

氨基功能化石墨烯固相微萃取-气相色谱法测定 水样中7种有机磷农药残留量

耿慧春^{1,2}, 梅文泉^{1,2*}, 王正伟³, 方海仙^{1,2}, 陈兴连^{1,2}, 王丽^{1,2}, 汪禄祥^{1,2}

(1. 云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 昆明 650205;

2. 农业农村部农产品质量监督检验测试中心(昆明), 昆明 650205;

3. 云南省镇沅县农业环境监测站, 镇沅 666500)

摘要: **目的** 建立氨基功能化石墨烯固相微萃取-气相色谱法同时测定水样中7种有机磷农药残留(硫线磷、地虫硫磷、氯唑磷、甲基毒死蜱、磷胺、啶硫磷和苯线磷)。**方法** 水样中残留的有机磷农药用25 mg氨基功能化石墨烯富集, 用6 mL丙酮洗脱, 然后使用气相色谱-火焰光度检测器(gas chromatography-flame photometric detector, GC-FPD)测定。对气相色谱条件和影响萃取效率的多种因素进行优化。**结果** 在优化的条件下, 7种有机磷农药标准曲线线性关系良好, 线性系数为0.9905~0.9988, 检出限为0.025~0.04 $\mu\text{g/L}$, 定量限为0.08~0.12 $\mu\text{g/L}$ 。氨基功能化石墨烯对7种有机磷农药的富集倍数为183倍~307倍, 萃取率为45.8%~76.8%, 3个浓度添加水平(1、5.0、50 $\mu\text{g/L}$)的加标平均回收率在70.0%~105%, 相对标准偏差为7.98%~14.5%。**结论** 该方法具有操作简单, 快速、准确度和灵敏度高、试剂用量少等特点, 适用于水样中7种有机磷农药残留量的测定。

关键词: 氨基功能化石墨烯; 固相微萃取; 气相色谱法; 有机磷; 农药残留; 水样

Determination of 7 organophosphorus pesticide residues in water by -NH₂ functionalized graphene solid phase micro extraction-gas chromatography

GENG Hui-Chun^{1,2}, MEI Wen-Quan^{1,2*}, WANG Zheng-Wei³, FANG Hai-Xian^{1,2},
CHEN Xing-Lian^{1,2}, WANG Li^{1,2}, WANG Lu-Xiang^{1,2}

(1. Quality Standardizing and Testing Technology Institute, Yunnan Academy of Agricultural Science, Kunming 650205, China; 2. Supervision & Testing Center for Farm Products Quality, Ministry of Agriculture and Countryside, Kunming Section, Kunming 650205, China; 3. Zhenyuan County Agricultural Environmental Protection Monitoring Station, Zhenyuan 666500, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of 7 organophosphorus pesticides (cadusafos, fonofos, isazofos, chlorpyrifos-methyl, phosphamidon, quinalphos and fenamiphos) in water by -NH₂ functionalized graphene solid phase micro extraction-gas chromatography. **Methods** The organophosphorus pesticides remaining in the water samples were enriched with 25 mg amino functionalized graphene, eluted with 6 mL acetone, and determined by gas chromatography-flame photometric detector (GC-FPD), and then gas chromatographic conditions and various

基金项目: 云南省创新团队计划项目(2015HC025)

Fund: Supported by Innovative Team Plan Project of Yunnan Province (2015HC025)

*通讯作者: 梅文泉, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: wenquan_mei@hotmail.com

*Corresponding author: MEI Wen-Quan, Professor, Institute of Agriculture Quality Standards & Testing Technique, Yunnan Academy of Agricultural Science, No.2238, Beijing Road, Panlong District, Kunming 650205, China. E-mail: wenquan_mei@hotmail.com

factors affecting extraction efficiency were optimized. **Results** Under the optimum conditions, the standard curves of 7 organophosphorus pesticides had good linearity, and the correlation coefficients were 0.9905–0.9988. The limits of detection were 0.025–0.04 $\mu\text{g/mL}$, and the limits of quantitation were 0.08–0.12 $\mu\text{g/L}$. The enrichment factors (EF) of 7 organophosphorus pesticides were 183–307, and extraction rates were 45.8%–76.8%. The average recoveries of 3 spiked levels (1, 5.0, and 50 $\mu\text{g/L}$) were 70.0%–105%, and the relative standard deviations were 7.98%–14.5%.

