



河北农业大学

AGRICULTURAL UNIVERSITY OF HEBEI

博士学位（毕业）论文

基于石墨烯复合材料的样品前处理新技术在气
相色谱法测定一些有机污染物中的应用

学位申请人：李 芝

学科专业：农产品加工及贮藏工程

学位类别：工学博士

授予单位：河北农业大学

答辩日期：二〇一三年十一月二十八日

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得河北农业大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 签字日期：2013 年 11 月 28 日

学位论文版权使用授权书

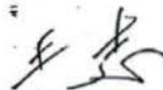
本学位论文作者完全了解河北农业大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权河北农业大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：



导师签名：



签字日期：2013 年 11 月 28 日

签字日期：2013 年 11 月 28 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

分类号： O657
密 级： 公 开

单位代码： 10086
学 号： 200906

基于石墨烯复合材料的样品前处理新技术在 气相色谱法测定一些有机污染物中的应用

Application of Graphene Composite-based Novel Sample Pre-treatment Techniques Coupled with Gas Chromatography for the Determination of Some Organic Pullutants

学位申请人： 李 芝

指导教师： 王 志

学科专业： 农产品加工及贮藏工程

学位类别： 工学博士

授予单位： 河北农业大学

答辩日期： 二〇一三年十一月二十八日

基于石墨烯复合材料的样品前处理新技术 在气相色谱法测定一些有机污染物中的应用

学科专业:农产品加工及贮藏工程

研究方向:食品分析与营养

研 究 生:李 芝

指导教师:王 志

摘 要

在对食品中有害物残留测定的过程中,样品预处理是分析过程中不可缺少的一环。通过样品前处理可以达到对待测物质分离浓缩、减少或者消除基质干扰,从而实现痕量分析的目的。传统的样品前处理技术如固相萃取、索氏提取、液液萃取等,普遍存在操作繁琐耗时而又常常使用大量有毒有害有机溶剂等缺点,所以建立省时、高效、对环境友好的样品前处理技术成为分析科学研究的前沿。目前,固相微萃取技术(Solid phase microextraction, SPME)和磁性固相萃取(Magnetic solid phase extraction, MSPE)技术由于其自身的优点在近几年得到了快速发展,在食品、环境、材料、生物、医药等领域都展示了极其广泛的应用前景。

石墨烯(G)具有极大的比表面积、较大的离域 π 电子共轭体系、良好的化学稳定性和热稳定性、容易进行修饰改性等特点,使得石墨烯在分析科学领域已发展成为一种性能优良的吸附剂。

本文将石墨烯复合材料用于磁性固相萃取吸附剂和固相微萃取纤维涂层,与气相色谱结合建立了食品样品中有害物残留测定的新方法。在系统查阅相关文献的基础上,做了以下研究工作:

(1)采用化学共沉淀法制备了磁性石墨烯纳米粒子,将其用于磁性固相萃取拟除虫菊酯类农药,并与气相色谱-电子捕获检测(GC-ECD)相结合建立了检测饮用水等水样中八种拟除虫菊酯类农药残留的新方法。对影响磁性固相萃取的实验条件,如磁性粒子的用量、萃取时间、解析条件等,进行了优化。在最佳实验条件下测定八种拟除虫菊酯的检出限在 $0.04\sim 0.40\text{ }\mu\text{g/L}$ 之间。将该方法应用在实际水样中拟除虫菊酯类农药的测定,加标回收率在 $71.6\%\sim 107.2\%$ 之间,相对平均偏差为 $3.8\%\sim 6.0\%$ 。

(2)以磁性固相萃取与气相色谱相结合测定水和葡萄汁中的四种酰亚胺类杀菌剂(腐霉利,灭菌丹,乙烯菌核利,灭菌磷)的残留。此方法中使用磁化石墨烯纳米粒子作为吸附剂,探讨了影响萃取效率的萃取条件(磁性石墨烯纳米颗粒的用量、萃取时间、离子强度和溶液pH值的影响)和解析条件(解析溶剂、解析剂用量和解析时间)。在优化的实验条件下,这一方法对目标分析物的富集倍率在 $1495\sim 1849$ 之间;检出限在 $1.0\sim 7.0\text{ ng/L}$ 范围内;加标回收率在 $79.2\%\sim 102.4\%$ 范围内。结果表明,以磁性石墨烯纳米粒子为吸附剂的磁性固相萃取方法测定水和葡萄汁中四种酰亚胺类杀菌剂,操作简单。

