

表面活性剂辅助-凝固-漂浮分散液-液微萃取-高效液相色谱法检测葡萄酒中 4 种三嗪类除草剂残留

郭亚芸^{*1}, 张宗磊², 韩晓梅¹, 史红梅¹, 丁燕¹, 王哲¹

(1. 山东省葡萄研究院, 济南 250100; 2. 山东泰田新药研发有限公司, 济南 250062)

摘要: 建立了表面活性剂辅助-凝固-漂浮分散液-液微萃取-高效液相色谱 (SA-DLLME-SFO-HPLC) 法检测葡萄酒中西玛津、莠去津、特丁津和扑草净 4 种三嗪类除草剂残留的分析方法。考察了萃取剂的类型、萃取剂和表面活性剂的体积、萃取时间和盐效应等对萃取效率的影响, 确定最佳萃取条件为: 20 μL 十一醇作为萃取剂, 2 μL 0.25 g/L 的 Tween-20 水溶液作为分散剂, 萃取时间 10 min, 氯化钠的质量浓度为 250 g/L。结果表明: 西玛津、莠去津、特丁津和扑草净的线性范围为 0.008~5 mg/L, 检出限分别为 2.4、1.8、2.0 和 2.8 $\mu\text{g/L}$, 富集倍数在 24.5~32.4 之间。在 0.008、0.08 和 2.4 mg/L 添加水平下, 西玛津、莠去津、特丁津和扑草净在葡萄酒中的回收率在 84%~102% 之间, 相对标准偏差 ($n=5$) 在 2.1%~6.9% 之间。该方法可用于葡萄酒中西玛津、莠去津、特丁津和扑草净残留量的测定。

关键词: 分散液液微萃取; 高效液相色谱; 三嗪类除草剂; 葡萄酒

中图分类号: S482.4; TQ450.263

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2017)05-0624-07

Development and application of a screening method for four kinds of triazine herbicides determination in wine samples using SA-DLLME-SFO-HPLC

GUO Yayun^{*1}, ZHANG Zonglei², HAN Xiaomei¹, SHI Hongmei¹, DING Yan¹, WANG Zhe¹

(1. Shandong Academy of Grape, Ji'nan 250100, China; 2. Shandong Taitian New Drug Development Co., Ltd., Ji'nan 250062, China)

Abstract: A new method, using on surfactant assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets (SA-DLLME-SFO), and high performance liquid chromatography (HPLC) has been developed for the enrichment and determination of triazine herbicides in wine samples. Various experimental parameters affecting the extraction efficiencies, such as extraction solvent, extraction solvent volume, surfactant volume, extraction time and salt concentration were investigated and optimized. The following optimized conditions: extraction solvent, 20 μL 1-undecanol; dispersive solvent, 2 μL 0.25 g/L Tween-20; extraction time, 10 min; NaCl addition, 250 g/L. Under the optimized conditions, the linear ranges for simazine, atrazine, terbuthylazine and prometryn were from 0.008 to 5 mg/L. The detection limits obtained for simazine, atrazine, terbuthylazine and prometryn were 2.4, 1.8, 2.0 and 2.8 $\mu\text{g/L}$, respectively. The enrichment factor were

收稿日期: 2017-05-09; 录用日期: 2017-08-25.

基金项目: 山东省自然科学基金三院联合基金项目资助 (ZR2015YL060).

作者简介: *郭亚芸, 通信作者 (Author for correspondence), 女, 硕士研究生, 工程师, 主要从事葡萄与葡萄酒农药残留检测技术研究,

