

## $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ MOF-808 磁性固相萃取结合高效液相色谱法 测定大米中 3 种二苯醚类除草剂

闫萌, 贾叶青, 齐沛茹, 王雅慧, 冀欠欠, 王曼曼, 王茜, 郝玉兰\*  
(华北理工大学公共卫生学院, 河北唐山 063210)

**摘要:**利用溶剂热法构筑了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  @ MOF-808 吸附剂, 将其用于大米中除草醚 (NIT)、乙氧氟草醚 (OXY) 和甲羧除草醚 (BIF) 3 种二苯醚类除草剂的富集, 结合高效液相色谱法, 建立了大米中该类除草剂的分析方法。研究通过傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜以及振动样品磁强计对构筑的磁性吸附剂的结构、表面形貌及磁强度进行表征。表征结果显示, 球形的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒与八面体形貌的 MOF-808 成功复合,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  @ MOF-808 饱和磁化强度可达 40.35 emu/g, 可以满足磁性固相萃取的需求; 对吸附剂用于大米中 3 种二苯醚类除草剂富集的磁性固相萃取条件 (吸附剂用量、吸附时间、洗脱溶剂种类以及洗脱体积) 进行了优化。优化结果显示, 25 mg 吸附剂在 6 min 内即可达到对目标物的完全吸附, 洗脱溶剂采用 0.5 mL×2 的甲醇。在最优的磁性固相萃取条件下, 结合高效液相色谱-紫外检测法, 建立了大米中 3 种二苯醚类除草剂的分析方法。方法在 2~300  $\mu\text{g/L}$  范围内线性关系良好 ( $r > 0.998$ ), NIT、OXY、BIF 的检出限和定量限依次为 0.6、0.6、0.4  $\mu\text{g/kg}$  和 2.0、2.0、1.5  $\mu\text{g/kg}$ , 在 5、10 和 20  $\mu\text{g/kg}$  3 个加标水平下的回收率为 87.3%~96.7%, 相对标准偏差不超过 10.8%, 且富集因子在 25~29 之间。将所建方法用于大米中 NIT、OXY、BIF 的分析, 各样品均未检出这 3 种二苯醚类除草剂。该方法具有操作简单、快速、准确的特点, 适用于大米样品中除草剂的残留分析。

**关键词:** 磁性固相萃取; 高效液相色谱; 二苯醚类除草剂; 大米; 金属有机骨架

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2021)03-0316-08

## Determination of three diphenyl ether herbicides in rice by magnetic solid phase extraction using $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ MOF-808 coupled with high performance liquid chromatography

YAN Meng, JIA Yeqing, QI Peiru, WANG Yahui, JI Qianqian,  
WANG Manman, WANG Qian, HAO Yulan\*

(School of Public Health, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

**Abstract:** The complex matrix of rice samples and the small amount of the target analytes in the sample necessitate an effective pretreatment process to enrich the target analytes and minimize matrix interference before instrumental analysis. Magnetic solid phase extraction (MSPE) is a dispersive solid phase extraction technique which allows for the rapid separation of sorbents from the sample solution under an external magnetic field. Compared with other traditional solid phase extraction methods, MSPE has the advantages of convenient operation, minimal interference and absence of column pressure. In this work, a metal organic framework composite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  @ MOF-808) was synthesized by a facile solvothermal method for using as an effective adsorbent to concentrate nitrofen (NIT), oxyfluorfen (OXY) and bifenox (BIF) in rice samples. Based on the pretreatment, a method was developed by coupling with high

收稿日期: 2020-06-03

\* 通讯联系人. Tel: (0315) 8805576, E-mail: haoyulan2011@163.com.

基金项目: 河北省自然科学基金项目 (H2017209232); 河北省教育厅重点项目 (ZD2018014).

**Foundation item:** Natural Science Foundation of Hebei Province (No. H2017209232); Research Foundation of Education Bureau of Hebei Province (No. ZD2018014).

