

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2021.08.011

QuEChERS-GC-MS 法快速同时测定水质中 12 种硝基酚类化合物

Rapid determination simultaneously of twelve kinds of nitrophenolic compounds in water by modified QuEChERS-GC-MS

武建强^{1,2} 赵中敬^{1,2} 洪霞^{1,2} 何海宁^{1,2} 袁彩霞^{1,2}WU Jian-qiang^{1,2} ZHAO Zhong-jing^{1,2} HONG Xia^{1,2} HE Hai-ning^{1,2} YUAN Cai-xia^{1,2}

(1. 甘肃中商食品质量检验检测有限公司, 甘肃 兰州 730010;

2. 甘肃省商业科技研究所有限公司, 甘肃 兰州 730010)

(1. Gansu Zhongshang Food Quality Test and Detection Co., Ltd., Lanzhou, Gansu 730010, China;

2. Gansu Business Science and Technology Institute Co., Ltd., Lanzhou, Gansu 730010, China)

摘要:目的:建立一种简单、高效、快速、准确且同时测定水质中 12 种硝基酚类化合物的方法。方法:通过共沉淀法、水热法合成磁性四氧化三铁纳米粒子负载具有双官能团十八烷胺功能化碳纳米管复合材料作为混合净化剂,优化了 QuEChERS 样品前处理方法,并将其与气相色谱—质谱联用仪结合建立了同时检测水质中 12 种硝基酚类化合物的方法。结果:优化后 QuEChERS 样品前处理方法赋予了磁性纳米粒子和碳纳米材料两者的优势,该条件下对水质中 12 种硝基酚类具有净化效果好,而且缩短前处理时间,消除基质干扰能力,省去了过滤和离心等复杂的操作步骤。建立的基于 QuEChERS 样品前处理方法在 0.05~0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 质量浓度范围具有很好线性关系,最低检出质量浓度为 0.009~0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$,平均回收率为 82.2%~94.6%,相对标准偏差 < 10%。结论:与传统技术相比,优化 QuEChERS 技术应用于水质中 12 种硝基酚类化合物快速检测具有操作简单,吸附能力强,成本低,有机试剂用量小,实现了富集分离一体化。关键词:QuEChERS;硝基酚类;气相色谱—质谱法;磁性纳米复合物

Abstract: Objective: A simple, efficient, rapid, sensitive, reproducible, accurate and rapid method was established for the simultaneous determination of 12 nitrophenols in water. **Methods:** Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles loaded with bifunctional octadecylamine functionalized carbon nanotube composites were synthesized by coprecipitation and hydrothermal methods. The sample pretreatment method of QuEChERS was optimized and combined with gas chromatography-mass spectrometry to establish a method for the simultaneous determination of 12 kinds of nitrophenols in water quality. **Results:** The optimized QuEChERS sample pretreatment method gave the advantages of magnetic nanoparticles and carbon nano materials. Under the control of these conditions, high efficiency of purification of the 12 kinds of nitrophenols in water was found, with shortening the pretreatment time, eliminating matrix interference, and omitting complex operation steps of filtration and centrifugation. The established sample pretreatment method was based on QuEChERS, and the concentration range of 0.05~0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ has a good linear relationship, with the minimum detection concentration of 0.009~0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$, the average recovery ranging from 82.2% to 94.6%, and the relative standard deviation less than 10%. **Conclusion:** Compared with the traditional technology, the optimized QuEChERS technology has the advantages of simple operation, strong adsorption capacity, low cost and small amount of organic reagent, and can realize the integration of enrichment and separation.

Keywords: QuEChERS technology; nitrophenols; gas chromatography-mass spectrometry; magnetic nanocomposite

基金项目:甘肃省青年科技计划项目(编号:20JR5RA076);中国—塔吉克斯坦食品安全检测科技创新合作(编号:KY201801003);甘肃省中央引导地方科技发展专项项目;甘肃省青年科技人才托举工程项目;甘肃省动物源制品安全分析与检测技术重点实验室(编号:18JR2RA024)

作者简介:武建强,男,甘肃中商食品质量检验检测有限公司初级工程师。

通信作者:袁彩霞(1986—),女,甘肃中商食品质量检验检测有限公司工程师,硕士。E-mail:13919219511@163.com

收稿日期:2021-05-23

近年来,水质中芳香烃有机污染物由于其难降解的持久性和富集效应给环境和生物体带来越来越严重的影

响,因此,加强对这些污染物的严格监控和快速检测显得非常重要^[1-2]。硝基酚类化合物常见于一些工业排放的污水中,如金属铸造和造纸业等排放的污水^[3-4],具有高毒性,致癌和免疫抑制的作用,许多酚类化合物已被列为危险污染物^[5-6]。目前已有多种方法被用于硝基酚类化合物快速检测中,如荧光分光光度法^[7]、色谱法^[8]和电化学方法^[9-10]。但这些检测方法存在样品前处理操作复杂,基质干扰大,回收率低,大量使用有机试剂会造成二次污染^[11-12]。

