

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250412003

引用格式: 徐英琪, 刘通, 许秀丽, 等. 磁性共价有机框架材料固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱法检测豇豆中9种氨基甲酸酯类农药[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(13): 77-86.

XU YQ, LIU T, XU XL, *et al.* Detection of 9 kinds of carbamate pesticides in *Vigna unguiculata* by magnetic covalent organic framework-based solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(13): 77-86. (in Chinese with English abstract).

# 磁性共价有机框架材料固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱法检测豇豆中9种氨基甲酸酯类农药

徐英琪<sup>1,2,3#</sup>, 刘通<sup>2,3#</sup>, 许秀丽<sup>2,3</sup>, 王秀娟<sup>2,3</sup>, 何剑<sup>4</sup>, 胡蒙<sup>5</sup>, 裴晓燕<sup>4</sup>,  
杨庆利<sup>1</sup>, 侯秀丹<sup>1\*</sup>, 张峰<sup>2,3\*</sup>

[1. 青岛农业大学食品科学与工程学院, 青岛 266109; 2. 中国质量检验检测科学研究院食品安全研究所, 北京 100176; 3. 国家市场监督管理总局重点实验室(食品质量与安全), 北京 100176; 4. 国家乳业技术创新中心, 呼和浩特 010010; 5. 伊利集团, 呼和浩特 010010]

**摘要:** **目的** 建立基于新型磁性共价有机框架材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TAPOB-BDTB}$ )的磁固相萃取(magnetic solid-phase extraction, MSPE)联用高效液相色谱-串联质谱(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)技术。**方法** 豇豆样品提取后采用新型  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TAPOB-BDTB}$  材料进行 MSPE 净化, 经过滤后, 通过  $\text{C}_{18}$  色谱柱分离, 采用电喷雾正离子模式进行多反应监测定量分析。**结果** 所建立的 9 种 CPs 分析方法在 0.02~100.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$  浓度范围内线性良好, 决定系数( $r^2$ )均大于 0.9989。加标回收率为 80.33%~108.63%, 日内和日间精密度均小于等于 8.89%。方法检出限为 0.005~0.010  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限为 0.02  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 显著低于 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》和欧盟 No 396/2005 法规最大残留限量要求。**结论** 本研究制备的共价有机框架材料通过  $\pi-\pi$  作用及氢键效应, 对 CPs 表现出优异的吸附能力, 所开发的 MSPE-HPLC-MS/MS 方法适用于豇豆中 CPs 的快速、高灵敏、准确检测, 为农产品中农药残留的监控提供了一种高效的新手段。

**关键词:** 共价有机框架材料; 高效液相色谱-串联质谱法; 氨基甲酸酯类农药; 磁固相萃取

收稿日期: 2025-04-12

基金项目: 检科院工作经费项目(2022-科研攻关-13); 国家乳业技术创新中心项目(2024-JSGG-016)

#徐英琪和刘通为共同第一作者

第一作者: 徐英琪(2000—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全。E-mail: 1849017506@qq.com

刘通(1986—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为分析化学。E-mail: liutongyes@163.com

\*通信作者: 侯秀丹(1991—), 女, 副教授, 主要研究方向为食品营养与安全。E-mail: qxdhou@qau.edu.cn

张峰(1974—), 男, 研究员, 主要研究方向为食品安全。E-mail: fengzhang@126.com

## Detection of 9 kinds of carbamate pesticides in *Vigna unguiculata* by magnetic covalent organic framework-based solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

XU Ying-Qi<sup>1,2,3#</sup>, LIU Tong<sup>2,3#</sup>, XU Xiu-Li<sup>2,3</sup>, WANG Xiu-Juan<sup>2,3</sup>, HE Jian<sup>4</sup>, HU Meng<sup>5</sup>, PEI Xiao-Yan<sup>4</sup>, YANG Qing-Li<sup>1</sup>, HOU Xiu-Dan<sup>1\*</sup>, ZHANG Feng<sup>2,3\*</sup>

(1. School of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;

2. Institute of Food Safety, Chinese Academy of Quality and Inspection & Testing, Beijing 100176, China;

3. Key Laboratory of Food Quality and Safety, State Administration for Market Regulation, Beijing 100176, China;

4. National Dairy Technology Innovation Center, Hohhot 010010, China; 5. Yili Group, Hohhot 010010, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a magnetic solid phase extraction (MSPE) approach based on covalent organic framework materials in combination with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) for the efficient determination of 9 kinds of carbamate pesticides (CPs) in *Vigna unguiculata*. **Methods** After the extraction of *Vigna unguiculata* samples, the novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TAPOB-BDTB material was employed for magnetic solid-phase extraction and purification. After filtration, the samples were separated by a C<sub>18</sub> chromatographic column and quantitatively analyzed using multiple reaction monitoring in the electrospray positive ion mode. **Results** The established analytical methods for the 9 kinds of CPs exhibited excellent linearity within the concentration range of 0.02–100.00 µg/kg, with the determination coefficients ( $r^2$ ) all exceeding 0.9989. The spiked recovery rates were within the range of 80.33%–108.63%, and both the intra-day and inter-day precisions were less than 8.89%. The detection limits of the methods were 0.005–0.010 µg/kg, and the limits of quantitation were 0.02 µg/kg, which were significantly below the maximum residue limits specified in GB 2763—2021 *National food safety standard-Maximum residue limits of pesticides in food* and EU Regulation No 396/2005, ensuring compliance within an academic context. **Conclusion** The covalent organic framework materials synthesized in this study demonstrate exceptional adsorption capacity for CPs via  $\pi$ - $\pi$  interactions and hydrogen bonding. Furthermore, the developed MSPE-HPLC-MS/MS method enables rapid, highly sensitive, and precise detection of CPs in *Vigna unguiculata*, thereby offering an efficient and innovative approach for monitoring pesticide residues in agricultural products.

