

多壁碳纳米管分散固相萃取-液质联用技术测定 茶叶中草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸残留量

冯月超¹, 马立利¹, 贾丽¹, 张春梅¹, 刘艳^{1*}, 范筱京¹, 潘灿平²

(1. 北京市理化分析测试中心, 北京市食品安全分析测试工程技术研究中心, 北京 100089;

2. 中国农业大学理学院, 北京 100193)

摘要: **目的** 建立茶叶中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸残留量的超高效液相色谱串联质谱分析方法。**方法** 样品经水提取后采用分散固相萃取技术, 以多壁碳纳米管(MWCNTS)和 *N*-丙基乙二胺键合固相吸附剂(PSA)吸附提取液中的杂质, 上清液用 9-芴基氯甲酸酯(FMOC-Cl)衍生。衍生物用 BEH C₁₈ 进行分离, 以乙腈-4 mmol 乙酸铵水溶液为流动相, 电喷雾正离子模式电离(ESI⁺), 多反应监测模式检测(MRM), 外标法定量。**结果** 方法的线性范围是 0.1~1 µg/mL, 相关系数大于 0.999, 定量限为 10 µg/kg, 以绿茶为基质, 三种物质添加水平分别为 0.25、0.50、1.00 mg/kg, 回收率范围分别为草甘膦 95%~116%, 草铵膦 98%~118%, 氨甲基膦酸 74%~84%, 精密度均小于 6.79%(*n*=6)。**结论** 该方法具有简便快速、灵敏度高、准确性强等特点, 适合于测定茶叶中草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸的含量。

关键词: 液质联用; 草甘膦; 草铵膦; 氨甲基膦酸; 茶叶; 多壁碳纳米管; 分散固相萃取

Determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphonic acid residues in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid-phase extraction sorbent

FENG Yue-Chao¹, MA Li-Li¹, JIA Li¹, ZHANG Chun-Mei¹, LIU Yan^{1*}, FAN Xiao-Jing¹, PAN Can-Ping²

(1. Beijing Engineering Research Center of Food Safety Analysis, Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China; 2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

ABSTRACT: Objective An ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) analysis method was established for simultaneous determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphonic acid (AMPA) in tea. **Methods** The sample was extracted with water, and cleaned up by multi-walled carbon nanotubes(MWCNTS)and primary-secondary amine(PSA)as dispersive solid-phase extraction sorbent, then derived using fluorenyl methyl chloroformate(FMOC-Cl). The derivatives were separated by ACQUITY UPLC BEH C₁₈ column, using acetonitrile and 4 mmol/L ammonium acetate as the mobile phase. The identification and quantification of glyphosate, glufosinate and AMPA were carried out by MS/MS in positive electro-

基金项目: 北京市财政资金创新工程项目(PXM2013_178305_000004)

Fund: Supported by Beijing Financial Found Project on Creative Engineering Project(PXM2013_178305_000004)

*通讯作者: 刘艳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术。E-mail: xgly36@163.com

*Corresponding author: LIU Yan, Research Associate, Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, No.27, West Third Ring Road, Haidian District, Beijing 100089, China. E-mail: xgly36@163.com

spray ionization(ESI⁺) and multiple reaction monitoring(MRM) mode, and the quantification analysis was performed by external standard method. **Results** The calibration curve showed a good linearity in the range of 0.1~1 µg/mL with the correlation coefficient $r^2 > 0.999$. The quantification (LOQ) limits were 10 µg/kg. The average recoveries of glyphosate, glufosinate and AMPA spiked at 0.25, 0.50 mg/kg and 1.00 mg/kg levels in green tea were 95%~116%, 98%~118% and 74%~84%, and the relative standard deviations (RSD, $n=6$) were lower than 6.79%. **Conclusion** This method is simple, effective and sensitive, and it is suitable for the determination and confirmation of glyphosate, glufosinate and AMPA in tea.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; glyphosate; glufosinate; aminomethylphonic acid; tea; multi-walled carbon nano-tubes; dispersive solid-phase extraction