Conclusion The established method has the advantages of simply, rapidity, high accuracy and sensitivity, and less reagent consumption, which is suitable for the determination of 7 organophosphorus pesticide residues in water samples.

KEY WORDS: $-\text{NH}_2$ functionalized graphene; solid phase micro extraction; gas chromatography; organophosphorus; pesticide residues; water sample

1 引言

在农业上大量使用的有机磷农药,只有极少部分发挥了作用,多数残留在土壤或漂浮在大气中,通过降雨沉降和径流的冲刷进入地表水或地下水,造成水体污染^[1]。建立水样中有机磷农药残留的测定方法,对监控有机磷农药的合理使用,科学评价饮用水、灌溉水和养殖水等的质量具有重要意义。已报道的测定有机磷农药的方法有气相色谱法^[2,3]、气相色谱-质谱联用法^[4]、液相色谱-串联质谱法^[5]等。对水样中农药残留的前处理方法有液液萃取^[6,7]、固相萃取^[8,9]、液相微萃取^[10,11]、分散液液微萃取^[12–14]、固相微萃取^[15,16]等。液液萃取作为传统的样品前处理方法,处理时间长、溶剂和样品用量大,萃取之后还需要进一步蒸发浓缩。固相萃取富集效果好,但需要较大的样品用量,耗时长。液液微萃取和分散液液微萃取需要较高操作精度,不容易掌握。与此相比,固相微萃取对酚类化合物、磺胺抑制剂、乙烯雌酚、有机磷农药、多氯联苯、多环芳烃等均有良好的富集效果^[17,18],并具有样品用量和溶剂消耗量小、选择性强、目标物富集倍数高、容易解吸附、对环境友好、灵敏度高、可操作性强等优点,已被越来越多的应用到前处理萃取中。在固相微萃取中,已有文献报道使用多壁碳纳米管^[19,20]、磁性石墨烯^[21,22]等作为固相萃取剂。采用氨基功能化石墨烯作为萃取材料来富集测定水样中的有机磷农药较少有文献报道。

本文选取在农业生产上应用较多,而对其测定方法研究较少的 7 种有机磷农药即硫线磷、地虫硫磷、氯唑磷、甲基毒死蜱、磷胺、啶硫磷和苯线磷作为研究对象,在参考以上文献的基础上,应用氨基功能化石墨烯作为富集材料,采用固相微萃取-气相色谱法对水样中 7 种有机磷农药残留进行测定。该方法的建立拓宽了固相微萃取技术在农药残留测定领域的应用范围。

2 材料与方法

2.1 材料、仪器与试剂

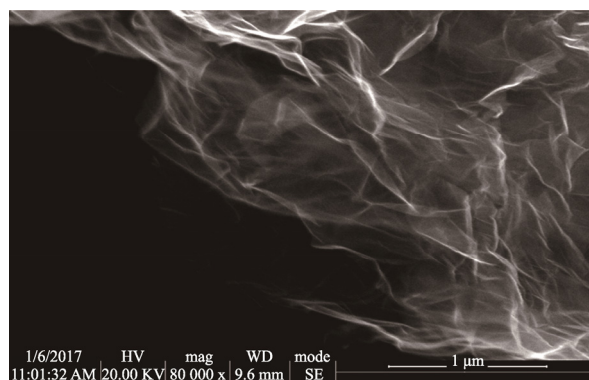
水样来自于送检样品。

Agilent 7890 型气相色谱仪,带火焰光度检测器,625 nm 磷滤光片,配备自动进样器、化学工作站,装有中性石英毛细管柱 DB-17(30 mm $\times$ 0.53 mm, 1.5 μm)(美国安捷伦公司); AB204-N 型分析天平(瑞士梅特勒-托利多集团公司); 8125 型 24 位氮吹仪(美国 ORGANOMATION 公司); HY-5A 型振荡器(金坛市科析仪器有限公司); LP 型涡旋振荡器(德国海道尔夫公司)。