据报道,在硝基酚类化合物分析中,样品的前处理技术对分析结果的准确性具有较大影响^[13-14],对于基质复杂的工业废水中硝基酚类化合物检测样品前处理技术需要结合实际条件选取^[15-16]。现有 HJ 1150—2020 方法中的样品前处理技术为液-液萃取、弗洛硅土柱净化浓缩定容后测定,此操作过程存在浓缩易挥发、有机试剂用量大,易对环境造成二次污染,提取效率低等优点,已满足不了现代分析技术高效、快速、环保的发展趋势^[17-18]。因此,开发简便、快速、高效、环保的样品前处理技术是现代分析技术发展的一个重要方向^[19-20]。功能化碳纳米复合材料由于具有独特的比表面积大、稳定性好、吸附性能强、选择性好等优势而被广泛应用于食品、环境、中药材等样品中有毒有害物质快速检测样品前处理中^[21]。

虽然作为碳纳米材料及金属纳米粒子合成纳米复合材料,国内外已在农药残留检测、兽药残留检测、食品添加剂检测等方面做了大量研究,但应用于基质复杂的硝基酚类化合物快速检测样品前处理文献报道很少^[22]。试验拟以碳纳米管复合材料作为一种混合净化剂,基于 QuEChERS 技术结合气相色谱-质谱联用仪建立一种快速同时检测水质中 12 种硝基酚类化合物的方法。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 仪器与耗材

电子天平:XS 225A-SCS 型,安徽首衡称重科技有限公司;

涡旋振荡仪:GENIUS3 型,无锡沃信科技有限公司;

台式高速离心机:CF16RX II 型,盐城市安信实验仪器有限公司;

超声波清洗机:SB-100B 型,无锡沃信科技有限公司;

气相色谱仪:Agilent 7890/5975C 型,安捷伦(上海)科技有限公司。

1.1.2 试剂

多壁碳纳米管:纯度 97.8%,外径 20~30 nm,内径 5~10 nm,长度 10~30 μm,比表面积>110 m²/g,深圳市纳米港有限公司;

N-丙基乙二胺(PSA):纯度 97%,深圳市纳米港有限公司;

十八烷基硅烷键合硅胶(C₁₈):纯度 99.6%,深圳市纳米港有限公司;

丙酮:色谱纯,纯度 99.6%,西安市永红化工原料公司;

正己烷:色谱纯,纯度 99.6%,深圳市时得佳科技有限公司;

乙腈:色谱纯,纯度 99.8%,高碑店市隆年达商贸有限公司;

NH₃·H₂O、二价铁盐(FeCl₂·4H₂O)和三价铁盐(FeCl₃·6H₂O):纯度 99.6%,北京振翔科技有限公司;

十八烷胺:纯度 98.8%,高碑店市隆年达商贸有限公司;

高锰酸钾:纯度 99.1%,北京振翔科技有限公司;

乙醇:纯度 98.9%,北京振翔科技有限公司;

试验用水:二次蒸馏水,自制;

12 种硝基酚标准物质(2-硝基酚、3-甲基-2-硝基酚、4-甲基-2-硝基酚、5-甲基-2-硝基酚、2,5-二硝基酚、3-硝基酚、2,4-二硝基酚、4-硝基酚、2,6-二硝基酚、3-甲基-4-硝基酚、6-甲基-2,4-二硝基酚、2,6-二甲基-4-硝基酚):纯度>99%,北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司;

水质样品:采集兰州市某化工厂废水排出口。

1.2 试验方法

1.2.1 磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子的制备 采用化学共沉淀法制得磁性四氧化三铁纳米粒子^[23],具体试验过程参照文献^[24]。

1.2.2 十八烷胺功能化碳纳米管复合材料的合成 称取 100 mg 纯化碳纳米管粉末于 250 mL 圆底烧瓶中(碳纳米管纯化过程参照文献^[25]),加入 100 mL 乙醇超声 30 min 使其完全溶解,再加入 400 mg 十八烷胺,70 °C 下搅拌 2 h,离心分离(6 000 r/min,5 min),用二次蒸馏水洗两次,真空干燥,备用。

1.2.3 磁性四氧化三铁纳米粒子负载功能化多壁碳纳米管磁性碳纳米材料的合成 将 10 mL 质量浓度为 10 mg/mL 磁性纳米粒子缓慢地加入功能化的碳纳米管悬浮液中并不断地搅拌,110 °C 油浴中搅拌 8 h,将磁铁放到烧瓶旁边收集黑色产物,黑色产物通过二次蒸馏水洗 3 次后于 80 °C 真空下烘 4 h,即得到最终产物(MNPs/ODA-CNTs)。该复合材料的合成机理和净化原理如图 1 所示。

