·研究论文·

DOI: 10.16801/j.issn.1008-7303.2017.0080

多壁碳纳米管固相萃取气相色谱-串联质谱法测定 乌龙茶及土壤中10种三嗪类除草剂残留

方 灵, 苏德森, 刘文静, 傅建炜, 林 虬*

(福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所/福建省精密仪器农业测试重点实验室,福州350003)

摘 要:建立了乌龙茶及土壤中10种三嗪类除草剂(西玛津、莠去津、扑灭津、特丁津、敌草 净、环丙津、西草净、莠灭净、扑草净和特丁净)残留的气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)分析 方法。样品经乙腈提取后,以多壁碳纳米管(MWCNTs)、N-丙基乙二胺(PSA)、C₁₈、 MgSO4为净化剂分散净化后,在GC-MS/MS多反应监测(MRM)模式下进行测定,空白基质匹 配标准曲线外标法定量。研究了不同提取溶剂、不同吸附剂种类及用量对提取净化效率的影 响。结果表明:在各自质量浓度范围内(西草净和扑草净在10~500 µg/kg,其余8种除草剂在 5~500 µg/kg)具有良好线性关系,相关系数(r)均大于0.99,10种三嗪类除草剂的定量限 (LOQ)为5.0~10 µg/kg。在5~100 µg/kg添加水平下,10种三嗪类除草剂在乌龙茶和土壤中的 平均回收率在75%~111%之间,相对标准偏差(RSD)在3.1%~8.7%(n=6)之间。该方法操作简 单、净化效果好、灵敏度高,具有良好的适用性,能够满足乌龙茶及土壤中10种三嗪类除草 剂残留分析测定的要求。

关键词:多壁碳纳米管; 气相色谱-串联质谱; 乌龙茶; 土壤; 三嗪类除草剂; 残留 中图分类号: S482.4; TQ450.263 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2017)05-0617-07

Determination of 10 triazine herbicides residues in oolong tea and soil by gas chromatography-tandem mass spectrometry with multi-walled carbon nanotubes based on solid-phase extraction

FANG Ling, SU Desen, LIU Wenjing, FU Jianwei, LIN Qiu*

(Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Fujian Academy of Agricultural Sciences/ Key Laboratory of Precision Instrument and Agriculture of Fujian Province, Fuzhou 350003, China)

Abstract: A gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) method has been developed for detecting 10 triazine herbicides (simazine, atrazine, propazine, terbuthylazine, desmetryn, cyprazine, simetryn, ametryn, prometryn, terbutryn) residues in oolong tea and soil. After extracted by acetonitrile , the samples were purified with multi-walled carbon nanotubes, PSA, C_{18} , MgSO₄ and analyzed by GC-MS/MS in multiple reaction monitoring mode. Pesticides were quantified by using the blank matrix matching solution of external standard method. Effects of the type of extraction solvents, and the type

收稿日期: 2017-05-23; 录用日期: 2017-08-14.

基金项目:福建省属公益类科研院所基本科研专项 (2016R1024-5);国家农产品质量安全风险评估专项 (GJFP2017005).

作者简介:方灵,女,硕士,研究方向为农药残留分析,**E-mail:** flonly@qq.com; *林虬,通信作者 (Author for correspondence),男,硕士,副研究员,研究方向为农产品质量安全与风险评估, **E-mail:** linqiu3163@163.com

and the dosage of adsorbents were then investigated. The results showed that linearity of the curves for 10 triazine herbicides all had correlation coefficients greater than 0.99 (10-500 μ g/kg for simetryn and prometryn, 5-500 μ g/kg for others). The limits of quantifications were 5.0-10 μ g/kg. The average recoveries were 75%-111%, and the RSD (*n*=6) were 3.1%-8.7%. This work provided a method with good applicability, better purifying effect and high sensitivity, which could meet the requirements of triazine herbicides residue analysis in oolong tea and soil.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; GC-MS/MS; oolong tea; soil; triazine herbicides; residues