氨基功能化石墨烯材料($-\text{NH}_2$ functionalized graphene): 购于中国科学院成都有机化学有限公司,纯度>98%;厚度: 0.55~3.74 μm ;直径: 0.5~3.0 μm ;层数<10 层;氨基含量: 0.5 wt%。产品状态为粉末,颜色为黑色。氨基功能化石墨烯扫描电子显微镜图见图 1(氨基功能化石墨烯参数和扫描电子显微镜图由中国科学院成都有机化学有限公司提供)。

丙酮(色谱纯,德国 Merck 公司);氯化钠(分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司);水为去离子水。

硫线磷、地虫硫磷、氯唑磷、甲基毒死蜱、磷胺、啶硫磷、苯线磷标准溶液(1000 mg/L,农业部天津环境保护科研监测所)。



注: 照片由中国科学院成都有机化学有限公司提供。

图 1 氨基功能化石墨烯扫描电子显微镜图

Fig.1 The scan electron microscope picture of $-\text{NH}_2$ functionalized graphene

2.2 气相色谱条件

进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 柱温升温程序

150 ℃保持 2 min, 以 8 ℃/ min 升温至 250 ℃, 保持 10 min; 载气为氮气, 流量 10 mL/min; 用于火焰光度检测器的氢气流量 75 mL/min, 空气流量 100 mL/min。不分流进样, 进样量 1 μL。以保留时间定性, 以峰面积外标法定量。

2.3 标准溶液的配制

7 种有机磷农药标准品浓度分别为 1000 mg/L。分别取 1 mL 置于 25 mL 容量瓶中, 用丙酮定容, 配制成浓度为 40 mg/L 的单标储备液, 置于棕色储液瓶于 4 ℃冰箱中保存。按表 1 配制 7 种农药的混合标准溶液。

表 1 7 种农药混合标准溶液的配制

Table 1 Preparation of mixed standard solution of 7 pesticides

农药	原浓度 /(mg/L)	分取体积 /mL	定容体积 /mL	浓度 /(mg/L)
硫线磷	40	1.25	25.0	2.0
地虫硫磷	40	1.25	25.0	2.0
氯唑磷	40	1.25	25.0	2.0
甲基毒死蜱	40	1.25	25.0	2.0
磷胺	40	1.25	25.0	2.0
喹硫磷	40	1.25	25.0	2.0
苯线磷	40	1.25	25.0	2.0

2.4 样品前处理方法

2.4.1 氨基功能化石墨烯的活化

用硫酸纸称取 25 mg 氨基功能化石墨烯, 放入 10 mL 玻璃离心管中, 加入 5.0 mL 丙酮, 涡旋混匀 0.5 min, 放置 5 min 后弃掉丙酮; 加入 5 mL 去离子水, 涡旋混匀 0.5 min, 放置 5 min 后弃掉上层水, 再加入 5 mL 去离子水重复清洗 1 次。

2.4.2 富集

量取 100 mL 水样置于 150 mL 具塞锥形瓶中, 将活化好的氨基功能化石墨烯转移到水样中, 将锥形瓶放在振荡器上振荡提取 30 min, 取出于室温下放置约 1 h, 弃去上层水相, 将下层约 5 mL 带氨基功能化石墨烯的水相转移到 10 mL 玻璃离心管中, 再放置 30 min 后将上层水样弃去, 留下带氨基功能化石墨烯的约 1.0 mL 水相。

2.4.3 洗脱

在装有氨基功能化石墨烯的离心管中加入 6 mL 丙酮, 涡旋 1 min, 放置 10 min, 吸出上清液约 6 mL 置于另一刻度离心管中, 加入约 0.5 g 氯化钠, 涡旋 1 min, 放置 10 min 后吸出上层丙酮相 5 mL, 氮气吹干后立即取出, 用移液管准确吸取 1 mL 丙酮溶解样品, 经 0.22 μm 有机相滤膜过滤后上机待测。