performance liquid chromatography-ultraviolet detection (HPLC-UV). The prepared material was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and vibrating sample magnetometry measurements for determining its functional groups, morphology and magnetic strength. The results showed that MOF-808 has a regular octahedral morphology and well-dispersed, and the particle size of the material ranged from 400 to 500 nm with a smooth surface. The spherical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles were uniformly attached to the surface of the octahedral MOF-808 crystals. The maximum saturation magnetization of this composite was 40.35 emu/g which is lower than the saturation magnetization Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (78.26 emu/g) but still sufficient for the requirements of MSPE. The prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808 was used in the MSPE of three diphenyl ether herbicides (Des) in rice. As is well known, the key factors influencing MSPE are the adsorption and elution processes. In order to establish the optimal extraction conditions, the adsorption parameters (adsorbent amount, extraction time, elution solvent and elution volume) were investigated in detail. A 15 mL mixed standard solution was used in the experiment, and the concentrations of the three Des were 65 ng/mL. All the experiments were performed in parallel three times. The effects of the dosages of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808 (10, 15, 20, 25 and 30 mg), adsorption time (2, 4, 6, 8 and 10 min), elution solvents (acetone, acetonitrile and methanol) and elution volume (0.5 mL, 0.5 mL×2, 0.5 mL×3, 0.5 mL×4) were investigated. The Des could be adsorbed completely by using 25 mg of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808 for no more than 6 min. Elution was performed with 0.5 mL×2 of methanol. Various parameters such as limits of detection (LODs), limits of quantification (LOQs), accuracy and precision of the method were evaluated. The method showed good linearity in the range of 2–300 µg/L ( $r > 0.998$ ). The LODs and LOQs were 0.6, 0.6, 0.4 µg/kg and 2.0, 2.0, 1.5 µg/kg for NIT, OXY, BIF respectively. At spiked levels of 5, 10 and 20 µg/kg, the recoveries ranged from 87.3% to 96.7% with relative standard deviations (RSDs) less than 10.8%. The enrichment factors (EFs) of the method for the three Des were between 25 and 29. The method was applied to the pretreatment of the three Des in real samples, and none of the Des could be detected at any of the samples. This method had a lower LOD than that of the national standard method, but its LOD and recovery were similar to those of other reference methods. In summary, the developed method has the advantages of operational simplicity, rapidity and accuracy, and it is suitable for the analysis of herbicide residues in rice samples.

**Key words:** magnetic solid phase extraction (MSPE); high performance liquid chromatography (HPLC); diphenyl ether herbicides (Des); rice; metal organic frameworks (MOFs)

二苯醚类除草剂(diphenyl ether herbicides, Des)是一种原卟啉原氧化酶抑制剂,主要用于防除一年生和多年生阔叶杂草,是水稻田主要的除草剂品种之一<sup>[1]</sup>。Des在环境中具有累积性和持久性,对生物体的影响不容忽视。研究表明,大部分Des会对眼睛和皮肤产生刺激作用<sup>[2]</sup>。除草醚可以引起高铁血红蛋白血症、溶血性贫血和黄疸等疾病;甲羧除草醚对鱼及水生动物具有高毒作用。常见的Des有除草醚(nitrofen, NIT)、乙氧氟草醚(oxyfluorfen, OXY)和甲羧除草醚(bifenox, BIF),其

结构式见图1。国标GB 2763-2019<sup>[3]</sup>对水稻种植过程中Des的使用及大米中Des的残留限值做出了规定,规定糙米中OXY的最大残留限量为0.05 mg/kg。因此,及时掌握大米中的Des残留情况,建立快速、可靠的大米中Des检测方法具有重要意义。

目前,常采用高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱法和气相色谱-质谱法等分析谷物中的Des<sup>[4-6]</sup>。由于大米样品基质复杂,且目标分析物在样品中的含量较低,不易检出。在仪器分析前,需要对样品进

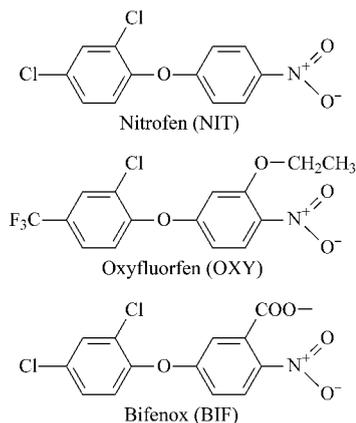


图 1 3 种二苯醚类除草剂的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of the three diphenyl ether herbicides (Des)

行充分净化以去除杂质干扰,同时对目标物进行富集。大米样品中除草剂残留的前处理方法主要有固相萃取和分散固相萃取<sup>[4,7]</sup>。磁性固相萃取(magnetic solid phase extraction, MSPE)属于分散固相萃取技术中的一种,其通过施加外部磁场可以实现吸附剂与样品溶液的快速分离<sup>[8]</sup>。与传统填充柱相比,MSPE 具有操作步骤简便、基质干扰小、无需填充萃取柱以及避免柱压力等优点<sup>[9]</sup>。MSPE 吸附剂是由磁性核心和具备吸附作用的吸附材料组成,其中磁性核心一般采用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 具备吸附作用的有机基团可以根据待测物进行灵活选择。吸附材料是决定磁性吸附效果的关键。