三嗪类除草剂为均三氮苯类除草剂,广泛应 用于预防杂草生长。目前,中国茶园中登记的三 嗪类除草剂有西玛津、扑草净、莠去津等,由于 该类除草剂用量较大、水溶性较强、化学性质稳 定且残留时间较长,使用后可能会对农作物、土 壤、水源等造成污染^[1-4]。有研究发现,莠去津、 西玛津等三嗪类除草剂能干扰和破坏生物体的内 分泌系统及免疫系统^[5]。近年来,随着对食品安全 要求的提高,中国对植物源食品中三嗪类除草剂 的残留制定了严格的限量标准,规定西玛津、莠 去津等三嗪类除草剂的最大残留限量 (MRL) 值为 20~500 μg/kg^[6]。

多壁碳纳米管 (MWCNTs) 是由多个碳六元环 组成的类似石墨的纳米级中空管,与石墨化碳相 比比表面积更大,改性后的多壁碳纳米管在有机 溶剂中具有良好的分散性。目前,多壁碳纳米管 在农药、兽药残留分析检测中已有应用[7-8],采用 多壁碳纳米管作为净化剂,以改进的 QuEChERS 方法净化,与传统的前处理方法相比,能够提高 净化效率、节约成本。目前, 三嗪类除草剂残留 分析方法主要有气相色谱法、气相色谱-串联质谱 法、液相色谱法及液相色谱-串联质谱法[9-16]。其 中,气相色谱法和液相色谱法对于分离检测多种 农药存在困难,液相色谱-串联质谱的成本较高, 普及率较低,操作相对复杂。因此,开发一种高 效、高灵敏度、成本较低的除草剂检测方法十分 必要。本研究以多壁碳纳米管、N-丙基乙二胺 (PSA)、C₁₈和 MgSO₄作为净化剂,以改进的 QuEChERS 方法萃取去除共提取物杂质,结合气 相色谱-串联质谱检测技术, 拟建立乌龙茶及土壤 中10种三嗪类除草剂(西玛津、莠去津、扑灭 津、特丁津、敌草净、环丙津、西草净、莠灭 净、扑草净和特丁净)残留的分析方法。

1 材料与方法

1.1 仪器、药剂与试剂

Shimadzu GC-MS/MS TQ8040 气相色谱-串 联质谱仪(日本岛津公司); KQ-500DE 超声仪(昆山 市超声仪器有限公司); Anke TDL-5-A 离心机(上 海安亭科学仪器厂); 涡旋振荡器(德国 IKA 公司)。

西玛津 (simazine)、莠去津 (atrazine)、扑灭津 (propazine)、特丁津 (terbuthylazine)、敌草净 (desmetryn)、环丙津 (cyprazine)、西草净 (simetryn)、莠灭净 (ametryn)、扑草净 (prometryn) 和特丁净 (terbutryn) 标准品,纯度均 ≥ 96%,均 购自 Dr. Ehrenstorfer 公司 (德国)。

乙腈、乙酸乙酯均为色谱纯 (Dikma,中国); 丙酮 (色谱纯,国药集团化学有限公司); 多壁碳 纳米管 (直径 10~20 nm,长度 10~30 μm,纯度 98%),(北京德科岛金公司); N-丙基乙二胺、 C₁₈(博纳艾杰尔科技公司)。

乌龙茶 (干样) 及土壤样品均采自福建安溪茶 园,样品经粉碎后过 20 目筛,密封,备用。

1.2 试验方法

1.2.1 标准溶液的配制及标准曲线的绘制

单标储备液:分别准确称取 10 mg (精确至 0.01mg)各药剂标准品,用丙酮溶解并定容于 10 mL 容量瓶中,配成 1 000 mg/L 的单标储备液,于 -20 ℃ 保存。