2.5 氨基功能化石墨烯萃取水样中 7 种农药富集倍数和萃取率测定

量取空白水样 100 mL, 加入按 2.3 配制好的 7 种有机磷混合标准溶液 0.20 mL, 即添加浓度为 4 μg/L, 充分混匀放置 30 min 后按 2.4 步骤进行处理。根据文献的方法计算富集倍数(enrichment factor, EF)及萃取率(extraction rates, ER)^[14]:

$$EF = \frac{Co.f}{Ca.q}$$
(1)

$$ER(\%) = \frac{Co.fVo.f}{Ca.qVa.q}$$
(2)

式中, *Co.f* 和 *Ca.q* 分别表示丙酮中分析物的浓度和样品溶液中分析物的浓度, μg/L; *Vo.f* 和 *Va.q* 分别表示丙酮的体积和样品溶液的体积, μg/L。

3 结果与分析

3.1 色谱条件的优化

用 3 种不同极性的毛细管柱子即 DB-1(30 m×0.53 mm, 1.0 μm)、HP-5(30 m×0.32 mm, 1.0 μm)和 DB-17(30 m × 0.53 mm, 1.5 μm)对 7 种有机磷农药的分离效果做了比较。结果表明采用 DB-17 毛细管柱效果最好。对柱箱升温条件和进样口温度等色谱条件进行了优化。在 2.2 优化的色谱条件下, 浓度为 0.2 μg/mL 的 7 种有机磷农药标准溶液色谱图见图 2(a); 不含 7 种有机磷农药的水样空白色谱图见图 2(b); 在水样中添加 7 种有机磷农药, 使 7 种有机磷农药的浓度为 4 μg/L, 然后按 2.4 处理测定 7 种有机磷农药的色谱图见图 2(c)。可以看出, 采用本文 2.2 气相色谱条件测定, 7 种有机磷农药峰形好, 得到了较好的分离。

3.2 固相微萃取条件的确定

3.2.1 微萃取时间的选择

萃取时间是影响萃取效率的重要因素。采用 2.0 μg/L 的 7 种有机磷水溶液(100 mL), 考察了萃取时间对农药峰面积的影响, 结果表明: 随着萃取时间的延长, 7 种有机磷的峰面积逐渐增加, 但 30 min 后峰面积基本保持不变。说明在 30 min 时可达到吸附平衡, 因此选择萃取时间为 30 min。

