

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

白沙沙 李芝 臧晓欢 王春 王志*
(河北农业大学理学院, 保定 071001)

摘要 采用磁性石墨烯纳米复合材料作为磁性固相萃取剂进行磁性固相萃取,再进行分散液液微萃取,采用气相色谱建立了高灵敏测定环境水样和绿茶中 5 种酰胺类除草剂残留的方法。对影响萃取效率的诸因素进行了优化。在优化条件下,5 种酰胺类除草剂的富集倍数在 3399 ~ 4002 之间,甲草胺、乙草胺、异丙甲草胺、丁草胺和丙草胺浓度在 0.1 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 范围内与峰面积呈良好的线性关系,线性相关系数在 0.9973 ~ 0.9993 之间,检出限在 0.01 ~ 0.03 $\mu\text{g/L}$ 范围内。本方法应用于河水、自来水和绿茶样品的分析,平均加标回收率在 80.2% ~ 108.4% 之间,相对标准偏差在 3.8% ~ 5.8% 之间。本方法操作简单、灵敏、富集倍数高。

关键词 气相色谱; 磁性石墨烯纳米复合材料; 磁性固相萃取; 分散液液微萃取; 酰胺类除草剂; 水样; 绿茶

1 引言

酰胺类除草剂是一类新型高效除草剂^[1]。由于其具有较强的水溶性和较低的土壤吸附常数,在施药后容易通过渗漏转移到地表水和浅层地下水中,进而对环境造成污染^[2]。最近研究表明,酰胺类除草剂及其代谢物能够引起人类淋巴细胞的姐妹染色单体的交换^[3];乙草胺和丁草胺具有弱的基因毒性^[4],乙草胺已被美国环保局定为 B-2 类致癌物。目前,用于酰胺类除草剂样品前处理方法主要有固相萃取(SPE)^[5,6]、加速溶剂萃取(ASE)^[7]、液相微萃取(LPME)^[8,9]、固相微萃取(SPME)^[10,11]等。磁性固相萃取(MSPE)是近年发展起来的一种新型样品前处理技术。磁性固相萃取仅通过施加一个外部磁场即可实现相分离,操作简单、省时快速、无需离心过滤等繁琐操作,避免了传统的固相萃取吸附剂需装柱和大体积样品上样等耗时问题,而且在处理生物、环境样品时可避免 SPE 中常出现的柱管堵塞的问题^[10]。石墨烯本身具有大的比表面积,大的共轭体系,很强的疏水性,极好的耐酸、耐碱、耐热性能和化学稳定性,可与有机分子产生强的 π - π 相互作用,是潜在的新型吸附剂。磁性石墨烯复合材料可将石墨烯的强吸附性能与便捷的磁性分离相结合,有望成为一类高效磁性吸附剂^[12,13]。

分散液液-微萃取作为一种环境友好型前处理方法,具有操作简单、萃取时间短等优点^[14]。将磁性固相萃取与分散液液微萃取相结合,不仅可实现高效萃取,而且可实现萃取物的有机溶剂转换,从而适于气相色谱分析。本研究将磁性石墨烯固相萃取和分散液液微萃取结合,采用气相色谱法建立了水样及绿茶中酰胺类除草剂残留的测定方法。本方法具有操作简单、灵敏度高、费用低等特点。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

GC9790 II 毛细管气相色谱仪(中国福立公司),配有氢火焰离子化检测器(FID);HY-4 往复式调速多用振荡器(普瑞斯机械有限公司);TD5A 离心机(长沙英泰有限责任公司);超声波仪器(上海科导超声仪器有限公司)。

浓度均为 100.0 mg/L 的甲草胺(Alachlor)、乙草胺(Acetoachlor)、异丙甲草胺(Metolachlor)、丙草胺(Pretilachlor)和丁草胺(Butachlor)购自农业部环境保护科研检测所;丙酮、乙腈、甲醇、乙醇、氯苯、四氯化碳、三氯甲烷(北京化学试剂公司)等有机试剂均为分析纯;水为二次蒸馏水。磁性石墨烯 G-Fe₃O₄ (本实验室自制^[13])。

