



苗雪雪, 杨愿愿, 刘登彪, 等. 分散液液微萃取-气质联用法测定牛奶中酰胺类除草剂[J]. 华南农业大学学报, 2015, 36(2): 43-48.

分散液液微萃取-气质联用法测定牛奶中酰胺类除草剂

苗雪雪, 杨愿愿, 刘登彪, 杨晓云, 徐汉虹

(天然农药与化学生物学教育部重点实验室/华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要:【目的】实现牛奶中农药残留快速、准确的分析检测,更好地监督牛奶的食品安全问题。【方法】采用分散液液微萃取技术(DLLME)作为前处理方法,气相色谱-质谱联用(GC-MS)作为色谱分析仪器,建立了牛奶中4种酰胺类除草剂(甲草胺、乙草胺、丙草胺和异丙甲草胺)的残留分析方法。【结果和结论】对影响萃取效率的因素进行了分析和优化,最终选取40 μL 四氯化碳作为萃取剂,1 000 μL 甲醇作为分散剂,提取时间设置为1.0 min。在最优的试验条件下,4种酰胺类除草剂质量浓度在0.05~5.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内均具有良好的线性相关,相关系数 ≥ 0.9978 。该方法灵敏度高,检出限在0.8~1.4 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N=3$) 范围内。该方法应用于实际牛奶样品的检测,4种目标物的平均添加回收率为67.0%~105.7%,相对标准偏差(RSD)为1.6%~8.3%。

关键词:分散液液微萃取; 气相色谱-质谱联用; 牛奶; 酰胺类除草剂

中图分类号:S859.84

文献标志码:A

文章编号:1001-411X(2015)02-0043-06

Determination of the amide herbicides in milk using dispersive liquid-liquid microextraction prior to GC-MS

MIAO Xuexue, YANG Yuanyuan, LIU Dengbiao, YANG Xiaoyun, XU Hanhong

(Key Laboratory of Natural Pesticide and Chemical Biology of Ministry of Education/ College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract:【Objective】To supervise the food safety problem in milk and achieve a rapid and accurate determination of pesticide residues in milk. 【Method】In this paper, a simple, sensitive and environment friendly dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) technique coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was established for the extraction and determination of four amide herbicides (alachlor, acetochlor, pretilachlor, and metolachlor) in milk samples. 【Result and conclusion】The factors that affected extraction efficiency were studied and optimized. Eventually, 40 μL carbon tetrachloride was used as the extractant, 1 000 μL methanol was chosen as the dispersant and the extraction time was set to 1.0 min. Under the optimum conditions, the good linearity was exhibited from 0.05 to 5.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ herbicide, with the correlation coefficient being more than 0.9978. The method had a high sensitivity, and the limits of detection ($S/N=3$) of the four amide herbicides ranged from 0.8 to 1.4 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The recoveries of the target analytes from milk samples were found between 67.0% and 105.7%, and the relative standard deviations (RSD) varied from 1.6% to 8.3%. The method can be successfully applied for the analysis of amide herbicides in real milk samples.

Key words: dispersive liquid-liquid microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; milk; amide herbicide

收稿日期:2013-10-29 优先出版时间:2015-01-21

优先出版网址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/44.1110.s.20150121.0932.008.html>

作者简介:苗雪雪(1989—),女,硕士研究生,现在湖南省水稻研究所工作。E-mail:miaoxuexue410@163.com; 通信作者:

杨晓云(1966—),男,苗族,副教授,博士,E-mail:yxyhyxy@scau.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金(31071702)

随着人们生活水平的提高,消费者对牛奶质量和安全的要求也越来越高. 酰胺类除草剂为触杀型除草剂,广泛用于大豆、玉米、以及谷物田中杂草的防治^[1]. 至 2007 年,全球酰胺类除草剂的销售额占全球除草剂市场的 7.9%^[2]. 然而,乙草胺、异丙甲草胺和丁草胺等酰胺类除草剂在动物体内可以转化为致癌的代谢产物二烷基脞亚胺^[3],致使动物发生癌症的风险提高. 奶牛摄入被污染的饲料和水后,农药在奶牛体内积累^[4],在生物富集放大的作用下,对人类的健康造成极大的威胁. 因此,加强对牛奶中酰胺类除草剂的监测十分必要.