**KEY WORDS:** covalent organic framework materials; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; carbamate pesticides; magnetic solid phase extraction

## 0 引言

在果蔬种植过程中,杀虫剂和抑菌剂的应用难以避免,因为它们被广泛用于控制害虫并提高作物产量<sup>[1]</sup>。然而,这些农药及其代谢产物可能会残留在蔬菜中,对人类和动物构成潜在的毒性风险<sup>[2]</sup>。目前,农业上常用的一类农药是氨基甲酸酯类农药(carbamate pesticides, CPs)。这类农药因其较短的残留时间、较高的选择性以及相对较低的人畜毒性而被广泛应用<sup>[3]</sup>。然而,随着消费者生活水平的提高和食品安全意识的增强,公众对果蔬等农产品的安全性给予了更多关注<sup>[4-5]</sup>。豇豆是一类喜温喜光的农作物,其栽培环境容易收到害虫侵袭。豇豆的病虫草害防治已成为制约其产业绿色发展的“卡脖子”问题,同时带来了农产品质量安全的潜在风险<sup>[6-7]</sup>。为了规范 CPs 的使用,GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限

量》规定了豇豆中甲萘威、甲硫威和抗蚜威的最大残留限量分别为 1.0、0.1、0.7 mg/kg, 欧盟 No 396/2005 制定了豇豆中甲萘威、乙霉威、甲硫威、抗蚜威、残杀威的最大残留限量为 0.01、0.01、1.5、0.005 和 0.03 mg/kg。因此,有必要开发快速、灵敏、环保的分析方法来监测食品中 CPs 的残留,这对于确保农产品的质量安全具有重要意义。

目前,检测食品中 CPs 的方法主要包括高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)法<sup>[8-9]</sup>、气相色谱法(gas chromatography, GC)<sup>[10-11]</sup>和酶抑制法(enzyme inhibition, EI)<sup>[12-13]</sup>。然而,这些方法在实际应用中存在一些缺陷,如前处理操作烦琐、耗时较长<sup>[14]</sup>。豇豆基质相对复杂,且容易存在痕量的 CPs 残留,因此样品前处理过程显得尤为重要。目前,豇豆中 CPs 提取和富集常用的方法包括固相萃取(solid phase extraction, SPE)前处理技术<sup>[15]</sup>和 QuEChERS (Quick, easy, cheap, effective, rugged、

safe)前处理技术<sup>[16]</sup>。然而, QuEChERS 技术在复杂基质背景和多组分高通量分析中存在净化材料特异性差、净化效率不足等问题<sup>[17]</sup>; SPE 前处理技术存在吸附剂孔道易堵塞、吸附时间长、溶剂消耗多等问题<sup>[18]</sup>。

相比之下, 磁性固相萃取技术(magnetic solid phase extraction, MSPE)利用具有磁性的吸附剂, 能够选择性地从复杂基质中提取目标分析物, 通过外部磁铁的作用, 可以快速将吸附剂与溶液分离, 从而实现样品的净化和浓缩。因此, MSPE 具有操作简单、富集效率高、耗时短的优势<sup>[19-20]</sup>。为了进一步提高吸附效率, 研究人员开发了多种新型吸附材料, 如共价有机框架材料(covalent organic frameworks, COFs)<sup>[21]</sup>、金属有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)<sup>[22]</sup>和分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)<sup>[23]</sup>。其中, COFs 是一种由轻元素构成的新型多孔有机材料, 通过强共价键构建起有机建筑单元, 具有低密度、大表面积、高稳定性等优势, 加上规则的孔结构使 COF 材料在多个领域展现出卓越的应用潜力<sup>[24]</sup>。例如, LI 等<sup>[25]</sup>开发了一种  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}(\text{TpBD})$  材料, 用于富集熏猪肉、野生鱼、烤鱼、熏培根、咖啡和水中的痕量多环芳烃。ZHANG 等<sup>[26]</sup>通过简便方法合成了一种磁性共价有机框架材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}(\text{ETTBA-ND})$ , 结合 HPLC-MS/MS 富集食品基质中的黄曲霉毒素。TIAN 等<sup>[27]</sup>利用磁性共价有机框架材料 MCOF-DhaTab 结合高效液相色谱-紫外法(high performance liquid chromatography-ultraviolet, HPLC-UV), 成功富集了番茄、黄瓜和雪茄中痕量的 5 种 CPs。然而, 这个吸附剂的合成需要 3 d, 耗时较长, 且萃取过程所需的吸附剂用量(10 mg)较多。目前, 关于在温和条件下较短时间内制备磁性 COF 的研究较少, 尤其鲜有利用微量磁性 COFs 直接进行食品基质中的磁固相萃取, 实现对 CPs 的快速高效富集, 并结合 HPLC-MS/MS 技术应用于豇豆中 CPs 残留检测的相关研究。

针对当前在豇豆样品中应用磁性共价有机框架材料检测 CPs 的相关研究较少, 本研究探索并建立了一种基于新型磁性 COFs 作为吸附剂的检测方法。该方法结合 MSPE 技术富集豇豆中的 CPs, 并应用 HPLC-MS/MS 方法进行分析检测。研究中选用 1,3,5-三(4-氨基苯氧基)苯[1,3,5-tris(4-aminophenoxy)benzene, TAPOB]和 N,N,N',N'-四(4-醛基苯基)-1,4-苯二胺[N,N,N',N'-tetra(4-formylphenyl)benzidine, BDTB]为单体, 能够在 4 h 内合成新型磁性 COFs 材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TAPOB-BDTB}$ , 该材料具有合成条件简单、化学性质稳定的特点, 其磁核特性可以借助外部磁铁快速分离  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TAPOB-BDTB}$ , 此外,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TAPOB-BDTB}$  对 CPs 萃取效率高且可重复使用。因此, 将其用作 MSPE 吸附剂, 通过结合 HPLC-MS/MS

技术, 旨在建立一种灵敏、准确的富集和检测豇豆中 CPs 的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)(北京伊诺凯有限公司); 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (纯度 99.5%, 200 nm)(上海麦克林生化科技股份有限公司); TAPOB(纯度 98%)(上海毕得医药科技股份有限公司)、BDTB(纯度 98%)[梯希爱(上海)化成工业发展有限公司]; 乙腈(acetonitrile, ACN)、甲醇(methyl alcohol, MT)、乙酸乙酯(ethyl acetate, EA)、异丙醇(isopropyl alcohol, IPA)、甲酸(formic acid, FA)(色谱级, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 甲萘威、异丙威、仲丁威、恶虫威、乙霉威、抗蚜威、残杀威、甲硫威、甲基碳酸酯固体标准品(纯度 98%, 美国 AccuStandard 公司)。

### 1.2 仪器与设备

HH-6 恒温水浴锅(国旺实验仪器); KQ-500DE 超声清洗机(昆山市超声仪器有限公司); MFE-24 氮吹仪(中国德泰仪器公司); QT-MT200 多管振荡仪(美国 Benchman 公司); Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司); PL-203 型号称量天平(精度 0.001 g, 上海梅特勒托利多仪器有限公司); PHS-25 型号 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司); Allegra X-22 高速冷冻离心机(美国 Beckman 公司); TB-SH120 电动机械搅拌器(中国力辰科技公司); 6500+ 三重四极杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); LC-30AD 高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 磁性共价有机框架材料的制备