(3)将磁性石墨烯固相萃取与GC-ECD结合建立了测定水样中的酰胺类除草剂(甲草胺、乙草胺、丙草胺、丁草胺和异丙甲草胺)的方法。在实验过程中,考察了各种实验参数对萃取效率的影响,如 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 的用量、萃取时间、离子强度、溶液的pH和解吸条件等。在最佳的实验条件下,此方法对五种酰胺类除草剂的富集倍率在 $649\sim 1078$ 范围内,线性范围在 $0.20\sim 20.00\text{ }\mu\text{g/L}$,线性相关系数(r)在 $0.9964\sim 0.9998$ 之间。检测限范围在 $0.02\sim 0.05\text{ }\mu\text{g/L}$ 之间,相对标准偏差小于 4.5% 。在水样(水库水、自来水和雨水)中加标回收率达到了 $80.7\%\sim 105.3\%$ 。

为进一步提高检测灵敏度,将石墨烯磁性固相萃取-液液分散萃取与气相氢离子

火焰检测器联用检测水样和果汁中的酰胺类除草剂(甲草胺、乙草胺、丙草胺、丁草胺和异丙甲草胺)。在最优化实验条件下,方法检出限在 0.01~0.03 $\mu\text{g/L}$ 之间,富集倍率达 3399~4002 倍,结果令人满意。

(4) 采用溶胶凝胶法将氧化石墨烯与端羟基聚二甲基硅氧烷(HO-PDMS)混合直接涂覆到腐蚀后的不锈钢丝上,将其安装在改装的微量进样器中制成(GO-PDMS)固相微萃取纤维,采用浸入法萃取,并与气相色谱-氢火焰离子检测器(GC-FID)联用检测水中多环芳烃(PAHs)。对涂层的热稳定性和表面微结构进行了表征。考察了影响萃取效率的几个重要实验参数,如解析时间、解析温度、萃取时间、萃取温度、离子强度、搅拌速度等。在最优化的实验条件下,测定多环芳烃的检出限为 0.2~0.8 $\mu\text{g/L}$,其测定的线性范围为 0.001~0.250 $\mu\text{g/mL}$ (萘和荧蒽),其他为 0.005~0.250 $\mu\text{g/mL}$,线性相关系数在 0.992~0.998 之间。所合成涂层有较高的萃取效率、热稳定性和重现性。将该固相微萃取涂层成功应用于实际水样(湖水、自来水和矿泉水)中多环芳烃化合物的测定。

(5) 先在腐蚀的不锈钢丝上涂覆一层聚氨基丙基乙氧基硅烷,然后再将氧化石墨烯与端羟基聚二甲基硅氧烷(HO-PDMS)溶胶液涂覆到钢丝表面制成固相微萃取纤维,采用浸入式固相微萃取,与 GC-ECD 联用建立了检测三种水样(自来水、湖水和雨水)中四种三唑类杀菌剂的方法。所合成涂层的性质用扫描电镜来进行表征。考察了影响萃取效率的几个重要的实验参数:解析模式、萃取时间、萃取温度、溶液 pH、搅拌速度的影响。在最优化的条件下,方法检出限在 0.010~0.030 $\mu\text{g/L}$ 之间,线性范围在 0.300~100.0 $\mu\text{g/L}$ 之间,相关系数在 0.9920~0.9970 之间。使用不同批次纤维进行萃取,测定的相对平均偏差在 8.5%~10.7%之间。将合成的固相微萃取涂层应用于水样中四种三唑类杀菌剂的测定,测定结果令人满意。

(6) 以聚乙二醇接枝石墨烯(PEG-g-G),采用溶胶凝胶法将其涂覆到锈蚀后的不锈钢丝上,并安装在改装的微量进样器中制成固相微萃取纤维。将制备的固相微萃取纤维与 GC-FID 联用建立了水样(自来水、河水和矿泉水)中七种挥发性芳香有机物的测定新方法。涂层的性质用热重分析和扫描电镜来进行表征。结果表明涂层有多孔的表面,热稳定性好。对影响萃取效率的几个重要的实验参数进行了优化。在最优化的条件下,七种物质的检出限在 1.0~6.0 ng/L 之间;此方法日内和日间测定的相对平均偏差分别在 1.8%~5.8% 和 6.5%~8.3%之间,使用不同批次纤维测定的相对平均偏差在 6.5%~11.9%范围内。自制涂层可重复使用 200 次以上而萃取效率没有明显的降低。结果表明该涂层萃取效率高、热稳定性好、使用寿命长。

