

MSPE—UPLC—MS/MS 测定茶油中 5 种 苯氧羧酸类除草剂残留

Determination of 5 phenoxyacid herbicides in camellia oil by magnetic solid phase
extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

张帆^{1,2} 易艳梅¹ 张春霞¹ 黄志强²

ZHANG Fan^{1,2} YI Yan-mei¹ ZHANG Chun-xia¹ HUANG Zhi-qiang²

张莹² 李忠海³ 钟海雁³

ZHANG Ying² LI Zhong-hai³ ZHONG Hai-yan³

(1. 长沙环境保护职业技术学院, 湖南 长沙 410004; 2. 湖南省检验检疫科学技术研究院, 湖南 长沙 410004;
3. 中南林业科技大学, 湖南 长沙 410004)

(1. Changsha Environmental Protection College, Changsha, Hunan 410004, China; 2. Hunan Academy of Science
and Technology for Inspection and Quarantine, Changsha, Hunan 410004, China; 3. Faculty of Food Science and
Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:采用透射电镜、傅里叶红外光谱两种常见的纳米材料表征手段对合成的磁性石墨烯复合材料进行了表征, 确认磁性石墨烯成功合成后, 将其运用到茶油样品苯氧羧酸类除草剂残留分析前处理中, 建立了茶油中 5 种苯氧羧酸类除草剂的磁固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱快速分析方法。通过将磁性石墨烯在茶油中苯氧羧酸类除草剂检测中的运用, 分析时间和分析成本都相对减少, 并且提高了对目标化合物的吸附效率和洗脱效率。结果显示: 5 种苯氧羧酸类农药在 0.01~0.20 mg/kg 时, 线性关系良好, 相关系数均大于 0.999 68; 在 0.02, 0.05, 0.10 mg/kg 添加水平下, 5 种目标物的平均回收率为 88.1%~95.0%, RSD 为 2.6%~7.3%, 完全能够满足茶油中 5 种苯氧羧酸类农药的检测需要。
关键词:茶油; 苯氧羧酸类除草剂; 磁固相萃取; 超高效液相色谱—串联质谱

Abstract: A magnetic graphene composite was prepared and characterized by transmission electron microscopy and fourier transform infrared spectroscopy. A novel method was developed for the simultaneous determination of 5 phenoxy acid herbicides in camellia oil by magnetic solid-phase extraction-ultra performance liquid chromatog-

raphy-tandem mass spectrometry, which using magnetic graphene composite for enrichment and clean-up. The analysis time and cost of this method were relatively decreased by use of magnetic graphene in the detection of phenoxy acid herbicides in camellia oil, it also increased the efficiency of adsorption and elution of the target compounds. The result showed a good linear correlation with the coefficients greater than 0.999 68 when the 5 phenoxy acid herbicides within the range from 0.01 to 0.20 mg/kg; the average recovery rate was from 88.1% to 95.0% with the relative standard deviation (RSD) ranged from 2.6% to 7.3% when these 5 targets on the levels of 0.02, 0.05, 0.10 mg/kg, which totally meet the testing needs of the 5 phenoxy acid pesticides in camellia oil.

Keywords: camellia oil; phenoxy acid herbicides; magnetic solid phase extraction; UPLC—MS/MS

茶油是以中国特有的木本油料植物油茶种子为原料生产得到的纯天然食用油脂, 凭借超高的不饱和酸含量、 V_E 和角鲨烯等多种特殊的功能成分从而表现出良好的营养价值, 可与橄榄油相媲美, 并且在抗氧化、防止动脉硬化、预防高血压和冠心病、抗肿瘤等方面也表现出相当不俗的保健功效^[1-2]。在现代农业高速发展的大背景下, 廉价、高效的苯氧羧酸类除草剂广泛地应用在农作物处理生物体周围的杂草危害中^[3]。但苯氧羧酸类除草剂给农业生产带来极大的便利的同时, 其卤化物等代谢产物却对生物体、生物体生长的周边环境都产生了比原药本身更为严重的危害, 进而通过

基金项目:国家质检总局科技计划项目(编号:2013IK160); 粮油深加工与品质控制湖南省 2011 协同创新项目资助
作者简介:张帆, 女, 长沙环境保护职业技术学院讲师, 博士。
通讯作者:张莹(1964—), 女, 湖南省检验检疫科学技术研究院研究员, 博士。E-mail:ciqzy2010@126.com
收稿日期:2016-05-15