混合标准工作液:分别移取 0.1 mL 单标储备 液,用丙酮稀释并定容于 10 mL 容量瓶中,配成 10 mg/L 的混合标准工作液,于 -20 ℃ 保存。

空白基质匹配标准工作溶液:准确移取一定 量的混合标准工作液,用空白样品提取液稀释为 5、10、50、100、200、500 μg/L的系列工作液, 配制成系列空白基质匹配标准溶液,现配现用。 外标法定量。以峰面积为纵坐标,溶液质量浓度 为横坐标,绘制工作曲线。 1.2.2 样品前处理 准确称取 1.00 g 样品于 50 mL 离心管中,依次加入 3 mL 饱和氯化钠溶液和 5 mL 乙腈,涡旋振荡后超声提取 30 min,于 5 000 r/min 下离心 5 min;取上清液,重复提取 1 次,合并上 清液;取 1 mL 上清液于 2 mL 净化管 (包含 15 mg MWCNTs、30 mg PSA、30 mg C₁₈、150 mg MgSO₄),漩涡振荡 10 min,于 5 000 r/min 下离 心 5 min;取上清液,过 0.22 μm 滤膜,待 GC-MS/MS 分析。

1.2.3 色谱与质谱检测条件 色谱条件: Rxi-5 Sil MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度 250 ℃; 柱温: 柱温箱初始温度为 60 ℃, 以 15 ℃/min 升至 200 ℃, 保持 2 min, 再以 10 ℃/min 升至 280 ℃, 保持 5 min; 不分流进样; 进样量 1 μL; 载气为高纯氦气 (99.999%), 流速 1 mL/min。

质谱条件:电子轰击离子源(EI源);离子源 电压 70 eV;离子源温度 200 ℃;接口温度 250 ℃; 溶剂延迟 2.5 min;多反应监测模式(MRM)。每种 药剂分别选择 1 个定量离子对,2 个定性离子对。 10 种待测组分的保留时间、定量离子、定性离子 见表 1。

1.2.4 添加回收试验 称取样品,加入适量混合标准工作液,混匀静置 10 min 后,按 1.2.2 和 1.2.3 节的步骤进行样品前处理和分析测定。添加水平为 5、50 和 100 ug/kg,每个水平重复 6 次,并设空白对照。计算回收率和相对标准偏差 (RSD)。

2 结果与讨论

2.1 色谱、质谱检测方法的建立

色谱条件的变化对分析物的峰形和灵敏度有

影响。将单标溶液通过全扫模式逐一全扫后,确 定各组分保留时间,采用程序升温,尽量将各种 农药的保留时间分开,以消除相互干扰,进行不 同时段的离子对扫描,以提高稳定性及重现性。 对于保留时间相近的药剂,采用 MRM 模式进行 扫描后,通过对离子对进行区分,可以实现对未 完全分离的目标农药的定性与定量分析。

619

质谱条件的优化主要包括母离子、碰撞能 量、扫描时间等。首先,将各个标准物质扫描 后,选择响应较强、高质量端的碎片离子作为母 离子,随后通过 Smart Database MRM 优化工具确 定各组分的碎片离子信息及最优的碰撞电压,建 立多反应监测模式 (MRM)。其次,选择合适的分 段扫描窗口,根据保留时间设定每一分段的起始 时间和结束时间,每个分段时间内尽量不要选择 过多扫描通道,增加相应的采集点数,以提高分 析准确性。最终创建了10种三嗪类除草剂的GC-MS/MS 检测方法。10种除草剂的色谱-质谱图见 图 1,质谱信息见表 1。

2.2 前处理方法的优化

2.2.1 提取溶剂的优化 目前常用的农药提取溶剂主要有乙腈、丙酮、乙酸乙酯及其混合溶液等,三嗪类除草剂的极性较强,因此选择极性中等及以上的提取溶剂提取。本研究分别考察了乙腈、V(乙腈):V(丙酮)=1:1、V(乙腈):V(乙酸乙酯)=1:1和V(丙酮):V(乙酸乙酯)=1:1共4种不同提取溶剂在茶叶和土壤基质中对目标农药的提取效率,结果如图2所示。