将自制的 GO-PDMS 涂层和 PEG-g-G 涂层纤维的萃取性能进行对比。实验采用顶空的方法萃取水中氯苯、溴苯、邻二氯苯、间二氯苯、1,2,4-三氯苯五种物质,在最优化条件下用 GC-FID 进行测定。结果表明 PEG-g-G 涂层对五种物质的检出限(1.0~6.0 ng/L)比 GO-PDMS 涂层的低(0.5~1.0 $\mu\text{g/L}$);PEG-g-G 涂层的线性范围(0.01~10.00 $\mu\text{g/L}$)比 GO-PDMS 涂层的宽(2.5~500.0 $\mu\text{g/L}$),说明 PEG-g-G 涂层测定五种挥发性芳烃的灵敏度较高。

关键词：石墨烯；氧化石墨烯；磁性固相萃取；固相微萃取；气相色谱；拟除虫菊酯；
酰胺类除草剂；杀菌剂；芳香类化合物；多环芳烃；食品

Application of Graphene Composite-based Sample Pre-treatment Techniques Coupled with Gas Chromatography for the Determination of Some Organic Pollutants

Doctoral candidate: Li Zhi

Supervisor: Prof. Wang Zhi

Specialized Subject: Agricultural Product Processing and Storage Engineering

Abstract

Sample preparation is one of the most important and crucial steps in the whole analytical process for the determination of some contaminants in food samples. It is not only to isolate the target compounds from the samples, thus reducing or eliminating the interferences originally present in the sample, but also simultaneously to concentrate the analytes to facilitate their determinations at low levels. Since conventional extraction techniques, such as solid phase extraction, soxhlet extraction and liquid liquid extraction, are laborious, time-consuming, and need large volumes of samples and toxic organic solvents, they could not meet the need of some analytical methods. Therefore, it is necessary to develop some new sample preparation techniques, which are time-saving, effective, and environment-friendly. At present, solid phase microextraction and magnetic solid phase extraction methods have undergone a rapid development and have shown an extremely extensive application prospect in food, environmental, material, biological and pharmaceutical aspects.

Graphene (G), with high theoretical surface area, rich stacking π -electron system, both chemical and thermal stability, and ease of modification, has a potential to become an excellent adsorbent for analytical purpose.

In this dissertation, several analytical methods were developed for the sensitive determination of some contaminants in food samples by both solid-phase microextraction and magnetic solid phase extraction techniques with graphene-related composite as adsorbent, coupled with gas chromatography (GC). This dissertation is mainly concerned with the following aspects:

(1) A graphene-based Fe_3O_4 magnetic nanoparticles (G- Fe_3O_4 MNPs) was synthesized by chemical coprecipitation method. The G- Fe_3O_4 MNPs was used as the adsorbent for the extraction and determination of eight pyrethroid pesticides in water samples followed by gas chromatography-electron capture detection (GC-ECD). The main experimental parameters such as the amount of G- Fe_3O_4 MNPs, extraction time and desorption conditions were optimized. Under the optimum conditions, the limits of detection of the method for the eight pyrethroid pesticides ranged from 0.04 to 0.40 $\mu\text{g/L}$. The method was successfully applied to the determination of the pesticides in water samples. The recoveries

of the method for the analytes were in the range of 80.7~105.3%, and the relative standard deviations were in the range of 3.8~6.0%.

(2) A sensitive analytical method for the four fungicides (procymidone, folpet, vinclozolin and ditalimfos) in water and juice samples was developed by using magnetic solid-phase extraction (MSPE) with magnetic graphene nanocomposite (G-Fe₃O₄) as the adsorbent followed by the determination with GC-ECD. Some parameters which affect the extraction efficiency such as the amount of G-Fe₃O₄ MNPs, extraction time, ionic strength and pH of the sample solution, and desorption conditions were optimized. Under the optimum conditions, the enrichment factors of the method for the analytes were in the range of 1495~1849. The limits of detection for the fungicides ranged from 1.0 to 7.0 ng/L. The recoveries of the method for the analytes were in the range from 79.2% to 102.4%. The developed G-Fe₃O₄-MSPE method was simple and efficient for the extraction and determination of the four fungicides in water and grape juice samples.