2012-11-12 收稿;2013-03-15 接受

本文系国家自然科学基金(No. 31171698)和河北省自然科学基金(No. B2012204028)资助项目

* E-mail: wangzhi@hebau.edu.cn

2.2 实验方法

2.2.1 色谱条件 色谱柱:KB-5 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm,5% 苯-95% 二甲聚硅氧烷);进样口温度 250 °C;检测器温度(FID)300 °C;程序升温条件:初始温度 70 °C,保持 1 min,以 15 °C/min 升至 230 °C,保持 1 min,又以 5 °C/min 升至 270 °C;载气:高纯 N₂(99.999%),流速 3.0 mL/min,尾吹气 30 mL/min;进样量:1.0 μL;进样模式:前 1 min 采用不分流模式,然后采用分流模式,分流比 1:10。

2.2.2 样品采集 自来水(本实验室)、河水(保定唐河河水)及绿茶(购自超市)样品经 0.45 μm 微孔滤膜真空过滤,按 2.2.3 节的方法进行萃取及测定。

2.2.3 固相萃取-分散液液萃取 分别用 2 mL 丙酮、甲醇和去离子水清洗 50.0 mg G-Fe₃O₄,然后将其加入盛有 200 mL 样品溶液的锥形瓶中,调节溶液至 pH 5,将锥形瓶置于振荡器上振荡 40 min。萃取结束后,在瓶底放一块磁铁分离磁性石墨烯,弃去上层清液;将 G-Fe₃O₄ 全部转移到 10 mL 离心管中,再用磁铁紧贴离心试管壁分离磁性石墨烯,用吸管移去离心试管底部的剩余溶液。每次加入 1.0 mL 丙酮涡旋 2 min 进行洗脱,洗脱 3 次。将洗脱液与 10.0 mL 去离子水混合,调节溶液至 pH 5,加入 35 μL 氯苯,振荡并超声 1 min,使氯苯充分分散在水中后,离心 2 min。氯苯聚集到溶液底部,用微量进样器吸取 1.0 μL 直接进样分析。回收的 G-Fe₃O₄ 用 3 mL 丙酮洗 2 次,再用 3 mL 水清洗 1 次后,重复使用。

3 结果与讨论

3.1 磁性固相萃取条件的确定

3.1.1 G-Fe₃O₄ 纳米复合材料对五种酰胺类除草剂最大载样量的考察 为考察 G-Fe₃O₄ 纳米复合材料对 5 种酰胺类除草剂的最大载样量,本实验固定 G-Fe₃O₄ 用量为 25 mg,样品溶液体积为 200 mL,改变 5 种酰胺类除草剂浓度,结果如图 1 所示。当除草剂浓度从 1.0 μg/L 增大至 30.0 μg/L 时,分析物的峰面积逐渐增大,而后几乎保持不变。由图 1 可知,25 mg G-Fe₃O₄ 对应的 5 种酰胺类除草剂的最大吸附浓度为 30 μg/L,相应的总最大载样量为 1.2 μg/mg。根据此实验结果和所研究的除草剂浓度范围,本实验选取 50 mg G-Fe₃O₄。

3.1.2 磁性固相萃取时间的选择 萃取时间是影响萃取效率的重要因素。采用 200 mL 5.0 μg/L 的 5 种酰胺除草剂水溶液(pH 6.5),分别考察了萃取时间为 20, 30, 40 和 60 min 时的萃取效率,结果如图 2 所示。随着萃取时间的延长,分析物的峰面积逐渐增加,但 40 min 后峰面积基本保持不变。说明在 40 min 时可达到吸附平衡。基于以上结果,选择萃取时间为 40 min。