1 引言

草甘膦具有高效、低毒等特点,是目前使用最广泛的除草剂,与草甘膦相比草铵膦对部分多年生恶性杂草的去除效果更好,在高经济价值作物领域更有市场竞争力,是目前用量仅次于草甘膦的世界第二大转基因作物耐受除草剂,并且近年来草铵膦的消费增长明显,呈现替代草甘膦的趋势。GB 20763-2012《食品中农药最大残留限量》中规定,茶叶中草甘膦的最大残留量为1 mg/kg,草铵膦为0.5 mg/kg。氨基甲基膦酸(AMPA)是草甘膦的代谢产物,这三种物质的分子结构非常相似,见图1。随着茶叶的消耗量日益增加,为防止除草剂的滥用,保证检测茶叶的安全健康,研究同时测定茶叶中这三种物质残留非常必要。

目前检测食品中草甘膦、草铵膦和氨基甲基膦酸的方法有酶联免疫法^[1]、毛细管电泳法^[2,3]、气相色谱和气质联用法^[4-6]、液相色谱法和液质联用法^[7-14]。气相和液相色谱法具有方法稳定、定量准确的优点,但是由于草甘膦、草铵膦、氨基甲基膦酸均为强极性化合物,不溶于大部分有机溶剂,既无紫外吸收,又不易挥发^[8],且在常规反相柱上没有保留,难以利用气

相色谱和高效液相色谱进行分离测定;另一方面,由于缺少生色基团,难以直接利用紫外和荧光检测器进行检测,因此,柱前或柱后衍生方法常用于改善气相色谱和高效液相色谱的色谱行为及提高检测响应值^[10,14]。Fmoc-Cl是比较理想的衍生剂,因为其与其与草甘膦、草铵膦和氨基甲基膦酸衍生反应快且生成的衍生物比较稳定。

目前检测草甘膦的传统前处理方法是样品用水提取后用固相萃取柱净化^[4-11],过程比较复杂,多壁碳纳米管(multi-walled carbon nano-tubes, MWCNTS)作为一种新型吸附材料,具有快速吸附叶绿素等色素的能力,目前已有许多研究成果应用于农药残留的快速检测方面^[15-19]。本实验采用多壁碳纳米管和N-丙基乙二胺键合固相吸附剂(primary-secondary amine, PSA)两种吸附剂对提取液进行净化,采用超高效液相色谱串联质谱法检测,建立了测定茶叶中的草甘膦、草铵膦、氨基甲基膦酸残留量的快速分析方法。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器

ACQUITY 超高效液相色谱仪-Xevo TQ-S 四级

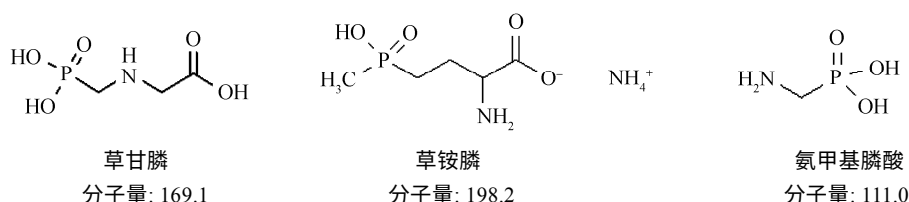


图1 草甘膦、草铵膦和氨基甲基膦酸的分子结构式

Fig. 1 Chemical structures of glyphosate, glufosinate and AMPA

杆串联质谱仪购自美国 Waters 公司; 4K15 型高速冷冻离心机购自美国 Sigma 公司; SI Vortex Genie2 型漩涡振荡器, 美国 Scientific Industries 公司; HHS 型恒温水浴锅: 上海博迅实业有限公司医疗设备厂出品; 超纯水仪: Millipore, 型号: elix10。

2.1.2 试剂与材料

草甘膦、草铵膦、氨甲基膦酸标准品均购自德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司, 含量分别为: 97.0%、97.5%、99.0%; 三种物质均用高纯水配制成 100 µg/L 的水溶液(按照纯度折算)。