酰胺类除草剂常用的检测方法有气相色谱法^[5]、液相色谱法^[6]、气质联用法(GC-MS)^[7]等. 常用的样品前处理方法有液液萃取^[8]、固相萃取等,因这些传统的样品前处理方法有机溶剂耗量大,提取过程繁琐、耗时,越来越多的科研人员致力于小型化和微型化前处理方法的研究. 2006 年,Rezaee 等^[9]提出了一种新型的样品前处理技术,分散液液微萃取技术(Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME),在此技术中,微量的萃取剂(密度大于水)和分散剂分别加入到待测样品中,振荡混匀,使其形成一个萃取剂/分散剂/样品的乳浊液体系,此时,萃取剂以极小的液滴分散于样品溶液中,增大了萃取剂与目标分析物的接触面积,使目标分析物快速浓缩溶解在萃取剂液滴中,经过离心,包含目标分析物的有机相沉于底部. 该技术极大地减少了有机溶剂的使用量,缩短了提取时间,是一个简单、高效、环境友好的前处理方法.

目前,分散液液微萃取技术已经广泛地应用于水^[10]、果汁、蔬菜等样品中农药残留的检测,白沙沙等^[11]运用磁性石墨烯固相萃取-分散液液微萃取法测定了水和绿茶中 5 种酰胺类除草剂残留,王鹤等^[12]运用液液微萃取技术检测了水中 4 种酰胺类除草剂;用分散液液微萃取技术对牛奶中农药残留的检测也有少许报道,如 Natalia 等^[13]运用该技术检测了牛奶中阿维菌素等大内环酯类农药. Farajzadeh 等^[14]和 Gao 等^[15]分别测定了牛奶中三唑类农药和磺酰类药物的残留. 本文建立了分散液液微萃取技术测定牛奶中 4 种酰胺类农药的方法,并对影响试验效率的因素如萃取剂种类和体积的选择,分散剂种类和体积的选择,提取时间等进行了讨论和优化,在最优试验条件下,对实际牛奶样品进行了检测.

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

Agilent 6890N-5975 气相色谱质谱联用仪(Agilent, USA); SZ-93 自动双重纯水蒸馏器(上海亚荣生化仪器厂); Anke TDL-4 离心机(上海安亭科学仪器厂); 移液枪(德国艾本德公司); 微型进样器(上海亿圣仪器仪表有限公司); BS124S 电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司).

农药标准品: 甲草胺质量浓度 100 mg · L⁻¹、乙草胺质量浓度 100 mg · L⁻¹、丙草胺质量浓度 100 mg · L⁻¹、异丙甲草胺质量浓度 100 mg · L⁻¹, 均在农业部环境保护科研监测所购买. 用色谱纯乙腈将其配制成适当质量浓度的混合标准储备液, 将此储备液逐级稀释配制成质量浓度分别为 0.05、0.10、0.50、1.00 和 5.00 mg · L⁻¹ 的混合标准系列溶液, 储存于冰箱中.

甲醇、乙腈、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、氯苯均为分析纯, 体积分数均大于 99%, 为天津市富宇精细化工有限公司产品; 色谱纯乙腈为美国 Fisher 公司产品. 纯牛奶样品从附近大型超市购得.

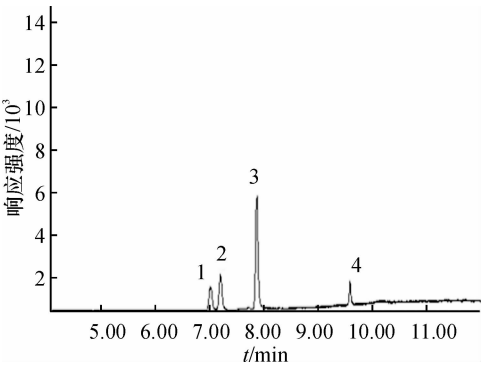
1.2 色谱条件

气相色谱(Gas chromatography)分析条件: Rtx-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); He 载气(体积分数为 99.999%), 载气流速 1.00 mL · min⁻¹; 不分流进样, 进样体积 1.0 μL. 进样口温度 270 °C; 柱温采用程序升温: 初始温度 150 °C, 以 10 °C · min⁻¹ 升温至 250 °C, 保持 2 min.

质谱(Mass spectrum)分析条件: 接口温度 280 °C; 离子源为电子轰击源(EI), 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 °C; 四级杆温度 150 °C; 采用选择离子方式(SIM)监测, 所选择的质量碎片信息见表 1. 在最优的色谱条件下, 对质量浓度为 1.00 mg · L⁻¹ 的 4 种酰胺类农药混合标准液进行了上机测定, 结果见图 1, 此时, 目标峰峰形良好, 且分离度高.

