 称取(5.00 ± 0.01) g 枸杞于50 mL 离心管中, 加入5 mL 水和15 mL 乙腈, 15 000 r/min 匀浆提取1 min, 加入2 g 氯化钠, 涡旋混合1 min, 6 000 r/min 离心5 min, 取上层有机相至浓缩瓶中。离心管中再加15 mL 乙腈, 重复提取1次, 抽取并合并上层有机相, 40℃旋转蒸发至1~2 mL, 待净化。carb/NH₂ 固相萃取柱用4 mL 乙腈+甲苯(体积比3:1)预淋洗, 待液面到达柱吸附层时, 迅速将上述待净化液转移至净化柱上, 再用2 mL 乙腈+甲苯(体积比3:1)洗涤液瓶并转移上柱, 重复3次, 用25 mL 乙腈+甲苯(体积比3:1)洗涤净化柱, 收集流出液于浓缩瓶中, 40℃旋转蒸发至近干, 加入5 mL 正己烷再旋转蒸发至干, 用正己烷+丙酮(体积比1:1)定容至1 mL, 过0.22 μm 有机相滤膜, 用于气质测定。

1.3.3 色谱、质谱条件 色谱条件: 色谱柱: DB-17MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 Agilent 公司); 升温程序:

初始温度 70 ℃, 恒温 1 min, 以 8 ℃/min 的速率升温至 210 ℃, 再以 20 ℃/min 的速率升温至 290 ℃, 保持 12 min; 进样口温度 280 ℃; 进样方式: 脉冲不分流; 载气: 高纯度氦气; 流速: 1.2 mL/min; 进样量: 1.0 μL。质谱条件: 电子轰击 (EI) 电离模式; 电离能量 70 eV; 扫描方式: 选择离子监测 (SIM); 离子源温度: 230 ℃; 四级杆温度: 150 ℃; GC-MS 接口温度: 280 ℃; 溶剂延迟: 3.75 min。

1.3.4 标准曲线、方法检出限及定量限 将 28 种农药混合溶液稀释成 10.0、5.0、2.0、0.5、0.2、0.1、0.05、0.02、0.01、0.002 μg/mL 系列标准工作液, 采用“1.3.3”节的方法进行分析, 以进样质量浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 进行线性回归计算, 求得 28 种农药的线性方程、相关系数。在阴性样品中添加 28 种农药标准品, 计算 3 倍信噪比 ($S/N \geq 3$) 和 10 倍信噪比 ($S/N \geq 10$) 时所对应的样品质量浓度, 分别作为方法的检出限 (LOD)、定量限 (LOQ)。



峰1—敌敌畏; 2—敌百虫; 3—乙酰甲胺磷; 4—甲拌磷; 5—氧乐果; 6—久效磷; 7—乐果; 8—百菌清; 9—三唑酮; 10—毒死蜱; 11—马拉硫磷; 12—对硫磷; 13—三氯杀螨醇; 14—二甲戊乐灵; 15—丙溴磷; 16—克螨特; 17—联苯菊酯; 18—丙环唑; 19—戊唑醇; 20—甲氧菊酯; 21—氯氟菊酯; 22—吡蚜灵; 23—咪酰胺; 24—氟氯菊酯; 25—氯菊酯; 26—氰戊菊酯; 27—溴氰菊酯; 28—苯醚甲环唑。以上标准物质浓度为 5.0 μg/mL。

图1 28种农药标准物质的总离子流图

2.2 质谱条件优化

按照出峰顺序对测物进行分组, 分时段完成所有离子的检测。保留时间接近的化合物被分进一组进行多离子同时扫描。采用 SIM 方法, 每种化合物分别选择 1 个定量离子、2~3

1.3.5 方法回收率及精密性试验 采用对阴性样品进行加标回收试验来考察方法的准确度、精密性, 对空白枸杞样品, 分别添加不同浓度的农药混合标准溶液, 按照“1.3.2”节的方法进行样品前处理, 在“1.3.3”节条件下测定, 计算样品加标回收率。每个添加水平重复 6 次, 测得各组分的峰面积, 计算其相对标准偏差。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

