

SPE-HPLC紫外双波长测定水果中10种农药残留

邵金良, 汪禄祥, 梅文泉, 杜丽娟, 陈兴连, 樊建麟, 刘宏程

(云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 云南昆明 650223)

摘要: 建立了固相萃取(SPE)-高效液相色谱(HPLC)紫外检测器双波长同时测定草莓、桃和苹果中吡虫啉、啉虫脒、多菌灵、甲基硫菌灵、嘧霉胺、除虫脲、灭幼脲、辛硫磷、苯醚甲环唑和阿维菌素10种农药残留的分析方法。水果样品用乙腈作为提取溶剂经高速匀浆提取, 提取液经LC-NH₂固相小柱净化富集, 以甲醇、水和乙腈作为梯度洗脱的流动相, 采用Shiseido CAPCELL PAK MG II C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)分离, 选择270 nm和245 nm双波长进行目标化合物的检测。结果表明: 10种农药在0.05~1.0 mg/kg范围内具有良好的线性关系(0.9834~0.9992), 检出限为0.005~0.030 mg/kg, 定量限为0.020~0.098 mg/kg, 0.05、0.10、0.20 mg/kg添加水平的回收率为69.82~88.95%, 86.77~110.61%和89.74~110.62%; 相对标准偏差(RSD)为6.52~13.24%, 5.21~10.32%和3.56~9.88%。与其他方法相比, 具有简便、准确、节约试剂和能耗低等优点, 适合水果中10种农药残留的同时测定及定量分析。

关键词: 固相萃取; 高效液相色谱法; 双波长; 水果; 农药残留

文章编号: 1673-9078(2013)10-2547-2553

Determination of 10 Pesticide residues in Fruits by HPLC with SPE and UV Double Wavelength

SHAO Jin-liang, WANG Lu-xiang, MEI Wen-quan, DU Li-juan, CHEN Xing-lian, FAN Jian-ling, LIU Hong-cheng
(Agri-Food Quality Standard & Testing Technology Institute, YAAS, Kunming 650223, China)

Abstract: HPLC with solid-phase extraction (SPE) and UV double wavelength was presented to analysis of imidacloprid, acetamiprid, carbendazim, thiophanate-methyl, primigravida, diflubenzuron, chlorbenzuron, phoxim, difenoconazole and abamectin pesticide residues in strawberry, peach and apple. Sample preparation involves extraction with acetonitrile, and then purification and enrichment by LC-NH₂ solid. Chromatographic analysis was performed on Shiseido CAPCELL PAK MG II C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm) HPLC column using methyl alcohol, water and acetonitrile as gradient eluents. Dual wavelength at 270 nm and 245 nm was conducted to detect target compounds. All the ten pesticides ranging from 0.05 mg/kg to 1.0 mg/kg had a good linear relationship (0.9834~0.9992). And the limits of detection and quantification for the ten pesticides were 0.005~0.030 mg/kg and 0.020~0.098 mg/kg, respectively. The average recoveries obtained from samples spiked with standards at concentrations of 0.05, 0.10 and 0.20 mg/kg were in the range of 69.82~88.95%, 86.77~110.61% and 89.74~110.62%, respectively, with relative standard deviations (RSD) of 6.52~13.24%, 5.21~10.32% and 3.56~9.88%, respectively. This method can be applied to determine and quantitative analysis of 10 pesticide residues in fruits, which was more convenient operation, higher sensitivity, higher accuracy and better repeatability than other methods.

Key words: solid phase extraction; high performance liquid chromatography; dual wavelength; fruits; pesticide residues

吡虫啉(imidacloprid)具有触杀、胃毒、渗透和内吸等杀虫活性^[1]。啉虫脒(acetamiprid)为新烟碱类杀虫剂, 对抗有机磷、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯类杀虫剂的害虫有特效^[2]。多菌灵(carbendazim)和甲基

收稿日企: 2013-06-18

基金项目: 云南省科技创新强省计划项目(2009AB002), 云南省社会发展科技计划(2012CA005)