3.2.2 解吸溶剂的选择

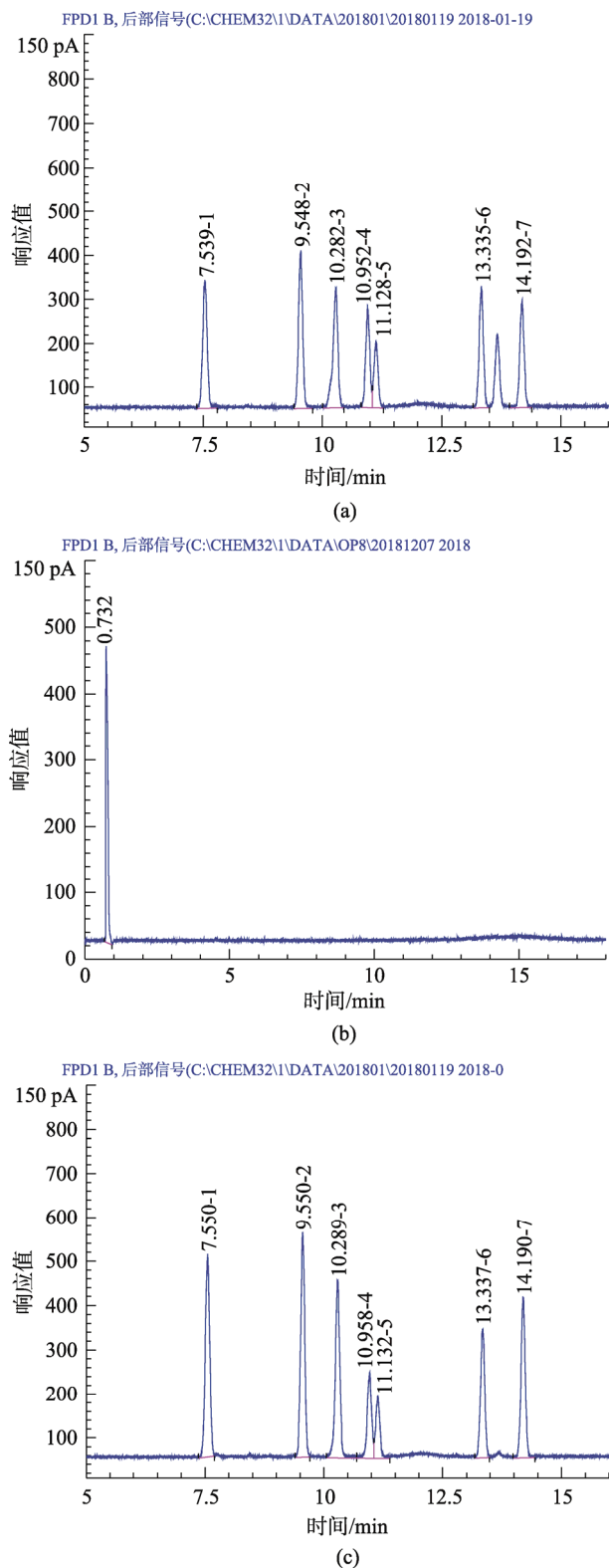
考察了正己烷、丙酮、乙腈和甲醇 4 种有机溶剂的解吸附效果。结果表明, 正己烷和甲醇对有机磷农药的洗脱效果较差; 丙酮与乙腈洗脱效果较好, 丙酮的毒性小于乙腈, 故试验选用丙酮作为解吸溶剂。

3.2.3 解吸溶剂用量的选择

对丙酮的用量进行了实验, 当丙酮用量为 6 mL 时, 各种有机磷农药的峰面积最大, 故试验选用 6 mL 丙酮解吸。

3.2.4 解吸时间的选择

研究解吸时间对萃取效率的影响。涡旋解吸 1.0 min, 各种有机磷农药可完全从氨基功能化石墨烯上解吸到丙酮中。因此, 解吸时间选择为 1.0 min。



注: 1. 硫线磷; 2. 地虫硫磷; 3. 氯唑磷; 4. 甲基毒死蜱; 5. 磷胺; 6. 啉硫磷; 7. 苯线磷。

图2 (a)标准溶液(0.2 mg/L)、(b)空白样品和(c)加标样品(4 μg/L)的色谱图

Fig.2 Chromatograms of (a) standard solution (0.20 mg/L), (b) blank water sample and (c) spiked standard water sample (4 μg/L)

3.2.5 洗脱过程中 NaCl 的加入量

试验 2.4.3 过程中加入 NaCl, 目的是使水相成为饱和 NaCl 水相, 静置后和丙酮相得到较好分离。已知在 20 °C 条件下, NaCl 在水中溶解度为 36.0 g/100 mL。因此, 在 1 mL 水样中加入 0.5 g NaCl, 使水中的 NaCl 达到过饱和。

3.3 富集倍数和萃取率

在所选用的最佳实验条件下, 按 2.5 考察了本方法对 7 种有机磷农药的萃取富集倍数及萃取率。按照式(1)和式(2)计算 7 种有机磷农药的富集倍数和萃取率见表 2。由表 2 可以看出, 氨基功能化石墨烯对 7 种有机磷农药富集倍数为 183~307 倍, 萃取率为 45.8%~76.8%。