1.2.4 水质中 12 种硝基酚类化合物的提取及净化 量取一定体积水质样品于三角瓶中,加入适量的磁性纳米复合材料,震荡 5 min 后,在外加磁场磁分离,取其上清液于另一个三角瓶,重复上述操作,合并两次磁性固体材料用 5 mL 二氯甲烷分两次洗脱,洗脱液过 0.22 μm 滤膜后直接进样测定。

1.2.5 质谱条件 色谱柱:CP Sil 24 CB 型,长 30 m,内径 0.25 mm,膜厚为 0.25 μm;柱温 150 °C,柱温箱可程序

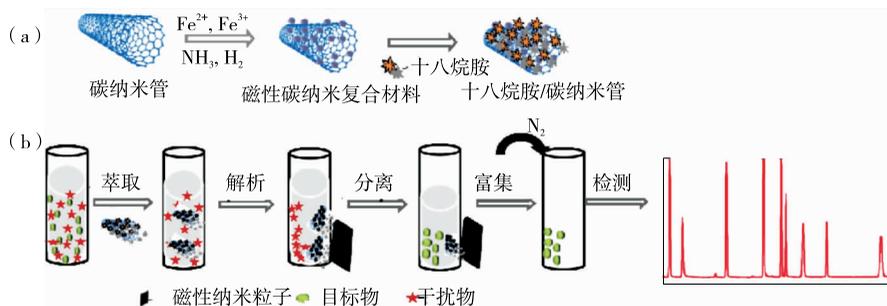


图1 磁性四氧化三铁纳米粒子修饰功能化多壁碳纳米管磁性复合纳米材料的合成机理图
Figure 1 The formation mechanism of the MNPs/ODA-CNTs nanocomposite

升温;汽化温度 220 °C;检测温度 240 °C;离子源温度 280 °C;电子轰击源(EI)70 eV;进样方式:不分流进样;进样量 1 μL。分别吸取混合标准液及样品净化液注入气相色谱-质谱仪中,记录色谱图,以保留时间定性,以样品和标准样品的峰面积比定量。

1.2.6 标准溶液的配制 准确称取适量标准品农药,用丙酮稀释成 10 μg/mL 标准储备溶液。

2 结果与分析

2.1 磁性碳纳米复合材料的表征

2.1.1 透射电子显微镜 在加速电压为 200 kV 下使用高分辨率透射电子显微镜(TEM)来观察多壁碳纳米管、磁性纳米粒子及磁性碳纳米复合材料的表面结构特征。如图 2 所示,磁性四氧化三铁纳米粒子大约为 10~20 nm,粒径大小分布均匀无团聚现象;纯化后的多壁碳纳米管在 N,N-二甲基乙酰胺分散液中溶解性很好,分布均匀;磁性纳米复合材料分散液经搅拌震荡后测定发现无游离磁性四氧化三铁纳米粒子,表明磁性四氧化三铁纳米粒子紧紧地依附在碳纳米管表面,纳米颗粒表现出很好的稳定性。

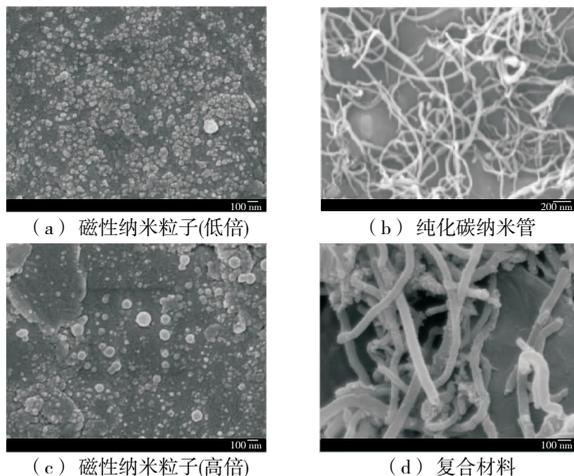


图2 磁性碳纳米复合材料的透射电镜图谱

Figure 2 The typical TEM images of the M-CNTs/ODA nanocomposite

2.1.2 X-衍射 利用 X-衍射(XRD)测定了磁性纳米粒子的晶体结构。如图 3 所示,磁性碳纳米复合材料的衍射图谱与晶态磁铁矿(Fe₃O₄)的标准衍射图谱^[26]非常接近。在 2θ 为 30.10°,35.34°,43.32°,53.51°,57.19°,63.18° 处出现磁性纳米粒子的 6 个衍射峰,对应的晶体指数分别为(220),(311),(400),(422),(511),(440),在 24.2° 处出现了碳纳米管对应的晶面(002)的衍射峰。

2.1.3 氮气吸附-脱附 由图 4 可知,吸附-脱附等温线是在较低的相对压力(P/P⁰>0.9)下进行的,说明该磁性碳纳米复合材料是一种典型 I 吸附行为^[27]。