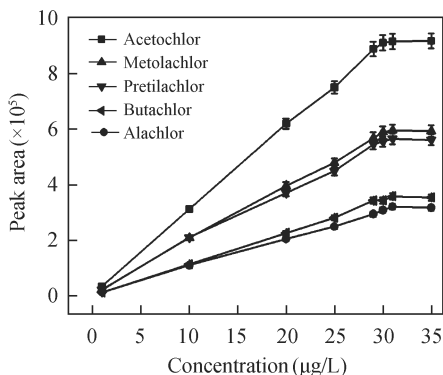


图 1 G-Fe₃O₄ 纳米材料对酰胺类除草剂吸附量的影响
Fig.1 Effect of the graphene-based magnetic composite (G-Fe₃O₄) nanoparticles on adsorption of five acetanilide herbicides

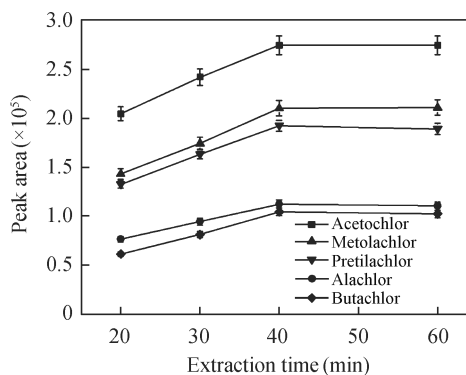


图 2 萃取时间对酰胺类除草剂峰面积的影响
Fig.2 Effect of extraction time on peak areas of five acetanilide herbicides

3.1.3 样品溶液离子强度和 pH 值的影响 为研究离子强度对分析物吸附效率的影响,采用 200 mL 5.0 μg/L 的 5 种酰胺除草剂水溶液,通过改变 NaCl 的浓度来调节样品溶液的离子强度。结果显示,在其它条件不变时,当 NaCl 浓度在 0% ~ 20% 之间时,离子强度对分析物的萃取效率基本无影响。因此,本实验无需调节离子强度。

在磁性固相萃取过程中, 样品溶液的 pH 值也是影响溶液中分析物吸附效率的重要因素。在 pH 4 ~ 9 范围内, 考察了溶液 pH 值对萃取效率的影响, 结果如图 3 所示, 在 pH 5 时各种除草剂的峰面积较大, 在 pH > 5 时峰面积逐渐降低, 此结果与文献 [17] 的结果一致。本实验中, 样品溶液调至 pH 5。

3.1.4 解吸溶剂的选择 考察了丙酮、乙腈、甲醇和乙醇 4 种有机溶剂的解吸附效果。结果表明, 甲醇和乙醇对酰胺类除草剂的洗脱效果较差; 丙酮与乙腈洗脱能力较强, 丙酮的解吸效果略好于乙腈。实验选用丙酮既作为解吸溶剂又作为微萃取的分散剂。

3.1.5 解吸溶剂用量和方式的选择 当用丙酮洗脱 3 次 (每次 1.0 mL) 后, 5 种酰胺类除草剂可完全从 G-Fe₃O₄ 上解吸下来。所以, 本实验选择用丙酮洗脱 3 次, 每次 1.0 mL。

3.1.6 解吸时间的选择 在涡旋条件下, 研究了解吸时间 (0.5 ~ 4.0 min) 对萃取效率的影响。在 2.0 min 时各种酰胺类除草剂可完全从 G-Fe₃O₄ 上解吸下来。因此, 解吸时间选择为 2.0 min。

3.2 分散液液微萃取条件的确定

根据以上面实验结果, 磁性固相萃取选用的最佳解吸剂为丙酮。此外丙酮也是分散液液微萃取中常用的分散剂^[17]。在分散液液微萃取的优化实验中, 采用 3.0 mL 丙酮 (含有 5 种酰胺除草剂的浓度为 120 μg/L) 作为分散剂, 对萃取剂的种类和体积、萃取时间以及萃取剂、分散剂和水相的比例进行了优化。