表 1 4 种酰胺类除草剂的保留时间和特征离子
Tab.1 The retention time and characteristic ions of four amide herbicides

农药	<i>t</i> _{保留} /min	<i>t</i> _{开始} /min	特征离子 (<i>m/z</i>)
乙草胺	6.97	3.00	146.269
甲草胺	7.14	3.00	160.269
异丙甲草胺	7.82	7.50	162.283
丙草胺	9.55	7.50	162.311



1:乙草胺;2:甲草胺;3:异丙甲草胺;4:丙草胺.

图1 4种酰胺类除草剂在1.00 mg · L⁻¹时的标准样品色谱图

Fig.1 Typical chromatography of 1.00 mg · L⁻¹ mix standards amide herbicides

1.3 样品预处理

1.3.1 提取 准确量取牛奶5.0 mL于10.0 mL离心管中,加入乙腈2.0 mL和NaCl 1.0 g,涡旋振荡1.0 min,然后在4 000 r · min⁻¹的转速下离心10.0 min,离心后,蛋白质等大分子物质沉于底部,取0.5 mL上层提取液于尖底玻璃管中,用氮气流将乙腈吹干.

1.3.2 分散液相微萃取(DLLME)过程 在尖底玻璃管中加入去离子水5.0 mL,目标化合物溶解于离子水中形成样品溶液.将含有0.80 mL分散剂和40 μL提取剂的混合液快速注入样品溶液中,涡旋振荡提取1.0 min,提取剂以极细小的液滴的形式均匀分散在样品溶液中,样品溶液形成一个乳浊液体系,样品溶液中的目标待测物被浓缩至提取剂液滴中,然后以3 500 r · min⁻¹的转速离心3.0 min,因提取剂密度大于水,故离心后会沉积至离心管底部,将上层水相移去,用微量进样针取1.0 μL有机相进行色谱分析.

1.3.3 计算方法 为了评价该方法的萃取效率,本文使用提取回收率(Extraction recovery)作为评价指标,并通过公式(1)计算获得.

提取回收率 = $\frac{n_{org}}{n_0} = \frac{\rho_{org} \times V_{org}}{\rho_0 \times V_{aq}} \times 100\%$, (1)

其中, n_{org} 为萃取溶剂中目标分析物的量, n_0 为牛奶样品中目标分析物的量, ρ_{org} 和 V_{org} 分别为萃取溶剂中目标分析物的质量浓度以及萃取结束后萃取溶剂的体积, ρ_0 为牛奶中目标分析物的质量浓度, V_{aq} 为牛奶样品的体积.

2 结果与分析

为获得最优试验条件,本文对影响萃取效率的因素,如萃取剂的种类和体积,分散剂的种类和体积,萃取时间以及盐浓度等进行了讨论和优化.

2.1 影响因素

2.1.1 萃取剂种类的选择 萃取剂是影响萃取效率

的重要因素之一,首先萃取剂对目标分析物要有良好的萃取效果,萃取效率常遵循“相似相容原则”;其次萃取剂在水中要有较小的溶解度并且密度要大于水.基于以上条件,本试验分别选择相同体积(50 μL)的二氯甲烷、氯苯、三氯甲烷和四氯化碳作为萃取溶剂,用单因子变量的方法对4种萃取剂的萃取效果进行了评价,结果如图2所示,四氯化碳对4种酰胺类萃取剂的萃取效率最高,萃取回收率为68%~75%;三氯甲烷次之,萃取回收率为50%~53%;氯苯和二氯甲烷最差,萃取回收率只有34%~48%,根据上述结果,本试验选择四氯化碳作为萃取剂.