丙酮为色谱纯。硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)为分析纯、无水乙酸铵为优级纯。

衍生剂: 9-芴甲基氯甲酸酯(FMOC-CL)购自 J&K Chemical LTD, 纯度为 98%。配制成 10 g/L 的 FMOC-CL 丙酮溶液, 现用现配。

多壁碳纳米管吸附剂(MWCNTS), 外径 10~20 nm、内径为 5 nm; *N*-丙基乙二胺键合固相吸附剂(PSA)均购自博纳艾杰尔有限公司。

茶叶样品购自超市, 福建产绿茶, 200 g/袋。

2.2 样品的处理

茶叶样品经过粉碎后称样 2.5 g 于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 去离子水, 摇匀, 于振荡器上振荡 30 min, 8000 r/min 离心 10 min, 取上清液 2 mL 于装有 PSA 和 MWCNTS 吸附剂的 5 mL 离心管中, 立即漩涡混合 1 min。将离心管置于离心机内, 10000 r/min 离心 10 min。移取上清液 1 mL 于另一个空的 5 mL 离心管中, 加入 0.5 mL 硼酸钠缓冲液和 0.5 mL 衍生剂, 漩涡混合 30 s, 置于 40 °C 水浴中衍生 0.5 h, 冷却后过滤即可上机测定。

2.3 仪器条件

2.3.1 液相色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C_{18} , 1.7 µm, 2.1 mm × 50 mm; 流动相: A: 乙腈; B: 4 mmol/L 乙酸铵水溶液; 流速: 0.3 mL/min, 梯度洗脱, 梯度洗脱条件见表 1; 柱温: 30 °C; 进样量: 5 µL。

表 1 UPLC 洗脱梯度表
Table 1 The ratio of mobile phase

梯度	A (%)	B (%)
0	10	90
1.0	30	70
2.0	90	10
6.0	90	10
6.1	10	90
8	10	90

2.3.2 液质条件

离子源: 电喷雾离子源, 正离子模式(ESI+); 检测方式: 多反应监测(MRM); 毛细管电压: 2.5 kV; 离子源温度 150 °C, 脱溶剂温度 500 °C; 脱溶剂气流量 1000 L/hr。锥孔气流量 50 L/hr, 碰撞气体为氩气, 其他参数见表 2。

3 结果与讨论

3.1 吸附剂添加量的确定

为了确定吸附剂的添加量, 本实验设计了正交实验, 向 2 mL 加标茶叶提取液中分别加入表 3 中不同比例的 MWCNTS 和 PSA, 混合均匀后离心, 取 1 mL 上清液衍生后上机测定, 结果见表 3。

表 2 草铵膦、草甘膦和氨甲基膦酸的 FMOC 衍生物的质谱条件
Table 2 MS/MS parameters for the FMOC derivatives of glufosinate, glyphosate and AMPA

序号	化合物	保留时间	母离子	子离子	锥孔电压	碰撞能量
1	草铵膦-FMOC	1.55	404.4	136.2*	22	22
				179.3	22	30
2	草甘膦-FMOC	1.45	392.3	179.2*	24	28
				88.2	24	18
3	氨甲基膦酸-FMOC	1.82	334.3	179.3*	22	22
				156.2	22	8

注: 带*的为定量离子

结果表明, 8 组实验均能够检测到草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸, 综合考虑第 6 组得到的样品溶液的颜色最浅, 回收率最高, 因此确定实验方法为第 6 组的添加量, 即加入 MWCNTS 和 PSA 量分别为 60、100 mg。

3.2 衍生剂条件的确定

3.2.1 衍生剂浓度的确定

本实验比较了 1 g/L 和 10 g/L 的 FMOC-Cl 的衍生效果, 发现 1 g/L 的 FMOC-Cl 结果偏低, 表明衍生剂不足, 可能是样品溶液中还存在杂质, 需要过量的衍生剂才能达到最佳衍生效果。