3.2.1 萃取剂的选择 在分散液液微萃取中, 萃取溶剂应该满足以下要求: (1) 萃取溶剂不溶于水; (2) 萃取溶剂的密度比水大; (3) 为了保证良好的萃取效果, 待测物在萃取溶剂中要有较高的溶解度。采用 10 mL 水相, 分别用 35 μL 的二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳和氯苯作为萃取剂, 考察它们对 5 种酰胺类除草剂的萃取能力。结果表明, 二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、氯苯对待测物的萃取效率依次增高, 所以本方法采用氯苯作为萃取剂。

3.2.2 萃取剂体积的选择 采用 10 mL 水相, 在 3.0 mL 丙酮分散剂中分别加入 10, 20, 30, 35 和 40 μL 氯苯考察了萃取剂体积对分析物萃取效率的影响。结果表明, 当萃取剂体积小于 30 μL 时, 沉积相不易被进样针抽取出来。当萃取剂体积大于 35 μL 时, 沉积相体积随之增加, 峰面积随之减小。这是由于萃取剂的体积的增加降低了分析物在萃取剂中的浓度。因此, 本实验中萃取剂氯苯的体积选择为 35.0 μL。

3.2.3 萃取剂、分散剂和水相比例 考察了分散剂为 3 mL, 萃取剂为 35 μL 时, 去离子水的用量 (5 ~ 20 mL) 对萃取效率的影响。结果表明, 分析物的峰面积随着水相的增加先增大后减小, 用量为 10 mL 时各峰面积达到最大值, 此时萃取剂、分散剂和水相的最佳比例为 1:86:286。故确定加水量为 10 mL。

3.2.4 萃取时间的选择 考察了超声振荡 0.5, 1, 2 和 5 min 和涡旋混合 0.5 min 的萃取效率。结果表明, 超声振荡比涡旋混合萃取效果好。这是由于超声波辐射产生的强烈空化效应和扰动效应不仅有利于萃取剂的均匀分散和加速萃取剂与样品的接触从而促进萃取, 也能使乳浊态更稳定, 从而达到较好的重现性。结果表明, 超声 1 min 后再延长萃取时间对萃取效果影响不大。所以本实验选择超声振荡 1 min。

3.3 萃取回收率

在所选用的最佳实验条件下, 考察了本方法对 5 种酰胺类除草剂的萃取富集倍数及萃取回收率。根据文献 [10] 的方法计算富集倍数 (EF) 及萃取回收率 (R):

$$EF = \frac{C_{o,f}}{C_{aq}}, \quad R(\%) = \frac{C_{o,f}V_{o,f}}{C_{aq}V_{aq}} \times 100$$

其中, C_{o,f} 和 C_{aq} 分别表示氯苯中分析物的浓度和样品溶液中分析物的浓度, V_{o,f} 和 V_{aq} 分别表示氯苯的体

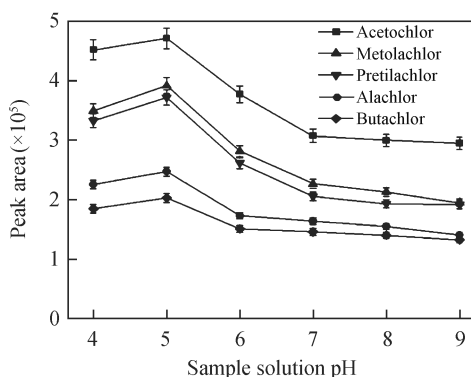


图 3 溶液 pH 值对酰胺类除草剂峰面积的影响
Fig. 3 Effect of sample solution pH on peak areas of five acetanilide herbicides

积和样品溶液的体积。经计算,甲草胺、乙草胺、丙草胺、丁草胺和异丙甲草胺的富集倍数分别为4002,3490,3896,3399和3647;萃取回收率分别为70%,61%,68%,60%和63%。