3.4 方法学验证

3.4.1 农药保留时间、标准曲线、检出限和定量限

准确移取 5.0、50、250、2500、4000 和 5000 μL 的按 2.3 配制的 7 种有机磷混合标准溶液于 150 mL 具塞锥形瓶中, 用量筒量取 100 mL 水, 倒入同一锥形瓶中, 充分摇匀配制浓度分别为 0.1、1.0、5.0、50.0、80.0 和 100.0 μg/L 的系列混合标准溶液。每个样品按 2.4 节所述方法进行固相微萃取后进样分析, 气相色谱分析结果以峰面积(pA*s)对浓度(μg/L)做标准曲线, 测定线性回归方程和相关系数。方法检出限按 3 倍信噪比计算; 方法定量限按 10 倍信噪比计算。配制单标溶液测定各种农药的保留时间。结果见表 3。7 种农药的相关系数为 0.9905~0.9988, 检出限为 0.025~0.040 μg/L, 定量限为 0.080~0.12 μg/L, 说明 7 种有机磷农药在 0.1~100 μg/L 浓度范围内具有良好的线性关系, 方法具有较高的灵敏度。

3.4.2 准确度和精密度的测定

量取不含待测农药的水样 9 份, 每份 100 mL, 分为 3 组, 每组 3 份。第 1 组添加浓度为 1 μg/L; 第 2 组为 5.0 μg/L; 第 3 组为 50 μg/L, 即添加高、中、低 3 个浓度, 充分摇匀后按 2.4 测定, 计算加标回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 结果见表 4。由表 4 可以看出, 7 种有机磷农药在低中高 3 个浓度的加标回收率在 70.0%~105%之间; 相对标准偏差 RSD 在 7.98%~14.5%之间, 说明本方法有较好的准确度和精密度。

4 结 论

本研究建立了氨基功能化石墨烯固相微萃取-气相色谱法测定水样中 7 种有机磷农药残留量的方法。在优化的色谱条件下, 7 种有机磷色谱分离度好, 色谱图基线平稳。方法所使用的有机溶剂种类和用量少, 准确度、精密度和灵敏度好, 操作简单、快速。该方法的建立拓宽了固相微萃取技术在农药残留测定领域的应用范围。

表 2 7 种有机磷的富集倍数和萃取率
Table 2 The enrichment factors (EF) and extraction rates(ER) of 7 organophosphorus pesticides

农药	硫线磷	地虫硫磷	氯唑磷	甲基毒死蜱	磷胺	喹硫磷	苯线磷
富集倍数	307	278	270	183	192	212	292
萃取率/%	76.8	69.4	67.5	45.8	48.0	53.0	73.0

表 3 7 种有机磷农药保留时间、线性回归方程、相关系数、检出限和定量限
Table 3 Retention time, linear regression equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation of 7 organophosphorus pesticides

农药组分	保留时间/min	线性回归方程	相关系数	检出限/(μg/L)	定量限/(μg/L)
硫线磷	7.54	$Y=27.6X+44.7$	0.9938	0.025	0.080
地虫硫磷	9.55	$Y=50.1X+101.1$	0.9960	0.030	0.10
氯唑磷	10.28	$Y=49.7X+45.0$	0.9939	0.030	0.10
甲基毒死蜱	10.95	$Y=26.3X-1.96$	0.9988	0.040	0.12
磷胺	11.13	$Y=2.83X+13.8$	0.9946	0.040	0.12
喹硫磷	13.34	$Y=57.8X+143.3$	0.9924	0.040	0.12
苯线磷	14.19	$Y=456.4X+829.4$	0.9905	0.025	0.080

注: Y 为峰面积; X 为浓度。

表 4 7 种有机磷农药回收率和相对标准偏差测定结果($n=3$)
Table 4 Results of recoveries and relative standard deviations of 7 organophosphorus pesticides ($n=3$)

农药名称	添加水平 1.0 μg/L		添加水平 5.0 μg/L		添加水平 50 μg/L	
	回收率平均值/%	RSD/%	回收率平均值/%	RSD/%	回收率平均值/%	RSD/%
硫线磷	75.5	12.4	81.0	14.0	88.7	10.8
地虫硫磷	77.7	13.4	84.6	13.9	90.4	11.0
氯唑磷	77.3	9.80	73.9	8.89	87.7	9.90
甲基毒死蜱	91.6	9.50	82.7	11.0	97.5	12.5
磷胺	70.0	10.1	83.2	11.3	77.3	14.5
喹硫磷	70.5	11.1	81.8	8.40	93.8	9.80
苯线磷	77.7	8.90	81.5	7.98	105	10.0

参考文献

[1] 梅文泉, 黎其万, 郑永权, 等. 双毛细管柱气相色谱法测定水样中多种有机磷农药残留量[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(增刊): 297–299.
Mei WQ, Li QW, Zheng YQ, *et al.* Determination of multi- residues of organophosphorus pesticides in water by double column gas-chromatography [J]. J Agro-Environ Sci, 2007, 26(B): 297–299.