2.1.4 磁强计 如图 5 所示,M-CNTs/ODA 的最大比饱和和磁化强度可达 2.75 emu/g。测试结果表明,所制备的 M-CNTs/ODA 具有超顺磁性,这是由于 M-CNTs/ODA 中的元素铁和微量 Fe₃O₄ 均在纳米尺度上。文献^[28]报道,超顺磁性与颗粒尺寸密切相关,当纳米颗粒尺寸小于超顺磁性极限尺寸时,颗粒表现出超顺磁性。

2.2 QuEChERS 处理条件优化

2.2.1 pH 值的影响 通过用 1 mol/L 盐酸或氢氧化钠溶液调节样品溶液 pH 值,在 2~12 的 pH 范围内优化样品溶液,选用响应较好的 2-硝基酚作为加标试验。如图 6 所示,在大约 10~11 的 pH 值下获得最大回收率,这是由于硝基酚类化合物在酸性环境容易发生酯化反应。因此,将样品溶液的 pH 值调整为 10~11 作为最佳条件。

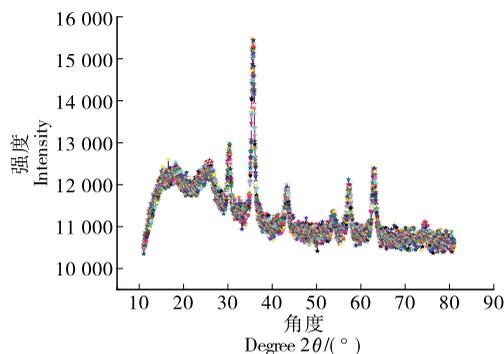


图3 磁性碳纳米复合材料的 X-衍射图谱图

Figure 3 The X-ray diffraction pattern of the M-CNTs/ODA nanocomposite

2.2.2 氯化钠质量浓度对硝基酚提取的影响 通过在水质样品中添加质量浓度分别为 0.0,0.5,1.0,3.0,10.0,20.0,25.0 mg/mL 的氯化钠,研究样品盐度对 2-硝基酚提取回收率的影响,对每个水平进行 3 次重复提取和测定。如表 1 所示,氯化钠对分析物的萃取回收率的影响可以忽略不计,加入氯化钠主要是促进水相和有机相分层,对硝基酚存在形式影响不大。

2.2.3 萃取时间的研究 准确量取 100 mL 水质样品 5 份于 250 mL 三角瓶中,编号依次为 1、2、3、4、5 号,分别加入质量浓度为 10 μg/mL 的 2-硝基酚标准储备液 200 μL 混匀,再加入 40 mg 磁性纳米复合材料,5 份样品依次震荡 1,2,5,10,15 min,在外加磁场作用下分离,弃去上清液,固体物质分别用 5 mL 二氯甲烷洗脱,收集洗脱液过 0.22 μm 滤膜后进样测定。如图 7 所示,当震荡时间为 5 min 时回收率达到最大值,当震荡时间再增加时,回收率不变,这是由于 2-硝基酚在磁性复合物表面吸附已达到饱和状态,因此,选 5 min 为最佳萃取时间。

2.2.4 两种不同方法对比 通过对 2-硝基酚加标回收试验对比了 HJ 1150—2020 处理方法和优化处理方法两种不同方法,如图 8 所示,该优化处理方法不仅在操作技术上优于国标方法,其回收率也远远高于国标方法,这是由

于该优化方法省去了氮吹浓缩避免硝基酚类化合物挥发导致回收率偏低。

2.2.5 线性关系 配制标准溶液浓度系列 0.05,0.07,0.10,0.15,0.20 μg/mL 建立标准曲线,在优化的试验条件下,对每个水平进行 6 次重复测定,如表 2 所示,结果表明,在 0.05~0.20 μg/mL 质量浓度范围具有很好线性关系,最低检出质量浓度为 0.009~0.010 μg/mL,相关系数为 0.996 3~0.999 7。一方面由于十八烷胺分子中含有 1 个氨基和 1 个烷氧基,相当于传统的净化剂 PSA 和氨基柱组成的混合净化剂效果,另一方面功能化磁性碳纳