3.4 方法的线性范围、检出限和精密度

在优化的实验条件下,分别对0.1,0.5,1.0,5.0,10.0,30.0和50.0 $\mu\text{g/L}$ 的系列浓度标准溶液进行萃取和测定(表1)。结果表明,甲草胺、乙草胺、丙草胺、丁草胺和异丙甲草胺在0.1~50 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内具有良好的线性关系,线性相关系数(r)在0.9973~0.9993之间。基于信噪比(S/N)为3,检出限在0.01~0.03 $\mu\text{g/L}$ 之间。通过5次平行萃取测定5 $\mu\text{g/L}$ 除草剂的加标样品,研究了本方法的重现性。样品分析结果的相对标准偏差(RSD)在3.9%~4.6%之间。结果表明,磁性固相萃取与分散液液萃取相结合气相色谱法对酰胺类除草剂的测定具有良好的灵敏度和重现性。图4给出了5种酰胺类除草剂加标浓度均为30 $\mu\text{g/L}$ 时的标准样品和绿茶饮料样品的色谱图。

表1 5种酰胺类除草剂线性范围和方法的检出限及富集倍数

Table 1 Linear range, correlation coefficients and limits of detections (LOD) for five acetanilide herbicides

| 除草剂 Herbicides | 线性范围 Linear range ($\mu\text{g/L}$) | 相关系数(r) Correlation coefficient | 相对标准偏差 RSD(%, $n=5$) | 检出限 LOD ($\mu\text{g/L}$) | 富集倍数 Enrichment times |
|-------------------|---|---|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 甲草胺 Alachlor | 0.1~50.0 | 0.9988 | 3.9 | 0.015 | 4002 |
| 乙草胺 Acetochlor | 0.1~50.0 | 0.9973 | 4.4 | 0.010 | 3490 |
| 丙草胺 Pretilachlor | 0.1~50.0 | 0.9993 | 4.0 | 0.030 | 3896 |
| 丁草胺 Butachlor | 0.1~50.0 | 0.9993 | 4.6 | 0.010 | 3399 |
| 异丙甲草胺 Metolachlor | 0.1~50.0 | 0.9991 | 4.1 | 0.030 | 3647 |

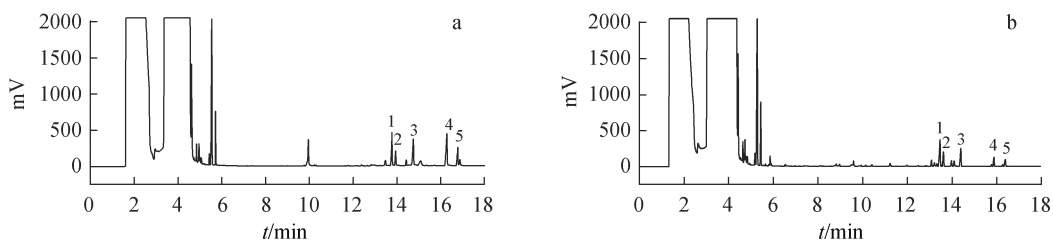


图4 5种酰胺类除草剂标样(a)和绿茶饮料(b)色谱图

Fig. 4 Chromatogram of the five herbicides standard sample (a) and green tea sample (b)

1. 乙草胺 (Acetochlor); 2. 甲草胺 (Alachlor); 3. 异丙甲草胺 (Metolachlor); 4. 丙草胺 (Pretilachlor); 5. 丁草胺 (Butachlor)。

3.5 样品的分析

采用本方法分析了自来水、河水和绿茶样品。在自来水和绿茶样品中未检测到酰胺类除草剂的残留,但是在河水样品中检验出了甲草胺,其浓度为0.16 $\mu\text{g/L}$,河水样品色谱图见图5。对测定水样采用加标法,分别在3种浓度水平上平行萃取测定5次,计算方法的回收率和相对标准偏差,结果列于表2。5种酰胺类除草剂的加标回收率在80.2%~108.4%之间;相对标准偏差RSD在3.8%~5.8%之间。本方法的精密度和重现性令人满意,可以满足实际水样及绿茶分析的需要。