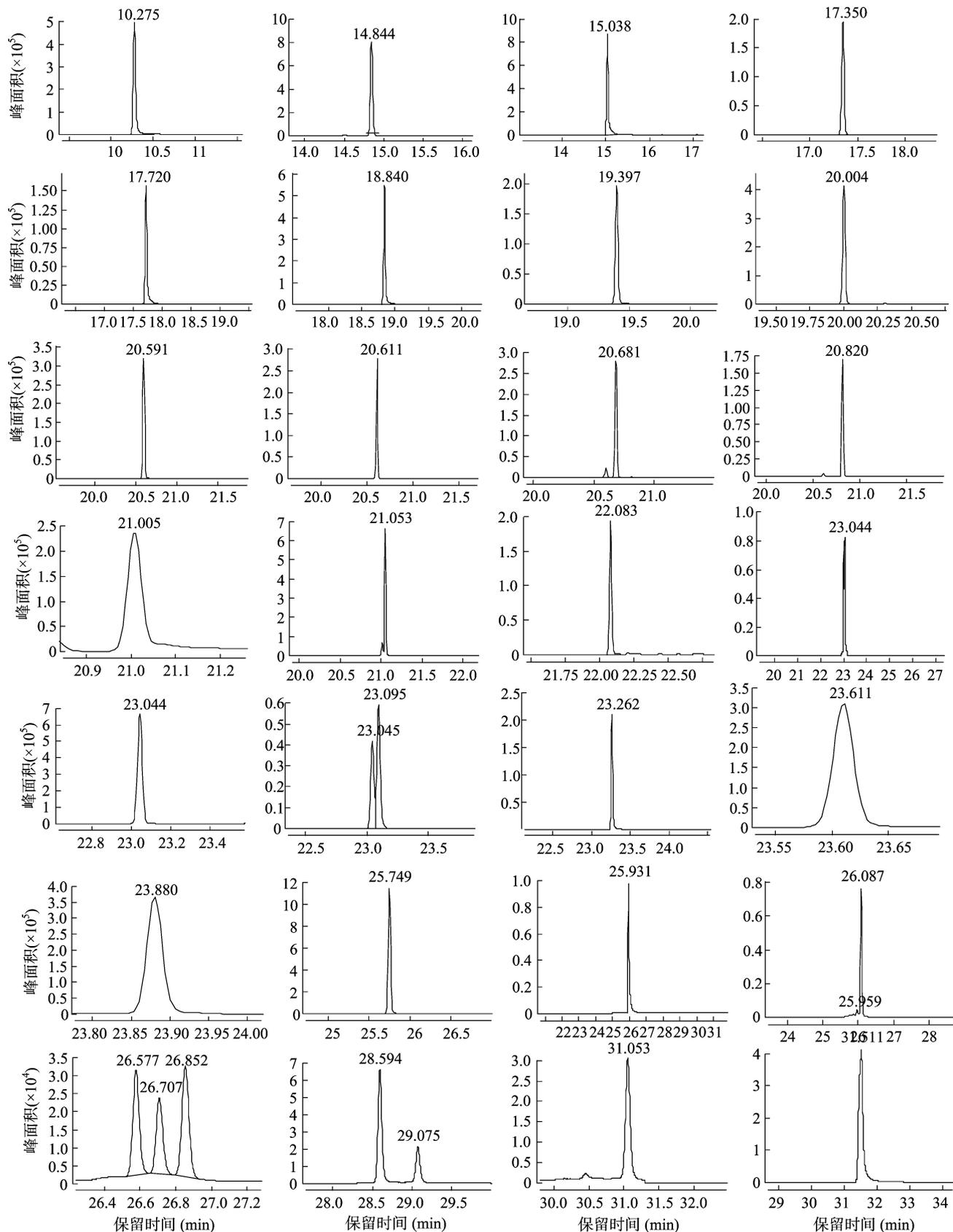
选择合适的色谱柱是农药多残留分析的前提, 本试验考察了 DB-5MS、DB-17MS 等 2 种不同极性的色谱柱, 通过标准工作液进样来比较两者对 28 种农药的分离效果。结果显示, DB-5MS、DB-17MS 均能实现组分的基本分离, 但乙酰甲胺磷、久效磷等有机磷农药在 DB-17MS 色谱柱上的峰形 (图 1) 优于 DB-5MS 色谱柱。