作者简介: 邵金良(1979-), 男, 助理研究员, 主要从事农药残留分析检测技术研究

通讯作者: 刘宏程(1975-), 男, 博士, 研究员, 主要从事农产品安全评价及风险评估

硫菌灵(thiophanate-methyl)为取代苯类杀菌剂, 能防治多种作物病害, 具有内吸、预防和治疗作用^[3]。嘧霉胺(pyrimethanil)是苯胺基嘧啶类新型杀菌剂, 具有内吸传导和熏蒸作用, 施药后迅速达到植株的花、幼果等喷雾无法达到的部位杀死病菌^[4]。除虫脲(diflubenzuron)和灭幼脲(chlorbenzuron)属于苯甲酰脲类杀虫剂, 通过抑制昆虫蜕皮、变态, 导致不育及直接杀卵等方面的作用来控制害虫^[5]。辛硫磷(phoxim)是一种高效、广谱、低毒的有机磷杀虫剂, 被认为是甲胺磷、乐果等高毒农药的替代品^[6]。苯醚甲环唑(difenoconazole)是一种内吸广谱杀菌剂, 通

过抑制麦角甾醇的生物合成而干扰病原菌的正常生长^[7]。阿维菌素(abamectin)属于大环内酯双糖类化合物,对昆虫和螨类具有触杀和胃毒作用,是一种高效广谱杀虫剂^[8]。上述10种农药作为杀虫剂或杀菌剂被广泛用于番茄、黄瓜、韭菜、草莓、苹果和葡萄等蔬菜水果的栽培种植。

目前,有关吡虫啉、啶虫脒、多菌灵、甲基硫菌灵、嘧霉胺、除虫脲、灭幼脲、辛硫磷、苯醚甲环唑和阿维菌素等农药残留量的分析国内外均有报道,检测方法主要有高效液相色谱法(LC)^[9-11]、气相色谱法(GC)^[12]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[13]和液相色谱-质谱法(LC-MS)^[14]。上述方法存在某些不足,如测定多菌灵和甲基硫菌灵时需要离子对试剂和频繁改变检测波长,操作麻烦;农药测定时提取溶剂不统一,有乙腈、丙酮、乙醇和二氯甲烷-石油醚混合溶剂等;荧光法测定阿维菌素残留虽然灵敏度较高,但衍生方法繁琐,而且衍生后的阿维菌素易降解等。同步提取,同时测定水果基质样品中多种农药的快速分析方法尚不完善。双波长技术应用在农药残留检测方面,能有效地降低样品对待测目标化合物的干扰和同时分析多种目标化合物,有利于提高检测结果的准确性、灵敏度和提升检测效率、降低能耗。本文采用乙腈提取,氨基固相小柱净化,结合5.0 μm粒径高效液相色谱柱分离,采用双波长技术实现对吡虫啉、啶虫脒和阿维菌素等10种农药残留的同时测定和定量,为水果中农药多残留的同时检测提供一种新的技术手段。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

吡虫啉、啶虫脒、多菌灵、甲基硫菌灵、嘧霉胺、除虫脲、灭幼脲、辛硫磷、苯醚甲环唑和阿维菌素,浓度为1000.0 mg/L,农业部环境保护科研检测所。乙腈、甲醇为色谱纯,德国默克公司;乙腈、氯化钠和无水硫酸钠均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;LC-NH₂、LC-Florisil小柱,美国SPELCO公司;CNWBOND HC-C18,上海安普科学仪器有限公司。

1.2 仪器与设备

Waters Alliance 2695 高效液相色谱仪,配自动进样系统和2489 紫外检测器(美国 Waters 公司);QL-861 回旋式震荡器;固相萃取装置;JJ200-电子分析天平;Organomation Associates 氮吹仪;Diax 900 高速匀浆机。

1.3 样品前处理

将水果样品用食品粉碎机进行粉碎,准确称取25.0 g 试样于200 mL 高型烧杯中,分别加入10 g 无水硫酸钠,再加入50 mL 乙腈,用Diax 900 高速匀浆机匀浆80 s,过滤于具塞量筒中,加入8~10 g 氯化钠,剧烈震荡80 s 后静置约30 min,分层,吸取10 mL 乙腈置于150 mL 烧杯中,用氮气吹至近干,用2 mL 甲醇:二氯甲烷(5:95)溶解提取物。

取Supelclean LC-NH₂小柱,用5.0 mL 甲醇:二氯甲烷(5:95)淋洗,弃去淋出液,将上述提取液加入柱中,用甲醇:二氯甲烷(5:95)洗脱,收集大约9 mL 洗脱液于10 mL 离心管中,将离心管置于氮吹仪上吹干,先用1.0 mL 色谱纯甲醇溶解样品,在用适量的纯净水准确定容至2.0 mL,经0.22 μm 有机相滤膜过滤,待测。