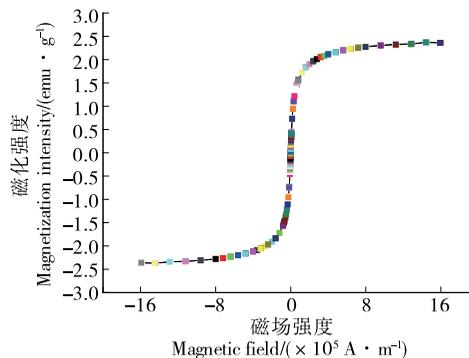


图 5 磁性纳米复合材料振动样品磁强计曲线图

Figure 5 Vibrating sample magnetometer curve of the M-CNTs/ODA nanocomposite

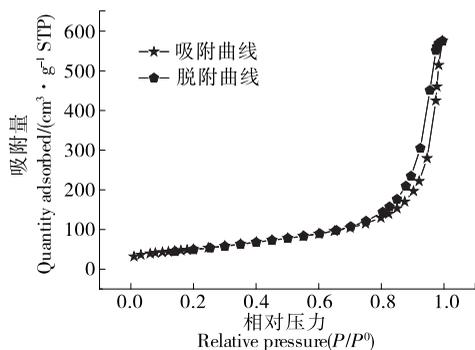


图 4 磁性复合材料氮气吸附—脱附图谱图

Figure 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the porous M-CNTs/ODA nanocomposite

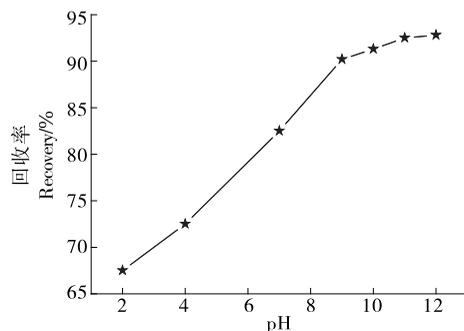


图 6 pH 值的影响图

Figure 6 The effect of pH

表 1 氯化钠质量浓度对 2-硝基酚提取的影响

Table 1 The effect of sample salinity on the extraction recoveries of the 2-nitrophenol

氯化钠质量浓度/ (mg · mL ⁻¹)	添加量/ (μg · mL ⁻¹)	平均测定值/ (μg · mL ⁻¹)	平均回收率/ %	RSD(n=3)/ %
0.0	0.200	0.166	83.0	2.14
0.5	0.200	0.172	86.0	3.02
1.0	0.200	0.169	84.5	2.16
3.0	0.200	0.163	81.5	1.98
10.0	0.200	0.162	81.0	2.09
20.0	0.200	0.168	84.0	2.21
25.0	0.200	0.160	80.0	2.17

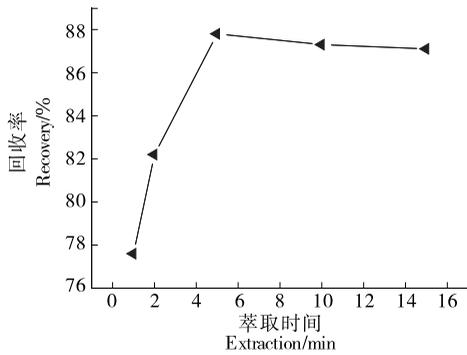


图 7 萃取时间的研究

Figure 7 Study on extraction time

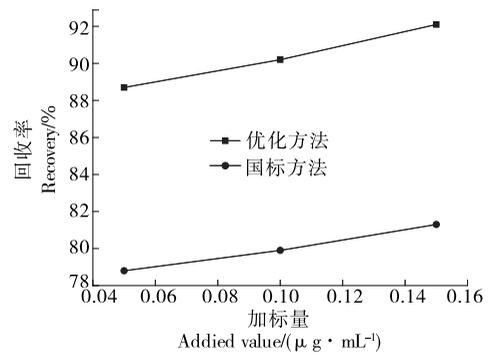


图 8 两种不同方法对比

Figure 8 Comparison of two different methods

表 2 线性关系和最低检出浓度

Table 2 Linear relationship and minimum detectable concentration

硝基酚	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	线性关系(r)	RSD ($n=6$)/%	最低检出质量浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
2-硝基酚	0.05~0.20	0.999 4	3.678	0.009
3-甲基-2-硝基酚	0.05~0.20	0.999 2	3.223	0.020
4-甲基-2-硝基酚	0.05~0.20	0.999 1	2.898	0.030
5-甲基-2-硝基酚	0.05~0.20	0.998 9	3.098	0.009
2,5-二硝基酚	0.05~0.20	0.999 3	4.342	0.020
3-硝基酚	0.05~0.20	0.999 5	3.688	0.020
2,4-二硝基酚	0.05~0.20	0.999 4	3.954	0.030
4-硝基酚	0.05~0.20	0.999 7	5.678	0.009
2,6-二硝基酚	0.05~0.20	0.999 1	4.986	0.020
3-甲基-4-硝基酚	0.05~0.20	0.999 5	3.781	0.030
6-甲基-2,4-二硝基酚	0.05~0.20	0.996 3	2.098	0.010
2,6-二甲基-4-硝基酚	0.05~0.20	0.999 3	2.323	0.010

米复合材料具有大的吸附容量和大比表面积,与传统净化柱相比,该净化剂通过涡旋能与样液充分接触,净化效果更好。

2.2.6 回收率和精密度 样品的添加量分别为 0.03, 0.05, 0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,每一添加水平的样品平行 3 次,样品处