3.2.2 衍生时间的确定

本实验比较了 40 °C 条件下衍生 0.5、1.0、1.5、2 h 的衍生效果, 发现衍生物产量结果相同, 本实验最终选用 0.5 h。

3.3 液质条件的确定

为了找到特征性的母离子和子离子, 首先必须将三种物质进行衍生。方法是将浓度分别为 100 µg/L 的标准溶液进行衍生后, 稀释 10 倍, 打入质谱中, 调节仪器的各项参数条件, 找到各物质的特征母离子。

由于衍生后三种物质均引入 FMOC-Cl 的一个基团, 见图 2, 因此衍生物被质谱打碎后均释放出了 $m/z=179$ 这个特征离子。

3.4 液相色谱条件的确定

本实验比较了甲酸、乙酸铵、乙腈、甲醇四种体系的洗脱效果, 发现流动相中含有甲酸会使峰形拖尾, 而乙酸铵溶液则可显著改善峰形, 采用乙酸铵-乙腈体系使峰形和分离度达到最佳, 见图 3。

由图 3 可以看出, 标准溶液的谱图没有杂质, 空白样品的谱图上每个物质的选择离子图上都有杂质峰, 但是杂质保留时间与所测的物质不重合, 能够区分出目标化合物, 因此不影响检测。

3.5 线性方程和检出限

配制浓度分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.6、1 µg/mL 的标准工作液, 衍生后注入液质联用仪, 以标准样品的浓度为横坐标 X (单位: µg/mL), 峰面积为纵坐标 Y , 计算线性方程和回归系数, 见表 4。

以信噪比 $S/N=3$ 计算检出限 (LOD), 本方法茶叶中三种物质的检出限均为 2.5 µg/kg; 以信噪比 $S/N=10$ 做定量限 (LOQ), 本方法茶叶中三种物质的定量限均为 10 µg/kg。

3.6 回收率和精密度

向绿茶样品中加入标准溶液使其添加量分别为 0.25、0.5、1.00 mg/kg, 按照上述步骤进行前处理、衍生, 仪器测定后计算回收率和精密度, 结果见表 5。

表 3 NANO 和 PSA 加入量的正交试验结果表
Table 3 The recovery results for the amount of the NANO and PSA

		TEST1	TEST2	TEST3	TEST4	TEST5	TEST6	TEST7	TEST8
吸附剂质量(mg)	MWCNTS	0	50	50	60	60	60	80	100
	PSA	100	50	100	0	60	100	0	0
	草铵膦	124	97	44	1.29	51	109	1.23	136
回收率(%)($n=2$)	草甘膦	84	63	98	96	85	93	83	91
	氨甲基膦酸	52	56	105	41	45	76	64	58

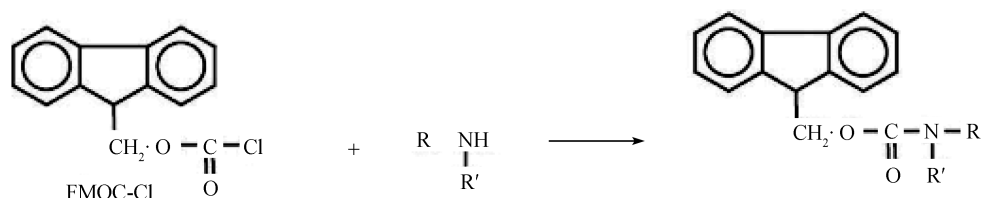


图 2 草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸和 FMOC 的反应方程, R 表示 H 或者烷基^[12]

Fig. 2 Derivation reaction with FMOC of glufosinate, glyphosate and AMPA. R: H or alkyl group^[12]