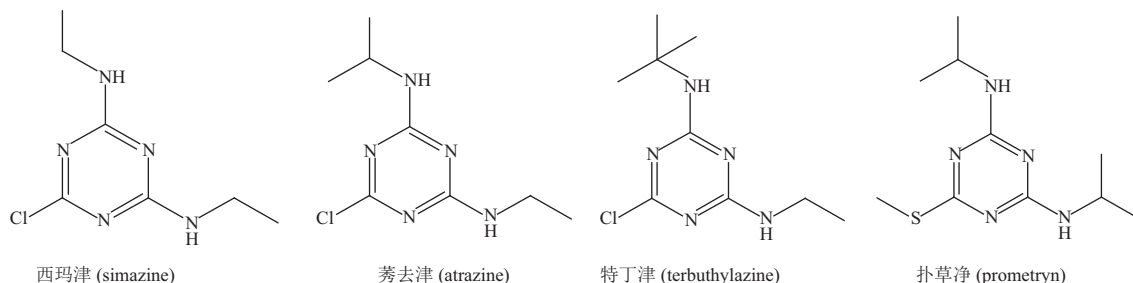
E-mail: guoyayun405@163.com

between 24.5 and 32.4. The recoveries of the different compounds were in the range of 84%-102% with the relative standard deviations were between 2.1% and 6.9% ($n=5$) at the spiked levels of 0.008, 0.08 and 2.4 mg/L. The proposed method was successfully applied to the analysis of simazine, atrazine, terbuthylazine and prometryn in wine.

Keywords: dispersive liquid-liquid microextraction; high performance liquid chromatography; triazine herbicides; wine

三嗪类除草剂又被称作均三氮苯类除草剂, 是预防农田杂草生长的高效除草剂, 在世界范围内被广泛使用^[1]。此类农药可以扰乱人体内分泌, 具有潜在的致癌性。目前, 三嗪类除草剂在葡萄园中的施用量逐年加大, 常用的有西玛津、莠去津、特丁津和扑草净 (图式 1) 等, 该类除草剂多

属于内吸性除草剂, 可通过发酵进入葡萄酒。日本制定了葡萄中莠去津的最大允许残留限量 (MRL 值) 为 0.02 mg/kg, 英国制定了酿酒葡萄或葡萄中莠去津的 MRL 值为 0.05 mg/kg^[2], 中国尚未制定西玛津、莠去津、特丁津和扑草净在葡萄酒中的 MRL 值。



图式 1 4 种三嗪类除草剂的结构式

Scheme 1 Structural formula of 4 kinds of triazine herbicides

目前, 三嗪类农药的检测方法主要有高效液相色谱-质谱法^[3]、气相色谱-质谱法^[4]和高效液相色谱法^[1, 5]等。其中, 常用的前处理方法有固相分散萃取^[7]和固相萃取^[8]等, 但存在操作复杂、有毒有害的有机溶剂用量大等缺点, 因此, 开发简易、高效、灵敏、快捷、污染小的前处理方法十分必要。分散液-液微萃取技术是由 Assadi 等^[9]提出的一种新型的微萃取技术, 它具有操作简单、有毒有害溶剂用量少和富集倍数高等优点, 已在液态奶中拟除虫菊酯农药残留^[10]、葡萄酒中磺胺类除草剂^[11]、邻苯二甲酸酯^[12]、有机磷酸酯^[13]、铜离子和铁离子^[14]等分析过程中得以成功应用。

本研究以西玛津、莠去津、特丁津和扑草净 4 种典型的三嗪类除草剂为研究对象, 采用改进的分散液-液微萃取技术, 即凝固-漂浮分散液-液微萃取技术对样品进行前处理, 选用密度比水小的低毒有机溶剂作为萃取剂, 且其凝固点在室温附近, 既降低了萃取剂的收集难度, 又使操作更加简单。随后, 与高效液相色谱联用分析检测, 构建了葡萄酒中痕量三嗪类除草剂的分析方法, 以

期为检验监督葡萄酒安全提供技术保障, 也为葡萄酒中农药残留国家标准的制定提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent1260 Infinity 液相色谱仪及工作站, 配备真空脱气装置、二元泵、自动进样装置、柱温箱及 DAD 检测器 (美国安捷伦公司); 80-2 离心机 (上海浦东物理光学仪器厂); 万分之一电子天平 (梅特勒-托利多仪器上海有限公司); 雷磁 PH 计 (仪电科学仪器)。