3.6 与其它方法的比较

将本方法与文献方法^[18~20]比较(表3),本方法的灵敏度较高,有机溶剂使用量相对较少。MSPE操作简单,将其与分散液相微萃取结合,实现了样品从MSPE得到的较大体积丙酮洗脱液(3 mL)向更适于气相色谱分析的小体积氯苯溶液(35.0 μL)的浓缩转化。与其它方法比较,本方法具有费用低、操作简单、富集倍数高等特点,适于对水源水、饮用水及绿茶饮料中酰胺类除草剂残留的分析。

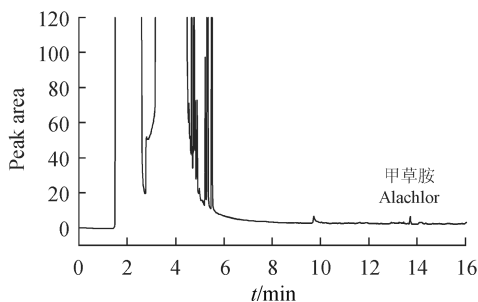


图5 河水样品色谱图

Fig. 5 Chromatogram for river water sample

表 2 自来水、河水及绿茶饮料中酰胺类农药萃取回收率

Table 2 Determination results of the acetanilide herbicide residues in tap water, river water and green tea samples

| 除草剂 Herbicides | 加标量 Spiked ($\mu\text{g/L}$) | 自来水 Tap water ($n=5$) | | | 河水 River water ($n=5$) | | | 绿茶 Green tea ($n=5$) | | |
|----------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------|-------------------------------------|------------------------|------------|-------------------------------------|------------------------|------------|
| | | 测得量 Found ($\mu\text{g/L}$) | 回收率 Recovery (%) | RSD (%) | 测得量 Found ($\mu\text{g/L}$) | 回收率 Recovery (%) | RSD (%) | 测得量 Found ($\mu\text{g/L}$) | 回收率 Recovery (%) | RSD (%) |
| 甲草胺 Alachlor | 0.00 | ND | | | 0.16 | | 4.8 | ND | | |
| | 0.10 | 0.101 | 101.2 | 5.3 | 0.250 | 90.0 | 5.2 | 0.082 | 82.3 | 5.7 |
| | 1.00 | 0.918 | 91.8 | 4.5 | 32.70 | 108.4 | 5.0 | 25.59 | 85.3 | 4.8 |
| | 30.0 | 27.33 | 91.1 | 5.7 | 32.70 | 108.4 | 5.0 | 25.59 | 85.3 | 4.8 |
| 乙草胺 Acetochlor | 0.00 | ND | | | ND | | | ND | | |
| | 0.10 | 0.091 | 90.6 | 5.2 | 0.102 | 102.3 | 5.1 | 0.083 | 83.1 | 5.5 |
| | 1.00 | 0.873 | 87.3 | 4.8 | 0.854 | 85.4 | 4.9 | 0.827 | 82.7 | 4.8 |
| | 30.0 | 30.93 | 103.1 | 4.2 | 31.83 | 106.1 | 4.1 | 25.35 | 84.5 | 4.3 |
| 丙草胺 Pretilachlor | 0.00 | ND | | | ND | | | ND | | |
| | 0.10 | 0.098 | 98.3 | 5.2 | 0.093 | 92.8 | 5.3 | 0.083 | 82.7 | 5.0 |
| | 1.00 | 0.953 | 95.3 | 4.6 | 108.2 | 108.2 | 4.5 | 0.872 | 87.2 | 4.5 |
| | 30.0 | 32.43 | 108.1 | 5.2 | 28.50 | 95.0 | 4.3 | 24.96 | 83.2 | 4.7 |
| 丁草胺 Butachlor | 0.00 | ND | | | ND | | | ND | | |
| | 0.10 | 0.094 | 93.8 | 5.8 | 0.098 | 98.2 | 5.2 | 0.082 | 82.3 | 4.9 |
| | 1.00 | 0.818 | 81.8 | 5.4 | 0.887 | 88.7 | 5.0 | 0.908 | 90.8 | 4.6 |
| | 30.0 | 30.27 | 100.9 | 4.5 | 32.43 | 108.1 | 4.6 | 27.96 | 93.2 | 4.7 |
| 异丙甲草胺 Metolachlor | 0.00 | ND | | | ND | | | ND | | |
| | 0.10 | 0.092 | 91.8 | 5.4 | 0.093 | 92.6 | 5.1 | 0.084 | 83.9 | 5.2 |
| | 1.00 | 0.887 | 88.7 | 5.3 | 1.018 | 101.8 | 3.8 | 0.846 | 84.6 | 5.3 |
| | 30.0 | 27.42 | 91.4 | 4.6 | 26.79 | 89.3 | 4.8 | 26.46 | 88.2 | 4.6 |