食物链进入人体后并不断地累积,从而影响到人类正常的内分泌功能,严重的还会诱发恶性肿瘤等疾病^[4]。

由于苯氧羧酸类农药大部分极性较强,不易气化,采用气相色谱和气质联用仪测定前须经毒性较强的三氟化硼等试剂衍生化^[5-6],所以国内外关于环境、食品中苯氧羧酸类除草剂的多残留检测中越来越广泛地采用液相色谱法和液质联用法^[7-9]。茶油作为重要餐桌食品,其安全性与人们的健康息息相关,但目前尚无关于茶油中苯氧羧酸类除草剂残留分析的文献报道。已有检测方法在前处理中多采用固相萃取^[10]、凝胶渗透色谱^[11]、分散固相萃取^[12]、基质分散固相萃取^[13]等净化手段,一般食品中该类农药残留量很低,并且茶油基质比较复杂,必须要引入合适的前处理技术才能有效地降低基质干扰并提高检测灵敏度。石墨烯自出现在人们的视野中以来,凭借其在磁学、光学、电学以及力学等方面的独特性能引起了广大科研工作者越来越多地关注^[14]。本研究利用合成的磁性石墨烯复合材料采用磁固相萃取技术对茶油中5种苯氧羧酸类农药进行富集和净化,并结合超高效液相色谱—串联质谱进行测定,建立高效、准确、方便的茶油中5种苯氧羧酸类除草剂残留的快速分析方法。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

2,4-滴(2,4-D)、2,4-二氯苯氧丙酸(Dichlorprop)、氟草烟(Fluroxypyr)、2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-T)、2,4,5-三氯苯氧丙酸(2,4,5-TP)标准物质:纯度≥98.0%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

乙腈、甲醇、乙酸:色谱纯,美国 Merck 公司;

丙酮:色谱纯,美国 Tedia 公司;

浓硫酸、盐酸、高锰酸钾、FeCl₃·6H₂O、FeCl₃·4H₂O、无水乙醇、异辛烷、氯化钠:分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;

80%水合肼、30% H₂O₂:分析纯,北京化工厂;

氨水:25%~28%,分析纯,天津市光复精细化工研究所;

天然石墨粉:分析纯,纯度大于98%,南京化学试剂公司;

多壁碳纳米管:外径>50 nm,长度10~20 μm,纯度大于95%,比表面积大于40 m²/g,中国科学院成都有机化学有限公司;

佛罗里硅土填料(florisil):100~200目,上海 CNW Technologies 公司;

茶油(精炼油):购于湖南某超市;

试验用水为超纯水。

1.1.2 主要仪器设备

超高效液相色谱—三重四级杆质谱联用仪:LCMS-8040型,配有ESI源,日本岛津公司;

透射电子显微:JEM-1230型,日本电子株式会社;

傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet 380型,美国 Thermo

Fisher 公司;

快速混匀旋涡混合器:SK-1型,常州澳华仪器有限公司;

电子天平:X520型,瑞士 Mettler Toledo 公司;

振荡器:SA300型,日本 Yamato 公司;

超声波清洗器:SB-5200DT型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

氮吹仪:N-EVAP-12型,美国 Organomation Associates 公司;

高速冷冻离心机:UNIVERSAL320型,德国 Hettich 公司;

去离子水系统:MILLI-Q型,美国 Millipore 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 磁性石墨烯复合材料的制备

(1) Fe₃O₄磁性纳米粒子的制备:采用化学共沉淀法制备 Fe₃O₄,主要过程:称取9.72 g FeCl₃·6H₂O、3.96 g FeCl₃·4H₂O分别溶解于盛有50 mL超纯水的洁净小烧杯中,转移至500 mL三口烧瓶中,加入超纯水冲洗烧杯数次,最后三口烧瓶中的超纯水体积约为300 mL。将三口烧瓶置于50℃的油浴锅中加热,烧瓶中的混合物在N₂保护下快速机械搅拌,尽量除去瓶中的O₂,然后通过分液漏斗装置控制流速逐滴加入100 mL浓度为25%的氨水溶液(可观察溶液变为黑色,pH约为9~11),然后将油浴锅温度升至70℃后,混合物在N₂保护下继续快速机械搅拌。反应30 min,在外加磁场力作用下进行磁分离得到产物Fe₃O₄,用水和无水乙醇依次清洗3~5次至中性,50℃恒温烘干干燥24 h,取出后保存于真空干燥器内备用。图1为磁性纳米粒子合成装置示意图。