个定性离子, 以响应值较高且干扰较少的离子进行定量, 以特征离子及离子间的相对丰度比进行定性。28 种化合物优化的定量离子及定性离子等参数见表 1。SIM 扫描每个组分定量离子流图见图 2。

表 1 28 种农药质谱检测参数

组分	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 1 (<i>m/z</i>)	定性离子 2 (<i>m/z</i>)	定性离子 3 (<i>m/z</i>)	驻留时间 (ms)	组分	定量离子 (<i>m/z</i>)	定性离子 1 (<i>m/z</i>)	定性离子 2 (<i>m/z</i>)	定性离子 3 (<i>m/z</i>)	驻留时间 (ms)
敌敌畏	109	185	220		50	联苯菊酯	181	166	165		50
敌百虫	221	145	185		50	甲氧菊酯	265	181	349		50
乙酰甲胺磷	136	94	95		50	氯氟菊酯	181	209	208	197	50
甲拌磷	221	121	231		50	氟氯菊酯	206	199	226		50
氧乐果	156	156	79		50	吡蚜灵	147	117	364		50
久效磷	127	192	97	67	50	氯菊酯	181	152	180		50
乐果	125	143	229		50	氰戊菊酯	167	225	419		50
百菌清	266	270	268	264	50	溴氰菊酯	181	172	174		50
毒死蜱	314	258	286		50	苯醚甲环唑	323	325	265		50
对硫磷	291	139	109	97	50	二甲戊乐灵	252	220	162		50
三唑酮	208	210	181		50	克螨特	135	350	173		50
马拉硫磷	173	158	143		50	丙环唑	259	173	261		50
三氯杀螨醇	139	141	250	251	50	戊唑醇	250	163	252		50
丙溴磷	208	339	206	139	50	咪鲜胺	180	308	266		50

注: 根据保留时间出峰顺序为: 敌敌畏、敌百虫、乙酰甲胺磷、甲拌磷、氧乐果、久效磷、乐果、百菌清、三唑酮、毒死蜱、马拉硫磷、对硫磷、三氯杀螨醇、二甲戊乐灵、丙溴磷、克螨特、联苯菊酯、丙环唑、戊唑醇、甲氧菊酯、氯氟菊酯、吡蚜灵、咪酰胺、氟氯菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、苯醚甲环唑。



根据保留时间出峰顺序为：敌敌畏、敌百虫、乙酰甲胺磷、甲拌磷、氧乐果、久效磷、乐果、百菌清、三唑酮、毒死蜱、马拉硫磷、对硫磷、三氯杀螨醇、二甲戊乐灵、丙溴磷、克螨特、联苯菊酯、丙环唑、戊唑醇、甲氧菊酯、氯氟菊酯、哒螨灵、咪唑胺、氟氯菊酯、氯菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯、苯醚甲环唑

图2 28种农药标准物质的SIM谱图

2.3 样品前处理条件优化

比较了乙腈、丙酮、丙酮+正己烷(5:5)等溶剂对28种农药的提取效果,结果表明,枸杞复水后加乙腈提取效果最好,这可能与样品中加入水促进了枸杞中糖分溶解,从而提高了乙腈的渗透能力有关^[5]。加入NaCl后,乙腈可从混合溶液中快速分离,有利于后续操作。丙酮提取液中干扰物较多,不利于下一步净化。丙酮+正己烷(5:5)的提取效率低于以上2种提取溶剂。因此,本试验采用乙腈作为提取溶剂。

目前多农残分析主要采用固相萃取柱吸附杂质方式来净化,本试验对比了C18、Florisil、carb/NH₂3种吸附剂的净化效果。由于枸杞基质复杂,含有较多的糖类、蛋白质及色素等,C18对这些杂质的吸附能力弱,净化效果较差。Florisil柱虽然对杂质有较强的吸附能力,但对极性较强的有机磷农药也有吸附能力,增强洗脱液极性,可将此类组分洗脱,但杂质也