从图 2 可以看出: 以乙腈为提取溶剂时, 10 种三嗪类除草剂在茶叶及土壤基质中的平均回

编号 除草剂 保留时间 离子碎片信息 碰撞电压 Collision energy/eV Herbicide Retention time/min No Information of ion fragments, m/z1 西玛津 simazine 10.909 201.0 > 173.1*, 173.0 > 138.1, 186.0 > 91.1 9.9.9 2 莠去津 atrazine 11.007 215.0 > 58.1*, 200.0 > 122.1, 215.0 > 173.1 12, 12, 9 3 扑灭津 propazine 11.075 214.0 > 172.1*, 229.0 > 58.1, 229.0 > 187.1 9, 15, 9 特丁津 terbuthylazine 4 11.333 214.0 > 71.1*, 214.0 > 132.1, 173.0 > 138.1 18, 12, 9 敌草净 desmetryn 5 12.462 213.0 > 171.1*, 213.0 > 58.1, 198.0 > 108.1 9, 12, 12 环丙津 cyprazine 6 12.523 212.0 > 109.1*, 212.0 > 170.0, 170.0 > 109.1 24, 12, 12 7 西草净 simetryn 12.866 213.0 > 170.1*, 213.0 > 185.1, 213.0 > 137.2 12, 9, 18 8 莠灭净 ametryn 12.953 12, 9, 12 227.0 > 58.1*, 227.0 > 185.2, 227.0 > 170.1 9 扑草净 prometryn 13.017 241.0 > 58.1*, 241.0 > 184.1, 226.0 > 184.2 12, 12, 12 10 特丁净 terbutryn 13.334 185.0 > 170.1*, 241.0 > 185.1, 241.0 > 170.1 9, 6, 15

表1 10种三嗪类除草剂质谱信息

注: * 为定量离子对 (quantitative ion pairs).

Table 1 Mass spectrum information for 10 triazine herbicides



1. 西玛津 simazine; 2. 莠去津 atrazine; 3. 扑灭津 propazine; 4. 特丁津 terbuthylazine; 5. 敌草净 desmetryn; 6. 环丙津 cyprazine; 7. 西草净 simetryn; 8. 莠灭净 ametryn; 9. 扑草净 prometryn; 10. 特丁净 terbutryn

图 1 茶叶空白 (A)、茶叶空白样品添加 (10 μg/kg, B)、土壤空白 (C)、土壤空白样品添加 (10 μg/kg, D) 的总离子流色谱图





nne, 2. 雾云洋 auaznie, 5. 行火洋 propazine, 4. 待了洋 terbuluryiaznie, 5. 战平洋 desineu yri, 6. 坏肉洋 cyprazine, 7. 凶 8. 莠灭净 ametryn; 9. 扑草净 prometryn; 10. 特丁净 terbutryn



Fig. 2 Spiked recoveries of 10 triazine herbicides in the tea (A) and soil (B) samples extracted with different extraction solvents

收率在 80%~120% 之间,这可能是由于乙腈对此 类农药的溶解度较大,且共提取物较少,故提取 效果较好;而其余 3 种提取溶剂的提取效率均偏 低,可能是这些提取溶剂的共提取物较多,产生 了较强的基质效应,从而对目标物的响应产生抑 制。综合考虑,最终选择乙腈为提取溶剂。

2.2.2 净化条件的优化 乌龙茶及其土壤基质比 较复杂,含有大量杂质,对目标组分的定性与定 量分析有干扰,因此需要对样品进行净化。 PSA 是弱阴离子交换吸附剂,可以去除样品基质 中的脂肪酸、有机酸、酚类等,但其吸附色素能 力有限;改性的 MWCNTs 比表面积大,吸附能力 较高,可以有效吸附色素、脂肪酸等基质干扰成 分; C₁₈填料主要用于去除样品基质中脂类等弱极 性干扰物等; GCB 能够有效吸附色素、甾醇等干 扰物^[7]; 无水 MgSO₄ 能充分吸收基质中的水分。