采用达夫反应法进行优化调整<sup>[28]</sup>, 并制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TAPOB-BDTB}$ 。在双口圆底烧瓶中称量 100 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粉末, 然后依次加入 BDTB (0.25 mmol, 150 mg) 和 20 mL THF。超声处理 20 min 以获得均匀溶液后, 将混合物转移到 60 °C 水浴中, 并以 550 r/min 的转速机械搅拌 20 min, 使 BDTB 通过氢键预接枝到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粉末表面。然后, 将 TAPOB (0.44 mmol, 133.0 mg) 和 THF (10 mL) 的混合溶液超声 2 min, 并逐滴加入到上述系统中。加入 2 mL 乙酸作为反应的催化剂。整个搅拌系统在 60 °C 下反应 3 h 以获得粗产物。在外部磁体的作用下, 用甲醇和乙腈交替洗涤 3 次, 直到上清液澄清, 得到磁性黄绿色粉末。最后, 将产物在 60 °C 烘箱中干燥 6 h, 得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TAPOB-BDTB}$ 。

#### 1.3.2 样品前处理

称取 2.0 g 豇豆样品置于 50 mL 离心管中, 加入 5 mL 乙腈、水和冰醋酸(9.0:0.9:0.1, V:V:V)的混合溶液。涡旋

2 min 后, 将混合溶液超声 5 min, 并在 4 °C、9000 r/min 的条件下离心 5 min。取出上清液并用氮气吹至近干, 加入 5 mL 纯水溶解, 用于下一步的 MSPE 分析。

### 1.3.3 标准溶液的配制

配制 1000 µg/mL 的甲萘威、异丙威、仲丁威、恶虫威、乙霉威、抗蚜威、残杀威、甲硫威、甲基碳酸酯的混合标准储备液。用甲醇将标准储备液稀释成 10 µg/mL 和 1 µg/mL 的标准中间液, 再逐级稀释成 100.0、50.0、20.0、10.0、5.0、2.0、1.0、0.5、0.2 和 0.1 µg/L 的标准工作溶液。

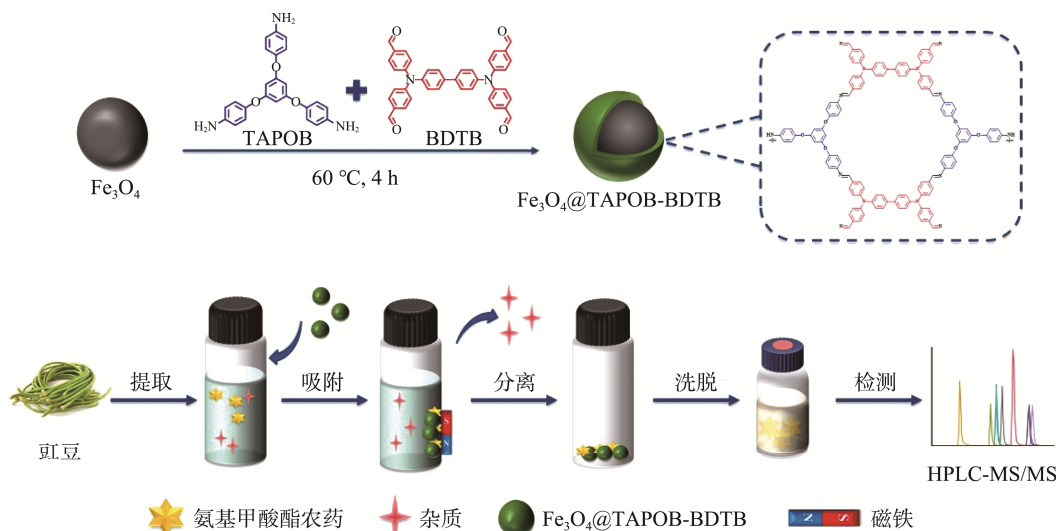


图 1 磁性 COF 制备流程以及豇豆中 CPs 检测流程图

Fig.1 Magnetic COF preparation procedure and schematic diagram of CPs detection in *Vigna unguiculata*

### 1.3.5 HPLC-MS 测定条件

HPLC 条件: 使用安捷伦 ZORBAXEclipsePlus C<sub>18</sub> 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 3.5 µm), 柱温 40 °C; 流动相 A 为乙腈, 流动相 B 为 0.1% 甲酸水溶液; 流速 0.3 mL/min; 进样量为 5 µL; 优化后的梯度洗脱过程见表 1。MS 分析在 ESI(+) 条件下进行, 采用多反应监测 (multi-reaction monitoring, MRM) 模式进行监测。电喷雾电压为 4500 V, 离子源温度 550 °C, 质量扫描范围为  $m/z$  35~500。母离子(Q1)和子离子(Q3)及 MS 检测参数如表 2 所示。

表 1 梯度洗脱程序  
Table 1 Gradient elution program

时间/min	流动相 A 体积分数/%	流动相 B 体积分数/%
0	20	80
3.0	70	30
8.0	85	15
8.5	20	80
10.0	20	80

### 1.3.4 MSPE 分析

将 5.0 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TAPOB-BDTB 分散在 5 mL 样品溶液中, 在 1800 r/min 下剧烈振荡 3 min, 以促进 CPs 吸附到吸附剂上。振荡吸附后, 利用磁铁将吸附剂与溶液分离, 丢弃上清液。使用 3 mL 甲醇将分析物与磁性吸附剂超声洗脱 3 min, 收集上清液并在 50 °C 下用氮气吹干。加入 3 mL 甲醇重新溶解残余物, 并通过 0.22 µm 的滤膜过滤, 得到的滤液用于 HPLC-MS/MS 分析。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TAPOB-BDTB 的合成以及豇豆中 CPs 检测过程如图 1 所示。

表 2 9 种 CPs 的母离子和子离子质荷比以及质谱检测参数  
Table 2 Mass-to-charge ratios of the parent and daughter ions of 9 kinds of CPs and the parameters for mass spectrometry detection

分析物	母离子 质荷比	子离子 质荷比	碰撞能量 /V	去簇电压 /V
甲萘威	202.1	127.1*/115.0	44/44	45/45
异丙威	194.0	95.0*/137.0	80/72	45/45
仲丁威	208.2	95.0*/152.0	13/9	65/65
恶虫威	224.2	167.4*/109.2	13/25	42/42
乙霉威	268.2	152.1*/124.1	31/43	30/30
抗蚜威	238.3	109.1*/138.1	44/37	36/36
残杀威	210.1	111.0*/93.0	21/31	45/45
甲硫威	226.0	169.2*/121.1	13/27	30/30
甲基碳酸酯	166.0	94.0*/109.3	43/36	30/30