1.4 测定

色谱柱:Shiseido CAPCELL PAK MG II C₁₈(4.6×250 mm i.d., 5 μm);柱温:30.0 °C;检测波长:通道1:270 nm;通道2:245 nm;流动相:甲醇(A):水(B):乙腈(C);梯度洗脱程序:0~8.0 min:25~45% A, 55~25% B, 20~30% C;8.1~16.0 min:45% A, 25% B, 30% C;16.1~20.0 min:45~95% A, 25~5% B, 30~0% C;20.1~28.0 min:95% A, 5% B, 0% C;28.1~32.0 min:95~25% A, 5~55% B, 0~20% C;流速:1.0 mL/min;进样量:20.0 μL。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

2.1.1 流动相的优化

从选择性、灵敏度和分离效果三方面考察甲醇-水和乙腈-水和甲醇-乙腈-水等不同流动相对10种农药的色谱行为。结果表明:①单独采用甲醇和水或乙腈和水为流动相时,无论是等度还是梯度洗脱,都不能很好将吡虫啉、啶虫脒和多菌灵等3种农药实现良好分离,特别是啶虫脒和多菌灵,除虫脲和灭幼脲,辛硫磷和苯醚甲环唑这三组农药,有机相比例稍有增加,分离效果很差或者很难分开。②甲醇:水:乙腈比例为25%:55%:20%时,吡虫啉、啶虫脒、多菌灵、甲基硫菌灵和嘧霉胺等5种农药都能有效分离,但甲基硫菌灵和嘧霉胺保留时间严重偏后、且峰形变宽、拖尾比较严重。③乙腈和甲醇体积分数由45%逐渐增大到75%并保持一段时间,随着洗脱能力增强,甲基硫菌灵、除虫脲、灭幼脲、辛硫磷和苯醚甲环唑依次流出,峰面积信号也最强,且峰形更对称,流动相比例中增加

了乙腈, 峰性对称、灵敏度增加, 且柱前压力显著降低。④阿维菌素类药物的极性较弱, 在反相C₁₈色谱柱上的保留较强, 需要较高比例的有机相才能将其洗脱^[15], 若采用100%比例有机相进行等度洗脱会导致杂质与目标化合物被同时洗脱出来, 造成基质效应明显增强, 综合考虑分析时间和基质效应等因素, 选择梯度洗脱甲醇起始比例为65%, 当甲醇比例达到95%时, 阿维菌素得到良好分离, 且基质效应基本消除。

2.1.2 检测波长的选择

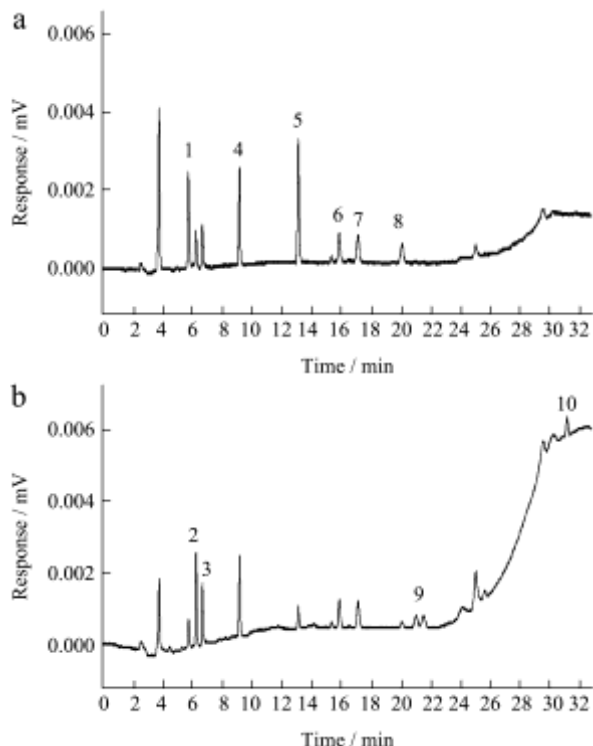


图1 吡虫啉、啶虫脒和多菌灵等10种农药标准品色谱图(浓度为0.40mg/L)