(3) A sensitive method for the determination of the chloroacetanilide herbicides alachlor, acetochlor, pretilachlor, butachlor and metolachlor in water samples was developed. It is based on solid-phase extraction using magnetic graphene nanocomposite (G-Fe₃O₄ MNPs) as the adsorbent, followed by GC-ECD. The main experimental parameters such as the amount of G-Fe₃O₄ MNPs, extraction time, ionic strength, the pH of the sample solution and desorption conditions were optimized. Under the optimum conditions, the enrichment factors of the method for the analytes were in the range from 649 to 1078. A good linear response was achieved in the range of 0.20~20.00 µg/L, with correlation coefficients (*r*) varying from 0.9964 to 0.9998. The limits of detection of the method ranged from 0.02 to 0.05 µg/L and the relative standard deviations were below 4.5%. The method was successfully applied to the determination of the herbicides in water samples. The recoveries of the method for the analytes in reservoir, tap and rain water samples were in the range of 80.7%~105.3%.

In order to further improve the sensitivity, a method for the determination of the chloroacetanilide herbicides, alachlor, acetochlor, pretilachlor, butachlor and metolachlor in water samples was developed by coupling the MSPE with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-FID. The limits of detection for the herbicides ranged from 0.01 to 0.03 µg/L. The enrichment factors of the method were in the range of 3399~4002.

(4) Graphene oxide and hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane was mixed and coated on the surface of etched stainless steel wire by sol-gel technology, which was installed in the modified microsyringe and used for the solid phase microextraction fiber. The GO-PDMS coating fiber was used for the direct immersion extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from water samples. The surface structure and thermal stability of the coating was characterized. Several important experimental parameters that

could influence the SPME efficiency such as desorption time, desorption temperature, extraction time, extraction temperature, ionic strength and stirring rate, were investigated and optimized. Under the optimized conditions, the limits of detection were in the range from 0.2 to 0.8 $\mu\text{g/L}$. The linear range was 0.001~0.250 $\mu\text{g/mL}$ for naphthalene and fluoranthene and were 0.005~0.250 $\mu\text{g/mL}$ for others. The linear correlation coefficients were in the range of 0.992~0.998. The results indicated that the homemade fiber had the advantages of high extraction efficiency, good thermal stability and reproducibility. The coating was successfully applied to the analysis of PAHs in lake, tap and mineral water samples.

(5) The etched stainless steel wire was first coated with sol-gel poly (3-aminopropyl) triethoxysilane, and then with the sol-gel mixture of graphene oxide and hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane, which was installed in the modified microsyringe for solid phase microextraction. Then, the fiber was used for the direct immersion extraction of four triazole fungicides from tap, lake and rain water samples. The coating was characterized by scanning electron micrographs. The results showed that the coating had a highly porous structure. Several important experimental parameters that could influence the SPME efficiency such as desorption mode, extraction time, extraction temperature, sample pH and stirring rate, were investigated and optimized. Under the optimized conditions, the limits of detection were in the range from 0.01 to 0.03 $\mu\text{g/L}$. The linear range was 0.300~100 $\mu\text{g/L}$. The linear correlation coefficients were in the range of 0.9920~0.9970. The relative standard deviations for fiber-to-fiber variations were between 8.5 and 10.7%. The lab-made fiber was successfully applied to the analysis of the four triazole fungicides in water samples with satisfactory results.

(6) Poly (ethylene glycol)-grafted graphene (PEG-g-G) was prepared by sol-gel technology and coated on the surface of etched stainless steel wire, which was installed in the modified microsyringe. Then, the fiber was used for the extraction of seven volatile aromatic compounds (VACs) from tap, river and mineral water samples followed by the determination with gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID). The PEG-g-G coating was characterized by both the thermo-gravimetric analysis and scanning electron micrographs. The results showed that the coating had a highly porous structure and good thermal stability. Several important experimental parameters that could influence the SPME efficiency were investigated and optimized. Under the optimized conditions, the limits of detection were in the range from 1.0 to 6.0 ng/L . The relative standard deviations for intraday and interday variations were in the range of 1.8%~5.8% and 6.5%~8.3%, and for fiber-to-fiber variations, were between 6.5% and 11.9%. It can be reused more than 200 times without a significant loss of extraction efficiency. The results indicated that the PEG-g-G fiber had the advantages of high extraction efficiency and good thermal stability and durability.