注: \*是定量离子。

### 1.3.6 基质效应评价

当 MSPE 用于分析复杂基质样品时, 复杂基质中的离子抑制或增强效应可能导致回收率降低, 从而影响分析结果的准确性。基质效应(matrix effects, ME)按公式(1)计算:

$$ME/\% = \left( \frac{K_m}{K_s} - 1 \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $K_m$  为基质校准曲线的斜率,  $K_s$  为溶剂校准曲线的斜率。

在空白基质中加入 3 个质量浓度范围为 0.1~100.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的 CPs 溶液, 通过比较溶剂和基质中分析物的标准曲线斜率来评估 ME。

### 1.3.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$ 的可重复性分析

将 5 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  分散在 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的 CPs 混合标准溶液中, 用 MSPE 进行前处理, 并进行 HPLC-MS/MS 分析。随后回收洗脱后的吸附剂, 用甲醇和水反复清洗  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$ , 直到没有 CPs 残留为止。重复上述步骤 5 次, 以评估吸附剂的可重复性。

## 1.4 数据处理

本研究所有数据均做 3 次重复测定, 实验结果用 Analyst Software 1.6 软件进行数据分析, 采用 ChemDraw Professional 20.0 软件、PowerPoint 2016 软件和 Origin 2025 软件绘制图表, Excel 2016 软件绘制表格。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$ 表征结果

#### 2.1.1 SEM 表征结果

采用德国 ZEISS Sigma 360 扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 在 15 keV 下拍摄图像, 表征了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  的表面形貌结构。从图 2A 可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒表现出相对规则的方圆形结构。由于商业用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的制备方法、原材料纯度与一致性等合成因素对纳米颗粒的尺寸和均匀性有着直接的影响, 其粒径平均大小在 280 nm。相比之下, 图 2B 可以看出  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  具有类似于交联的球状结构, 可能融合包裹了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 形成微观球形结构, 颗粒尺寸约为 420 nm, COF 层壳厚度约为 140 nm。这些结果表明, 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒表面成功合成了 COF 壳。

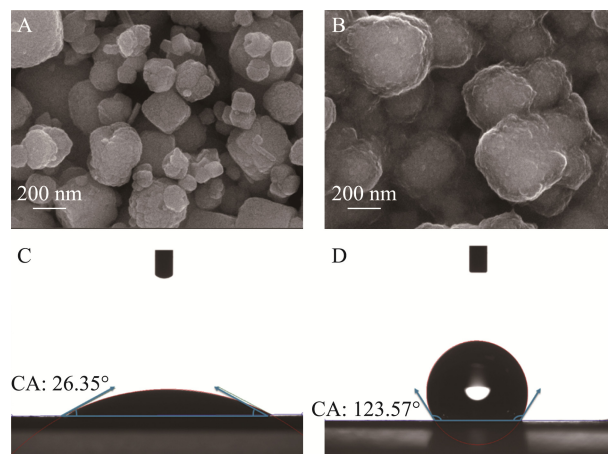
#### 2.1.2 接触角表征结果

使用接触角-表面界面张力检测仪对材料表面亲/疏水性进行了测试, 结果如图 2C 和 2D 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  的接触角测量值分别为 26.35° 和 123.57°。与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相比, 共价有机框架材料层的包覆增加了纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  材料表面的疏水性, 这有助于增强与分析物之间的疏水作用力。

#### 2.1.3 傅里叶红外光谱表征

通过傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared, FT-IR) 表征了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  纳米材料的化学结构和化学键 (见图 3)。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  光谱中保留了与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在 556.01  $\text{cm}^{-1}$  附近的特征吸收带, 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 Fe-O-Fe 振动模式相对应, 证实了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  完好的保留了磁核特性。此外, 由于

C=N 振动, 在 1592.93  $\text{cm}^{-1}$  和 1213.39  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一个新的特征峰, 这表明醛基单体和氨基单体已经发生席夫碱反应, 形成了亚胺键, 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面成功合成了亚胺键连接的 COF 层。



注: A.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 SEM 结果; B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  的 SEM 结果; C.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的接触角结果; D.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  的接触角结果。

图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  的表征结果

Fig.2 Characterization results of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$

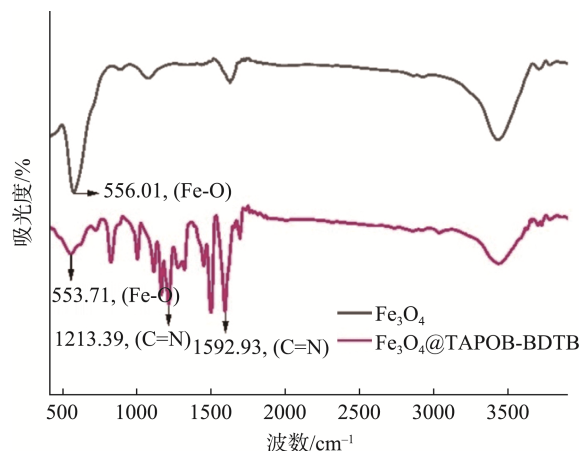


图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  的 FT-IR 表征结果

Fig.3 FT-IR results of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$

## 2.2 固相萃取条件优化

为了使  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  对 CPs 的富集效率达到较优的水平, 对吸附剂用量、吸附时间、吸附环境的 pH、洗脱时间、洗脱溶剂类型和洗脱溶剂体积等萃取、洗脱参数进行了优化。在该实验中, 采用  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  对浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标溶液进行 MSPE 并进行 HPLC-MS/MS 检测, 结果如图 4 所示。

### 2.2.1 吸附剂的用量

吸附剂的用量在富集过程中起着至关重要的作用。为了获得高的提取效率, 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  的用量进

行了优化(1、2、3、4、5、6 和 7 mg)。如图 4A 所示, 当使用 1~4 mg 吸附剂时, CPs 的回收率逐渐增加, 并在 4 mg 时达到平衡状态。这表明增加吸附剂的用量有利于提高吸附性能, 因为更大的表面积和更多的结合位点可以提高吸附效率。当用量高于 4 mg 时, 回收率的变化甚微。为保证吸附效果的相对稳定, 后续实验中采取 5 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TAPOB-}$

BDTB 作为吸附剂。

### 2.2.2 萃取时间的影响

萃取时间是评价吸附剂萃取效率的重要参数之一。适当的提取时间可以确保吸附剂上的吸附位点与分析物充分接触, 从而提高提取效率。在这项研究中, 通过改变涡旋萃取时间(1~5 min)来评估提取时间的影响。如图 4B 所示,