为了有效去除有机酸、色素等杂质,本研究 对 MWCNTs、PSA、C₁₈、GCB 的含量进行了优 化。固定离心管中无水硫酸镁的含量 (150 mg), 在离心管中分别加入不同含量的 MWCNTs、PSA、 C₁₈ 及 GCB,得到含有不同净化剂的组合。

组合 A: 10 mg MWCNTs+30 mg PSA + 30 mg C₁₈ + 150 mg MgSO₄

组合 B: 15 mg MWCNTs+30 mg PSA + 30 mg C₁₈ + 150 mg MgSO₄

组合 C: 20 mg MWCNTs+30 mg PSA + 30 mg

 $C_{18} + 150 \text{ mg MgSO}_4$

组合 D: 15 mg GCB+30 mg PSA + 30 mg C₁₈ + 150 mg MgSO₄

组合 E: 15 mg MWCNTs + 150 mg MgSO₄

组合 F: 30 mg PSA + 30 mg C₁₈ + 150 mg MgSO₄ 按照 1.2.2 节的方法进行茶叶样品提取,提取 液分别用以上组合净化。结果显示:茶叶样品经 组合 F 净化后的提取液颜色最深,净化效果差; 经组合 A、D 和 E 净化后的溶液颜色相差不大, 但回收率明显低于组合 B 和 C;经组合 B 和 C 净 化后的溶液颜色及回收率相差不大,但组合 B 中 MWCNTs 的用量相对较少。土壤样品分别经上述 6 种组合净化后的溶液颜色差别不大。从图 1 可以 看出,样品经净化后,在目标物出峰处基本无干 扰。综合考虑,最终选择组合 B (15 mg MWCNTs + 30 mg PSA + 30 mg C₁₈ + 150 mg MgSO₄) 作为净 化剂。

2.3 方法的线性范围与灵敏度

结果 (表 2) 表明: 西草净和扑草净在 10~ 500 μg/kg, 其余 8 种药剂在 5~500 μg/kg 范围内 线性关系良好, 相关系数 (r) 均大于 0.99, 10 种 三嗪类除草剂的 LOQ 在 5.0~10 μg/kg 之间。

2.4 方法的准确度及精密度

从表 3 可以看出: 在 5~100 μg/kg 3 个添加水 平下,平均回收率在 75%~111% 之间,相对标准 偏差 (RSD)(*n* = 6) 在 3.1%~8.7% 之间。表明该方 法的准确度与精密度均能满足于农药残留分析检 测的要求^[6]。

2.5 实际样品分析

利用本研究建立的方法,分别对市场上随机 抽取的 10 份乌龙茶样品及土壤样品进行上述 10 种三嗪类除草剂的检测。结果显示:茶叶样品 中均未检出三嗪类除草剂残留;其中一份土壤样 品检测出莠去津,为 45.9 μg/kg。

3 结论

本研究建立了乌龙茶及土壤中 10 种三嗪类除 草剂 (西玛津、莠去津、扑灭津、特丁津、敌草 净、环丙津、西草净、莠灭净、扑草净和特丁净) 残留的气相色谱-串联质谱 (GC-MS/MS) 测定方 法。以乙腈为提取溶剂,通过采用改进 QuEChERS 方法进行净化,以 15 mg MWCNTs + 30 mg PSA +