西玛津 (simazine)、莠去津 (atrazine)、特丁津 (terbuthylazine) 和扑草净 (prometryn) 标准品 (纯度 99%, 阿拉丁试剂有限公司); 甲醇 (色谱级), 其余试剂均为市售分析纯, 试验用水均为超纯水。

葡萄酒: 1#(干白, pH=3.2)、2#(干白, pH=3.3)、3#(干红, pH=3.6) 和 4#(干白, pH=3.2), 均购于济南某大型超市。

1.2 检测条件

ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm ×

10 cm, 3.5 μm), 流动相为 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=82:18$, 采用等度洗脱, 流速 0.4 mL/min, 柱温 30 $^{\circ}\text{C}$, 检测器 DAD, 检测波长 223 nm, 进样量 5 μL 。

1.3 标准溶液和模拟酒样的配制

标准储备液: 准确称取 4 种三嗪类除草剂标准品各 10.0 mg 于 50 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解并定容, 配成质量浓度为 0.2 g/L 的混合标准储备液, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存, 备用。

模拟酒样: 配制体积分数为 12% 的乙醇溶液, 加入适量酒石酸, 调节 pH 为 3.5。

1.4 分散液-液微萃取方法

准确量取 2.5 mL 含 4 种三嗪类除草剂质量浓度为 0.4 mg/L 的模拟酒样或葡萄酒于 10 mL 具塞尖底玻璃离心管中, 加入 2.5 mL 超纯水, 用 1.25 g NaCl 溶解后, 用微量注射器注入 2 μL 0.25 g/L 的 Tween-20 溶液, 加入 20 μL 十一醇, 振荡使管内形成均匀的乳浊液, 静置 10 min; 于 3 500 r/min 下离心 15 min, 十一醇在液面形成漂浮液珠, 冰浴 50 min, 使液珠凝固; 迅速取出凝固状十一醇, 用 80 μL 甲醇复溶, 过 0.22 μm 滤膜, 待测。

2 结果与讨论

本研究的关键是获得良好的萃取效率和高富集倍数, 根据目标物色谱峰面积的大小来评价萃取效率的高低^[15], 即目标分析物的色谱峰面积越大, 萃取效率越高。

乙醇对萃取效率有较大影响^[16], 基质 pH 值的差异也可能有一定影响。而葡萄酒中乙醇含量的变化范围在 8%~16% 之间, pH 值在 2.7~3.8 之间, 为了使优化试验与实际分析的条件尽量接近, 本研究采用体积分数为 12% 的乙醇水溶液, 用酒石酸调节 pH 值到 3.5, 模拟实际酒样^[16-17]。

2.1 萃取剂种类及萃取体积、萃取时间的选择

选择合适的萃取剂是提高萃取效率的关键。本研究选择密度比水小的萃取剂, 离心分相后萃取剂漂浮于液面, 分离比较困难, 但如果使漂浮的萃取剂凝固, 则萃取剂易于与水相分离^[18]。因此考察了凝固点在室温附近的正癸醇 (m.p. 6 $^{\circ}\text{C}$)、十一醇 (m.p. 11 $^{\circ}\text{C}$)、十二醇 (m.p. 24 $^{\circ}\text{C}$) 和正十六烷 (m.p. 18 $^{\circ}\text{C}$) 的萃取特性。结果发现: 正癸醇因凝固点偏低, 冰浴后分离取出时易熔化损失; 正十六烷疏水性太强, 萃取过程中不易形成乳浊液, 并且离心及冰浴后呈片状漂浮在液面, 取出时难度大, 易损失; 十二醇则存在色谱行为差,