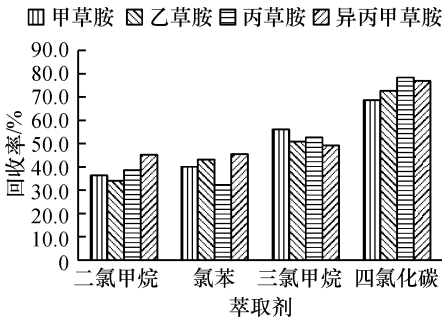


图2 不同萃取剂对萃取效率的影响

Fig.2 Effect of extraction solvent on the extraction efficiency

2.1.2 萃取剂体积的选择 萃取剂体积影响试验的萃取效率,当萃取剂体积过大时,虽然样品中分析物的提取会更完全,但是,稀释效应会导致目标分析物在萃取剂中的浓度降低,从而使富集效果变差.萃取剂体积过小时,首先,会导致对目标分析物萃取不完全,萃取回收率降低;其次,体积过小不利于后续试验过程中萃取剂的收集.综合以上因素,本试验选择5种不同体积的四氯化碳(40、50、60、70和80 μL)对样品进行萃取,结果如图3所示,各目标分析物的萃取效率均随着萃取剂体积的增大而变小,这可能是由于萃取剂体积的增大对目标分析物起到稀释效应,目标分析物浓度降低,进而萃取效率降低.故本试验选择的萃取剂体积为40 μL.

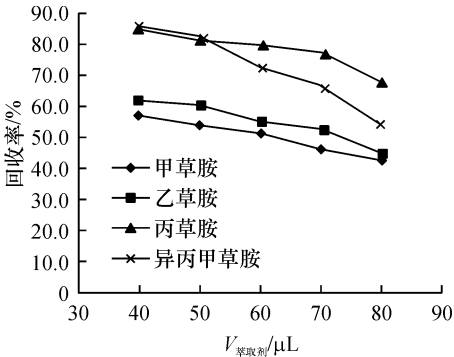


图3 萃取剂体积对萃取效率的影响

Fig.3 Effect of extraction solvent volume on the extraction efficiency

2.1.3 分散剂种类的选择 分散剂影响萃取剂在水相中的分散效果,在分散剂的作用下,萃取剂以极小的液滴分散在样品中,增大了样品与萃取剂的接触面积,从而使样品中的目标分析物被快速地萃取至有机相中. 分散剂既要溶于萃取剂,又要溶于水相,本研究比较了甲醇、乙腈和丙酮 3 种分散剂对萃取效果的影响,结果(图 4)表明,甲醇做分散剂时,取得了相对较好的萃取效果. 故本试验选择甲醇作为分散剂.

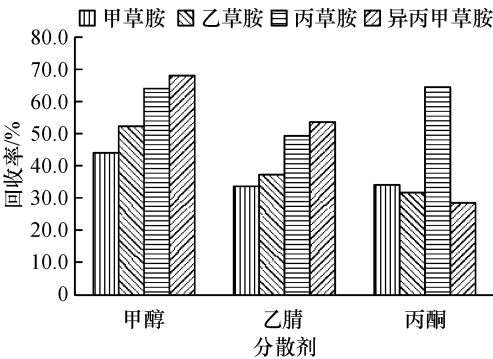


图 4 分散剂对萃取效率的影响

Fig. 4 Effect of dispersive solvent on the extraction efficiency

2.1.4 分散剂体积的选择 分散剂体积影响分散效果和沉积相体积大小,本文讨论了 400、600、800、1 000 和 1 200 μL 5 种不同体积的甲醇作为分散剂时对萃取效率的影响,结果(图 5)表明,当分散剂体积从 400 μL 增至 1 000 μL 时,萃取效率逐渐增加,并在 1 000 μL 时达最大值,当分散剂体积大于 1 000 μL 时,萃取效率反而减小. 这可能是由于分散剂体积过小时,萃取剂在水相中分散程度较低,导致萃取效率较低,随着分散剂体积的增大,分散效果逐渐提高,进而逐步提高了萃取效率;当分散剂体积过大时,目标分析物在水相中的溶解度增大,致使萃取效率减小. 因此,本试验选择 1 000 μL 的甲醇为分散剂.