金属-有机骨架(metal organic frameworks, MOFs)是以有机配体中的氧原子和氮原子连接无机金属离子形成的多孔晶体材料,具有比表面积大、溶剂稳定性好以及孔道可调控等特性而备受关注<sup>[10]</sup>。以 Zr 金属为中心的 MOFs 具有良好的热稳定性与化学稳定性,是近年来发展迅速的一种新型吸附剂。MOF-808 由氯化锆和 1,3,5-苯三甲酸制备而成,以  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(-\text{CO}_2)_6(\text{HCOO})_6$  为二级构建单元,与 6 个 1,3,5-苯三甲酸单元连接,通过桥连作用形成超四面体结构<sup>[11]</sup>。该四面体笼的内孔尺寸为 0.48 nm,由 10 个连续的四面体笼形成大金刚烷笼的内部孔径为 1.84 nm,比表面积可以达到  $2\,060\text{ m}^2/\text{g}$ <sup>[12]</sup>。同时,MOF-808 结构中丰富的金属位点及有机配体可以提供  $\pi$ - $\pi$  共轭、氢键作用,使其具备良好的吸附分离功能<sup>[13,14]</sup>。

本研究利用溶剂热法将磁性核心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 MOF-808 进行组装,构筑  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MOF-808}$  吸附

剂,可同时发挥 MSPE 技术优势及 MOF-808 的优良性能。将其用于大米中 3 种 Des 的前处理,结合 HPLC-UV,建立了简单、快速测定大米中 3 种 Des 的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Agilent 1200 型高效液相色谱-紫外检测器(美国 Agilent 公司); JEM-2800F 聚焦离子束-电子束双束电镜(美国 FEI 仪器有限公司); FTIR-8400S 傅里叶变换红外光谱仪(日本 Shimadzu 公司); D8-Venture 单晶 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司); 9600-1 振动样品磁强计(美国 LDJ 公司); 100 mL 水热合成反应釜(天津凯易达仪器设备销售有限公司); ET-3301A 型氮气浓缩装置(上海欧陆科仪有限公司)。

1,3,5-苯三甲酸( $\text{H}_3\text{BTC}$ )、氯化锆( $\text{ZrCl}_4$ )、 $N,N'$ -二甲基甲酰胺(DMF)、甲酸和乙二醇(纯度 99%,上海阿拉丁试剂有限公司);六水合氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、三水合乙酸钠( $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )和无水乙醇(纯度 99%,天津光复科技有限公司);甲醇(methanol, MeOH)和乙腈(acetonitrile, ACN)(色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司);娃哈哈纯净水(杭州娃哈哈集团有限公司)。

标准物质 NIT(纯度 99.0%)和 OXY(纯度 99.5%)(上海阿拉丁试剂有限公司); MeOH 配制的  $100\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$  BIF(纯度 99.0%,北京百灵威科技有限公司)。

大米样品购自唐山市当地超市。

### 1.2 标准溶液的配制

分别称取 NIT 和 OXY 1 mg,使用 MeOH 将其配制成  $100\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准储备液,将该储备液与 BIF 标准溶液( $100\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$ )按照 1:1 的体积比配制成  $50\text{ }\mu\text{g}/\text{mL}$  的 NIT、OXY 和 BIF 混合标准溶液,  $4\text{ }^\circ\text{C}$  避光保存。

### 1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MOF-808}$ 吸附剂的构筑

通过溶剂热法制备 MOF-808<sup>[15]</sup>。称取 174.8 mg  $\text{ZrCl}_4$  (0.75 mmol) 和 52.5 mg  $\text{H}_3\text{BTC}$  (0.25 mmol) 置于烧杯中,依次加入 8 mL DMF 和 8 mL 甲酸,超声 20 min,将混合溶液移入反应釜中,置于预先加热至  $120\text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱中,反应 24 h。反应完毕后于烘箱中自然冷却至室温,离心收集沉淀,采用 DMF( $30\text{ mL} \times 2$ )、丙酮( $30\text{ mL} \times 2$ )和 MeOH( $30\text{ mL}$ )

×3)依次洗涤,将所得白色粉末于100℃真空干燥。

将93.2 mg MOF-808分散于20 mL乙二醇中,超声3 h;取270.0 mg FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和700.0 mg NaOAc·3H<sub>2</sub>O溶解于另一20 mL乙二醇中,超声3 h;将两种溶液混合,超声1 h;将混合溶液移入反应釜,置于预先加热至200℃的烘箱中,反应24 h。反应完毕后于烘箱中自然冷却至室温,利用外加磁场分离产物,并用适量乙醇和去离子水清洗产物,直至上清液清澈透明,最后60℃真空干燥12 h,得到Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808吸附剂。

#### 1.4 样品制备

准确称取1 g大米样品,充分粉碎,过筛,转移至50 mL离心管中,加入2.5 mL MeOH,超声10 min进行提取,以10 000 r/min离心5 min,上清液转移至样品瓶中,超纯水定容至15 mL,待用。

#### 1.5 磁性固相萃取流程

称取25 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808吸附剂,置于处理好的15 mL大米样品溶液中,混匀器以1 000 r/min混匀吸附6 min,施加外部磁场将吸附剂与样品溶液分离,弃去上清液。采用0.5 mL MeOH进行洗脱,充分振荡2 min后磁分离,重复2次,合并洗脱溶液,室温下氮吹浓缩至干,MeOH定容至0.5 mL,待测。