杂峰较多, 且萃取效率比十一醇低。因此最终选择十一醇作为萃取剂。

在以 2 μL 质量浓度为 0.25 g/L 的 Tween-20 水溶液作为分散剂条件下, 分别考察了 10、15、20、25、30 和 40 μL 十一醇对西玛津、莠去津、特丁津和扑草净萃取效率的影响。结果 (图 1) 表明: 4 种目标分析物的色谱峰面积随十一醇体积的增加而增加, 当其体积达到 20 μL 时, 西玛津、莠去津、特丁津和扑草净的色谱峰面积均达到最大值, 即萃取效率达到最大值。之后随其体积增大而降低。其原因是萃取剂体积较小时分析物难以完全进入有机相, 体积过大又降低了有机相中目标分析物的浓度^[17]。

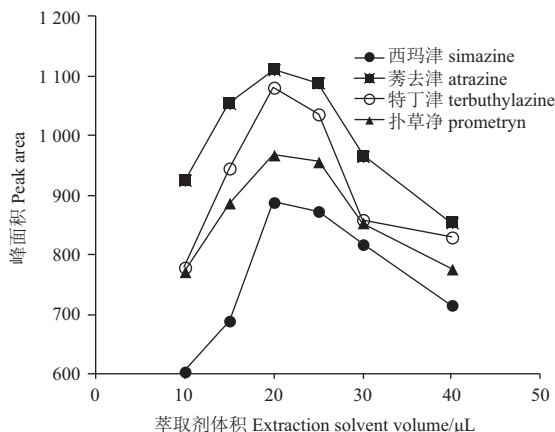


图 1 萃取剂体积的优化

Fig. 1 Optimization of extraction solvent volume

试验中通过改变静置时间 (0、5、10、15、20 min), 考察了萃取时间对目标分析物萃取效率的影响。结果 (图 2) 表明: 萃取时间为 10 min 时, 西玛津、莠去津、特丁津和扑草净的萃取效率最高。因此选定萃取时间为 10 min。

综上所述, 最终选择十一醇作为萃取剂, 萃取体积为 20 μL , 萃取时间为 10 min。

2.2 分散剂种类及用量的选择

在分散液-液微萃取中, 能使萃取剂和水溶液样品较好地混合, 是选择分散剂的重要因素^[19]。结果表明: Tween-20 和 SDS 的水溶液均可使十一醇和葡萄酒样充分互溶, 可用作分散剂。Tween-20 的黏度较大, 取一定量时误差较大, 而十二烷基硫酸钠为固体, 取样量过小时误差也较大, 故先将 Tween-20 和 SDS 分别配成 0.25 g/L 的水溶液。分别考察了 0、1、2、3 和 5 μL 质量浓度为 0.25 g/L 的 Tween-20 和 SDS 对萃取效率的影响。结果显

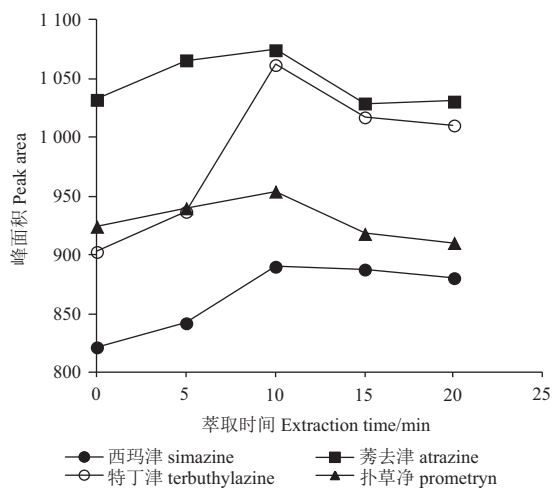


图 2 萃取时间对萃取效率的影响

Fig. 2 Effect of extraction time on extraction efficiency

示：两者均在质量浓度为 0.25 g/L、用量为 2 μ L 的条件下，萃取效率最高，但 Tween-20 的萃取效率要比 SDS 的高。综合考虑，最终选择以 2 μ L 质量浓度为 0.25 g/L 的 Tween-20 作为分散剂 (图 3)。