Fig.1 HPLC chromatograms of ten pesticide standards

注: 1 吡虫啉, 2 啶虫脒, 3 多菌灵, 4 甲基硫菌灵, 5 嘧霉胺, 6 除虫脲, 7 灭幼脲, 8 辛硫磷, 9 苯醚甲环唑, 10 阿维菌素; a 通道为270 nm, b 通道为245 nm。

通过配制一定浓度的农药标准溶液, 确定吡虫啉、啶虫脒、多菌灵、甲基硫菌灵、嘧霉胺、除虫脲、灭幼脲、辛硫磷、苯醚甲环唑和阿维菌素的最大吸收波长分别为: 270 nm、254 nm、254 nm、265 nm、300 nm、270 nm、254 nm、285 nm、230 nm和245 nm。结合样品的检测, 选取标准物质具有最大吸收, 干扰物质在色谱行为上表现为响应值降低或不出峰的波长为最大吸收波长, 最终确定吡虫啉、甲基硫菌灵、嘧霉胺、除虫脲、灭幼脲、辛硫磷的测定波长为270 nm, 啶虫脒、多菌灵、苯醚甲环唑和阿维菌素的测定波长为245 nm。在选定的270 nm和245 nm双波长条件下, 10种农药标准物质附近的杂质色谱峰被抑制, 基线平稳, 更

利于色谱分离和检测(图1)。

2.2 样品的提取和净化

2.2.1 提取溶剂的选择

农药多残留分析检测, 农药溶解性和极性差异非常大, 因此选择提取溶剂要与样品和农药性质相符合, 且要求农药在提取溶剂中有足够大的可溶性和稳定性。啶虫脒和吡虫啉溶于丙酮、甲醇、乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、乙腈和四氢呋喃; 多菌灵、甲基硫菌灵、除虫脲、灭幼脲和辛硫磷不溶于水, 易溶于甲醇、乙酸乙酯和丙酮等, 可溶于无机酸及醋酸, 并形成相应的盐, 化学性质稳定; 阿维菌素和苯醚甲环唑属于弱极性物质, 易溶于甲苯、乙酸乙酯、丙酮、甲醇、乙腈等有机溶剂, 微溶于正己烷和石油醚, 在水中的溶解度极低。综合吡虫啉、啶虫脒和多菌灵等10种农药的理化性质, 试验研究了甲醇、乙腈、丙酮作为提取溶剂对10种农药提取效果, 相同试验条件下, 添加0.10 mg/kg浓度水平进行草莓加标回收试验, 其回收率依次为80.2%、95.2%、63.4%。结果表明, 使用丙酮作为提取溶剂回收率明显低于甲醇、乙腈, 但丙酮提取的杂质较乙腈多, 且有大量的水难以除去, 其测定结果重复性较差。乙腈提取样品基质干扰较小, 考虑综合提取效率、选择性和溶剂化作用等因素, 本方法选择乙腈作为吡虫啉、啶虫脒和多菌灵等10种农药多残留测定提取溶剂。

2.2.2 净化条件的选择

2.2.2.1 固相净化小柱的选择

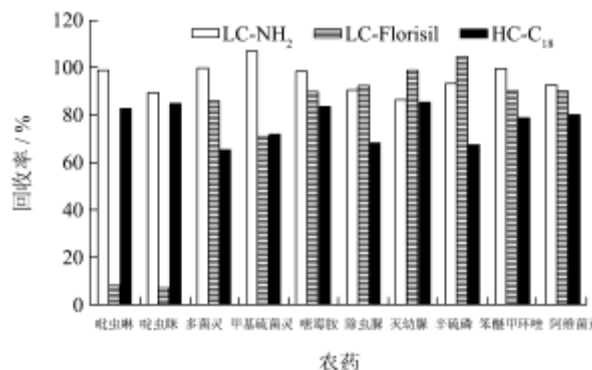


图2 不同固相萃取小柱对10种农药净化效果影响

Fig.2 Comparison of the clean-up effects on different SPE cartridges in ten pesticides

比较了LC-NH₂、LC-Florasil和HC-C₁₈固相萃取小柱对草莓提取液的净化效果。通过添加回收率比较净化效果, 图2所示。C₁₈固相萃取小柱去除杂质的效果最佳, 但农药的损失也较大; 由于草莓色素等杂质含量较少, 采用Florasil固相萃取小柱净化草莓样品时, 采用丙酮: 正己烷(10:90)作为淋洗液时, 多菌灵、嘧霉胺、除