#### 1.6 色谱分离条件

色谱柱为Agilent XDB C<sub>18</sub>柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm);柱温为35℃;流动相为(A)H<sub>2</sub>O和(B)MeOH;流速为1 mL/min。洗脱程序为0~5 min, 88%B~89%B,运行时间5 min。进样量为10 μL;检测波长为208 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808 吸附剂的表征

通过FT-IR对制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MOF-808和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808复合材料的基团构成进行表征。如图2a所示,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808复合材料在658 cm<sup>-1</sup>和758 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应MOF-808中Zr-O的外弯曲振动,1380 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归于MOF-808中Zr-O-H基团,1575 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为MOF-808中-COOH的弯曲振动所致<sup>[16]</sup>;570 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归因于Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中Fe-O-Fe的伸缩振动<sup>[17]</sup>。通过XRD对制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MOF-808和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808复合材料的晶体结构进行了表征。如图2b所示,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808在35.54°、

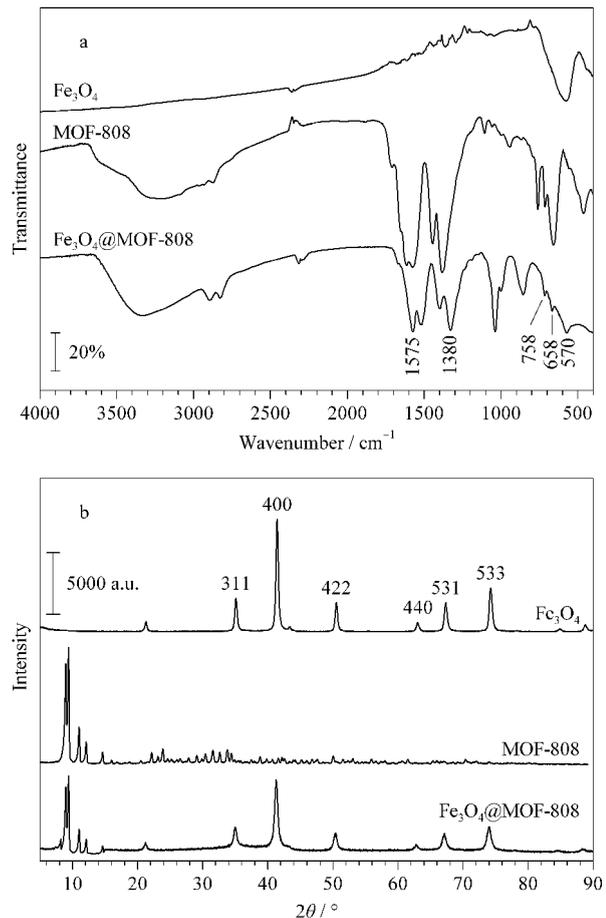


图2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MOF-808和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808的(a)红外光谱图和(b)X射线衍射图

Fig. 2 (a) FT-IR spectra and (b) X-ray diffraction (XRD) patterns of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MOF-808 and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808

41.12°、50.75°、63.22°、67.89°和74.15°处出现了特征峰,与Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相比,特征峰的位置相同,对应Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的(311)晶面、(400)晶面、(422)晶面、(440)晶面、(531)晶面和(533)晶面;同时在8.32°和8.69°处出现了与MOF-808谱图对应的特征峰,与文献<sup>[18]</sup>报道一致。

对制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808进行扫描电镜分析,观察其形貌。如图3a所示,MOF-808具有规则的八面体形貌,粒径范围在400~500 nm之间,表面较光滑且分布均匀;球形的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒分散于MOF-808表面(见图3b)。采用振动样品磁强计对制备的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808的磁性进行表征。结果如图4所示,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808没有明显的磁滞现象,其饱和磁化强度为40.35 emu/g,虽然较Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的饱和磁化强度78.26 emu/g有所下降,但仍然可以满足快速磁分离的要求。

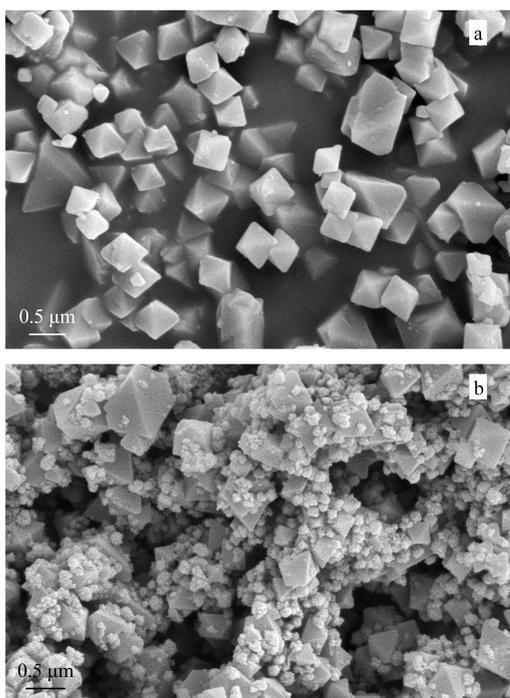


图 3 (a) MOF-808 和 (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MOF-808 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of (a) MOF-808 and (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MOF-808