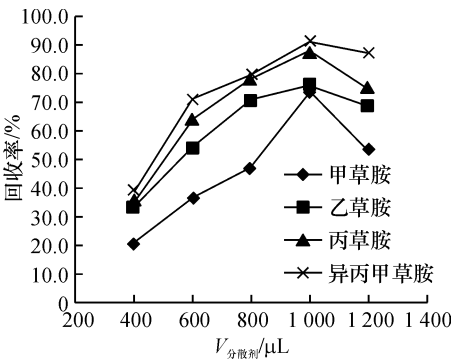


图 5 分散剂体积对萃取效率的影响

Fig. 5 Effect of dispersive solvent volume on the extraction efficiency

2.1.5 涡旋时间对萃取效率的影响 涡旋振荡提取的目的是使萃取剂-分散剂-水相三相形成一个乳化体系,并在乳化状态下保持一定的时间. 因此,涡旋

转速和涡旋时间都可以影响萃取效率,Yiantzi 等^[16]报道,涡旋转速越大,萃取效率越高. 本试验所用涡旋振荡仪的工作效率为 $2\,000\text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$,故本研究只讨论涡旋时间对萃取效率的影响. 在其他萃取条件相同的情况下,本试验设定了 5 组不同的涡旋时间(0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 min),结果见图 6,涡旋时间由 0.5 min 升至 1.0 min 时,目标分析物的萃取效率也随之升高,当涡旋时间大于 1.0 min 时,萃取效率变化不大. 说明萃取剂在 1.0 min 内已经完成了对目标分析物的萃取,故本试验选择的涡旋时间为 1.0 min.

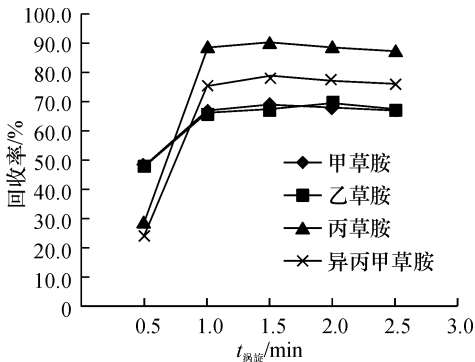


图 6 涡旋时间对萃取效率的影响

Fig. 6 Effect of vortex time on the extraction efficiency

2.1.6 盐质量浓度对试验萃取效率的影响 盐析效应被普遍应用于液液萃取和固相微萃取中,通常,盐的加入能够降低目标分析物在水相中的溶解度,促进目标分析物进入有机相. 此外,盐还能够促进水相和有机相的分层,Farajzadeh 等^[14]发现,随着水相中盐质量浓度的增加,能够收集到的有机相的体积也在增加. 本试验考察了水相中不同质量浓度 NaCl (0.01 、 0.02 、 0.03 、 0.04 和 $0.05\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 对试验效率的影响,结果见图 7,随着盐质量浓度的增加,甲草胺、丙草胺和异丙甲草胺的萃取效率都随之增加,然而乙草胺的萃取效率却有下降趋势,这是因为盐析效应对不同化合物的影响不同,综合考虑,本试验选择 $0.05\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 NaCl 作为试验条件,此时,甲草胺、丙草胺和异丙甲草胺的萃取效率达到最大,而乙

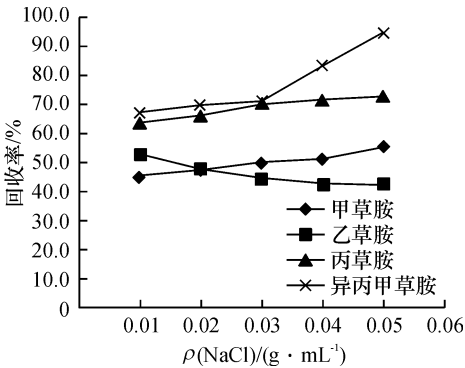


图 7 盐质量浓度对萃取效率的影响

Fig. 7 Effect of salt mass concentration on the extraction efficiency

草胺的萃取效率下降不明显。

2.2 方法的线性、准确度、检出限

用色谱乙腈将农药标准储备液分别稀释为0.05、0.10、0.50、1.00和5.00 mg · L⁻¹系列质量浓度梯度,在最优色谱条件下上机测定,以各农药标准液的质量浓度(ρ)为横坐标,峰面积(A)为纵坐标,作标准曲线.结果见表2,4种酰胺类农药在0.05~5.00 mg · L⁻¹范围内均具有良好的线性关系,线性相关系数≥0.997

8. 检出限(LOD)是根据信噪比(S/N)为3时获得,结

果在0.8~1.4 μg · L⁻¹之间.

2.3 样品分析

在牛奶样品中分别设置0.01、0.05和0.10 mg · L⁻¹3个质量浓度水平进行添加回收试验,每个添加质量浓度重复5次,按照上述最优的样品前处理方法萃取并上机分析,结果见表3,4种酰胺类农药的添加回收率为67.00~105.7%,相对标准偏差(RSD)为1.6%~8.3%.此外,样品中的基质没有对目标峰造成干扰,结果见图8和图9.