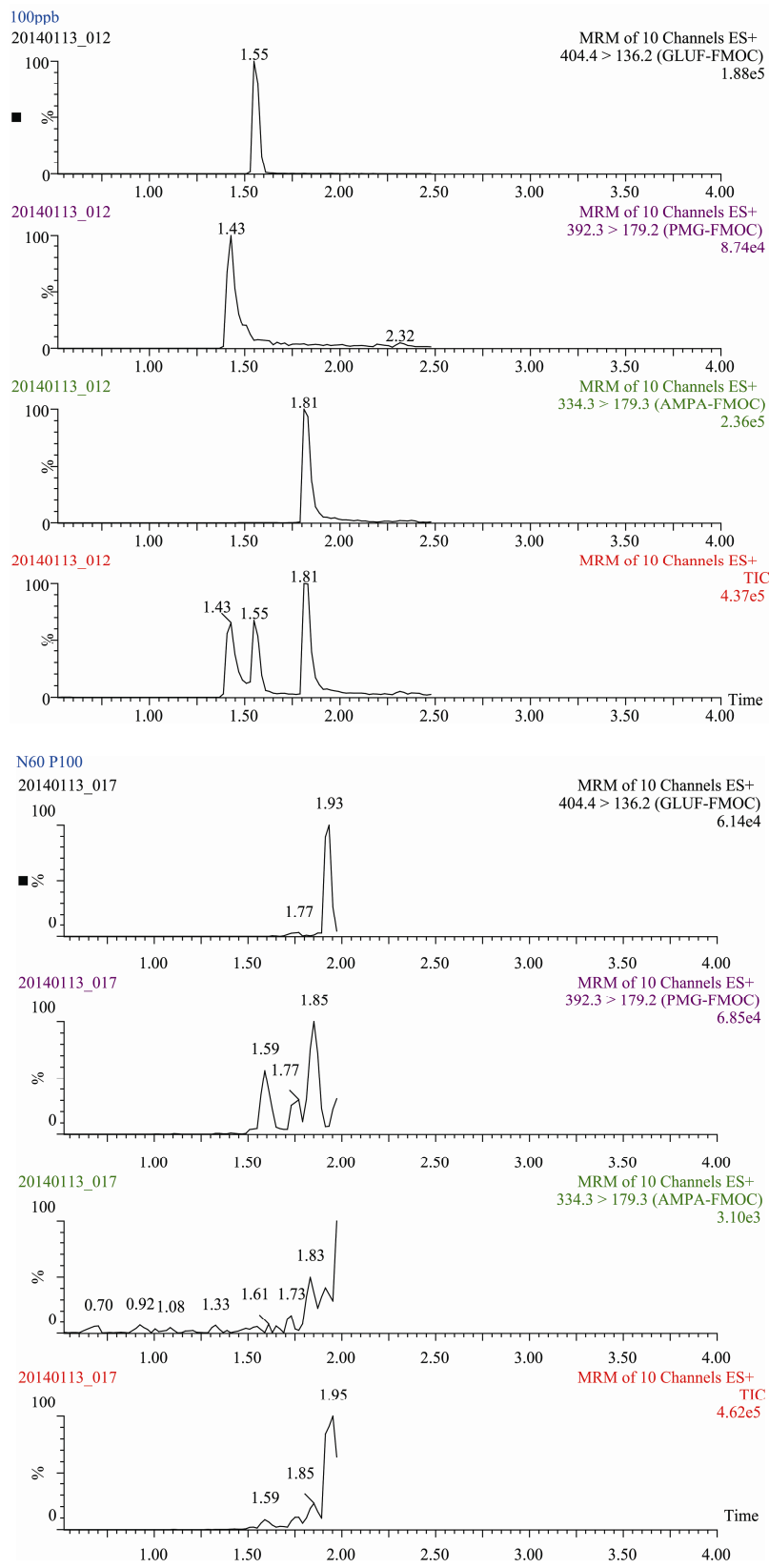
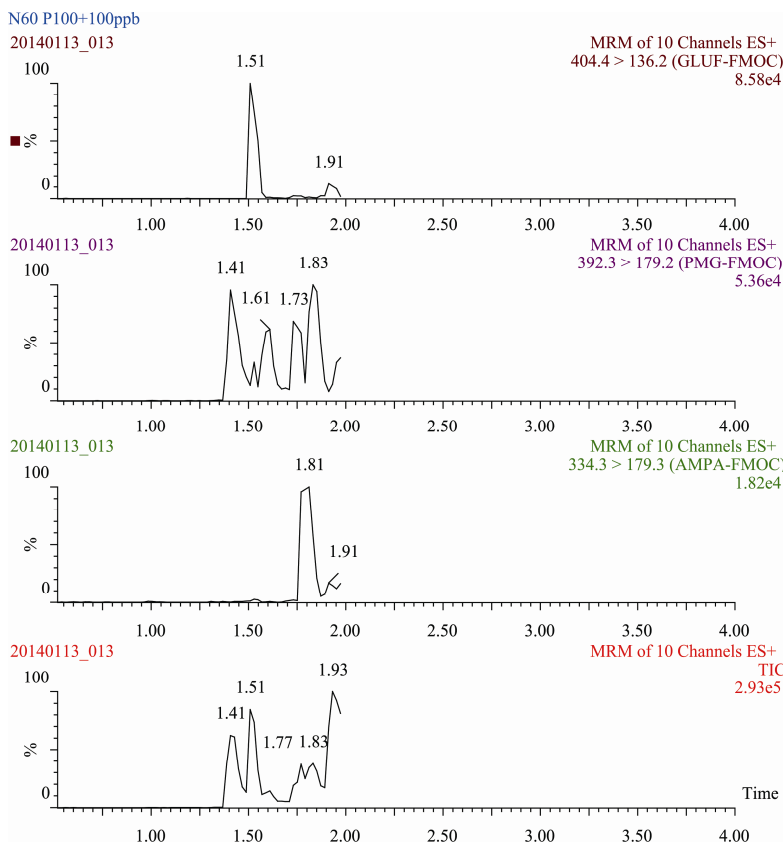