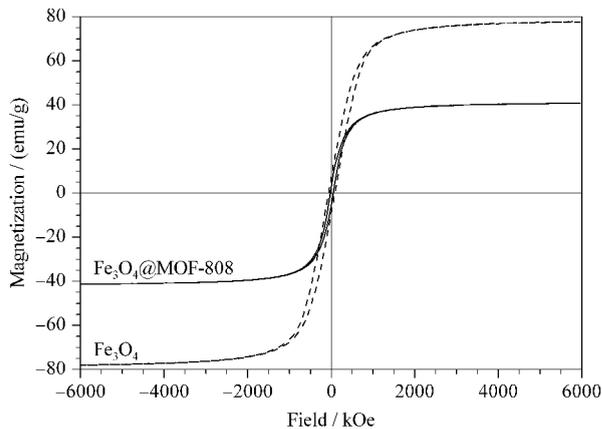


图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MOF-808 的磁滞曲线图

Fig. 4 Magnetization curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MOF-808

## 2.2 磁性固相萃取条件的优化

吸附和洗脱过程是影响 MSPE 效果的关键,为了获得最优的萃取条件,实验对吸附剂用量、吸附时间、洗脱溶剂种类和洗脱体积进行了优化。采用 15 mL MeOH-水(1:5, v/v)混合标准溶液进行实验,3 种 Des 浓度均为 65 ng/mL,所有实验平行测定 3 次。

### 2.2.1 吸附剂用量和吸附时间

实验分别考察了吸附剂用量为 10、15、20、25 和

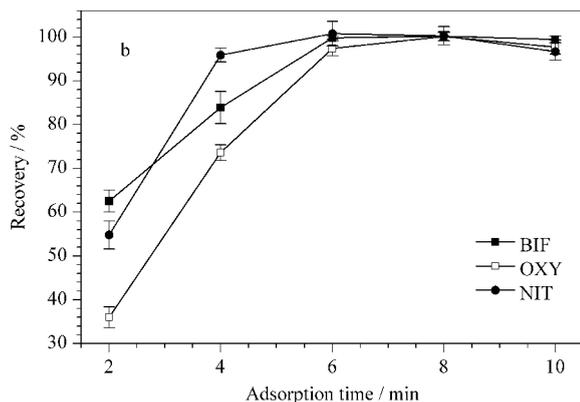
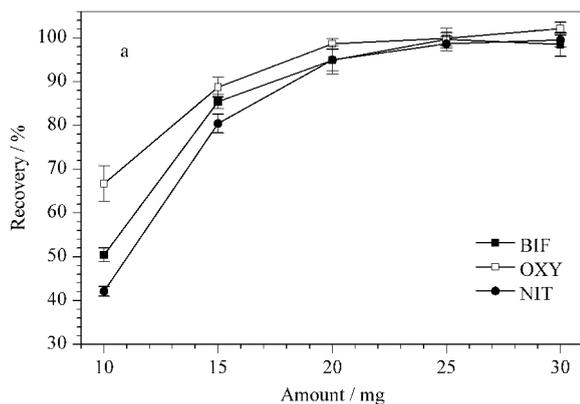


图 5 (a) 吸附剂用量和 (b) 吸附时间对 Des 回收率的影响 ( $n=3$ )

Fig. 5 Effects of (a) amount of sorbent and (b) adsorption time on the recoveries of Des ( $n=3$ )

30 mg, 吸附时间为 2、4、6、8 和 10 min 时,3 种 Des 回收率的变化情况。结果如图 5a 所示,当吸附剂用量为 25 mg 时,回收率最高。继续增加吸附剂用量,回收率无明显变化。当吸附时间为 6 min 时,3 种 Des 的回收率均达到 95% 以上,表明吸附已经达到饱和。因此,实验选择 25 mg 为最优吸附剂用量,6 min 为最优吸附时间。

### 2.2.2 洗脱溶剂和洗脱体积

根据“相似相溶”原理,本实验选取 MeOH、ACN 和丙酮作为洗脱溶剂。实验固定吸附剂用量为 25 mg,吸附时间为 6 min,洗脱体积 0.5 mL $\times$ 2,对 3 种洗脱溶剂进行考察。结果如图 6a 所示,当洗脱溶剂为 MeOH 时,回收率最接近 100%。实验同时考察了不同洗脱体积(0.5 mL、0.5 mL $\times$ 2、0.5 mL $\times$ 3 和 0.5 mL $\times$ 4)对 Des 回收率的影响,结果如图 6b 所示,当洗脱体积为 0.5 mL $\times$ 2 时,3 种 Des 的回收率达到最佳。因此选用 0.5 mL $\times$ 2 的 MeOH 作为最佳洗脱溶剂。