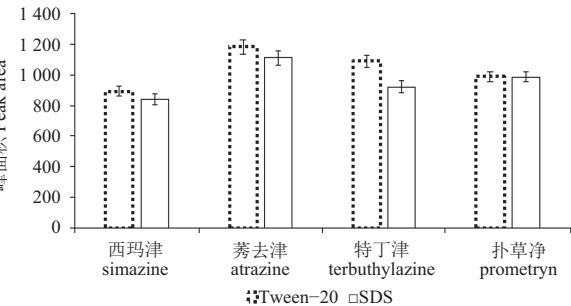


图 3 分散剂种类的优化

Fig. 3 Optimization of different dispersive solvents

2.3 盐浓度对萃取效率的影响

在分散液-液微萃取试验体系中适当增加溶液离子强度，可降低待分析物在溶液中的溶解度，提高分配系数，增强待分析物的响应值^[20]。本研究通过调节样品溶液中 NaCl 的质量浓度来考察离子强度对西玛津、莠去津、特丁津和扑草净萃取效率的影响。结果 (图 4) 显示：NaCl 的质量浓度在 0~280 g/L 范围内 4 种除草剂的萃取效率均随 NaCl 质量浓度的增大而提高；但当 NaCl 的质量浓度达到 280 g/L 时，有盐析出，试验误差大。综合考虑，确定 NaCl 的最佳质量浓度为 250 g/L。

3 方法学验证

3.1 线性关系和检出限

在本研究选定的条件下测定，外标法定量。

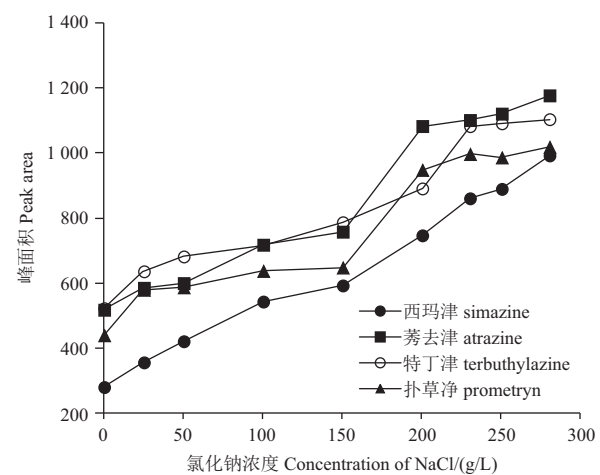


图 4 NaCl 浓度对萃取效率的影响

Fig. 4 Effect of the concentration of NaCl on extraction efficiency

将混合标准溶液分别添加到模拟酒样中，使模拟酒样中除草剂的质量浓度为 0.008~5 mg/L，按照 1.4 节的方法处理。以添加混合标准溶液的模拟酒样中目标分析物的浓度 (x , mg/L) 为横坐标，对应色谱峰峰面积 (y) 为纵坐标，绘制工作曲线。结果 (表 1) 表明，在 0.008~5 mg/L 范围内，西玛津、莠去津、特丁津和扑草净的峰面积与其质量浓度间呈良好的线性关系，相关系数 (r) 在 0.999 7~0.999 9 之间。以 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 计算得到 4 种除草剂的检出限在 1.8~2.8 μ g/L 之间。依照欧盟标准 SANTE 11 945^[21]，将添加回收试验的最低添加水平定为方法的定量限 (LOQ)，为 0.008 mg/L。

本试验采用富集倍数 (EF) 来衡量表面活性剂辅助-凝固-漂浮分散液-液微萃取效率。EF 是以标准溶液的直接进样色谱峰面积与 DLLME 富集后进样的色谱峰面积进行比较，以分析物经萃取后的浓度与样品溶液的初始浓度计算得到^[22]。由表 1 可知：方法的线性关系好，定量限低，富集倍数高。