Then, the extraction performance of both the lab-made PEG-g-G and GO-PDMS coatings was compared by using them for the headspace solid phase microextraction of five VACs (chlorobenzene, bromobenzene, o-dichlorobenzene, m-dichlorobenzene and 1,2,4-trichlorobenzene) from water samples followed by the determination with GC-FID. The results showed that The limits of detection by PEG-g-G coating (1.0~6.0 ng/L) were lower than that by GO-PDMS coating (0.5~1.0 µg/L), and the linear range by PEG-g-G coating (0.01~10.00 µg/L) was wider than that by GO-PDMS coating (2.5~500.0 µg/L).

Key words: Graphene; Graphene oxide; Magnetic solid-phase extraction; Solid-phase microextraction; Gas chromatography; Pyrethroid insecticides; Chloroacetanilide herbicides; Fungicides; Aromatic compounds; PAHs; Food

主要符号缩写表

缩写符号	英文名称	中文名称
AAS	Atomic absorption spectrometry	原子吸收光谱法
CE	Capillary electrophoresis	毛细管电泳
CW-DVB	Carbowax - Divinylbenzene	聚乙二醇-二乙烯基苯
DLLME	Dispersive liquid-liquid microextraction	分散液液微萃取
DLLME-SFO	Dispersion-solidification liquid-liquid microextraction	分散悬浮固化液液微萃取
DSPE	Dispersive solid-phase extraction	分散固相萃取
ECD	Electron capture detector	电子捕获检测器
ELISA	Enzyme-linked immuno sorbent assay	酶联免疫法
ETAAS	Electrothermal atomic absorption spectrometry	原子吸收分光光度法
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry	火焰原子吸收光谱法
FID	Flame ionization detector	氢离子火焰检测器
GC	Gas chromatography	气相色谱
HPLC	High performance liquid chromatography	高效液相色谱
HF-LPME	Hollow fiber-based liquid-phase microextraction	中空纤维液相微萃取
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry	电感耦合等离子体发射光谱
ICP-MS	Inductively coupled plasma -Mass spectrometry	电感耦合等离子体质谱法
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy	电感耦合等离子体发射光谱
IR	infrared spectroscopy	红外光谱
LC-MS	Liquid chromatography-mass spectrometry	液相色谱-质谱
LLE	Liquid liquid extraction	液-液萃取
LODs	Limits of detection	检出限
LOQs	Limits of quantification	定量限
LPME	Liquid phase microextraction	液相微萃取
MAC	Maximum absorption capacity	最大吸附量
MIP	Molecularly imprinted polymer	分子印迹聚合物
MIT	Molecular imprinting technique	分子印迹技术
MMLLE	Microporous membrane liquid-liquid extraction	多孔薄膜液液萃取
MRLs	Maximum residue limits	最高残留限量
MS	Mass spectrometry	质谱

MSPE	Maganitic solid phase microextraction	磁性固相萃取
PA	Polyacrylate	聚丙烯酸酯
PDMS	Polydimethylsiloxane	聚二甲基硅氧烷
PDMS-DVB	Polydimethylsiloxane- Divinylbenzene	聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯
RSDs	Relative standard deviations	相对标准偏差
μ -SPE	Micro-solid phase extraction	微固相萃取
SAC	Saturated adsorption capacity	饱和吸附量
SBME	Solvent bar microextraction	溶剂棒微萃取
SDME	Single drop microextraction	悬滴液相微萃取
SFC	Supercritical fluid chromatography	超临界流体色谱法
SFE	Supercritical fluid extraction	超临界流体萃取
SPE	Solid phase extraction	固相萃取
SPME	Solid phase microextraction	固相微萃取
TLC	Thin-layer chromatography	薄层色谱法