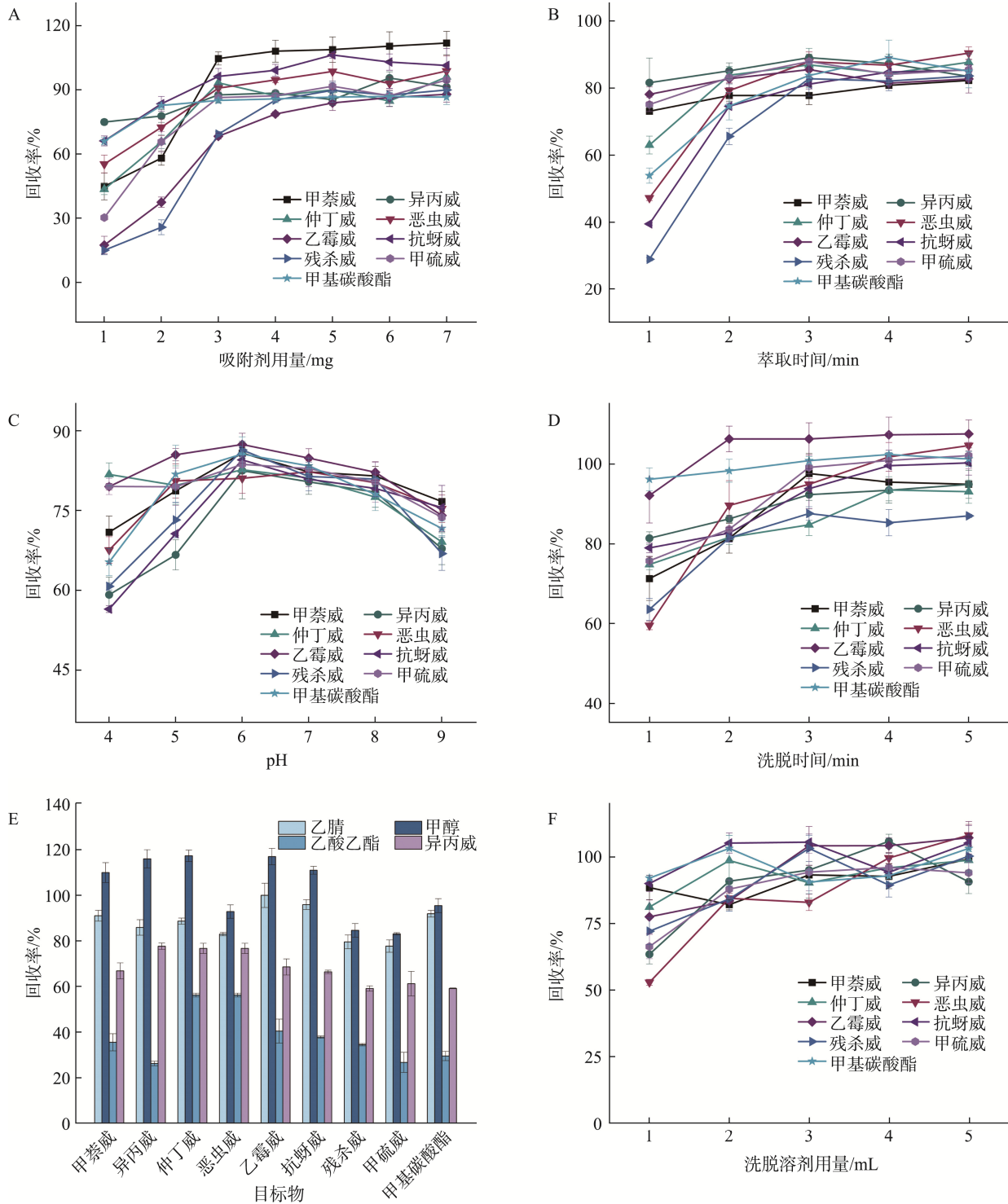


图 4 固相萃取条件优化

Fig.4 Optimization of solid phase extraction conditions

在最初的 1~3 min 内, 回收率迅速增加。当振荡时间持续增加时, 吸收率的增加趋于平缓。因此, 在进一步的实验中, 选择 3 min 作为最佳提取时间。

### 2.2.3 pH 的影响

样品溶液的 pH 可以显著影响 CPs 的性质及其在溶液中的存在状态, 进而影响与磁性 COF 的相互作用。如图 4C 所示, CPs 的回收率随着 pH 从 4 增加到 6 而增加, 在 pH 为 6 时, 回收率平均值达到 81.1%~87.47%。当 pH 在 6~9 之间时, 回收率开始下降。这种趋势可归因于 CPs 的初级水解产物氨基甲酸(pKa≈4), 在弱酸性条件下主要以未解离的分子形式存在, 这种形式下 CPs 更稳定, 与吸附剂的相互作用更有效。相反, 强酸性和强碱性条件会促进 CPs 的水解, 降低其稳定性和回收率。通过测定预处理的豇豆样液的 pH 接近 7, 可以直接使用样品而不进行 pH 调节处理。

### 2.2.4 洗脱时间的影响

合理的洗脱时间可以确保分析物与吸附剂完全分离, 从而获得良好的洗脱效果。本研究比较了洗脱时间在 1~5 min 范围内的吸附效果。如图 4D 所示, 9 种 CPs 在 0~3 min 内的洗脱速度较快, 在 3 min 时洗脱回收率趋于平稳。随着洗脱时间的增加, 洗脱过程逐渐达到饱和, 回收率基本不变。因此, 选择 3 min 作为最佳洗脱时间。

### 2.2.5 洗脱溶剂的类型

洗脱溶剂的选择对分析物的完全洗脱和吸附材料的重复利用有重要影响。比较了不同的洗脱溶剂, 包括甲醇、乙腈、乙酸乙酯和异丙醇。如图 4E 所示, 在相同的萃取条件下, 当甲醇用作洗脱溶剂时, CPs 的回收率最高, 这可能是由于甲醇适中的极性、优秀的溶解能力、与水的良好混溶性以及低黏度等特性, 在洗脱过程中有助于提高目标化合物的回收率。因此选择甲醇作为最佳的洗脱溶剂。

### 2.2.6 洗脱溶剂的体积

优化甲醇作为洗脱溶剂的体积以获得最佳洗脱效果。如图 4F 所示, 当使用 1~2 mL 甲醇时, 洗脱效率呈现单调

增加的趋势。当甲醇体积从 2 mL 增加至 5 mL 时, 洗脱效率的变化较小, 可以忽略不计。这表明 2 mL 甲醇足以使分析物从吸附剂表面完全洗脱。因此, 选择 2 mL 甲醇作为洗脱溶剂。