会被同步洗脱。carb/NH₂的净化效果最好,但对百菌清等含有芳香族结构的农药也产生明显吸附效果,在洗脱液中加入25%左右的甲苯可以破坏吸附剂和此类农药的相互作用。同时,甲苯的存在可防止碱性敏感的农药在碱性吸附剂(NH₂)上的降解。因此,本试验选择carb/NH₂作为固相萃取柱,乙腈+甲苯(体积比3:1)为洗脱溶剂。

2.4 标准曲线、方法检出限和定量限

28种农药混合标准溶液,采用外标法定量,在“1.3.3”节条件下分析,以定量离子峰面积(y)对质量浓度(x)得出校正曲线,通过回归分析得出回归方程、决定系数(表2)。结果表明,28种农药在0.01~5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性关系良好($r^2 > 0.99$),方法的检出限(LOD)和定量下限(LOQ)分别为0.008~0.085 $\mu\text{g}/\text{g}$ 和0.027~0.280 $\mu\text{g}/\text{g}$,满足农药残留定量分析要求。

表2 28种农药的线性方程、决定系数、检测限和定量限

组分	线性方程	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	决定系数 (r^2)	LOD ($\mu\text{g}/\text{g}$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{g}$)
敌敌畏	$y = 1\ 158.12x - 167.19$	0.02~5.00	0.997	0.015	0.050
敌百虫	$y = 119.26x - 32.47$	0.10~5.00	0.991	0.076	0.250
乙酰甲胺磷	$y = 95.64x - 16.22$	0.10~5.00	0.990	0.085	0.280
甲拌磷	$y = 865.58x - 204.85$	0.02~5.00	0.994	0.015	0.050
氧乐果	$y = 289.82x + 125.31$	0.05~5.00	0.992	0.052	0.170
久效磷	$y = 638.06x + 153.18$	0.05~5.00	0.992	0.037	0.120
乐果	$y = 764.52x + 171.78$	0.02~5.00	0.998	0.045	0.150
百菌清	$y = 2\ 983.1x + 584.63$	0.01~5.00	0.996	0.008	0.027
毒死蜱	$y = 1\ 132.80x - 213.81$	0.02~5.00	0.995	0.012	0.040
对硫磷	$y = 952.43x - 127.36$	0.02~5.00	0.998	0.015	0.050
三唑酮	$y = 1\ 697.25x - 350.11$	0.02~5.00	0.995	0.012	0.040
马拉硫磷	$y = 1\ 806.09x - 254.72$	0.02~5.00	0.997	0.019	0.063
三氯杀螨醇	$y = 1\ 568.37x - 198.56$	0.02~5.00	0.992	0.022	0.073
丙溴磷	$y = 1\ 093.18x - 276.24$	0.02~5.00	0.999	0.018	0.060
联苯菊酯	$y = 2\ 294.35x - 234.67$	0.01~5.00	0.995	0.020	0.067
甲氰菊酯	$y = 1\ 341.76x - 105.82$	0.02~5.00	0.996	0.021	0.070
氯氟氰菊酯	$y = 1\ 534.53x - 62.48$	0.02~5.00	0.993	0.013	0.043
氟氯氰菊酯	$y = 764.37x - 149.54$	0.02~5.00	0.994	0.028	0.093
哒螨灵	$y = 2\ 467.13x - 583.97$	0.01~5.00	0.999	0.015	0.050
氯氰菊酯	$y = 654.38x - 124.65$	0.05~5.00	0.996	0.035	0.120
氰戊菊酯	$y = 763.69x - 48.54$	0.05~5.00	0.997	0.042	0.140
溴氰菊酯	$y = 326.82x - 23.51$	0.10~5.00	0.991	0.056	0.190
苯醚甲环唑	$y = 425.33x - 57.42$	0.05~5.00	0.998	0.055	0.180
二甲戊乐灵	$y = 2\ 398.75x - 504.08$	0.01~5.00	0.999	0.016	0.053
克螨特	$y = 1\ 878.43x - 247.87$	0.01~5.00	0.997	0.021	0.070
丙环唑	$y = 2\ 056.31x - 198.78$	0.01~5.00	0.999	0.037	0.120
戊唑醇	$y = 2\ 207.68x - 435.73$	0.01~5.00	0.996	0.024	0.080
咪鲜胺	$y = 870.54x - 121.75$	0.02~5.00	0.997	0.058	0.190