3.2 方法准确度与精密度

以葡萄酒作为空白基质添加 4 种除草剂，每个水平重复 5 次。结果 (表 2) 表明：在 0.008、0.08 和 2.4 mg/L 3 个添加水平下，4 种葡萄酒中西玛津、莠去津、特丁津和扑草净的添加回收率在 84%~102% 之间，相对标准偏差 (RSD) 在 2.1%~6.9% 之间 ($n=5$)，具有较高的准确度和良好的稳定性，可用于葡萄酒样中 4 种三嗪类除草剂残留的检测。典型色谱图见图 5 所示。

表 1 4 种三嗪类除草剂的线性范围、线性方程、相关系数、检出限、定量限和富集倍数

Table 1 Linear range, linear equation, *r*, limit of detection, limit of quantification, enrichment factor for triazine herbicides

除草剂 Herbicides	线性范围 Linear range/(mg/L)				
	0.008~5				
	线性方程 Linear equation	相关系数 <i>r</i>	富集倍数 (平均值 ± 标准差) Enrichment factor	检出限 Limit of detection/(μg/L)	定量限 Limit of quantification/(mg/L)
西玛津 simazine	$y = 2\,022.6x + 43.7$	0.999 7	25.8 ± 0.8	2.4	0.008
莠去津 atrazine	$y = 2\,634.3x + 25.7$	0.999 8	32.4 ± 1.3	1.8	0.008
特丁津 terbuthylazine	$y = 2\,521.1x + 29.8$	0.999 9	24.5 ± 1.0	2.0	0.008
扑草净 prometryn	$y = 2\,170.3x + 33.2$	0.999 8	26.7 ± 1.2	2.8	0.008

表 2 葡萄酒中 4 种三嗪类除草剂的测定结果 (*n*=5)

Table 2 Determination results of triazine herbicides in wine (*n*=5)

除草剂 Herbicides	添加水平 Spiked level/ (mg/L)	葡萄酒样 Wine samples							
		1#		2#		3#		4#	
		回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD/%	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD/%
西玛津 simazine	0.008	99	6.8	98	6.0	101	6.2	97	6.2
	0.08	94	6.9	92	5.7	90	6.3	95	5.9
	2.4	99	2.3	95	2.5	99	3.1	101	2.8
莠去津 atrazine	0.008	95	6.1	96	6.1	98	6.2	102	5.9
	0.08	85	5.7	88	5.9	92	6.0	86	5.1
	2.4	90	3.0	93	3.2	89	2.9	92	3.8
特丁津 terbuthylazine	0.008	102	5.7	101	5.2	98	4.8	97	5.0
	0.08	99	4.3	102	4.8	96	3.9	98	4.5
	2.4	88	2.1	90	2.7	87	2.2	93	3.4
扑草净 prometryn	0.008	94	4.8	95	5.0	92	5.2	96	5.4
	0.08	89	3.6	87	3.4	92	3.9	94	4.1
	2.4	84	3.3	89	4.2	86	3.7	88	3.1

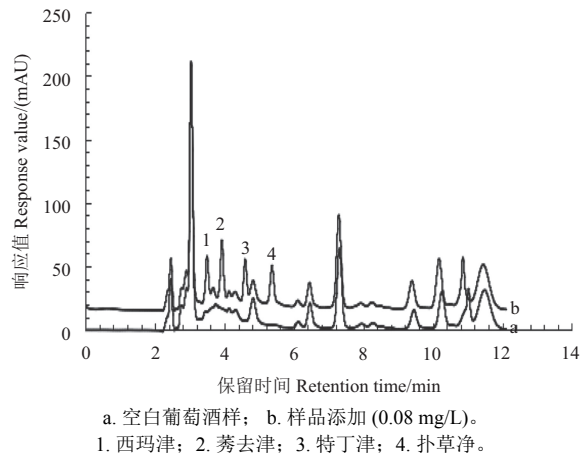


图 5 葡萄酒中添加 4 种除草剂典型色谱图

Fig. 5 Chromatograms of four analytes in wine

4 实际样品分析

按本研究建立的方法，对 4 种购于超市的葡萄酒 (1#、2#、3#、4#) 中西玛津、莠去津、特丁津和扑草净的残留量进行测定。结果在 4 种葡萄酒中均未检测出上述农药，说明这 4 种葡萄酒中上述农药的残留量低于该方法的检测限。