虫脒、灭幼脒、辛硫磷、苯醚甲环唑等农药的回收率非常好(回收率大于90%),甲基硫菌灵和阿维菌素的回收率较差(回收率为60%),吡虫啉、啉虫脒的回收率几乎为零。当丙酮比例由10%增大到30%时,才能把吡虫啉和啉虫脒完全洗脱下来,随之洗脱的杂质也偏多、不利于色谱分离。 NH_2 固相萃取小柱因相对吸附能力较小,回收率与不过柱的样品相当(回收率均大于85%)。通过比较过柱后样品的色谱图,发现经过 NH_2 处理后的样品,其谱图基线平稳,目标物色谱峰的平均信噪比高于其他小柱处理的样品。因此本实验采用 NH_2 固相柱。

2.2.2.2 洗脱溶液的选择

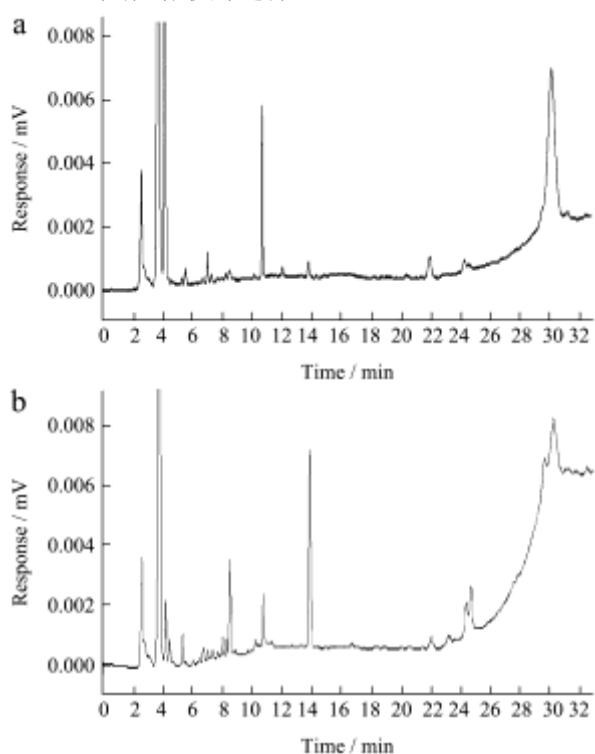


图3 草莓对照色谱图

Fig.3 Chromatogram of Strawberry blank

采用 LC-NH_2 作为净化柱,研究不同比例甲醇和二氯甲烷和洗脱剂用量对10种农药洗脱的效果影响。采用极性较弱的二氯甲烷洗脱,收集到的组分中杂质较少^[6]。结果表明:当甲醇与二氯甲烷的体积比为(3:97)时,吡虫啉、啉虫脒、多菌灵、甲基硫菌灵和啞霉胺等5种农药的回收率在80%以上,而除虫脒、灭幼脒、辛硫磷、苯醚甲环唑和阿维菌素等农药的回收率小于60%,当甲醇的体积分数达到5%时,试验测定的10种农药的回收率均大于85%,随着甲醇体积分数增加杂质峰也明显增多。选择甲醇与二氯甲烷体积比为(5:95)当洗脱剂用量为9.0 L时,各农药的回收率和净化效果非常好(图3和图4)。

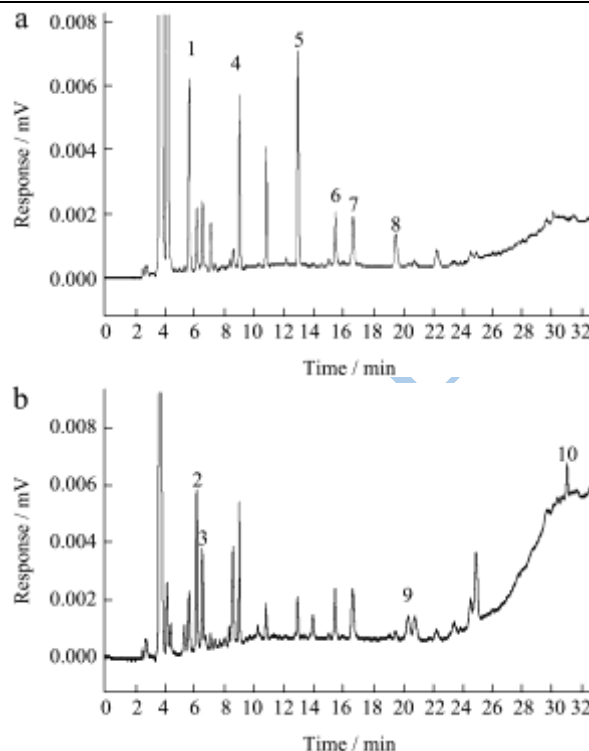


图4 草莓加标色谱图(0.1 mg/kg)