[2] 方海仙, 耿慧春, 梅文泉, 等. 气相色谱法测定农产品中农药残留的基质效应研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3770–3779.
Fang HX, Geng HC, Mei WQ, *et al.* Study on matrix effect of determination of pesticide residues in agricultural products by gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(14): 3770–3779.

[3] 耿慧春, 梅文泉, 汪禄祥, 等. 固相萃取-气相色谱-电子捕获检测器测定蔬菜中 11 种有机磷农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(1): 116–122.
Geng HC, Mei WQ, Wang LX, *et al.* Determination of 11 kinds of organophosphorus pesticide residues in vegetables by gas chromatography-electron capture detector coupled with solid phase extraction [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(1): 116–122.

[4] GB 23200.8-2016 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法[S].
GB 23200.8-2016 Determination of 500 pesticides and related chemicals residues in fruits and vegetables-Gas chromatography-mass spectrometry [S].

[5] 姜成君, 殷帅, 孟庆玉, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定中草药保健食品中 15 种有机磷和氨基甲酸酯类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 2495–2501.
Jiang CJ, Yin S, Meng QY, *et al.* Simultaneous determination of 15 kinds of organophosphorus and carbamate pesticides in herbal health foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(7): 2495–2501.

[6] GB/T 14552-2003 水、土中有机磷农药测定的气相色谱法[S].