理按 1.2.4 方法进行。先测定样品中硝基酚的本底含量,再分别测定加标样品中硝基酚含量,扣除空白值后,计算平均加标回收率,加标样品的平均回收率及精密度结果见表 3。由表 3 可知,平均添加回收率为 82.2%~94.6%,相对标准偏差(RSD) $<10\%$ ($n=3$)。

表 3 加标样品的回收率及精密度

Table 3 Recovery and precision of labeled sample

样品	0.03 $\mu\text{g}/\text{mL}$		0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$		0.10 $\mu\text{g}/\text{mL}$	
	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD	平均回收率	RSD
2-硝基酚	82.2	2.93	91.3	4.29	92.3	4.69
3-甲基-2-硝基酚	87.8	3.22	89.3	3.31	91.3	3.21
4-甲基-2-硝基酚	84.4	3.26	88.0	3.53	90.7	3.83
5-甲基-2-硝基酚	85.6	4.61	91.3	4.11	95.7	4.21
2,5-二硝基酚	86.7	4.82	89.3	2.83	91.3	2.03
3-硝基酚	86.7	2.59	92.0	5.16	89.3	5.26
2,4-二硝基酚	86.7	4.84	90.7	5.63	92.0	5.23
4-硝基酚	85.6	5.25	90.0	4.93	91.7	4.63
2,6-二硝基酚	87.8	3.93	89.3	4.32	91.3	4.82
3-甲基-4-硝基酚	90.0	2.51	90.0	2.62	92.7	3.62
6-甲基-2,4-二硝基酚	92.2	3.93	89.3	3.73	91.3	3.13
2,6-二甲基-4-硝基酚	86.7	4.01	94.6	3.25	87.3	2.25

3 结论

通过简单的水热法和共沉淀法合成磁性纳米粒子负载双官能团十八烷胺功能化碳纳米管纳米复合材料作为一种混合净化体系, 基于 QuEChERS 技术联合气相色谱-质谱联用仪建立了一种同时测定水质中 12 种硝基酚类化合物快速检测样品前处理方法, 与国家标准前处理方法相比, 该方法操作简单, 净化效果好, 缩短前处理的时间。还有效地解决了现有标准 HJ 1150—2020 中水质中硝基酚类化合物检测过程提取浓缩时易挥发、回收率低、检测结果偏大等问题。由于十八烷胺分子中含有 1 个烷氧基和 1 个氨基, 使得优化 QuEChERS 技术对水质中 12 种硝基酚类具有较好的净化效果和消除基质干扰能力, 试验结果表明, 在 0.05~0.20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 质量浓度范围具有很好线性关系, 最低检出质量浓度为 0.009~0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 回收率为 82.2%~94.6%, 相对标准偏差 <10%, 该技术可为水质中其他半挥发有机污染物快速检测提供技术支撑。