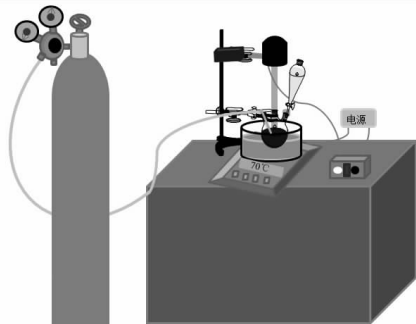


图1 磁性纳米粒子合成装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the synthesis device of magnetic nanoparticles

(2) 氧化石墨烯(GO)的制备:采用 Hummers 法^[15]。量取23 mL浓硫酸到反应容器中将容器置于冰水浴,先称取1.0 g石墨粉加入到先前量取的温度为0℃浓硫酸中,然后继续在冰水浴中缓慢加入3.0 g高锰酸钾,保持温度不超过20℃。然后将混合物转移至油浴锅中,将混合物缓慢加热至35℃,并保持30 min;在机械搅拌装置搅拌条件下,加入45 mL超纯水后将油浴锅温度升高至98℃,并保持30 min。接下来先加入150 mL超纯水,然后缓慢地加入10 mL 30%

H₂O₂到混合溶液中。取出装有混合物的容器,置于室温下静置 24 h。次日用浓度为 5%的盐酸溶液洗至不含硫酸根离子后,过滤后洗涤 3 次,于 60 ℃真空干燥后,得到氧化石墨烯。

(3) 石墨烯/ Fe₃O₄ 的制备:量取 200 mL 超纯水置于 400 mL 烧杯中,然后加入 200 mg 氧化石墨烯和适量 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子。将烧杯放入到超声清洗机中,超声分散 60 min后取出,然后各加入 80%的水合肼 0.3 mL,在微波炉中微波辐照 3 min。将辐照产物用真空抽滤装置进行抽滤、洗涤和真空干燥后,得到的粉末即为磁性石墨烯复合材料 (GR-Fe₃O₄)。

1.2.2 标准工作液的配制 准确称取 5 种苯氧羧酸类标准品各 10 mg(精确到 0.000 1 g),分别置于 10 mL 容量瓶中,加少量甲醇溶解后定容至刻度线,配制成 1.0 mg/mL 的单标储备液,于 4 ℃冰箱中保存。根据检测需要移取一定体积的各单标储备液混合后,用流动相 0.02 mol/L 乙酸铵+乙腈(体积比 1:1)逐级稀释成适当浓度的混合标准工作液,标准工作溶液需现用现配。

1.2.3 样品的前处理

(1) 样品的提取:准确称取 2.0 g(精确至 0.01 g)茶油于 50 mL 具塞刻度离心管中,加入 5 mL 超纯水和 15 mL 含有 5%乙酸的乙腈溶液,于快速混匀旋涡混合器上涡旋振荡混匀后,加入 2.0 g 氯化钠,振荡 1 min,然后超声提取 15 min,以 8 000 r/min 离心 10 min 后,将上清液转移至另一洁净的离心管中,残渣再用 15 mL 含有 5%乙酸的乙腈溶液提取一次,以 8 000 r/min 离心 10 min,合并两次的提取液于另一洁

净离心管中,待净化。

(2) 磁固相萃取净化:称取 1.2.1 步骤中合成的磁性石墨烯复合材料 20 mg 到玻璃螺纹管中,经无水甲醇、超纯水清洗后备用。用移液管准确吸取 10 mL 上述提取液至 15 mL具塞刻度离心管中,于 40 ℃下用氮气缓慢吹干后,再用 2 mL 含有 5%乙酸的乙腈溶液重新溶解样品后加入到上述磁性石墨烯复合材料中,混匀后,振荡混匀器上振摇 3 min,静置 1 min 后利用磁铁的外部磁场作用下进行磁分离,弃去含有 5%乙酸的乙腈溶液。然后用 10%的甲醇水清洗磁性纳米材料表面的杂质,然后用 5 mL 氨化甲醇(氨水+甲醇,体积比为 5:95)洗脱被磁性石墨烯吸附的 5 种苯氧羧酸类农药,将合并的洗脱溶液氮气吹干后,用 1.0 mL 流动相 0.02 mol/L 乙酸铵+乙腈(体积比 1:1)溶解后,过 0.22 μm 有机微孔滤膜,供超高效液相色谱—串联质谱测定。