表 2 10 种三嗪类除草剂的线性方程、相关系数及定量限 Table 2 Linear equation, correlation, and LOQ of 10 triazine herbicides

| 编号 No. | 除草剂 Herbicide | 基质 Matrix | 线性方程 Linear equation | 相关系数 r | 定量限 LOQ/(µg/kg) |
|-----------|--------------------|--------------|--|-----------|--------------------|
| 1 | 西玛津 simazine | 茶叶 Tea | $y = 4.619 \times 10^5 x + 1\ 963.642$ | 0.999 | 5.0 |
| | | 土壤 Soil | $y = 4.007 \times 10^5 x - 2\ 206.753$ | 0.999 | 5.0 |
| 2 | 莠去津 atrazine | 茶叶 Tea | $y = 4.024 \times 10^5 x + 3\ 265.232$ | 0.999 | 5.0 |
| | | 土壤 Soil | $y = 3.417 \times 10^5 x + 1\ 120.655$ | 0.999 | 5.0 |
| 3 | 扑灭津 propazine | 茶叶 Tea | $y = 5.456 \times 10^5 x - 3\ 822.962$ | 0.999 | 5.0 |
| | | 土壤 Soil | $y = 4.154 \times 10^5 x + 1\ 409.272$ | 0.999 | 5.0 |
| 4 | 特丁津 terbuthylazine | 茶叶 Tea | $y = 4.356 \times 10^5 x - 607.996$ | 0.999 | 5.0 |
| | | 土壤 Soil | $y = 3.387 \times 10^5 x + 1\ 050.029$ | 0.999 | 5.0 |
| 5 | 敌草净 desmetryn | 茶叶 Tea | $y = 5.037 \times 10^5 x - 1\ 261.235$ | 0.999 | 5.0 |
| | | 土壤 Soil | $y = 3.011 \times 10^5 x + 3\ 652.467$ | 0.999 | 5.0 |
| 6 | 环丙津 cyprazine | 茶叶 Tea | $y = 6.184 \times 10^5 x - 1\ 039.738$ | 0.999 | 5.0 |
| | | 土壤 Soil | $y = 4.638 \times 10^5 x - 214.765$ | 0.999 | 5.0 |
| 7 | 西草净 simetryn | 茶叶 Tea | $y = 4.013 \times 10^5 x - 1\ 523.862$ | 0.999 | 10 |
| | | 土壤 Soil | $y = 3.106 \times 10^5 x - 2.416.961$ | 0.999 | 10 |
| 8 | 莠灭净 ametryn | 茶叶 Tea | $y = 4.309 \times 10^5 x - 1\ 169.843$ | 0.999 | 5.0 |
| | | 土壤 Soil | $y = 3.123 \times 10^5 x + 107.579$ | 0.999 | 5.0 |
| 9 | 扑草净 prometryn | 茶叶 Tea | $y = 4.163 \times 10^5 x - 1\ 356.367$ | 0.999 | 10 |
| | | 土壤 Soil | $y = 2.982 \times 10^5 x + 1\ 681.432$ | 0.999 | 10 |
| 10 | 特丁净 terbutryn | 茶叶 Tea | $y = 5.137 \times 10^5 x - 1\ 024.417$ | 0.999 | 5.0 |
| | | 土壤 Soil | $y = 3.965 \times 10^5 x + 812.546$ | 0.999 | 5.0 |