Fig.4 Chromatograms of Strawberry sample spiked at 0.1 mg/kg of each pesticide

注:1 吡虫啉,2 啉虫脒,3 多菌灵,4 甲基硫菌灵,5 啞霉胺,6 除虫脒,7 灭幼脒,8 辛硫磷,9 苯醚甲环唑,10 阿维菌素;a 通道为270 nm, b 通道为245 nm。

2.3 线性范围、检出限(LOD)和定量限(LOQ)

准确吸取适量农药混合标准溶液添加到未检出农药残留的草莓样品,按1.3节方法处理得到农药含量分别为0.05、0.10、0.20、0.50和1.0 mg/kg样品进行测定。以农药峰面积为纵坐标(y),含量为横坐标(x)绘制标准曲线方程。10种在0.05~1.0 mg/kg范围内含量与峰面积呈线性关系,相关系数范围为0.9834~0.9992。以农药色谱峰3倍信噪比(S/N)计算10种农药的检出限(LOD)为0.005~0.030 mg/kg,以农药色谱峰10倍信噪比(S/N)计算定量限(LOQ)为0.020~0.098 mg/kg。吡虫啉,啉虫脒和啞霉胺等10种农药线性范围、回归方程、相关系数、检出限和定量限见表1。

2.4 方法回收率和精密度

进行草莓样品的10种农药加标回收试验,添加浓度分别为0.05 mg/kg、0.10 mg/kg和0.20 mg/kg,按最终确定方法进行提取、净化和测定,分别进行回收率和精密度的计算。试验结果见表2。

表 1 吡虫啉等 10 种农药线性范围、回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 1 linearity range, regression equation, correlation coefficient, limit of detection and quantification of ten pesticides

农药	线性范围/(mg/kg)	回归方程	相关系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
吡虫啉	0.05~1.0	y=7.08e+003x-1.22e+003	0.9992	0.008	0.026
啶虫脒	0.05~1.0	y=2.32e+003x-9.09e+002	0.9963	0.020	0.098
多菌灵	0.05~1.0	y=5.66e+003x-2.62e+003	0.9987	0.010	0.044
甲基硫菌灵	0.05~1.0	y=4.32e+003x-5.14e+003	0.9964	0.006	0.032
啞霉胺	0.05~1.0	y=4.23e+003x-2.56e+003	0.9978	0.005	0.028
除虫脲	0.05~1.0	y=2.68e+003x-3.55e+003	0.9978	0.020	0.098
灭幼脲	0.05~1.0	y=5.36e+003x-4.15e+003	0.9965	0.020	0.089
辛硫磷	0.05~1.0	y=3.62e+003x-2.68e+003	0.9972	0.030	0.050
苯醚甲环唑	0.05~1.0	y=4.78e+003x-3.54e+003	0.9989	0.030	0.092
阿维菌素	0.05~1.0	y=2.56e+003x-3.16e+003	0.9975	0.010	0.020

表 2 10 种农药的回收率及相对标准偏差 (%) (n=3)

Table 2 Recoveries and relative standard deviations of ten pesticides

农药	0.05 mg/kg		0.10 mg/kg		0.20 mg/kg	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
吡虫啉	72.62	10.85	92.57	8.45	99.88	6.85
啶虫脒	74.83	13.24	87.43	7.36	92.56	4.69
多菌灵	81.64	9.85	86.95	5.21	106.84	9.88
甲基硫菌灵	85.87	8.84	92.42	6.33	99.29	8.96
啞霉胺	88.95	7.47	96.84	7.89	89.74	7.58
除虫脲	75.53	6.52	86.77	6.85	92.55	4.65
灭幼脲	69.82	6.98	102.53	10.32	110.62	3.56
辛硫磷	72.67	7.25	110.61	6.23	98.72	6.66
苯醚甲环唑	76.29	10.62	109.68	5.89	89.94	7.89
阿维菌素	77.63	9.89	98.74	7.22	95.43	5.68