1.2.4 UPLC—MS/MS 条件

(1) 色谱条件:COSMOSIL 5C₁₈-MS-II 柱(2.0 ID×150 mm) 色谱柱。流动相 A 为 0.02 mol/L 乙酸铵,流动相 B 为乙腈。梯度洗脱程序:0.0~2.0 min,10% B~60% B;2.0~7.0 min,60% B~75% B;7.0~8.0 min,75% B~85% B;8.0~8.5 min,85% B~90% B;8.5~9.0 min,90 % B~10% B;9.0~12.0 min,10% B;流速 0.4 mL/min。柱温 40 ℃;进样量 5.0 μL。

(2) 质谱条件:ESI 离子源,负离子扫描;多反应监测 (MRM)扫描;驻留时间 30 s;离子源接口电压 3.5 kV;脱溶剂管温度 250 ℃;加热模块温度 400 ℃;雾化气为氮气,流速 3.0 mL/min;干燥气为氮气,流速 15 mL/min;碰撞气为氩气,纯度 99.999%;其他相关质谱参数见表 1。

表 1 MRM 分析质谱参数[†]

Table 1 MS parameters for multiple reaction monitoring

化合物	保留时间/min	前体离子(<i>m/z</i>)	产物离子(<i>m/z</i>)	Q1 Pre Bias/V	CE/V	Q3 Pre Bias/V
2,4-滴	3.594	219.00	161.05 *	25.0	14.0	29.0
			125.10	25.0	27.0	21.0
2,4-二氯苯氧丙酸	4.056	233.10	161.10 *	26.0	12.0	30.0
			125.20	26.0	27.0	21.0
氟草烟	4.321	253.00	195.15 *	13.0	12.0	20.0
			159.10	13.0	28.0	26.0
2,4,5-三氯苯氧乙酸	4.323	253.00	195.05 *	13.0	12.0	19.0
			159.10	13.0	29.0	27.0
2,4,5-三氯苯氧丙酸	4.930	267.00	195.10 *	14.0	12.0	19.0
			159.10	14.0	30.0	28.0

† * 为定量离子。

2 结果与分析

2.1 磁性石墨烯的表征

采用透射电镜对合成的磁性石墨烯的形貌进行表征。如图 2 所示,化学共沉淀法制备的磁性纳米粒子粒径较小,可以在石墨烯片层上负载的数量更多,且制备方法非常简单快捷,由于制备后未能及时进行 TEM 表征,从图 2(a)可以看出纳米粒子开始发生团聚,但是不影响其磁性。图 2(b)展现出经 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子修饰的石墨烯的形貌特征,说明

石墨烯成功修饰上了磁性纳米粒子,达到磁性石墨烯复合材料的基本要求。

将氧化石墨烯和磁性石墨烯通过 KBr 压片处理后,采用傅里叶变换红外光谱仪对产物表面变化的官能团进行定性分析。图 3 为 GO 和 GR-Fe₃O₄ 的傅里叶变换红外谱图。由图 3 可知,GO 和 GR-Fe₃O₄ 谱线均在 1 627 cm⁻¹左右出现了一个 sp²结构的 C=C 伸缩振动,表明两种物质均存在石墨的特征峰。另外,GO 经还原后,GR-Fe₃O₄ 红外吸收峰开始

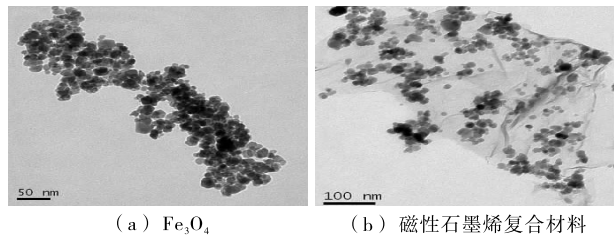


图 2 Fe_3O_4 和磁性石墨烯复合材料的透射电镜图
Figure 2 TEM images of Fe_3O_4 and GR- Fe_3O_4 composite