表2 方法的线性、相关系数、检出限

Tab.2 Linearity, correlation coefficients, and limit of detection of the method				
目标化合物	线性方程	相关系数 (r ²)	线性范围 /(mg · L ⁻¹)	检出限/(μg · L ⁻¹)
甲草胺	A = 78 616ρ - 5 198.6	0.998 7	0.05 ~ 5.00	1.0
乙草胺	A = 54 724ρ - 3 476.1	0.997 8	0.05 ~ 5.00	1.0
丙草胺	A = 33 400ρ - 7 152.3	0.999 3	0.05 ~ 5.00	1.4
异丙甲草胺	A = 202 418ρ - 7 440.3	0.999 6	0.05 ~ 5.00	0.8

表3 4种酰胺类除草剂在牛奶样品中的添加回收率和相对标准偏差

Tab.3 Recoveries and relative standard deviations of four amide herbicides in milk samples					n = 5
ρ _{添加} /(mg · L ⁻¹)	(添加回收率 ± 相对标准偏差)/%				
	甲草胺	乙草胺	丙草胺	异丙甲草胺	
0.01	67.0 ± 3.5	73.0 ± 6.1	90.1 ± 4.6	93.0 ± 5.8	
0.05	74.4 ± 3.6	87.9 ± 2.0	94.8 ± 8.3	105.7 ± 2.3	
0.10	71.3 ± 3.1	79.9 ± 1.8	83.3 ± 1.6	82.8 ± 2.3	

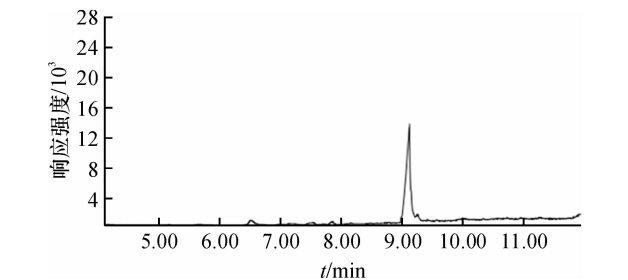
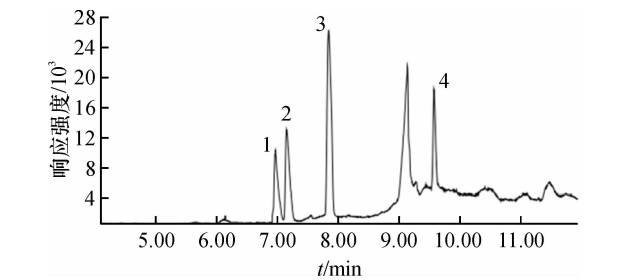


图8 牛奶空白样品色谱图

Fig.8 Typical chromatogram of blank milk samples by DLLME-GC/MS



1:乙草胺;2:甲草胺;3:异丙甲草胺;4:丙草胺

图9 牛奶样品添加4种酰胺类农药(0.1 mg · L⁻¹)色谱图

Fig.9 Chromatogram of milk samples spiked with amide herbicides at each concentration of 0.1 mg · L⁻¹ obtained by using DLLME-GC/MS

2.4 与其他前处理方法的比较

分散液液微萃取技术与其他前处理技术比较结果见表4.在酰胺类农药的分析测定中,分散液液微萃取技术消耗的有机溶剂量明显比分散固相微萃取

和固相萃取少,比固相微萃取更为省时,重复性和检出限也均优于其他方法.

表4 不同方法对酰胺类除草剂分析测定的比较

Tab.4 Comparisons of DLLME-GC-MS with other methods for the extraction and determination of amide herbicides					
方法	LOD/(μg · L ⁻¹)	RSD /%	t _{提取} /min	V _{消耗} (有机溶剂)/mL	样品
分散固相微萃取-气相色谱-电子捕获检测 ^[7]	1.28~3.50	2.1~10.7	5.0	20.0	大米
固相萃取-液相色谱-二极管阵列检测 ^[6]	1.0~7.2	1.9~16.1	35.0	80.0	大豆
固相萃取-气相色谱-电子捕获检测 ^[5]	3~56		25.0	20.0	水
固相微萃取-气相色谱-质谱检测 ^[17]	0.001 2~0.002 7	4.1~8.1	60.0	微量	水
分散液液微萃取-气相色谱-质谱检测	0.8~1.4	1.8~8.3	15.0	微量	牛奶