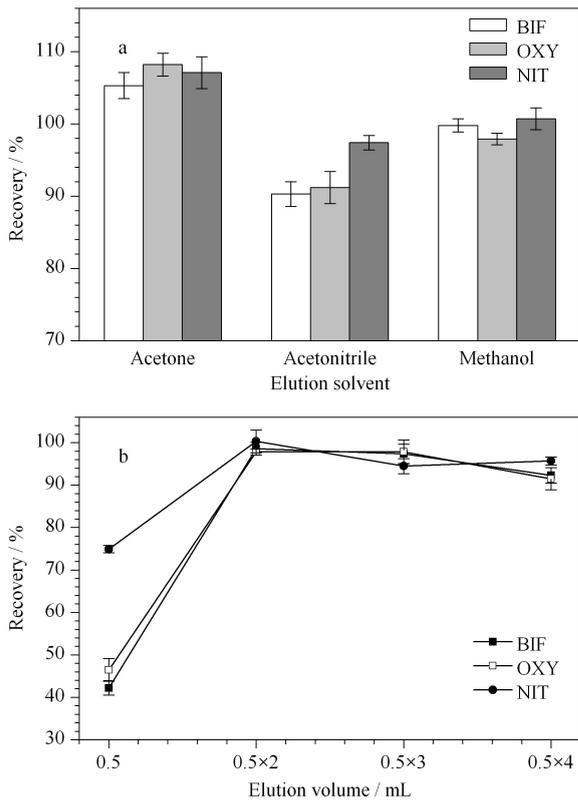


图6 (a) 洗脱溶剂种类和(b) 洗脱体积对3种Des回收率的影响( $n=3$ )

Fig. 6 Effects of (a) elution solvent and (b) elution volume on the recoveries of Des ( $n=3$ )

## 2.3 方法验证

### 2.3.1 线性范围、检出限和定量限

在优化的实验条件下,按照1.4节方法处理空白大米样品,得到空白基质溶液,向其中添加一定量的混合标准溶液配制成质量浓度为2、4、20、40、80、200和300  $\mu\text{g/L}$ 的系列基质混合标准溶液,以峰面积( $y$ )对除草剂的质量浓度( $x$ ,  $\mu\text{g/L}$ )绘制标准曲线。结果如表1所示,NIT、OXY和BIF在2~300  $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数均大于0.998。以信噪比( $S/N$ )=3确定3种除草剂的检出限(LOD),以( $S/N$ )=10确定3种目标物的定量限(LOQ),结果见表1。

表1 3种Des的线性范围、检出限和定量限

Table 1 Linear ranges, LODs and LOQs of the three Des

Analyte	Linear range/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Regression equation	$r$	LOD/ ( $\mu\text{g/kg}$ )	LOQ/ ( $\mu\text{g/kg}$ )
BIF	2-300	$y = 56.804x - 1.0564$	0.9992	0.4	1.5
OXY	2-300	$y = 52.783x - 0.3415$	0.9991	0.6	2.0
NIT	2-300	$y = 55.413x + 0.0566$	0.9984	0.6	2.0

$y$ : peak area;  $x$ : mass concentration,  $\mu\text{g/L}$ .

### 2.3.2 回收率和精密度

为了验证方法的准确度和精密度,对空白大米样品进行加标回收试验,3种Des的加标水平分别为5、10和20  $\mu\text{g/kg}$ ,每个加标水平平行测定3次。由表2可知,本方法对3种Des的回收率为87.3%~96.7%,日内和日间精密度( $n=3$ )分别为2.9%~8.2%和4.2%~10.8%,表明本方法的准确度和精密度良好,能够满足分析要求。

表2 本方法的回收率和精密度( $n=3$ )

Table 2 Recoveries and precisions of this method ( $n=3$ )

Analyte	Spiked/ ( $\mu\text{g/kg}$ )	Recovery/ %	RSDs/%	
			Intra-day	Inter-day
BIF	5	89.8	5.8	9.1
	10	93.1	6.2	8.6
	20	96.7	4.1	7.5
OXY	5	91.6	7.4	9.3
	10	93.5	3.6	4.2
	20	94.5	2.9	5.8
NIT	5	87.3	8.2	10.8
	10	91.4	6.5	9.3
	20	95.7	4.2	6.7

## 2.4 实际样品分析

采用最佳的实验条件(25 mg 吸附剂吸附6 min),吸附剂与目标物可达到吸附平衡,选择0.5 mL $\times$ 2的MeOH作为洗脱溶剂,可以将目标物从吸附剂上完全洗脱,结合高效液相色谱法,测定10个大米样品中3种Des,测定结果见表3。所有样品中均未检出这3种Des。通过对每种样品进行加标回收试验验证方法的准确性,结果显示,实际样品中3种分析物的加标回收率(加标水平为10  $\mu\text{g/kg}$ )为85.7%~95.4%, $RSD \leq 11.3\%$ ,满足实际样品的分析要求。