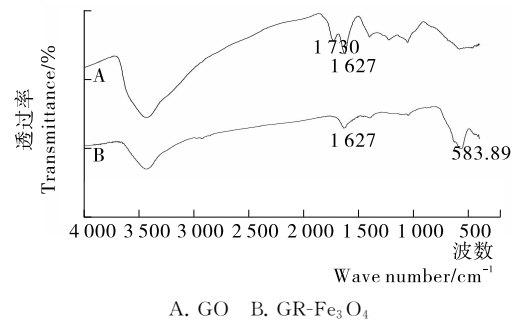


图 3 氧化石墨烯和磁性石墨烯的红外光谱图
Figure 3 FTIR spectra of GO and GR- Fe_3O_4 composite

减少或减弱,另外 GO 红外谱线中 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 处的一个 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动在 GR- Fe_3O_4 中消失,说明氧化石墨烯被水合肼还原。另外 GO 和 GR- Fe_3O_4 谱线均在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 出现了羟基的伸缩振动峰,但 GR- Fe_3O_4 在此处的伸缩振动相对 GO 来说要弱很多,说明 GO 上的大部分含氧基团被还原,造成此现象可能是残存的少量羟基或者样品吸收了空气中的水分所致。而在图 3 中,GR- Fe_3O_4 的谱线 B 相对 GO 的谱线 A 而言,则在 583.89 cm^{-1} 处出现了 $\text{Fe}-\text{O}$ 的特征伸缩振动峰,说明 GR- Fe_3O_4 已经成功合成。

2.2 提取溶剂的优化

苯氧羧酸类除草剂属于酸性除草剂,在其各化合物的化学结构中具有一个共同的羧酸基功能团是这类农药的一个显著特征,因而使得苯氧羧酸类除草剂在酸性条件下更容易提取出来。试验比较了乙腈和含有 5% 乙酸的乙腈对 5 种苯氧羧酸类农药的提取效率,试验结果见图 4,含有 5% 乙酸的乙腈提取效率相对纯乙腈的提取效率都有提高,所以选取含 5% 乙酸的乙腈作为试验的提取溶剂。

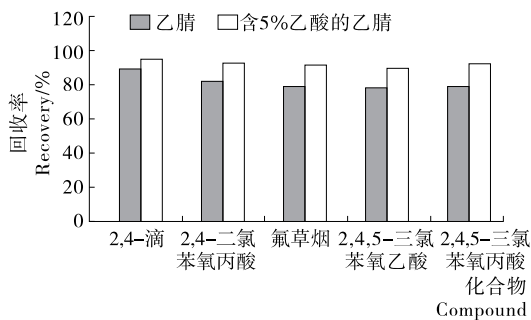


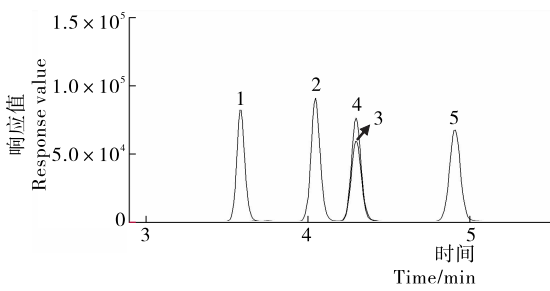
图 4 提取溶剂对 5 种苯氧羧酸类除草剂回收率的影响
Figure 4 Effect of different extract solvents on the recoveries of 5 phenoxy acid herbicides

2.3 磁性吸附剂用量的优化

试验还考察了不同磁性石墨烯用量对 5 种苯氧羧酸类农药的吸附效率影响。称取 6 份经检测不含上述目标物的茶油样品各 2.0 g ,各添加 $50\text{ }\mu\text{L}$ 浓度为 $2\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的 5 种苯氧羧酸类农药混合标准溶液,并混合均匀,再分别加入 10, 20, 30 mg 合成的磁性石墨烯,每组平行测定 2 次,按照 1.2.3 的步骤进行样品处理。除了氟草烟和 2,4,5-三氯苯氧乙酸在磁性石墨烯用量为 10 mg 时就达到最高值外,另外 3 种目标物也在磁性石墨烯用量为 20 mg 时达到最大值。继续增加磁性吸附剂的用量,回收率的贡献不减反降,主要是由于磁性吸附剂用量的增加对 5 种苯氧羧酸类农药的吸附力更强导致洗脱效率下降所造成,所以最终选择磁性石墨烯的用量为 20 mg 。