ND: 未检出(not detected)。

表 3 方法比较

Table 3 Comparison between this method and some other methods

| 方法 Methods | 水样量 Sample volume (mL) | 有机溶剂 体积 Organic solvent volume (mL) | 线性范围 Linear range ($\mu\text{g/L}$) | 检出限 LOD ($S/N=3, \mu\text{g/L}$) | | | | | 文献 References |
|---------------------|----------------------------------|---|--|------------------------------------|-------------------|---------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| | | | | 甲草胺 Alachlor | 乙草胺 Acetochlor | 丙草胺 Pretilachlor | 异丙甲草胺 Butachlor | 丁草胺 Metolachlor | |
| QuECHERS GC/ECD | 15 | >200 | 20 ~ 500 | 1.38 | 2.26 | 3.50 | 2.09 | 1.60 | [18] |
| GPC-SPE GC/MS | 5 | >100 | 20 ~ 500 | 10 | 10 | 10 | - | 10 | [19] |
| SPE-GC/ECD | >100 | >20 | 0 ~ 5000 | >3 | >3 | - | >3 | >3 | [20] |
| SPE-DLLME GC/FID | 200 | 3 | 0.1 ~ 50 | 0.015 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 本方法 This work |

References

- FAN Zhi-Jin, LIU Feng-Mao, QIAN Chuan-Fan. *Agrochem.*, **1999**, 38(5): 6-9
范志金, 刘丰茂, 钱传范. *农药*, **1999**, 38(5): 6-9
- Oosterhuis B, Vukman K, Vági E, Glavinás H, Jablonkai I, Krajcsi P. *Toxicol.*, **2008**, 248(1): 45-51
- Li H Y, Qu J H, Liu H J. *J. Environ. Sci.*, **2007**, 19(7): 769-775
- Yakovleva J, Zherdev A V, Popova V A, Eremin S A, Dzantiev B B. *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 491(1): 1-13
- Zhang L, Han F, Hu Y Y, Zheng P, Sheng X, Sun H, Song W, Lv Y N. *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 729(4): 36-44
- Hu X G, Dai G M, Huang J J, Ye T T, Fan H J, Tang Y W, Yu Y, Liang Y. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(38): 5875-5882
- XU Xiao-Qin, LI Qing-Ling, YUAN Ji-Duan, WANG Shu-Gui, WANG Wen-Shen, LI Xian-Chun, WANG Xiao-Ru. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2007**, 35(2): 206-210
徐晓琴, 李庆玲, 袁济端, 王树贵, 王文慎, 黎先春, 王小如. *分析化学*, **2007**, 35(2): 206-210