参考文献

- [1] 罗碧容, 万旭, 邓星亮, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定废水中 18 种酚类污染物[J]. 色谱, 2016, 34(5): 473-480.
LUO Bi-rong, WAN Xu, DENG Xing-liang, et al. Simultaneous determination of 18 phenolic pollutants in waste water by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chromatographic, 2016, 34(5): 473-480.
- [2] 张德谨, 王君荷, 谢永, 等. 高效液相色谱法测定废水中酚类化合物含量[J]. 廊坊师范学院学报, 2019, 19(1): 59-62.
ZHANG De-jin, WANG Jun-he, XIE Yong, et al. Determination of phenolic compounds in wastewater by HPLC [J]. Journal of Langfang Normal University, 2019, 19(1): 59-62.
- [3] SAXENA R, MADAAN K, BANSAL S, et al. A review on nanomaterials as solid phase extractants for determination of lead in environmental samples[J]. Journal of Applied Chemistry, 2018, 11(9): 27-38.
- [4] HE Man, CHEN Zhen-na, XU Chi, et al. Magnetic Nanomaterials as sorbents for trace elements analysis in environmental and biological samples[J]. Talanta, 2021, 20(1): 306-312.
- [5] YAITA T, ONODERA K, XU H, et al. Histomorphometrical study in cavernous lymphangioma of the tongue[J]. Oral Diseases, 2010, 13(1): 99-104.
- [6] 朱铭洪. 固相萃取-气相色谱质谱法测定饮用水中的 18 种酚类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2013(5): 1 129-1 131.
ZHU Ming-hong. Determination of 18 phenolic compounds in drinking water by solid phase extraction gas chromatography mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Inspection, 2013(5): 1 129-1 131.
- [7] 李敏, 黄小梅, 谈文林. 7-羟基香豆素荧光探针用于测定水中 2,4,6-三硝基苯酚[J]. 理化检验: 化学分册, 2019, 55(1): 114-117.
LI Min, HUANG Xiao-mei, TAN Wen-lin. Determination of 2,4,6-trinitrophenol in water by 7-hydroxycoumarin fluorescent probe[J]. Physical and Chemical Examination, 2019, 55(1): 114-117.
- [8] SCHLITTENBAUER L, SEIWERT B, REEMTSMA T. Ultrasound-assisted hydrolysis of conjugated parabens in human urine and their determination by UPLC-MS/MS and UPLC-HRMS[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(6): 1 573-1 583.
- [9] 酒琳娜, 程永强. 二氧化钛纳米颗粒/还原氧化石墨烯修饰玻碳电极在对硝基苯酚检测中的应用[J]. 电化学, 2019, 114(4): 504-510.
JIU Lin-na, CHENG Yong-qiang. Application of TiO₂ nanoparticles/reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode in the determination of p-nitrophenol [J]. Electrochemistry, 2019, 114(4): 504-510.
- [10] 连欢, 张翠忠, 张贞发, 等. 对硝基酚在 L-酪氨酸修饰电极上的电化学反应[J]. 广州化工, 2020, 48(5): 84-86.
LIAN Huan, ZHANG Cui-zhong, ZHANG Zhen-fa, et al. Electrochemical behavior of p-nitrophenol at L-tyrosine modified electrode[J]. Guangzhou Chemical, 2020, 48(5): 84-86.
- [11] 刘慧玲. 牛奶中农药残留前处理研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(5): 1 419-1 426.
LIU Hui-ling. Research progress on pretreatment of pesticide residues in milk[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2014, 5(5): 1 419-1 426.
- [12] 杨玉明, 刘妍晨, 许志刚. 硝基酚类化合物的样品前处理技术与检测方法研究进展[J]. 化学试剂, 2017, 39(4): 365-373.
YANG Yu-ming, LIU Yuan-chen, XU Zhi-gang. Research progress on sample pretreatment technology and detection methods of nitrophenols[J]. Chemical Reagents, 2017, 39(4): 365-373.
- [13] LI Feng, CAI Cui-cui, CHENG Jing, et al. Extraction of endocrine disrupting phenols with iron-ferric oxide core-shell nanowires on graphene oxide nanosheets, followed by their determination by HPLC[J]. Microchimica Acta, 2015, 182(15): 2 503-2 511.
- [14] 何鹏飞. 食品农药残留检测中样品前处理技术研究[J]. 粮食流通技术, 2019, 5(9): 163-165.
HE Peng-fei. Study on sample pretreatment technology in food pesticide residue detection[J]. Grain circulation technology, 2019, 5(9): 163-165.
- [15] ZHU Xiao-bo. Research of intelligent angle correction manipulator in treatment of joint injury after operation[J]. Journal of Imaging Science and Technology, 2021, 65(3): 410-417.
- [16] ZHAO Xin, SUI Kun-yan, WU Wen-wen, et al. Synthesis and properties of amphiphilic block polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes and nanocomposites[J]. Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(4): 758-764.
- [17] HOMMA J, SHIMIZU S, SEKINE H, et al. A novel method to align cells in a cardiac tissue-like construct fabricated by cell sheet-based tissue engineering[J]. Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine, 2020, 14(7): 3 074-3 079.
- [18] 唐雪, 李强, 郝红元, 等. 超高效液相色谱/三重四极杆质谱—直接进样分析地表水中硝基酚类化合物[J]. 环境化学, 2020, 39(3): 269-272.