目 录

1 引 言	1
1.1 磁性固相萃取 (MSPE)	2
1.1.1 磁性固相萃取过程	3
1.1.2 磁性固相萃取原理	4
1.1.3 磁性固相萃取的应用	4
1.2 固相微萃取 (SPME)	7
1.2.2 固相微萃取装置	8
1.2.2 固相微萃取的方式	9
1.2.3 固相微萃取技术的原理	10
1.2.4 固相微萃取的应用	12
1.3 分散液液微萃取 (DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION, DLLME)	16
1.4 悬浮固化液相微萃取 (SFO-LPME)	17
1.5 新型吸附材料——石墨烯 (GRAPHENE, G)	17
1.5.1 石墨烯的性质	17
1.5.2 石墨烯的制备	18
1.5.3 石墨烯的应用	18
1.6 研究的意义和目标	20
2 磁性固相萃取与气相色谱联用测定拟除虫菊酯农药残留	22
2.1 拟除虫菊酯的结构和性质	22
2.2 实验部分	25
2.2.1 试剂和材料	25
2.2.2 仪器	25
2.2.3 G-Fe ₃ O ₄ 的合成	25
2.2.4 磁性固相萃取过程	26
2.3 结果与讨论	27
2.3.1 磁性吸附剂的性能表征	27
2.3.2 磁性固相萃取的最佳萃取条件	27
2.3.3 方法的线性范围、重现性和检出限	29
2.3.4 水样分析及回收率实验	30
2.4 结论	32
3 磁性固相微萃取和气相色谱-电子俘获检测器相结合测定水和果汁样品中的酰亚胺类杀菌剂	34
3.1 四种杀菌剂性质	34
3.2 实验部分	36
3.2.1 试剂和材料	36
3.2.2 仪器	36
3.2.3 G-Fe ₃ O ₄ 的合成	36
3.2.4 标准溶液的配制	36
3.2.5 磁性固相萃取过程	37
3.3 结果与讨论	37
3.3.1 G-Fe ₃ O ₄ 用量的影响	37
3.3.2 萃取时间的影响	37
3.3.3 pH 值和离子强度的影响	39
3.3.4 解吸条件的选择	39
3.3.5 G-Fe ₃ O ₄ 吸附剂再生	41
3.3.6 富集倍率和方法性能评估	41
3.3.7 实际样品分析	42
3.3.8 MSPE 方法与其他方法比较	43

3.4 结论	45
4 磁性固相萃取与气相色谱联用测定水样中的酰胺类除草剂农药残留	46
4.1 实验部分	47
4.1.1 试剂和材料	47
4.1.2 仪器	48
4.1.3 G-Fe ₃ O ₄ 的合成	48
4.1.4 磁性固相萃取过程	48
4.2 结果与讨论	49
4.2.1 磁性固相萃取的最佳萃取条件	49
4.2.2 磁性固相萃取的富集因子	51
4.2.3 方法的线性范围、重现性和检出限	52
4.2.4 水样的分析及回收率实验	52
4.2.5 石墨烯磁性纳米材料 MSPE 与其它样品前处理技术的比较	53
4.3 磁性固相萃取与悬浮固化萃取、液液分散微萃取结合测定酰胺类除草剂	54
4.4 结论	55
5 氧化石墨烯固相微萃取涂层与气相联用测定水中多环芳烃	57
5.1 实验部分	58
5.1.1 试剂和材料	58
5.1.2 仪器	58
5.1.3 固相微萃取纤维的制备	58
5.1.4 萃取过程	59
5.2 结果与分析	59
5.2.1 涂层的性能	59
5.2.2 实验条件的优化	61
5.2.3 方法的线性范围、重现性和检出限	64
5.2.4 实际水样分析	65
5.2.5 GO-PDMS 涂层与商业涂层对比	66
5.3 结论	67
6 氧化石墨烯固相微萃取与气相色谱联用测定水样中三唑类杀菌剂	68
6.1 实验部分	68
6.1.1 试剂和材料	68
6.1.2 仪器	69
6.1.3 固相微萃取纤维的制备	70
6.1.4 萃取过程	70
6.2 结果与分析	71
6.2.1 涂层的性能	71
6.2.2 实验条件的优化	72
6.2.3 方法的线性范围、重现性和检出限	75
6.2.4 GO-PDMS 涂层与商业涂层对比	76
6.2.5 水样分析及回收率实验	76
6.3 结论	76
7 石墨烯-聚乙二醇固相微萃取涂层与气相联用测定水中七种挥发性芳香类有机物	78
7.1 实验部分	79
7.1.1 实际和材料	79
7.1.2 仪器	79
7.1.3 固相微萃取纤维的制备	79
7.1.4 顶空过程	80
7.2 结果与分析	81
7.2.1 涂层的性能	81