| | Table 3 | Recoveries and relati | ve standard deviation | ns (RSD) of 10 triazir | he herbicides (n=6) | |
|-----------|--------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|--------------|
| 编号 No. | 除草剂 | 添加水平 Spiked level/(µg/kg) | 茶 | 叶 Tea | 土壤 Soil | |
| | Herbicide | | 回收率 Recovery/% | 相对标准偏差 RSD/% | 回收率 Recovery/% | 相对标准偏差 RSD/% |
| 1 | 西玛津 simazine | 5 | 77 | 6.7 | 75 | 6.9 |
| | | 50 | 91 | 6.5 | 109 | 5.9 |
| | | 100 | 101 | 5.1 | 97 | 4.5 |
| 2 | 莠去津 atrazine | 5 | 77 | 7.0 | 111 | 7.4 |
| | | 50 | 90 | 5.7 | 80 | 5.7 |
| | | 100 | 97 | 4.3 | 91 | 4.2 |
| 3 | 扑灭津 propazine | 5 | 80 | 6.4 | 77 | 7.0 |
| | | 50 | 87 | 5.8 | 85 | 6.5 |
| | | 100 | 91 | 3.1 | 102 | 5.0 |
| 4 | 特丁津 terbuthylazine | 5 | 78 | 6.3 | 111 | 7.1 |
| | | 50 | 90 | 4.7 | 82 | 6.0 |
| | | 100 | 92 | 3.7 | 90 | 4.1 |
| 5 | 敌草净 desmetryn | 5 | 80 | 5.9 | 79 | 5.3 |
| | | 50 | 81 | 5.1 | 107 | 5.1 |
| | | 100 | 94 | 4.6 | 108 | 4.3 |
| 6 | 环丙津 cyprazine | 5 | 107 | 5.9 | 110 | 6.3 |
| | | 50 | 84 | 4.3 | 108 | 6.0 |
| | | 100 | 90 | 3.9 | 106 | 5.5 |
| 7 | 西草净 simetryn | 10 | 84 | 6.4 | 106 | 8.7 |
| | | 50 | 90 | 6.0 | 106 | 6.6 |
| | | 100 | 98 | 5.3 | 97 | 4.6 |
| 8 | 莠灭净 ametryn | 5 | 108 | 7.0 | 79 | 7.5 |
| | | 50 | 92 | 6.5 | 80 | 6.3 |
| | | 100 | 97 | 5.0 | 86 | 5.7 |
| 9 | 扑草净 prometryn | 10 | 77 | 5.6 | 82 | 5.3 |
| | | 50 | 81 | 4.3 | 81 | 4.5 |
| | | 100 | 93 | 4.0 | 89 | 3.8 |
| 10 | 特丁净 terbutryn | 5 | 76 | 6.1 | 75 | 5.9 |
| | | 50 | 83 | 4.7 | 82 | 4.1 |
| | | 100 | 92 | 3.8 | 94 | 4.3 |
| | | | | | | |

表 3 10 种三嗪类除草剂添加回收率及相对标准偏差 (n=6)

30 mg C₁₈+150 mg MgSO₄ 为净化剂,能够有效去 除色素、有机酸等杂质,提取及净化均取得理想 效果。10种三嗪类除草剂在 5~500 µg/kg 范围内 线性关系良好,回收率、重现性、灵敏度均能满 足痕量分析检测的要求。MWCNTs 有望作为一种 新型的净化吸附剂,应用于农药残留检测。本研 究所建立的方法,提取效率高、检测灵敏度高, 样品处理操作简单,能够满足于乌龙茶及土壤中 三嗪类除草剂残留的分析测定。

参考文献 (Reference):

[1] KÖCK-SCHULMEYER M, GINEBREDA A, GONZÁLEZ S, et al.

Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain)[J]. Chemosphere, 2012, 86(1): 8-16.

- [2] PICHON V, CHEN L, HENNION M C, et al. Preparation and evaluation of immunosorbents for selective trace enrichment of phenylurea and triazine herbicides in environmental waters[J]. Anal Chem, 1995, 67(14): 2451-2460.
- [3] DE ARMAS E D, MONTEIRO R T R, ANTUNES P M, et al. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes[J]. Quim Nova, 2007, 30(5): 1119-1127.
- [4] MARTIN E T, MCGUIRE C M, MUBARAK M S, et al. Electroreductive remediation of halogenated environmental pollutants[J]. Chem Rev, 2016, 116(24): 15198-15234.

- [5] HINCAPIÉ M, MALDONADO M I, OLLER I, et al. Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances[J]. Catal Today, 2005, 101(3-4): 203-210.
- [6] 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2016[S]. 北京:中国标准出版社, 2017.
 National food safety standard-Maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [7] 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 J F, WEI H, LI Y J, 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.