由表2可知: 10种农药加标浓度为0.05 mg/kg, 回收率为 69.82~88.95%, 相对标准偏差(RSD)为 6.52~13.24%; 0.10 mg/kg时, 回收率为86.77~110.61%,

相对标准偏差(RSD)为5.21~10.32%; 加标浓度为0.20 mg/kg时, 回收率为 89.74~110.62%, 相对标准偏差(RSD)为3.56~9.88%, 本方法测定吡虫啉、啶虫脒和多菌灵等10种农药不同浓度加标回收率和相对标准偏差(RSD)符合NY/T 788-2004农药残留试验准则的要求。

2.5 实际样品测定

采用本试验建立方法, 对随机购买10份市售水果样品按1.3节方法处理进行测定, 每个样品重复三次。样品中吡虫啉、啶虫脒、多菌灵、甲基硫菌灵、啞霉胺和阿维菌素残留量检测结果见表3。其中有两个草莓样品测出啞霉胺, 含量分别为0.285 mg/kg和0.658 mg/kg; 两个桃样品检出多菌灵, 含量分别为0.314 mg/kg和0.242 mg/kg, 检出农药残留量均低于我国规定的最大残留限量。其余样品均未检出上述10种农药残留。

表 3 水果样品中 10 种农药测定结果 (n=3)

Table 3 Quantity of ten pesticides residues detected in fruit samples

样品	样品中的农药残留/(mg/kg)									
	草莓	草莓	草莓	草莓	桃	桃	桃	苹果	苹果	苹果
吡虫啉	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
啶虫脒	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
多菌灵	ND	ND	ND	ND	0.314	ND	0.242	ND	ND	ND
甲基硫菌灵	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
啞霉胺	0.285	ND	0.658	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
除虫脲	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
灭幼脲	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
辛硫磷	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
苯醚甲环唑	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
阿维菌素	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注: ND表示未检出。

3 结论

建立了草莓、桃、苹果等水果基质样品中吡虫啉、啶虫脒、多菌灵、甲基硫菌灵、嘧霉胺、除虫脲、灭幼脲、辛硫磷、苯醚甲环唑和阿维菌素等10种农药残留的固相萃取-高效液相色谱紫外双波长测定方法。在保证各农药组份充分分离前提下,为缩短分析时间,采用甲醇、水和乙腈作为梯度洗脱的流动相,能大大缩短10种农药分离时间,并且色谱峰峰形尖锐。该方法的回收率在69.82~110.62%之间,相对标准偏差在3.56~13.24%,检出限小于0.030 mg/kg,定量限小于0.098 mg/kg,可以用于草莓、苹果和桃等水果中多种农药的同时分析测定。采用一次提取、净化富集和色谱分离双波长进行10种不同性质农药残留的测定,避免了相关标准中分类多次进行样品提取和色谱分离测定,本方法具有操作简便、灵敏度高、选择性好、试剂用量少等优点。对于本法在结球甘蓝、韭菜和空心菜等其他复杂基质和颜色较深样品的应用有待进一步研究。