图 3 草甘膦、草铵膦和氨甲基膦酸衍生物的质谱图

Fig. 3 MRM chromatograms of the derivatives of glufosinate, glyphosate and AMPA with FMOc (从上到下依次为：标准溶液谱图、空白样品谱图、加标样品谱图)



续图 3

表 4 草铵膦、草甘膦和氨甲基磷酸的线性方程和相关系数
Table 4 Linear equations and correlation coefficients for glufosinate, glyphosate and AMPA

物质名称	线性方程	相关系数
草铵膦	$Y=15078X-440.0$	$R^2=0.999$
草甘膦	$Y=34660X-891.6$	$R^2=0.999$
氨甲基磷酸	$Y=29203X-661.3$	$R^2=0.999$

表 5 草铵膦、草甘膦和氨甲基磷酸的回收率和精密度(n=6)
Table 5 Recovery and RSD for glufosinate, glyphosate and AMPA spiked in blank sample (n=6)

物质名称	添加量(mg/kg)	平均回收率(%)	RSD(%)
草铵膦	0.25	118	2.88
	0.50	102	4.33
	1.00	98	2.02
草甘膦	0.25	116	4.28
	0.50	101	1.61
	1.00	95	3.47
氨甲基磷酸	0.25	74	6.79
	0.50	82	2.66
	1.00	84	2.65

3.7 方法的应用

采用本方法测定了 24 个茶叶样品, 均购自北京超市, 袋装。其中包括绿茶 8 种、花茶 6 种、铁观音 5 种、红茶 2 种、普洱茶 1 种、茯茶 1 种、白茶 1 种。结果均未检测出三种农药残留, 说明目前茶叶中使用草甘膦和草铵膦除草剂并不多。

3.8 讨 论

茶叶成分复杂, 含有色素、生物碱、多酚等物质, 且色素含量相对较高, 其存在不仅会污染进样口、色谱柱和检测器, 还会对检测结果造成影响。而本文中所用多壁碳纳米管主要是去除基质中的色素, 同时对三种目标农药没有吸附; PSA 有两个氨基, 能去除茶叶基质中的有机酸、金属离子、多酚类物质和一部分极性较大的色素^[20], 且其对目标农药的回收率影响很小^[21]。

本实验首先采用水提取茶叶, 再用两种吸附剂吸附茶叶水溶液中的色素等杂质, 吸附后溶液的颜色明显变浅, 表明其中的色素基本被吸附, 尤其是绿

茶水溶液颜色最浅。本实验比较了茶叶水溶液不用两种吸附剂吸附杂质直接衍生后进液质测定,发现有大量杂峰影响结果,回收率很低,这表明两种吸附剂的使用确实取得了一定的净化效果。