2.4 测定条件的优化

流动相的选择也是液质分析中一个很重要的因素,试验考察了水-乙腈、0.02 mol/L 乙酸铵-乙腈两种不同体系的流动相对苯氧羧酸类农药色谱分离的影响,水-乙腈作为流动相体系的目标物分离度较差,色谱峰出现分叉或拖尾现象;而挥发性铵盐的加入,使 5 种目标物的色谱峰峰型尖锐对称,分离度较理想,从而确定 0.02 mol/L 乙酸铵水溶液-乙腈作为超高效液相-串联质谱法分析苯氧羧酸类农药的流动相。图 5 为 5 种苯氧羧酸类农药混合标准品的总离子流色谱图(0.1 mg/L)。



1. 2,4-滴 2. 2,4-二氯苯氧乙酸 3. 氟草烟 4. 2,4,5-三氯苯氧乙酸 5. 2,4,5-三氯苯氧乙酸

图 5 5 种苯氧羧酸类农药混合标准品的总离子流色谱图
Figure 5 TIC chromatogram of 5 phenoxy acid herbicides(0.1 mg/L)

2.5 方法的线性范围和定量限

为了消除溶剂效应,用流动相 0.02 mol/L 乙酸铵+乙腈(体积比 1:1)将 5 种苯氧羧酸类农药的混合标准储备液稀释,得到质量浓度分别为 0.010, 0.020, 0.050, 0.100, 0.200 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液。在优化的最佳仪器条件下进行分析,以定量的离子色谱峰面积变化值对目标化合物的质量浓度进行线性回归,得到各组分的线性回归方程。5 种苯氧羧酸类农药的定量限(LOQ)通过阴性样品加标测定。方法中待测组分的线性方程、相关系数及定量限见表 2。结果表明 5 种苯氧羧酸类农药在 0.010~0.200 $\mu\text{g/mL}$ 时线性良好,相关系数 r 均大于 0.999 68。5 种苯氧羧酸类农药残留的定量限(LOQ)为 8.2~10.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

表 2 5 种苯氧羧酸类除草剂类农药的线性范围、回归方程、相关系数和定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients(*r*) and limits of quantitation (LOQs) of the 5 phenoxy acid herbicides

化合物	线性方程	相关系数	定量限/(μg·kg ⁻¹)
2,4-滴	Y=2 697.53X-722.744	0.999 82	9.0
2,4-二氯苯氧丙酸	Y=3 717.44X-1 398.39	0.999 73	8.0
氟草烟	Y=2 050.62X+317.037	0.999 68	8.5
2,4,5-三氯苯氧乙酸	Y=2 743.38X+60.2826	0.999 99	10.0
2,4,5-三氯苯氧丙酸	Y=2 797.16X+7571.09	0.999 87	8.2

2.6 加标回收率和精密度

在经检测不含以上待测物的茶油中添加一定量的 5 种苯氧羧酸类农药的混合标准工作液,使得各样品中农药的含量分别为 0.02,0.05,0.10 mg/kg,每个添加水平分别取 6 个平行样,按照 1.2.3 步骤进行样品前处理,在仪器最佳条件下进行检测,回收率范围和相对标准偏差(RSD)见表 3。由表 3 可知:在 3 个添加水平下 5 种苯氧羧酸类农药的回收率为 88.1%~95.0%,RSD 为 2.6%~7.3%,表明本方法可满足茶油中 2,4-滴、2,4-二氯苯氧丙酸等 5 种苯氧羧酸类农药残留的检测要求。

表 3 茶油中 5 种苯氧羧酸类农药的加标回收率和方法的精密度

Table 3 Recoveries and precisions of 5 phenoxy acid herbicides spiked in camellia oil (*n*=6)