5 结论

本研究以 Tween-20 为分散剂、十一醇为萃取剂，建立了表面活性剂辅助-凝固-漂浮分散液-液微萃取-高效液相色谱法测定葡萄酒中西玛津、莠去津、特丁津和扑草净残留的方法。该方法具有操作简单、耗时短、成本低、环境友好等优点。

该方法对供试的 4 种三嗪类除草剂显示出良好的萃取效果, 富集倍数达 24.5~32.4 倍, 相对标准偏差在 10% 以内, 呈现出良好的稳定性, 可用于葡萄酒中西玛津、莠去津、特丁津和扑草净残留的测定。

参考文献 (Reference):

- [1] 苏趋, 刘彬, 洪军, 等. 加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定土壤中 11 种三嗪类除草剂[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 628-634.
SU Q, LIU B, HONG J, et al. Determination of eleven triazine pesticides in soil samples by accelerated solvent extraction-high performance liquid chromatography[J]. Environ Chem, 2017, 36(3): 628-634.
- [2] 食品伙伴网. 农兽药数据库[DB/OL]. [2017-08-10]. <http://db.foodmate.net/pesticide/>.
Food Mate Network. Agricultural and veterinary drugs database[DB/OL]. [2017-08-10]. <http://db.foodmate.net/pesticide/>.
- [3] 王晓春, 刘庆龙, 杨永亮. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定农田土壤中 31 种三嗪类除草剂残留[J]. 分析化学, 2014, 42(3): 390-396.
WANG X C, LIU Q L, YANG Y L. Determination of 31 triazine herbicides in farmland soils by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Analyt Chem, 2014, 42(3): 390-396.
- [4] NAGARAJU D, HUANG S D. Determination of triazine herbicides in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction with gas chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2007, 1161(1-2): 89-97.
- [5] LIU T T, CAO P, GENG J P, et al. Determination of triazine herbicides in milk by cloud point extraction and high-performance liquid chromatography[J]. Food Chem, 2014, 142: 358-364.
- [6] 杨眉, 陈学敏, 李钰, 等. 分子印迹传感技术在农药残留检测中的应用研究进展[J]. 农药学报, 2016, 18(2): 151-157.
YANG M, CHEN X M, LI Y, et al. Research progress of the application of molecular imprinted sensor in the detection of pesticide residues[J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(2): 151-157.
- [7] 谢建军, 曾广丰, 丁博, 等. QuEChERS法结合高效液相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中 26 种除草剂残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(9): 3692-3700.
XIE J J, ZENG G F, DING B, et al. Determination of 26 kinds of herbicide residues in grape wine by QuEChERS combined with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(9): 3692-3700.
- [8] 赵建晖, 郭菁, 吴文凡, 等. 固相萃取-液相色谱串联质谱法测定葡萄酒中 27 种农药残留[J]. 福建分析测试, 2015, 24(6): 7-13.
ZHAO J H, GUO J, WU W F, et al. Determination of residual amounts of 27 pesticides in grape wine with SPE pretreatment (LC-MS/MS)[J]. Fujian Anal Test, 2015, 24(6): 7-13.
- [9] FATTAHI N, ASSADI Y, HOSSEINI M R, et al. Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection[J]. J Chromatogr A, 2007, 1157(1-2): 23-29.
- [10] 孙鹏, 高玉玲, 王金梅, 等. 漂浮固化分散液-液微萃取-气相色谱法测定液态奶中 5 种拟除虫菊酯类农药残留[J]. 农药学报, 2016, 18(4): 497-502.
SUN P, GAO Y L, WANG J M, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of a floating organic droplet followed by gas chromatography for the determination of five pyrethroid pesticides residues in liquid milk samples[J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(4): 497-502.
- [11] GURE A, LARA F J, GARCÍA-CAMPAÑA A M, et al. Vortex-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of sulfonylurea herbicides in wine samples by capillary high-performance liquid chromatography[J]. Food Chem, 2015, 170: 348-353.
- [12] CINELLI G, AVINO P, NOTARDONATO I, et al. Rapid analysis of six phthalate esters in wine by ultrasound-vortex-assisted dispersive liquid-liquid micro-extraction coupled with gas chromatography-flame ionization detector or gas chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2013, 769: 72-78.
- [13] PANG L, YANG H Q, YANG P J, et al. Trace determination of organophosphate esters in white wine, red wine, and beer samples using dispersive liquid-liquid microextraction combined with ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Chem, 2017, 229: 445-451.
- [14] TASSIA S S, FRANCISCO C R, CEZAR A B, et al. Feasibility of dispersive liquid-liquid microextraction for extraction and preconcentration of Cu and Fe in red and white wine and determination by flame atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 105: 136-140.
- [15] JIANG X Y, ZHANG H, CHEN X Q. Determination of phenolic compounds in water samples by HPLC following ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction and cold-induced aggregation[J]. Microchim Acta, 2011, 175(3-4): 341-346.
- [16] 周荔子, 杨兆光, 刘耀驰, 等. 分散液液微萃取-气相色谱-质谱分析葡萄酒中单萜醇[J]. 分析化学, 2015, 43(4): 534-539.
ZHOU L Z, YANG Z G, LIU Y C, et al. Etermination of monoterpenols in wine by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chin J Analyt Chem, 2015, 43(4): 534-539.
- [17] 陈晓前, 张铁. 试述 pH 值与葡萄酒的关系[J]. 酿酒, 2002, 29(2): 62-63.
CHEN X Q, ZHANG T. Relationship between pH value and wine[J]. Liquor Making, 2002, 29(2): 62-63.