2.5 方法的回收率与精密性

分别在空白样品中添加不同浓度水平的混合农药标准工作溶液,每个添加水平平行分析6次,添加后按“1.3.2”节和“1.3.3”节所述步骤进行提取、净化、测定,样品加标回收率、相对标准偏差见表3。结果显示,在3个加标水平下,28种农药的平均回收率范围为71.0%~106.0%,相对标准偏差为0.96%~12.3%,表明该方法准确可靠。

2.6 实际样品测定

利用本试验方法,分别对来自农贸市场、超市、农户、枸杞加工企业、生产基地的27个枸杞样品进行检测,其中有11个样品检出23次农药残留。检出的农药和检出量分别为:毒死蜱(0.091~0.275 mg/kg)、丙溴磷(0.528 mg/kg)、联苯菊酯

(0.016 mg/kg)、三氟氯氰菊酯(2.22 mg/kg)、哒螨灵(1.09 mg/kg)、氯氟氰菊酯(0.194~0.434 mg/kg)、氰戊菊酯(0.284~0.616 mg/kg)、溴氰菊酯(3.11~3.59 mg/kg)、苯醚甲环唑(0.0780~0.212 mg/kg)、甲氰菊酯(0.148 mg/kg)、克螨特(0.145 mg/kg)、戊唑醇(0.412 mg/kg)。

3 结论

本研究建立了枸杞中28种农药多残留的气相色谱-质谱联用检测方法,包括11种有机磷杀虫剂、1种有机硫杀虫剂、1种有机氮杀虫剂、3种有机氯杀虫剂、7种拟除虫菊酯类杀虫剂、4种含氮杀菌剂、1种除草剂,该方法灵敏度高、结果准确可靠,重复性好,为枸杞中农药多残留的测定提供了简

表3 28种农药在枸杞样品中的加标回收率及变异系数(n=6)

组分	添加量 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)	RSD (%)
敌敌畏	0.02	0.015 7	78.5	9.67
	0.10	0.089 2	89.2	6.24
	0.50	0.477 0	95.4	5.01
敌百虫	0.10	0.071 8	71.8	11.80
	0.50	0.417 0	83.4	6.81
	1.00	0.897 0	89.7	7.02
乙酰甲胺磷	0.10	0.073 5	73.5	12.10
	0.50	0.396 0	79.2	9.87
	1.00	0.8230	82.3	9.46
甲拌磷	0.02	0.016 3	81.5	7.23
	0.10	0.088 4	88.4	5.96
	0.50	0.487 0	97.4	1.92
氧乐果	0.06	0.047 3	78.8	5.86
	0.30	0.268 0	89.3	7.49
	0.50	0.453 0	90.6	6.33
久效磷	0.04	0.029 1	72.8	12.30
	0.20	0.168 0	84.0	10.40
	0.50	0.419 0	83.8	9.90
乐果	0.05	0.041 8	83.6	7.35
	0.25	0.247 0	98.8	4.72
	0.50	0.509 0	102.0	4.95
百菌清	0.01	0.008 9	89.0	6.18
	0.05	0.045 2	90.4	5.31
	0.50	0.471 0	94.2	5.70
毒死蜱	0.02	0.018 9	94.5	8.56
	0.10	0.102 0	102.0	4.72
	0.50	0.523 0	105.0	5.96
对硫磷	0.02	0.017 5	87.5	7.92
	0.10	0.089 5	89.5	8.64
	0.50	0.466 0	93.2	3.05
三唑酮	0.02	0.014 2	71.0	9.11
	0.10	0.081 4	81.4	8.76
	0.50	0.437 0	87.4	2.53
马拉硫磷	0.02	0.018 3	91.5	5.18
	0.10	0.101 0	101.0	4.30
	0.50	0.531 0	106.0	4.61
三氯杀螨醇	0.03	0.023 1	77.0	8.62
	0.15	0.134 0	89.3	7.58
	0.50	0.453 0	90.6	4.17
丙溴磷	0.02	0.016 1	80.5	7.54
	0.10	0.091 6	91.6	6.33
	0.50	0.507 0	101.0	5.07
联苯菊酯	0.02	0.014 9	74.5	9.96
	0.10	0.087 7	87.7	6.54
	0.50	0.456 0	91.2	2.03
甲氰菊酯	0.03	0.024 1	80.3	4.13
	0.15	0.126 0	84.0	4.87
	0.50	0.431 0	86.2	5.08
氯氰菊酯	0.02	0.015 3	76.5	5.21
	0.10	0.089 1	89.1	4.77
	0.50	0.445 0	89.0	1.85
氟氰菊酯	0.03	0.023 2	77.3	7.68
	0.15	0.118 0	78.7	5.13
	0.50	0.416 0	83.2	4.90
哒螨灵	0.02	0.016 1	80.5	5.35
	0.10	0.082 4	82.4	4.73
	0.50	0.459 0	91.8	4.56