3 结论

本研究经过一系列试验,优化了试验条件,使得本试验的回收率达到67.0%~105.7%,相对标准偏差小于8.3%。本方法运用分散液液微萃取技术分析测定了牛奶中的酰胺类除草剂,与原有文献研究相比,实现了酰胺类除草剂的小型化分析,也为以后牛奶中的农药残留研究打下了基础。另外,萃取剂种类是分散液相微萃取技术的关键,由于萃取剂密度必须大于水,所以目前供选择的萃取剂大多都是含氯的溶剂,如氯苯、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。这些溶剂大都毒性较高,因此,寻找更加高效、环保的萃取剂是分散液相微萃取技术有待进一步解决的问题。本方法属于新型化和小型化前处理方法,符合市场上大批量样品的监督和检测的需求,所以有继续优化和研究的必要。综上所述,分散液液微萃取技术在农药残留分析领域的应用具有极大的潜力,需要针对该方法的某些不足进行进一步的改进,以实现对食品安全更好的监督。

参考文献:

- [1] 盛姣,柏连阳,刘祥英. 酰胺类除草剂及其安全剂研究进展[J]. 江西植保, 2005, 28(4): 163-165.
- [2] 张一宾. 酰胺类除草剂的全球市场、品种及发展趋向[J]. 现代农药, 2011, 10(1): 41-43.
- [3] COLEMAN S, LINDERMAN R, HODGSON E, et al. Comparative metabolism of chloroacetamide herbicides and selected metabolites in human and rat liver microsomes[J]. Environ Health Perspect, 2000, 108(12): 1151-1157.
- [4] 高晓昇,张艳,王松雪,等. 牛奶中拟除虫菊酯类农药残留检测:QuEChERS-气相色谱分析方法的研究与建立[J]. 中国奶牛, 2010(8): 56-60.
- [5] 陈虹,韩勇,钟明,等. 水样中几种酰胺类除草剂的SPE-GC/ECD法检测[J]. 化学试剂, 2010, 32(4): 325-327.
- [6] 李建中,储晓刚,蔡会霞,等. 高效液相色谱法同时测定大豆中12种酰胺类除草剂的残留量[J]. 色谱, 2006, 24(6): 585-588.
- [7] 周瑶敏,熊艳,袁林峰,等. 分散固相萃取法快速测定大米中的酰胺类除草剂[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(8): 113-116.
- [8] 沈伟健,徐锦忠,杨雯筌,等. 两种离子源技术气相色谱-质谱法检测茶叶中酰胺类除草剂的残留量[J]. 色谱, 2007, 25(5): 753-757.
- [9] REZAEI M, ASSADI Y, MILANI HOSSEINI M R, et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction[J]. J Chromatogr A, 2006, 1116(1/2): 1-9.
- [10] ZHAO R S, DIAO C P, CHEN Q F, et al. Sensitive determination of amide herbicides in environmental water samples by a combination of solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction prior to GC-MS[J]. J Sep Sci, 2009, 32(7): 1069-1074.
- [11] 白沙沙,李芝,臧晓欢,等. 磁性石墨烯固相萃取-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.
- [12] 王鹤,陈忠林,沈吉敏,等. 液液微萃取/气相色谱法速检水中四种酰胺类除草剂[J]. 中国给水排水, 2011, 27(12): 90-93.
- [13] CAMPILLO N, VIÑAS P, FÉREZ-MELGAREJO G, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of macrocyclic lactones in milk by liquid chromatography with diode array detection and atmospheric pressure chemical ionization ion-trap tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2013, 1282: 20-26.
- [14] FARAJZADEH M A, DJOZAN D, MOGADDAM M R, et al. Extraction and preconcentration technique for triazole pesticides from cow milk using dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-FID and GC-MS determinations[J]. J Sep Sci, 2011, 34(11): 1309-1316.
- [15] GAO S Q, YANG X, YU W, et al. Ultrasound-assisted Ionic liquid/Lonic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of sulfonamides in infant formula milk powder using high-performance liquid chromatography[J]. Talanta, 2012, 99: 875-882.
- [16] YIANTZI E, PSILLAKIS E, TYROVOLA K, et al. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A[J]. Talanta, 2010, 80(5): 2057-2062.
- [17] XU X Q, YANG H H, WANG L, et al. Analysis of chloroacetanilide herbicides in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2007, 591(1): 87-96.

【责任编辑 柴 焰】