化合物	添加值/ (mg·kg ⁻¹)	平均实测值/ (mg·kg ⁻¹)	平均回收 率/%	相对标准 偏差/%
2,4-滴	0.02	0.018 0	90.1	4.3
	0.05	0.046 2	92.5	3.6
	0.10	0.095 0	95.0	3.2
2,4-二氯苯氧丙酸	0.02	0.017 6	88.1	6.6
	0.05	0.046 5	93.1	4.0
	0.10	0.091 5	91.5	3.4
氟草烟	0.02	0.018 2	91.1	5.3
	0.05	0.045 2	90.3	7.2
	0.10	0.091 5	91.5	7.1
2,4,5-三氯苯氧乙酸	0.02	0.018 0	90.0	7.3
	0.05	0.045 5	91.0	3.9
	0.10	0.090 6	90.6	5.8
2,4,5-三氯苯氧丙酸	0.02	0.018 5	92.7	5.9
	0.05	0.045 4	90.8	6.7
	0.10	0.091 8	91.8	2.6

3 结论

本试验利用合成的磁性石墨烯复合材料替代传统的净化材料,建立了茶油中 5 种苯氧羧酸类除草剂的磁固相萃取—超高效液相色谱—串联质谱快速分析方法。通过将磁性石墨烯在茶油中苯氧羧酸类农药检测中的运用,分析时间和分析成本都相对减少,并且还提高了对目标化合物的吸附效率和洗脱效率。另外试验还从线性、定量限、准确度及精密度等多角度分析了所建立的方法的适用性,完全能够满足茶油中 5 种苯氧羧酸类农药的检测需要。

参考文献

[1] 祝华明,戴贤君,郑睿行. 加工工艺对茶油中多环芳烃组成及含量的影响[J]. 食品与机械, 2013, 29(4): 59-61, 133.

[2] 廖义秀,钟海雁. 茶油贮藏的稳定性及高效液相色谱分析[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 173-176.

[3] 程静,丁磊,蒋俊树,等. 液相色谱串联质谱法测定谷类农产品中苯氧羧酸类除草剂多残留[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 389-393.

[4] 牛增元,罗忻,汤志旭,等. 高效液相色谱—电喷雾串联质谱法快速测定纺织品中苯氧羧酸类除草剂残留量[J]. 分析化学, 2009, 37(4): 505-510.

[5] 桂建业,张莉,刘继华,等. 固相萃取衍生气相色谱—负化学源质谱法检测水中酸性除草剂[J]. 分析化学, 2010, 38(8): 1 177-1 181.

[6] 张帆,付善良,施雅梅,等. 在线凝胶渗透色谱/气相色谱—质谱联用法测定水果中 11 种苯氧羧酸类农药[J]. 分析测试学报, 2013, 32(1): 79-83.

[7] DABROWSKA D, KOT-WASIK A, NAMIESNIK J. Stability studies of selected phenoxyacid herbicides in water samples and determination of their transformation products[J]. Environmental Contamination and Toxicology, 2006, 77: 245-251.

[8] 邓其馨,张建平,叶仲力,等. 高效液相色谱—串联质谱法测定烟草中 3 种苯氧羧酸类除草剂残留量[J]. 理化检验: 化学分册, 2013, 49(9): 1 129-1 130, 1 133.

[9] CHARLTON A J, STUCKEY V, SYKES M D. Determination of the phenoxyacid herbicides MCPA, mecopropand 2, 4-D in Kidney tissue using liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry[J]. Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 82: 711-715.

[10] 于彦彬,张嵘,李莉,等. 固相萃取液相色谱—串联质谱法测定土壤中 9 种苯氧羧酸类除草剂残留量[J]. 分析化学, 2014, 42(9): 1 354-1 358.

[11] 匡华,侯玉霞,储晓刚,等. 气相色谱—质谱法同时测定大豆中 14 种苯氧羧酸类除草剂[J]. 分析化学, 2006, 34(12): 1 733-1 736.

[12] 徐娟,陈捷,王岚,等. QuEChERS 提取与超高效液相色谱—电喷雾电离串联质谱联用法检测果蔬中的 230 种农药残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32(3): 293-301.

[13] 洪海燕,殷培军,魏艳,等. 基质固相分散—高效液相色谱法测定玉米中 7 种苯氧羧酸类除草剂的残留[J]. 农药学报, 2010, 12(3): 344-348.

[14] LI D, KANER R B. Graphene-based materials[J]. Science, 2008, 320(5 880): 1 170-1 171.

[15] 李国显,王涛,薛海荣,等. 石墨烯/Fe₃O₄ 复合材料的制备及电磁波吸收性能[J]. 航空学报, 2011, 32(9): 1 732-1 739.