- TANG Xue, LI Qiang, HAO Hong-yuan, et al. Analysis of nitrophenols in surface water by ultra performance liquid chromatography / triple quadrupole mass spectrometry with direct injection[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(3): 269-272.
- [19] NEMOTO S, SASAKI K, ETO S, et al. Multi-residue determination of 110 pesticides in agricultural products by GC/MS (SIM)[J]. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 2000, 41(4): 233-241.
- [20] 李杨梅, 杨敏, 谭伟, 等. 多壁碳纳米管固相萃取—气相色谱法检测蔬菜中毒死蜱、丙溴磷和三唑磷农药残留[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(19): 316-320.
- LI Yang-mei, YANG Min, TAN Wei, et al. Determination of chlorpyrifos, profenofos and Triazophos pesticide residues in vegetables by multi walled carbon nanotubes solid phase extraction and gas chromatography [J]. *Food industry technology*, 2014, 35(19): 316-320.
- [21] NOURI N, KHORRAM P, DUMAN O, et al. Overview of nanosorbents used in solid phase extraction techniques for the monitoring of emerging organic contaminants in water and wastewater samples[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2020, 25: 81-89.
- [22] HUANG Dan-ni, DENG Chun-hui, ZHANG Xiang-min. Functionalized magnetic nanomaterials as solid-phase extraction adsorbents for organic pollutants in environmental analysis [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(18): 7 130-7 141.
- [23] XU Xu, XU Xiao-ying, HAN Mei, et al. Development of a modified QuEChERS method based on magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous determination of veterinary drugs, pesticides and mycotoxins in eggs by UPLC-MS/MS[J]. *Food Chemistry*, 2019, 276(15): 419-426.
- [24] 柴宗龙, 袁彩霞, 钱滢文, 等. 磁性纳米粒子修饰碳纳米管复合材料对菠菜中 9 种有机磷农药吸附性能研究[J]. *食品与发酵科技*, 2018, 54(3): 70-76.
- CHAI Zong-long, YUAN Cai-xia, QIAN Ying-wen, et al. Adsorption properties of magnetic nanoparticles modified carbon nanotubes composites for nine organophosphorus pesticides in spinach[J]. *Food and Fermentation Technology*, 2018, 54(3): 70-76.
- [25] 袁彩霞, 王玉, 洪霞, 等. 基于磁性纳米粒子功能化石墨烯—碳纳米管三维结构复合材料的合成及其在食品中检测甲基异柳磷的应用进展[J]. *食品研究与开发*, 2019, 24(6): 56-62.
- YUAN Cai-xia, WANG Yu, HONG Xia, et al. Synthesis of graphene carbon nanotube three-dimensional structure composite based on magnetic nanoparticles and its application in the detection of methyl isofenphos in food[J]. *Food Research and Development*, 2019, 24(6): 56-62.
- [26] MAJD M, YAZDANPANA M, BAYATLOO M, et al. Recent advances and applications of cyclodextrins in magnetic solid phase extraction[J]. *Talanta*, 2021, 229(1): 296-301.
- [27] ZAIDON S Z, HO Y B, HAZWANEE Z, et al. Improved QuEChERS and solid phase extraction for multi-residue analysis of pesticides in paddy soil and water using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 145(12): 614-621.
- [28] ABDELMONAIM A, KUMAR K S, SOO L S, et al. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 108: 347-369.
-
- (上接第 69 页)
- [10] PUGAJEV A, AVSEJENK O, JUDJALL O, et al. High occurrence rates of enrofloxacin and ciprofloxacin residues in retail poultry meat revealed by an ultrasensitive mass spectrometric method, and antimicrobial resistance to fluoroquinolones in *Campylobacter* spp[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2018, 35(6): 1 107-1 115.
- [11] 王建凤, 杜振霞, 王颖, 等. 过滤型固相萃取—超高效液相色谱/质谱法快速测定牛奶中喹诺酮及磺胺类药物[J]. *分析试验室*, 2018, 37(5): 599-603.
- WANG Jian-feng, DU Zhen-xia, WANG Ying, et al. Rapid determination of quinolone and sulfonamides in milk by filtration solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2018, 37(5): 599-603.
- [12] 王承平, 秦宇, 候蓓蓓, 等. UPLC-MS/MS 检测生鲜牛奶中 72 种抗生素残留[J]. *食品与机械*, 2019, 35(9): 74-76.
- WANG Cheng-ping, QIN Yu, HOU Bei-bei, et al. Determination of 72 antibiotics residues in raw milk by ultra-performance liquid chromatograph-tandem mass spectrometry[J]. *Food & Machinery*, 2019, 35(9): 74-76.
- [13] ZVEREVA E A, SHPAKOVA N A, ZHERDEV A V, et al. Highly sensitive immunochromatographic assay for qualitative and quantitative control of beta-agonist ractopamine in foods[J]. *Applied Biochemistry & Microbiology*, 2018, 54(4): 436-441.
- [14] 韩臣波. QuEChERS-HPLC-MSMS 快速测定牛奶中的喹诺酮类兽药残留[J]. *化学工程师*, 2020(11): 32-35.
- HAN Chen-bo. Rapid determination of six quinolones in milk by HPLC-MSMS[J]. *Chemical Engineer*, 2020(11): 32-35.
- [15] 周艳华, 李涛, 张鹏飞. 超高效液相色谱—四级杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速测定草鱼中 7 种激素[J]. *食品与机械*, 2020, 36(8): 72-116.
- ZHOU Yan-hua, LI Tao, ZHANG Peng-fei, et al. Rapid determination of 7 hormones in grass carp using QuEChERS coupled with UPLC-Q/Orbitrap MS[J]. *Food & Machinery*, 2020, 36(8): 72-116.
- [16] 李涛, 杨潇, 孙桂芳, 等. QuEChERS-UPLC-Q/Orbitrap MS 法快速测定草鱼中 14 种糖皮质激素类药物残留[J]. *食品与机械*, 2019, 35(12): 100-104.
- LI Tao, YANG Xiao, SUN Gui-fang, et al. Rapid determination of 14 glucocorticoids in grass carp using QuEChERS coupled with UPLC-Q/Orbitrap MS[J]. *Food & Machinery*, 2019, 35(12): 100-104.