4 结 论

本实验以 MWCNTS 为吸附剂,采用分散固相萃取技术,建立了一种快速测定茶叶中草铵膦、草甘膦和氨甲基膦酸残留的超高效液相色谱串联质谱分析方法,本方法快速高效、节约试剂和人力,可作为农药残留的日常检测方法。

参考文献

- [1] 潘熙萍,楼佳俊,张高精,等.草甘膦残留的酶联免疫分析方法的建立[J].湖北农业科学,2012,51(5):1002-1005.
Pan XP, Lou JJ, Zhang GJ, *et al.* Establishment of the Enzyme-linked Immunosorbent Assay for Glyphosate Residues[J]. Hubei Agric Sci, 2012, 51(5): 1002-1005.
- [2] 曹丽伟,梁丝柳,谭小芳,等.毛细管电泳-激光诱导荧光法测定草甘膦、草铵膦及氨甲基膦酸[J].色谱,2012,30(12):1295-1300.
Cao LW, Liang SL, Tan XF, *et al.* Capillary electrophoresis analysis for glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid with laser-induced fluorescence detection[J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(12): 1295-1300.
- [3] Kodama S, Ito Y, Taga A, *et al.* A fast and simple analysis of glyphosate in tea beverages by capillary electrophoresis with on-line copper(II)-glyphosate complex formation[J]. J Health Sci, 2008, 54(5): 602-606.
- [4] 马为民,牛森,李东运,等.气相色谱法测定几种蔬菜水果中草甘膦残留[J].农药,2006,45(4):261-262.
Ma WM, Niu S, Li DY, *et al.* Determining glyphosate residues in vegetables and fruits by gas chromatography[J]. Agrochemicals, 2006, 45(4): 261-262.
- [5] 胡继业,赵殿英,宁君,等.气相色谱-氮磷检测器测定草甘膦在土壤和苹果中的残留量[J].农药学学报,2007,9(3):285-290.
Hu JY, Zhao DY, Ning J, *et al.* Determination of Glyphosate Residues in Soil and Apple by Capillary Gas Chromatography with Nitrogen-Phosphorus Detection[J]. Chin J Pestic Sci, 2007, 9(3): 285-290.
- [6] 程雪梅,周敏.气相色谱-质谱法测定香蕉和灌溉水中的草甘膦及其代谢物的残留量[J].色谱,2004,22(3):288.
Chen XM, Zhou M. Determination of Glyphosate and Its Principal Metabolite Residues in Banana and Its Irrigation Water by GC-MS[J]. Chin J Chromatogr, 2004, 22(3): 288.
- [7] 林永辉,刘正才,杨方,等.柱前衍生化液相色谱-串联质谱法测定茶叶中草铵膦的残留量[J].色谱,2012,30(12):1260-1264.
Lin YH, Liu ZC, Yang F, *et al.* Determination of glufosinate residue in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry coupled with precolumn derivatization[J]. Chin J Chromatogr, 2012, 30(12): 1260-1264.
- [8] 周爽,徐敦明,林立毅,等.反反相色谱-串联质谱法直接测定植物源性食品中草甘膦及其代谢物残留[J].分析测试学报,2013,32(2):199-204.
Zhou S, Xu DM, Lin LY, *et al.* Determination of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in Plant-derived Foodstuff by Aqueous Normal Phase(ANP) Chromatography-Tandem Mass Spectrometric Method[J]. J Instrum Anal, 2013, 32(2): 199-204.
- [9] 李波,邓晓军,郭德华,等.高效液相色谱-串联质谱法检测食品中的草甘膦及其主要代谢物氨甲基膦酸残留[J].色谱,2007,25(4):486-490.
Li B, Deng XJ, Guo DH, *et al.* Determination of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid Residues in Foods Using High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry/Mass Spectrometry[J]. Chin J Chromatogr, 2007, 25(4): 486-490.
- [10] 曹赵云,牟仁祥,陈铭学.液相色谱-串联质谱法测定稻米中的草甘膦和氨甲基膦酸残留[J].色谱,2010,28(8):743-748.
Cao ZY, Mou RX, Chen MX. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in rice using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(8): 743-748.
- [11] SN/T 1923-2007 进出口食品中草甘膦残留量的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法[S].
SN/T 1923-2007 Determination of Glyphosate residues in food for import and export-HPLC-MS/MS method [S].
- [12] Ibáñez M, Pozo OJ, Sancho JV, *et al.* Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2005, 1081(2): 145-155.
- [13] Li X, Xu J, Jiang Y, *et al.* Hydrophilic-Interaction liquid chromatography (HILIC) with DAD and mass spectroscopic detection for direct Analysis of glyphosate and glufosinate residues and for product quality control [J]. Acta Chromatogr, 2009, 21(4): 559-576.
- [14] 江燕,曹赵云,贾瑞琳,等.亲水作用色谱-串联质谱法测定稻米中的草甘膦和氨甲基膦酸残留量[J].色谱,2012,30(1):39-44.
Jiang Y, Cao ZY, Jia RL, *et al.* Determination of glyphosate and