- [8] 曹慧, 陈小珍, 朱岩, 等. 多壁碳纳米管固相萃取技术同时测定蜂蜜 中多类兽药残留[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(12): 2710-2715. CAO H, CHEN X Z, ZHU Y, et al. Simultaneous determination of multi-veterinary drug residues in honey by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and multiwalled carbon nanotubes cleaning[J]. Chem J Chin Univ, 2013, 34(12): 2710-2715.
- [9] TOLEDANO R M, CORTÉS J M, ANDINI J C, et al. Large volume injection of water in gas chromatography-mass spectrometry using the through oven transfer adsorption desorption interface: application to multiresidue analysis of pesticides[J]. J Chromatogr A, 2010, 1217(28): 4738-4742.
- [10] 周利,罗逢健,张新忠,等.纳米竹炭分散固相萃取/超高效液相色 谱-串联质谱法测定绿茶中的农药多残留[J].分析测试学报,2014, 33(6):642-647.

ZHOU L, LUO F J, ZHANG X Z, et al. Determination of multipesticide residues in green tea by nano bamboo charcoal-dSPE/Ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Instrum Anal, 2014, 33(6): 642-647.

[11] 张华威,刘慧慧,田秀慧,等.凝胶色谱-固相萃取-气相色谱-串联质 谱法测定水产品中9种三嗪类除草剂[J].质谱学报,2015,36(2): 177-184. ZHANG H W, LIU H H, TIAN X H, et al. Determination of 9 triazine herbicides in aquatic products by GPC-SPE-GC-MS/MS[J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2015, 36(2): 177-184.

- [12] 彭金云, 韦良兴, 农克良, 等. 基质固相分散气相色谱法测定甘蔗中 三嗪类除草剂[J]. 分析试验室, 2010, 29(6): 49-52.
 PENG J Y, WEI L X, NONG K L, et al. Matrix solid-phase dispersion and gas chromatography for the determination of triazine herbicides in sugarcane[J]. Chin J Anal Lab, 2010, 29(6): 49-52.
- [13] 祁彦, 占春瑞, 张新忠, 等. 高效液相色谱法测定大豆中13种三嗪 类除草剂多残留量[J]. 分析化学, 2006, 34(6): 787-790.
 QI Y, ZHAN C R, ZHANG X Z, et al. Simultaneous determination of thirteen triazine herbicides residues in soybeans by high performance liquid chromatography[J]. Chin J Anal Chem, 2006, 34(6): 787-790.
- [14] 田宏哲,白雪松,苑馨方,等. 气相色谱-电子捕获检测器同时测定 瓜果类蔬菜中15种除草剂残留[J].农药学学报,2016,18(5):625-632.

TIAN H Z, BAI X S, YUAN X F, et al. Simultaneous determination of fifteen herbicides in cucurbitaceous and solanaceous vegetables by gas chromatography with electron caption detector[J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(5): 625-632.

- [15] 郭立群, 徐军, 董丰收, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质 谱法同时检测玉米及其土壤中烟嘧磺隆、莠去津及氯氟吡氧乙酸 残留[J]. 农药学学报, 2012, 14(2): 177-184.
 GUO L Q, XU J, DONG F S, et al. Simultaneous determination of nicosulfuron, atrazine and fluroxypyr in soil and corn by ultraperformance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Chin J Pestic Sci, 2012, 14(2): 177-184.
- [16] 张新忠, 马晓东, 张伟国, 等. 气相色谱化学电离二级质谱法测定土 壤中16种三嗪类除草剂的残留[J]. 分析化学, 2008, 36(6): 781-787.

ZHANG X Z, MA X D, ZHANG W G, et al. Determination of sixteen triazine herbicide residues in soil by gas chromatography-chemical Ionization tandem mass spectrometry[J]. Chin J Anal Chem, 2008, 36(6): 781-787.