- 8 ZHAO Shu-Li, TAN Wen-Jie, HE Xu-Wen. *J. Agro-viron. Sci.*, **2005**, 24(5): 989-993
赵淑莉, 谭文捷, 何绪文. 农业环境科学学报, **2005**, 24(5): 989-993
- 9 Khalili Z M R, Yamini Y, Yazdanfar N, Shariati S. *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 606(2): 202-208
- 10 CHANG Qing-Yun, ZHOU Xin, GAO Shu-Tao, ZANG Xiao-Huan, WANG Chun, WANG Zhi. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2012**, 40(4): 523-528
常青云, 周欣, 高书涛, 臧晓欢, 王春, 王志. 分析化学, **2012**, 40(4): 523-528
- 11 YANG Mei, MA Yong-An, LIN Zhong-Sheng, YAO Zi-Wei. *Journal of Instrumental Analysis*, **2008**, 27(1): 38-41
杨梅, 马永安, 林忠胜, 姚子伟. 分析测试学报, **2008**, 27(1): 38-41
- 12 WU Ke-Sheng, XU Heng-Yi, GUO Liang, LIANG Yu-Yan, XIONG Yong-Hua. *Food Sci.*, **2011**, 32(23): 317-320
吴科盛, 许恒毅, 郭亮, 梁语嫣, 熊勇华. 食品科学, **2011**, 32(23): 317-320
- 13 Wu Q H, Zhao G Y, Feng C, Wang C, Wang Z. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(44): 7936-7942
- 14 Zhao G Y, Song S J, Wang C, Wu Q H, Wang Z. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 708(1-2): 155-159
- 15 XIONG Jun, XIE Si-Long, LAI Yi-Dong. *Chinese Journal of Chromatography*, **2011**, 29(2): 115-119
熊珺, 谢思龙, 赖毅东. 色谱, **2011**, 29(2): 115-119
- 16 González-Barreiro C, Lores M, Casais M C, Cela R. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 896(1-2): 373-379
- 17 ZHU Ben-Qiong, CHEN Hao, LI Sheng-Qing. *Chinese Journal of Chromatography*, **2012**, 30(2): 201-206
祝本琼, 陈浩, 李胜清. 色谱, **2012**, 30(2): 201-206
- 18 ZHOU Yao-Min, XIONG Yan, YUAN Lin-Feng, HU Li-Fang, LUO Lin-Guang. *J. Chin. Cer. O. Assoia.*, **2010**, 25(8): 113-115
周瑶敏, 熊艳, 袁林峰, 胡丽芳, 罗林广. 中国粮油学报, **2010**, 25(8): 113-115
- 19 WU Yan, KANG Qing He, LIU Yong. *Part B: Chem. Anal*, **2010**, 46(9): 1067-1069
吴岩, 康庆贺, 刘永. 理化检测-化学分册, **2010**, 46(9): 1067-1069
- 20 TAO Hong, HAN Yong, ZHONG Ming, JIN Wei, WANG Xi, LU Gong-Xing, SUN Xiao-Li, NI Jun. *Chem. Rea.*, **2010**, 32(4): 325-327; 344
陈虹, 韩勇, 钟明, 靳伟, 王曦, 陆国兴, 孙晓丽, 倪俊. 化学试剂, **2010**, 32(4): 325-327; 344

Graphene-based Magnetic Solid Phase Extraction-Dispersive Liquid Liquid Microextraction Combined with Gas Chromatographic Method for Determination of Five Acetanilide Herbicides in Water and Green Tea Samples

BAI Sha-Sha, LI Zhi, ZANG Xiao-Huan, WANG Chun, WANG Zhi*

(College of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China)

Abstract A novel analytical method was developed for the determination of five acetanilide herbicides (alachlor, acetochlor, metolachlor, butachlor and pretilachlor) in water and green tea samples by graphene-based magnetic solid phase extraction-dispersive liquid liquid microextraction and gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). Some important experimental parameters that could influence both the magnetic solid phase extraction and the dispersive liquid liquid microextraction were investigated. Under the optimum conditions, as high as 3399 to 4002 fold enrichment factors were achieved. A good linearity existed in the range of 0.1-50.0 $\mu\text{g/L}$ for all the five herbicides with the correlation coefficients (r) varying from 0.9973 to 0.9993. The limits of detection ranged from 0.01 to 0.03 $\mu\text{g/L}$, and the relative standard deviations were between 3.8% and 5.8%. The method was applied to the analysis of the acetanilide herbicides in environmental water and green tea samples with satisfactory result.

Keywords Gas chromatography; Graphene-based magnetic nanoparticles; Magnetic solid phase extraction; Dispersive liquid liquid microextraction; Acetanilide herbicides; Water sample; Green tea

(Received 12 November 2012; accepted 15 March 2013)