- GB/T 14552-2003 Method of gas chromatography for determination of organophosphorus pesticides in water and soil [S].
- [7] CJ/T 144-2001 城市供水水质检验方法标准[S].
CJ/T 144-2001 Standard methods for the examination of water of urban water supply [S].
- [8] 徐潇颖, 刘柱, 朱炳祺, 等. 在线固相萃取-超高效液相色谱-线性离子阱串联质谱法直接测定水中 10 种藻类毒素[J]. 分析化学, 2017, 45(11): 1703-1710.
Xu XY, Liu Z, Zhu BQ, *et al.* Simultaneous determination of 10 kinds of algal toxins in water samples by online solid phase extraction coupled with ultra high performance liquid chromatography-quadrupole linear ion trap mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2017, 45(11): 1703-1710.
- [9] 何欣, 马洋帆, 赵红霞, 等. 固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法同时检测环境水样中 24 种农药残留[J]. 分析测试学报, 36(12): 1487-1493.
He X, Ma YF, Zhao HX, *et al.* Simultaneous determination of 24 pesticide residues in environmental water using solid-phase extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2017, 36(12): 1487-1493.
- [10] 常青云, 周欣, 高书涛, 等. 悬浮固化液相微萃取-气相色谱联用测定水样中有机磷农药残留[J]. 分析化学, 2012, 40(4): 523-528.
Chang QY, Zhou X, Gao ST, *et al.* Determination of organophosphorus pesticide residues in water samples by suspension curing liquid phase microextraction and gas chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2012, 40(4): 523-528.
- [11] 李静, 王柯, 刘畅. 液相微萃取技术及其在食品分析中应用现状[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2592-2603.
Li J, Wang K, Liu C. Liquid-phase microextraction technique and its application on food analysis [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(7): 2592-2603.
- [12] 臧晓欢, 王春, 高书涛, 等. 分散液相微萃取-气相色谱联用分析水样中菊酯类农药残留[J]. 分析化学, 2008, 36(6): 765-769.
Zang XH, Wang C, Gao ST, *et al.* Analysis of pyrethroid pesticides in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2008, 36(6): 765-769.
- [13] 滕瑞菊, 王欢, 王雪梅, 等. 超声辅助分散液液微萃取-高效液相色谱法快速测定水样中的 6 种农药[J]. 分析化学, 2017, 45(2): 275-281.
Teng RJ, Wang H, Wang XM, *et al.* Rapid determination of six pesticides in water samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Chem, 2017, 45(2): 275-281.
- [14] 白沙沙, 李芝, 臧晓欢, 等. 磁性多壁碳纳米管固相萃取-分散液液微萃取-气相色谱法测定水和绿茶中酰胺类除草剂残留[J]. 分析化学, 2013, 41(8): 1177-1182.
Bai SS, Li Z, Zang XH, *et al.* Graphene-based magnetic solid phase extraction-dispersive liquid liquid microextraction combined with gas chromatographic method for determination of five acetanilide herbicides in water and green tea samples [J]. Chin J Anal Chem, 2013, 41(8): 1177-1182.
- [15] 崔艳华, 姚伟宣, 张素玲, 等. 多壁碳纳米管/聚二甲基硅氧烷涂层顶空固相微萃取与气相色谱联用测定环境水和果汁中菊酯类农药残留[J]. 分析测试学报, 2015, 34(4): 375-380.
Cui YH, Yao WX, Zhang SL, *et al.* Determination of pyrethroid pesticide residues in environmental water and juice samples by graphene/polydimethylsilane fiber assisted headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography [J]. J Instrum Anal, 2015, 34(4): 375-380.
- [16] 王明雨, 苏丽清, 张少君, 等. Fe₃O₄ 磁性多壁碳纳米管分散固相萃取水中的有机氯污染物[J]. 山东大学学报(工学版), 2017, 47(4): 117-126.
Wang MY, Su LQ, Zhang SJ, *et al.* Fe₃O₄ magnetic dispersive solid phase extraction with graphene for determination for organochlorine pesticides contaminants in water [J]. J Shandong Univ (Eng Sci), 2017, 47(4): 117-126.
- [17] 邱霞琴, 岳都盛. 磁性多壁碳纳米管纳米复合物在菊酯类农残检测中的应用研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(12): 77-79.
Qiu XQ, Yue DS. The application of magnetite graphene nanocomposite in the determination of pyrethroid pesticides [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(12): 77-79.
- [18] 吴科盛, 许恒毅, 郭亮, 等. 磁性固相萃取在检测分析中的应用研究进展[J]. 食品科学: 2011, 32(23): 317-320.
Wu KS, Xu HY, Guo L, *et al.* Progress in applications of magnetic solid phase extraction in detection and analysis [J]. Food Sci, 2011, 32(23): 317-320.
- [19] Han YT, Song L, Zou N, *et al.* Rapid multiple filtration cleanup method for the determination of 124 pesticide residues in rice, wheat, and corn [J]. J Sep Sci, 2017, 40: 878-884.
- [20] 荣杰峰, 韦航, 李亦军, 等. 羟基化多壁碳纳米管分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定茶叶中 21 种有机磷农药[J]. 色谱, 2016, 34(2): 194-201.
Rong JF, Wei H, Li YJ, *et al.* Determination of 21 organophosphorus pesticides in tea by gas chromatography-mass spectrometry coupled with hydroxylated multi-walled carbon nanotubes based on dispersive solid-phase extraction [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(2): 194-201.
- [21] Wu M, Wang LY, Zeng BZ, *et al.* Ionic liquid polymer functionalized carbon nanotubes-doped poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) for highly efficient solid-phase microextraction of carbamate pesticides [J]. J Chromatogr A, 2016, 1444: 42-49.
- [22] Mahpishanian S, Sereshti H. One-step green synthesis of β -cyclodextrin/iron oxide-reduced graphene oxide nanocomposite with high supramolecular recognition capability: Application for vortex-assisted magnetic solid phase extraction of organochlorine pesticides residue from honey samples [J]. Food Chem, 2017, 226: 32-43.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



耿慧春, 助理研究员, 从事食品安全检测研究工作。

E-mail: huichungeng@163.com

梅文泉, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测研究。

E-mail: wenquan_mei@hotmail.com