## 2.3 吸附机制讨论

为了扩大 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TAPOB-BDTB 作为 MSPE 吸附剂的潜在应用, 本研究研究了潜在的吸附机制。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TAPOB-BDTB 具有广泛的  $\pi$  共轭网络结构, 所有分析物均含有苯环和嘧啶结构, 因此与 9 种 CPs 之间存在  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用。通过接触角的表征验证了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TAPOB-BDTB 本身的具有的疏水性, 能够增强 COF 核壳结构中的苯环与 CPs 之间的疏水作用力。此外, 吸附剂与分析物结构中的氢键受体和供体能够相互结合, 产生了多重相互作用力, 增强了对 CPs 的吸附能力。

## 2.4 方法学评价

### 2.4.1 基质效应分析

当 MSPE 用于分析复杂基质样品时, ME 导致的离子抑制或增强会降低回收率, 从而影响分析结果的准确性。当 -20% < ME < 20% 时, ME 不明显; 当 ME  $\geq$  20% 时为基质促进效应; 当 ME  $\leq$  -20% 为基质抑制效应<sup>[29]</sup>。为了获得更可靠的定量结果, 本研究采用基质标准曲线对 9 种 CPs 进行了测定。如表 3 所示, 9 种 CPs 的 ME 值分别为 1.66%, -0.17%, -11.16%, -4.32%, -12.55%, 6.63%, 18.78%, -14.33% 和 13.04%。结果表明豇豆样品 ME 不明显, 故选择溶剂标准曲线外标法对豇豆样品中 CPs 进行定量分析。

### 2.4.2 线性范围、检出限、定量限和重复性

本研究考察了该方法的 LODs、LOQs、线性关系和日内、日间精密密度。如表 3 所示, 所建立的方法在 0.05~100.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$  范围内线性良好, 决定系数( $r^2$ )超过 0.9989。在信噪比为 3 和 10 时, LODs 和 LOQs 分别为 0.005~0.010  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 0.01~0.02  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , LOQs 远低于 GB 2763—2016 和欧盟

表 3 线性范围、 $r^2$ 、LODs、LOQs、日内、日间精密密度  
Table 3 Linearity ranges,  $r^2$ , LODs, LOQs, intra RSD and inter RSD

分析物	线性范围/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	$r^2$	LODs/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	LOQs/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	MEs/%	RSDs/%	
						日内( $n=5$ )	日间( $n=5$ )
甲萘威	0.02~100.00	0.9989	0.010	0.02	1.66	2.86	2.75
异丙威	0.02~100.00	0.9994	0.010	0.02	-0.17	7.46	6.44
仲丁威	0.02~100.00	0.9997	0.010	0.02	-11.16	4.24	4.90
恶虫威	0.02~100.00	0.9995	0.005	0.02	-4.32	6.31	3.90
乙霉威	0.02~100.00	0.9990	0.010	0.02	-12.55	4.47	6.53
抗蚜威	0.02~100.00	0.9997	0.010	0.02	6.63	8.69	4.73
残杀威	0.02~100.00	0.9994	0.010	0.02	18.78	7.40	8.89
甲硫威	0.02~100.00	0.9991	0.010	0.02	-14.33	3.52	5.66
甲基碳酸酯	0.02~100.00	0.9997	0.010	0.02	13.04	3.40	5.02

注: 检出限(limit of detection, LODs), 定量限(limit of quantitation, LOQs), 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

No 396/2005 中规定的豇豆中 CPs 的最大残留限量。日内、日间精密度评价 RSD 分别为 2.86%~8.69% 和 2.75%~8.89%，重复性良好，其中发现有部分目标物日内 RSD 高于日间 RSD，这可能是由于仪器在一天内的性能不够稳定，例如温度波动、流速不稳或者检测器灵敏度变化等；另外，仪器自动进样器可能存在误差，尤其是在长时间连续运行后，可能导致日内 RSD 增加。

#### 2.4.3 实际样品检测

本研究建立的 MSPE 方法用于分析当地超市中豇豆样品中的 CPs，未检出阳性样品。

为了评估该方法的准确性，进行了 3 次重复分析，分别添加 1、5 和 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  浓度的 CPs 标准溶液，结果如表 4 所示。9 种 CPs 的加标回收率为 80.33%~108.63%，RSD 为 0.35%~10.63%。因此，本研究证实了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  检测食品样品中痕量的 CPs 方法是准确可靠的。

表 4 豇豆样品中 9 种 CPs 的加标回收率  
Table 4 Spiked recoveries of 9 kinds of CPs in *Vigna unguiculata* samples

分析物	豇豆		
	加标浓度/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率/%	RSDs/%
甲萘威	1	108.63	8.44
	5	88.37	1.54
	20	94.90	2.95
异丙威	1	92.73	2.47
	5	95.17	2.05
	20	80.33	5.84
仲丁威	1	86.00	1.57
	5	81.80	3.20
	20	82.90	4.95
恶虫威	1	89.17	6.01
	5	88.57	3.42
	20	87.40	4.78
乙霉威	1	102.73	10.63
	5	86.87	1.56
	20	99.70	3.46
抗蚜威	1	99.53	1.63
	5	82.80	4.18
	20	88.80	8.83
残杀威	1	92.67	1.72
	5	93.40	2.95
	20	80.40	2.51
甲硫威	1	97.93	4.21
	5	90.50	1.40
	20	95.63	0.35
甲基碳酸酯	1	85.73	2.68
	5	82.33	2.23
	20	86.07	3.89

## 2.5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$ 的可重复使用次数分析

在本研究中，回收了之前使用的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$ ，在甲醇和水溶液中分别超声 2 min 进行清洗，如图 5 所示，经过 5 次吸附-洗脱后，CPs 吸附实验的回收率可以达到 80% 以上，并且随着重复使用次数的增加，CPs 的回收率变化相对不明显，表明合成的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  具有良好的可重复使用性，性质稳定。