- [18] 丁宗庆, 张琼瑶. 凝固-漂浮分散液液微萃取-高效液相色谱法测定水样中氯酚[J]. 分析化学, 2010, 38(10): 1400-1404.
DING Z Q, ZHANG Q Y. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop combined with high performance liquid chromatography for determination of chlorophenols in aqueous samples[J]. Chin J Analyt Chem, 2010, 38(10): 1400-1404.
- [19] JIA X Y, HAN Y, LIU X L, et al. Speciation of mercury in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy, 2011, 66(1): 88-92.
- [20] BASHEER C, LEE H K, OBBARD J P. Application of liquid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polychlorinated biphenyls in blood plasma[J]. J

Chromatogr A, 2004, 1022(1-2): 161-169.

- [21] European Commission. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed: SANTE/11945/2015[S]. European Commission, 2015.
- [22] 马燕玲, 陈令新, 丁养军, 等. 超声辅助分散液液微萃取-高效液相色谱测定水样中的4种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. 色谱, 2013, 31(2): 155-161.
MA Y L, CHEN L X, DING Y J, et al. Simultaneous determination of four phthalate esters in water samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography[J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(2): 155-161.

(责任编辑: 曲来娥)

• 书 讯 •

《农药生物活性测试标准操作规范——杀虫剂卷》

顾宝根, 刘 学 主编

作为杀虫剂分卷之一, 本书按照“试材准备与培养”与“试验操作”两大部分, 系统收集和整理了 114 项杀虫剂生物测定相关的标准操作规范。其中, 试材准备与培养部分对室内试验常用靶标的室内繁育方法进行了细致地规范; 试验操作部分则涵盖了杀虫剂生物活性常规测定方法、抗性选育、混剂联合作用测定、解毒酶/靶标酶活性测定以及线虫的室内分离及试验方法等。

- ◆ 书 号: 9787122269591 定 价: 60.00 元
◆ 出版时间: 2016 年 8 月 开 本: 16

邮购地址: (100011) 北京市东城区青年湖南街 13 号化学工业出版社; 也可通过当当网、京东商城、化学工业出版社天猫旗舰店或卓越亚马逊购买。

(杨新玲 提供)