续表1

组分	添加量 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)	RSD (%)
氯氰菊酯	0.04	0.033 1	82.8	4.94
	0.20	0.173 0	86.5	2.86
	0.50	0.432 0	86.4	3.38
氰戊菊酯	0.05	0.040 3	80.6	6.62
	0.25	0.215 0	86.0	4.83
	0.50	0.469 0	93.8	5.79
溴氰菊酯	0.06	0.046 1	76.8	7.91
	0.30	0.254 0	84.7	5.82
	0.50	0.463 0	92.6	3.04
苯醚甲环唑	0.06	0.047 9	79.8	8.86
	0.30	0.236 0	78.7	5.05
	0.50	0.425 0	85.0	2.14
二甲戊乐灵	0.02	0.017 3	86.5	6.54
	0.10	0.089 4	89.4	4.02
	0.50	0.478 0	95.6	5.73
克螨特	0.03	0.025 5	85.0	3.16
	0.15	0.156 0	104.0	4.42
	0.50	0.459 0	91.8	2.89
丙环唑	0.04	0.035 1	87.8	4.21
	0.20	0.177 0	88.5	1.97
	0.50	0.463 0	92.6	1.82
戊唑醇	0.03	0.026 7	89.0	5.63
	0.15	0.137 0	91.3	3.92
	0.50	0.482 0	96.4	0.96
咪酰胺	0.06	0.049 9	83.2	5.89
	0.30	0.251 0	97.0	4.60
	0.50	0.515 0	103.0	4.21

单可靠的前处理方法和检测手段。

参考文献:

- [1] 苟金萍,宋奎奇. 枸杞质量安全存在的问题及对策[J]. 甘肃农业科技,2005(12):43-45.
- [2] 罗娟,谢云. 高效液相色谱法检测枸杞子中吡虫啉残留量[J]. 湖北中医药大学学报,2011,13(1):34-36.
- [3] 王晓菁,潘灿平,张艳,等. 枸杞中吡虫啉、阿维菌素农药残留量的测定[J]. 西北农业学报,2007,16(2):250-252,256.
- [4] 梁月香,王晓菁,姜瑞,等. 固相萃取-液相色谱串联质谱测定枸杞中有机磷农药残留[J]. 山东林业科技,2011,41(6):1-4.
- [5] 张艳,王晓菁. 液相色谱-串联质谱法测定枸杞中氨基甲酸酯类农药残留量[J]. 河南农业科学,2011,40(2):107-110.
- [6] 张艳,王晓菁,姜瑞. 枸杞中有气氯农药残留量的测定[J]. 宁夏农林科技,2005(2):16-17,61.
- [7] 张艳,苟金萍,程淑华,等. 枸杞中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量的测定[J]. 西北农业学报,2005,14(2):84-86.
- [8] 李莉,江树人,潘灿平,等. 分散固相萃取-气相色谱-质谱方法快速净化测定枸杞中12种农药残留[J]. 农药学报,2006,8(4):371-374.
- [9] 曹殿洁. GC-MS检测中药枸杞中有机磷类农药残留[J]. 赤峰学院学报:自然科学版,2013,29(11):6-7.
- [10] 尹秀莲,游庆红,罗程文. 凝胶渗透色谱-气质联用法同时测定枸杞中7种有机磷农药残留[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(11):83-85.