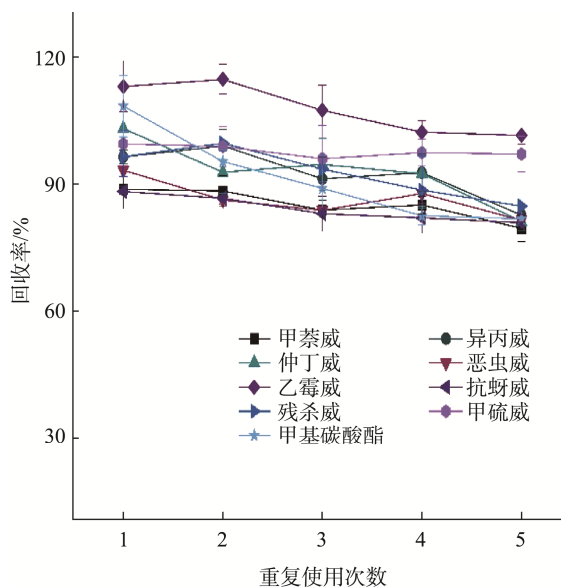


图 5 CPs 在 5 次吸附-解吸过程中的回收率

Fig.5 Recoveries of CPs in up to 5 adsorption-desorption cycles

## 2.6 与其他方法的比较

将本研究开发建立的方法与已报道的方法在各个方面进行了比较。如表 5 所示，本研究与先前报道的测定 CPs 的方法进行了比较。总结了关键参数，如分析物的数量、吸附剂用量、萃取时间、LODs 和回收率，该方法在吸附过程中具有以下优势：能够在较短的提取时间 (3 min) 内实现了 CPs 的高效富集，同时使用了最少的吸附剂 (5 mg)，与大多数现有方法相比，该方法可以同时检测更多的 CPs (9 种分析物)，并且具有更低的 LODs (0.005~0.010  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )。此外， $\text{Fe}_3\text{O}_4@TAPOB-BDTB$  的合成过程具有反应时间短、有机试剂消耗少、环境友好等优势，为食品中 CPs 农药的快速、高效富集与检测提供了一种更便捷、灵敏、准确的方法。然而，目前其形貌特征仍存在一定的不均匀性，核壳结构的完整度和包覆均匀性仍有待进一步提升，以降低在批量生产过程中可能产生的批次间差异。未来将进一步拓展该材料在绿色化学方向的应用潜力，并深入开展基于共价有机框架材料的功能化设计与性能研究。

表 5 本研究建立检测 CPs 的方法和已有方法的比较  
Table 5 Comparison of the determination method of CPs established in this study with the methods of existing literatures

分析物数量	样品	前处理材料	前处理-检测方法	吸附剂用量/mg	提取时间/min	LODs	回收率/%	参考文献
4	苹果、西红柿	Z-Sep	SPE-HPLC-UV	25	20	0.005~0.050 ng/mL	80.4~101.2	[30]
4	玉米、马铃薯	COF: TpAzo	SBSE-HPLC-VWD	/	50	0.017~0.048 $\mu\text{g/L}$	80.6~108.0	[31]
8	芹菜、卷心菜、大白菜、苹果、香蕉和橙子	Co@MPC	QuEChERS-LC-MS/MS	10	5	0.003~0.020 $\mu\text{g/kg}$	80.2~108.0	[32]
4	水样	ZIF-8/67@MIPs	SPE-HPLC-PDA	100	8	0.5~100.0 $\mu\text{g/mL}$	100.6~106.0	[33]
9	豇豆	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TAPOB-BDTB	MSPE-HPLC-MS/MS	5	3	0.005~0.010 $\mu\text{g/kg}$	80.33~108.63	本研究

注: /表示文献中无此数据。

### 3 讨论与结论

本研究通过溶剂热法成功合成了具有磁性核壳结构的共价有机框架材料 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TAPOB-BDTB, 并将其创新性应用于豇豆基质中 9 种 CPs 农药残留的高效富集净化。该材料凭借其大比表面积、优异的稳定性等优势, 表现出对 CPs 较强的吸附性能。基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TAPOB-BDTB 材料, 本研究建立了 MSPE 技术, 进一步构建了 MSPE-HPLC-MS/MS 联用检测技术。该联用技术整合了 MSPE 的高效富集净化功能以及 HPLC-MS/MS 的高灵敏度、高准确性检测能力, 能够满足复杂食品基质中痕量 CPs 快速、灵敏、准确的检测技术要求, 为食品中 CPs 残留的检测提供了一种更为高效、可靠的新方法。在未来的研究中, 本研究计划将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TAPOB-BDTB 材料与更多先进技术进行深度融合, 进一步拓展其在复杂基质中的应用范围, 为保障食品安全提供更有力的技术支撑, 满足不断提高的食品安全检测需求。

#### 参考文献

- [1] LI R, WANG S, CHANG J, *et al.* Insight into the uptake and metabolism of a new insecticide cyetpyrafen in plants [J]. *Environment International*, 2022, 169: 107522.
- [2] MDENI NL, ADENIJI AO, OKOH AI, *et al.* Analytical evaluation of carbamate and organophosphate pesticides in human and environmental matrices: A review [J]. *Molecules*, 2022, 27(3): 618.
- [3] 李振亚, 刘向阳, 席玉强, 等. 大宗水果中有机磷和氨基甲酸酯农药残留分析[J]. *湖北农业科学*, 2021, 60(2): 148-151, 57.  
LI ZY, LIU XY, XI YQ, *et al.* Analysis of the residues of organophosphorus pesticides and carbamate pesticides in main fruits [J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2021, 60(2): 148-151, 57.
- [4] 伍聪, 申红桃, 江培淳, 等. 酶抑制法检测蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药的准确性评价[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(23): 34-40.  
WU C, SHEN HT, JIANG PC, *et al.* Accuracy evaluation of enzyme inhibition method for determination of organophosphate and carbamate pesticides in vegetables [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(23): 34-40.
- [5] SHARMA VP, SINGH S, DHANJAL DS, *et al.* Potential strategies for control of agricultural occupational health hazards [J]. *Current Trends in Microbial Biotechnology for Sustainable Agriculture*, 2021: 387-402.
- [6] 张莉. 我国豇豆登记用药现状及病虫害防控建议[J]. *农药科学与管理*, 2023, 44(10): 1-5.  
ZHANG L. Current status of registered pesticide for vigna unguiculata in china and pest management recommendations [J]. *Pesticide Science and Administration*, 2023, 44(10): 1-5.
- [7] 马帅, 黄魁建. 我国豇豆用药和病虫害防治现状及对保障蔬菜质量安全的建议[J]. *世界农药*, 2023, 45(4): 13-21.  
MA S, HUANG KJ. Current status of pesticide registration and control strategies of diseases and pests in vigna unguiculata in China and suggestions on improving vegetable quality and safety [J]. *World Pesticide*, 2023, 45(4): 13-21.
- [8] 薛荣旋, 黄诚, 温伊蕾, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联质谱法测定牛奶中氨基甲酸酯类农药残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(1): 187-191.  
XUE RX, HUANG C, WEN YL, *et al.* Determination of carbamate pesticides residues in milk by QuEChERS-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(1): 187-191.
- [9] 赵越超, 石家源, 杨会宁, 等. 高效液相色谱柱后衍生法测定谷物中 3 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. *粮食科技与经济*, 2023, 48(2): 85-88.  
ZHAO CY, SHI JY, YANG HN, *et al.* Determination of residues of three carbamate pesticides in grain by high performance liquid chromatography with post-column derivatization [J]. *Food Science and Technology and Economy*, 2023, 48(2): 85-88.
- [10] 沈小玲, 金荪青. QuEChERS-气相色谱快速测定蔬菜中氨基甲酸酯类农药残留的方法研究[J]. *工业微生物*, 2024, 54(5): 22-24.  
SHEN XL, JIN SQ. Research on the method for rapid determination of carbamate pesticide residues in vegetables using QuEChERS-gas chromatography [J]. *Industrial Microbiology*, 2024, 54(5): 22-24.
- [11] 张晶, 韩见龙, 郑熠斌, 等. 气相色谱-串联质谱法检测蔬菜中 8 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(15): 5045-5051.  
ZHANG J, HAN JL, ZHENG YB, *et al.* Detection of 8 carbamate pesticide residues in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(15): 5045-5051.