- aminomethylphosphonic acid in rice using hydrophilic interaction chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(1): 39–44.
- [15] 赵海香, 史文礼, 孙大江, 等. 多壁碳纳米管-固相萃取分析有机磷农药残留[J]. *分析化学*, 2009, 37(10): 1479–1483.
- Zhao HX, Shi WL, Sun DJ, *et al.* Analysis of Organophosphorus Pesticides by Solid Phase Extraction Using Multi-walled Carbon Nanotubes as Adsorbent[J]. *Chin J Anal Chem*, 2009, 37(10): 1479–1483.
- [16] 赵海香, 贾艳霞, 丁明玉, 等. 多壁碳纳米管固相萃取净化气相色谱法分析蔬菜中有机氯和拟除虫菊酯农药残留[J]. *色谱*, 2011, 29(5): 443–449.
- Zhao HX, Jia YX, Ding MY, *et al.* Analysis of organochlorine pesticides and pyrethroid pesticides in vegetables by gas chromatography-electron capture detection coupled with solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes as adsorbent[J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(5): 443–449.
- [17] Zhao PY, Fan SF, Yu CS, *et al.* Multiplug filtration clean-up with multiwalled carbon nanotubes in the analysis of pesticide residues using LC-ESI-MS/MS[J]. *J Sep Sci*, 2013, 36(20): 3379–3386.
- [18] Zhao PY, Wang L, Luo JH, *et al.* Determination of pesticide residues in complex matrices using multi-walled carbon nanotubes as reversed-dispersive solid-phase extraction sorbent[J]. *J Sep Sci*, 2012, 35(1): 153–158.
- [19] Zhao PY, Wang L, Jiang YP, *et al.* Dispersive cleanup of acetonitrile extracts of tea samples by mixed multiwalled carbon nanotubes, primary secondary amine, and graphitized carbon black sorbents[J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(16): 4026–4033.
- [20] 章晴, 陈士恒, 杨永坛. 分散固相萃取-气相色谱法测定茶叶中 25 种有机氯与拟除虫菊酯农药残留[J]. *分析仪器*, 2013, 4: 16–22.
- Zhang Q, Chen SH, Yang YT. Determination of 25 organochlorine and pyrethroid pesticide residues in tea by dispersive solid Phase extraction-gas chromatography[J]. *Anal Instrum*, 2013, 4: 16–22.
- [21] 叶江雷, 金贵娥, 庄婉娥, 等. 分散固相萃取净化茶叶中 20 种农药残留量的 GC- μ ECD 测定[J]. *分析试验室*, 2011, 30(10): 115–119.
- Ye JL, Jin GE, Zhuang WE, *et al.* Determination of 20 pesticide residues in tea by DSPE and GC- μ ECD[J]. *Chin J Anal Lab*, 30(10): 115–119.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



冯月超, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为分析化学。
E-mail: fengyuechao@126.com



刘艳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品安全检测技术。
E-mail: xgly36@163.com