参考文献

- [1] 陈黎,王金芳,杜鹏,等.韭菜中吡虫啉和啶虫脒残留的微波处理-逆固相分散法净化及液相色谱检测[J].分析化学,2008,36(10):1364-1368
CHEN Li, WANG Jin-Fang, DU Peng, et al. Determination of Imidacloprid and Acetamiprid in leek by reversed phase high performance liquid chromatography with microwave treatment and convenient reverse solid phase dispersion clean-up [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(10): 1364-1368
- [2] 许鹏军,张红艳,陶晔,等.高效液相色谱法测定黄瓜和油菜中的啶虫脒残留量[J].分析实验室,2008,27(10):80-83
XU Peng-jun, ZHANG Hong-yan, TAO Bu, et al. Determination of acetamiprid residues in cucumber and rape by high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(10): 80-83
- [3] 张志勇,龚勇,单炜力,等.QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定黄瓜和土壤中甲基硫菌灵和多菌灵[J].色谱,2012,30(1): 91-94
ZHANG Zhi-yong, GONG Yong, SHAN Wei-li, et al. Determination of thiophanate-methyl and carbendazim in cucumber and soft by QuEChERS-high performance liquid chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(1): 91-94
- [4] 于建垒,宋国春,李瑞娟,等.嘧霉胺在番茄中的残留研究及安全使用[J].现代农药,2011,10(5):44-47
YU Jian-lei, SONG Guo-chun, LI Rui-juan, et al. Residue and application safety assessment of pyrimethanil in tomato [J]. Modern Agrochemicals, 2011, 10(5): 44-47
- [5] 唐淑军,赖勇,梁幸.SPE-GC/MS 同时测定蔬菜中除虫脲和灭幼脲残留[J].农药,2010,49(3):201-203
TANG Shu-jun, LAI Yong, LIANG Xing. Determination of diflufenburon and chlorbuzon residues in vegetables by SPE-GC/MS [J]. Agrochemicals, 2010, 49(3): 201-203
- [6] 李欣,郑琦,李锋格.高效液相色谱法测定番茄酱中辛硫磷残留[J].分析科学学报,2012,28(4):590-592
LI Xin, ZHENG Qi, LI Feng-ge. Determination of phoxim residues in tomato sauce by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Analytical Science, 2012, 28(4): 590-592
- [7] 薛晓航,戴守辉,张璐珊,等.QuEChERS/GC-MS 快速分析土壤中的苯醚甲环唑残留[J].农药学报,2010, 12(3): 309-312
XUE Xiao-hang, DAI Shou-hui, ZHANG Lu-shan, et al. Rapid determination of difenoconazole residue in soil using QuEChERS/GC-MS [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2010, 12(3): 309-312
- [8] 何红梅,赵华,张春荣,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定水稻基质中阿维菌素残留量[J].分析化学,2012,40(1): 140-144
HE Hong-Mei, ZHAO Hua, ZHANG Chun-Rong, et al. Determination of abamectin residue in paddy rice by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(1): 140-144
- [9] 张雪辉,杜雨倩,徐芳,等.高效液相色谱法检测蔬菜中的吡虫啉残留[J].现代食品科技,2012,28(4):466-468,482
ZHANG Xue-hui, DU Yu-qian, XU Fang, et al. Determination of imidacloprid pesticide residue in fresh vegetables by HPLC [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(4): 466-468, 482
- [10] KONSTANTINOS P, PROUSALIS-DIMITRIS A, POLYGENIS ALEXANDRA SYROKOU-FOTINI N, et al. Determination of carbendazim, thiabendazole, and o-phenylphenol residues in lemons by HPLC following sample clean-up by ion-pairing [J]. Anal Bioanal Chem, 004, 379: 458-463
- [11] SECCIA S, FIDENTE P, MONTESANO D, et al.

- Determination of neonicotinoid insecticides residues in bovine milk samples by solid -phase extraction clean -up and liquid chromatography with diode-array detection [J]. *J.Chromatography A*, 2008, 1214: 115-120
- [12] 张心明,余向阳,洪晓月,等.固相萃取-气相色谱法测定农产品中嘧霉胺的残留量[J].*食品科学*,2007,28(11): 424- 427
ZHANG Xin-ming, YU Xiang-yang, HONG Xiao-yue, et al. Determination of pyrimethanil residue in agro-products by SPE-GC [J]. *Food Science*,2007 28(11):424-427
- [13] SN/T 1624-2009,进出口食品中嘧霉胺、啉菌胺、腈菌唑、啉菌酯残留量的检测方法.气相色谱-质谱法[S]
SN/T 1624-2009, Determination of pyrimethanil, mepanipyrim, myclobutanil and azoxystrobin residues in foods for import and export-GC-MS method [S]
- [14] PIRARD C, WIDART J, NGUYEN B K, et al. Development and validation of a multi-residue method for pesticide determination in honey using on-column liquid-liquid extraction and liquid chromatography- tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1152: 116-123
- [15] 赵肖华,曹赵云,牟仁祥,等.液相色谱-串联质谱法测定蔬菜、水果中 5 种阿维菌素类药物残留量[J].*分析测试学报*,2012,31(10): 1266-1271
ZHAO Xiao-hua, CAO Zhao-yun, MOU Ren-xiang, et al. Determination of 5 avermectin residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2012, 31(10): 1266-1271
- [16] 邵金良,黎其万,刘宏程,等.高效液相色谱法测定蔬菜中 8 种氨基甲酸酯类农药残留[J].*现代食品科技*,2011,27(7): 856-860,869
SHAO Jin-Liang, LI Qi-Wan, LIU Hong-cheng, et al. Determination of eight carbamate pesticides in vegetables by high performance liquid chromatography [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2011, 27(7): 856-860,869