- [12] 秦一帆, 郭燕, 郑晓娇, 等. 酶抑制-数字图像比色法检测和鉴别食品中二硫代氨基甲酸酯、氨基甲酸酯和有机磷类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(24): 44–50.  
QIN YF, GUO Y, ZHENG XJ, *et al.* Detection and identification of dithiocarbamate, carbamate, and organophosphorus pesticide residues in food by enzyme inhibition-digital image colorimetry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(24): 44–50.
- [13] 王丽芳, 王雯, 张瑜, 等. 高通量酶抑制法快速测定蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(3): 184–191.  
WANG LF, WANG W, ZHANG Y, *et al.* Rapid determination of organophosphorus and carbamate pesticide residues in vegetables by high-throughput enzyme inhibition method [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(3): 184–191.
- [14] SANTALADCHAIYAKIT Y, SRIJARANAI S, BURAKHAM R. Methodological aspects of sample preparation for the determination of carbamate residues: A review [J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35(18): 2373–2389.
- [15] 岳超, 赵超群, 毛思浩, 等. 通过式固相萃取净化-超高效液相色谱-串联质谱法测定液体乳中 10 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 色谱, 2023, 41(9): 807–813.  
YUE C, ZHAO CQ, MAO SH, *et al.* Determination of 10 carbamate pesticide residues in liquid milk by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with pass-through solid-phase extraction purification[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2023, 41(9): 807–813.
- [16] 常晨阳, 王晓, 单娇, 等. QuEChERS 法结合高效液相色谱-串联质谱法检测啤酒中 10 种氨基甲酸酯类农药残留[J]. 湖北农业科学, 2024, 63(9): 180–184.  
CHANG CY, WANG X, SHAN J, *et al.* QuEChERS method combined with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for detecting residues of 10 carbamate pesticides in beer [J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2024, 63(9): 180–184.
- [17] 陈美莲, 梅博, 章慧. 纳米材料在 QuEChERS 方法中的应用研究进展[J]. 农产品质量与安全, 2019(6): 47–52.  
CHEN ML, MEI B, ZHANG H. Application of nanomaterials in QuEChERS method: A review [J]. *Quality and Safety of Agro-Products*, 2019(6): 47–52.
- [18] WIERUCKA M, BIZIUK M. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 59: 50–58.
- [19] JIANG HL, LI N, CUI L, *et al.* Recent application of magnetic solid phase extraction for food safety analysis [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 120: 115632.
- [20] GOPALAN S, HASANAH AN. MI-SPE, M-SPE and M-SPD recent application on solid phase extraction for compound extraction of complex matrices [J]. *International Journal Pharmaceutical Investigation*, 2019, 11(3): 16–25.
- [21] YAO L, ZHANG J, XIA J, *et al.*  $\beta$ -ketoamine covalent organic frameworks based magnetic solid-phase microextraction for rapid determination of 12 organophosphate esters in surface water [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 200: 110283.
- [22] MAYA F, CABELLO CP, FRIZZARIN RM, *et al.* Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2017, 90: 142–152.
- [23] LIU Y, SONG W, ZHOU D, *et al.* A new core-shell magnetic mesoporous surface molecularly imprinted composite and its application as an MSPE sorbent for determination of phthalate esters [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(12): 7253–7261.
- [24] DING SY, WANG W. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(2): 548–568.
- [25] LI N, WU D, HU N, *et al.* Effective enrichment and detection of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples based on magnetic covalent organic framework hybrid microspheres [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(13): 3572–3580.
- [26] ZHANG YX, LIU T, WANG XJ, *et al.* Design and preparation of novel magnetic covalent organic framework for the simultaneous preconcentration and sensitive determination of six aflatoxins in food samples [J]. *Food Chemistry*, 2025, 471: 142702.
- [27] TIAN C, ZHU N, QIAO L, *et al.* Magnetic covalent organic framework for magnetic solid-phase extraction of carbamate pesticide residues [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 204: 111065.
- [28] LI J, XIU XL, GUO W, *et al.* Synthesis of a magnetic covalent organic framework as sorbents for solid-phase extraction of aflatoxins in food prior to quantification by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2022, 387: 132821.
- [29] RAJSKI Ł, LOZANO A, UCLÈS A, *et al.* Determination of pesticide residues in high oil vegetal commodities by using various multi-residue methods and clean-ups followed by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1304: 109–120.
- [30] GUO H, CHEN A, ZHOU J, *et al.* Efficient extraction and determination of carbamate pesticides in vegetables based on a covalent organic frameworks with acylamide sites [J]. *Journal of Chromatography A*, 2022, 1664: 462799.
- [31] WANG X, MA R, HAO L, *et al.* Mechanochemical synthesis of covalent organic framework for the efficient extraction of benzoylurea insecticides [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1551: 1–9.
- [32] LI ZL, QI XR, XU YH, *et al.* Highly efficient and convenient QuEChERS using ZIF-67 derived magnetic nanoporous carbon for determination of carbamate pesticides in various vegetable and fruit samples [J]. *Food Chemistry*, 2025, 472: 142904.
- [33] 孙梦圆, 杜雪, 陈福音, 等. 残杀威表面分子印迹聚合物的制备及用于样品前处理[J]. 分析实验室, 2024, 43(9): 1259–1265.  
SUN MY, DU X, CHEN FY, *et al.* Preparation of propoxur surface molecularly imprinted polymers and their application in sample pretreatment [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2024, 43(9): 1259–1265.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)