在最优条件下,将3种Des按照20  $\mu\text{g/kg}$ 水平加入大米样品,结合HPLC-UV进行分析。图7b为经过粉碎过筛,加入MeOH提取处理的大米样品直接进样的分析结果,杂质峰明显,3种Des均未检出;而经过本方法处理后,结果如图7c所示,杂质峰降低,在对应出峰位置均检出样品峰,说明本方法能够有效富集净化大米样品中的3种Des。在最优条件下,通过对比最终定容的甲醇溶液中3种Des的浓度与大米样品溶液中原始目标物浓度之比,计算本方法对3种Des的富集因子,结果在25~29之间。

表 3 大米样品中 3 种 Des 的分析结果及加标回收率  
Table 3 Analytical results and spiked recoveries for the determination of three Des in rice samples

Sample	Analyte	Found/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Recovery/%	RSD/% ( $n=3$ )
1	BIF	N. D.	87.6	6.2
	OXY	N. D.	90.3	4.1
	NIT	N. D.	88.6	9.3
2	BIF	N. D.	89.3	7.2
	OXY	N. D.	92.5	4.6
	NIT	N. D.	90.4	5.8
3	BIF	N. D.	91.3	2.9
	OXY	N. D.	93.7	3.1
	NIT	N. D.	90.4	5.4
4	BIF	N. D.	88.8	10.1
	OXY	N. D.	92.5	6.5
	NIT	N. D.	91.7	5.7
5	BIF	N. D.	92.6	1.8
	OXY	N. D.	89.7	3.5
	NIT	N. D.	95.4	4.2
6	BIF	N. D.	91.7	4.8
	OXY	N. D.	91.3	6.9
	NIT	N. D.	90.2	10.5
7	BIF	N. D.	90.5	9.1
	OXY	N. D.	92.5	5.6
	NIT	N. D.	89.1	1.8
8	BIF	N. D.	85.7	2.7
	OXY	N. D.	91.3	3.4
	NIT	N. D.	88.6	8.3
9	BIF	N. D.	94.5	6.2
	OXY	N. D.	92.6	3.0
	NIT	N. D.	89.6	7.7
10	BIF	N. D.	92.5	3.9
	OXY	N. D.	90.6	4.5
	NIT	N. D.	91.3	11.3

N. D.: not detected. Added level: 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

### 2.5 与文献方法对比

将本方法与国家标准方法以及相关文献报道方法进行对比(见表 4)。结果显示,本方法的检出限为 0.4~0.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 优于国家标准方法,且与其他分析方法相比检出限和回收率相当。在操作时长和简便性方面,本方法使用 25 mg 吸附剂仅需 6 min 即

表 4 本方法与国家标准方法及文献方法对 Des 分析结果的对比  
Table 4 Comparison of the present method with the national standard method and reported methods for the determination of Des

Pretreatment method	Instrument	Sample	Extraction time/min	LOD/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Recovery/%	Reference
QuEChERS	LC-MS/MS	spinach		1-4	76-114	[19]
DSPE	GC-MS	soil	10	3.5-10.5	76-111	[20]
ASE-DLLE	GC-MS	soil	14	1.2-2.6	83.5-103.3	[20]
SPE	GC-MS	rice		25	70-107	[21]
MSPE	HPLC-UV	wheat flour	25	0.24-0.68	88.8-96.6	[22]
MSPE	HPLC-UV	rice	6	0.4-0.6	87.3-96.7	this method

QuEChERS: quick, easy, cheap, effective, rugged and safe; DSPE: dispersive solid phase extraction; ASE-DLLE: accelerate solvent extraction-dispersion liquid-liquid extraction; SPE: solid phase extraction; MSPE: magnetic solid phase extraction.

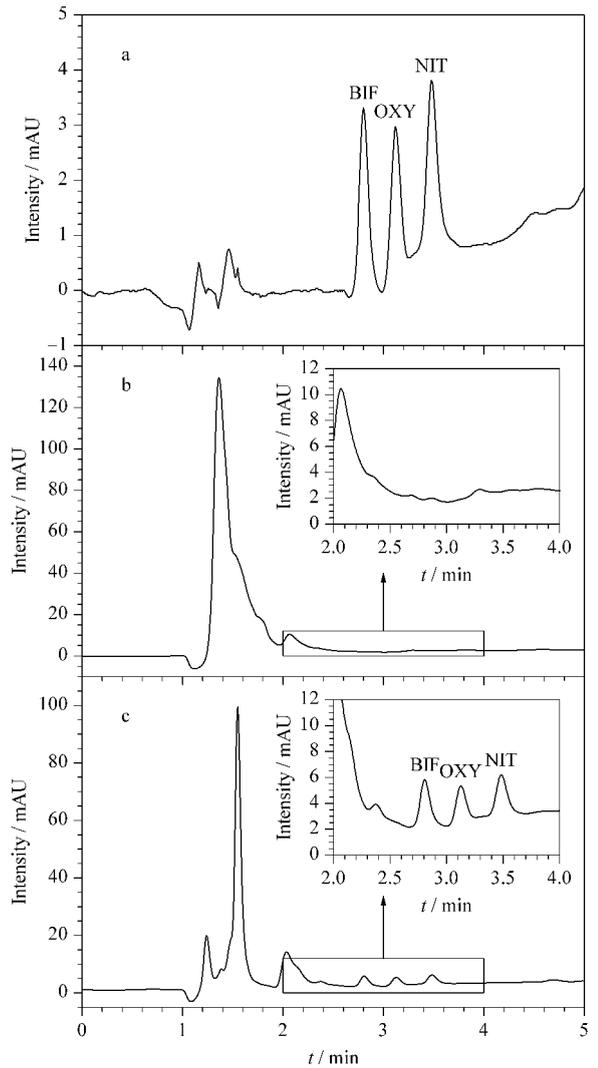


图 7 (a) Des 标准溶液以及加标大米样品(20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (b) 直接进样和 (c) 经本方法前处理后进样的色谱图

Fig. 7 Chromatograms of (a) Des standard solution, spiked rice samples (20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (b) direct injection and (c) pretreatment with the proposed MSPE method

可完成对大米样品中 Des 的吸附,MSPE 无需额外的离心、淋洗等步骤,操作简单。

### 3 结论

本研究采用溶剂热法成功制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF-808 磁性复合材料,将其用作固相萃取吸附剂,结合 HPLC-UV 分析了大米样品中的 3 种 Des。该方法操作简单、快速,满足大米样品中 3 种 Des 的分析要求,为大米样品中除草剂的残留分析提供了新的选择。

#### 参考文献:

- [1] Wu C Y, Gu F, Bai L, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34(9): 1014  
吴春英,谷风,白鹭,等.分析试验室,2015,34(9):1014
- [2] Xu J Y, Shi Y, Gao B B, et al. Chinese Journal of Pesticide Science, 2019, 21(4): 468  
徐江艳,施璞,高贝贝,等.农药学学报,2019,21(4):468
- [3] GB/T 2763-2019
- [4] Wang H X, Li Y Q, Yong L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2007, 25(4): 536  
王和兴,黎源倩,雍莉,等.色谱,2007,25(4):536
- [5] Jin B H, Xie L Q, Wu W D, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(6): 75  
靳保辉,谢丽琪,吴卫东,等.分析试验室,2008,27(6):75
- [6] Chen P J, Jin B H, Xie L Q, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(6): 866  
陈沛金,靳保辉,谢丽琪,等.分析试验室,2007,26(6):866
- [7] Zhou Y M, Xiong Y, Yuan L F, et al. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2010, 25(8): 113  
周瑶敏,熊艳,袁林峰,等.中国粮油学报,2010,25(8):113
- [8] Nian Q X, Liu Y M, Sun B, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(3): 252  
念琪循,刘圆满,孙冰,等.色谱,2019,37(3):252
- [9] Ding Q Q, Zhang W M, Zhang L. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(1): 14  
丁青青,张文敏,张兰.色谱,2020,38(1):14
- [10] Chen X L, Xue S, Lin Y L, et al. Anal Chim Acta, 2020, 1099: 94
- [11] Jiang J C, Gándara F, Zhang Y B, et al. J Am Chem Soc, 2014, 136: 12844
- [12] Furukawa H, Gándara F, Zhang Y B, et al. J Am Chem Soc, 2014, 136: 4369
- [13] Lin S, Zhao Y F, Yun Y S. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(33): 28076
- [14] Lin Z J, Zheng H Q, Zeng Y N, et al. Chem Eng J, 2019, 378(15): 122196
- [15] Liang W B, Chevreau H, Ragon F, et al. CrystEngComm, 2014, 16(29): 6530
- [16] Si T T, Liu L, Liang X J, et al. J Sep Sci, 2019, 42(12): 2148
- [17] Wang M, Yuan H, Deng W J, et al. J Chromatogr A, 2015, 1412: 12
- [18] Ardila-Suárez C, Rodríguez-Pereira J, Baldovino-Medrano V G, et al. CrystEngComm, 2019, 21: 1407
- [19] Qin Y H, Huang B Y, Zhang J R, et al. J Sep Sci, 2016, 39(9): 1757
- [20] Yang Z. [MS Dissertation]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2015  
杨知. [硕士学位论文]. 苏州:苏州科技学院,2015
- [21] GB/T 23200. 2-2016
- [22] Li W K, Zhang H X, Shi Y P. Anal Chim Acta, 2018, 1011: 40