7.2.2 萃取和解析条件的优化.....	83
7.2.3 PEG 涂层与 PEG-g-G 涂层的比较	85
7.3 方法的线性范围、重现性和检出限.....	85
7.4 实际水样分析	87
7.5 与 GO -PDMS 涂层对比.....	88
7.6 与固相微萃取中其他涂层性能的对比.....	89
7.7 结论	89
8 结 论.....	90
参考文献.....	93
在读期间发表论文	127
作者简介	128
致 谢.....	131

1 引言

人类在生产和生活的过程中,不断的把废弃物排到周围环境中,其中含有大量有机污染物在环境中不易降解或不能分解,从而对土壤,水源,大气造成污染。这些有机污染物虽然在环境中的含量比较低,却可以长期存在,并可在生物体中蓄积,进而影响食品安全,从而严重影响人类健康和生活质量。因此,许多国家对食品安全和环境保护越来越重视,对食品质量的监控越来越严格。一些国家和组织开始制定法律法规来限制或禁止使用某些物质,并限定了这些物质在食品中的最低含量。《中华人民共和国生活饮用水卫生标准》^[1]限定了生活饮用水中某些重金属,某些农药以及苯类致癌物等化学污染物的最低限量,比如砷和铅的含量不高于 0.01 mg/L,氯苯含量不超过 0.3 mg/L,六六六最低限量为 0.005 mg/L。美国环境保护署《National Primary Drinking Water Standards》^[2]对饮用水中消毒剂,可产生污染的无机化合物、有机化合物、消毒副产物、微生物和放射性物质的含量也做了最低限定。这就要求必须对有机污染物进行实时的跟踪和监测。由于样品的基质复杂,所以在测定微量甚至是痕量的污染物时面临很多难题,最突出的难题是从待测样品中把目标物进行有效的富集,并避免基质中其他物质的干扰。而且,随着科学技术的发展,对污染物的测定要求也越来越高:高灵敏性,高选择性,操作简单、快捷等。因此建立科学、快速、有效的分析方法是至关重要的。

现代对有机污染物的分析方法常包括两大部分,样品的前处理和污染物的分析测定。目前常应用于测定有机污染物的方法有毛细管电泳法(Capillary Electrophoresis, CE)^[3,4]、高效液相色谱法(High performance liquid chromatography, HPLC)^[5,6]、薄层色谱法(Thin-layer Chromatography, TLC)^[7]、超临界流体色谱法(Supercritical fluid chromatography, SFC)^[8]、酶联免疫法(Enzyme-linked immuno sorbent assay, ELISA)^[9]和气相色谱法(Gas chromatography, GC)^[10-12]等。由于气相色谱仪可以测定挥发和半挥发性、对热稳定的物质,甚至对于某些难以气化或对热不稳定的物质也可以通过化学衍生的方法进行测定,而且气相色谱具有分离效率高、分析速度快、样品用量少、检测灵敏度高、选择性好等特点,因而在食品分析、石油化工、医药卫生、环境监测、生物化学等领域都得到了广泛的应用。

样品的前处理是分析方法中不可缺少的一部分,样品处理的好坏严重影响食品中待测组分测定的最终结果。因此,样品前处理技术业已成为食品分析发展的一个重要方向。传统的样品前处理技术有索氏提取法、层析法、固相萃取(SPE)、液液萃取(LLE)、离子交换萃取、蒸馏、吸附等^[13],这些传统前处理方法普遍具有操作繁琐费时、选择性差、提取和净化效率低等特点,而又常常使用大量有机溶剂,影响操作人员的身体健康,也会污染周边环境。因此,传统的样品前处理技术已不能满足现代食品分析方法的需要。

近年来,一些新型样品前处理技术不断涌现,主要有微固相萃取(Micro-solid phase extraction, μ -SPE)^[14-16]、固相微萃取(Solid Phase Microextraction, SPME)^[17-19]、磁性

固相萃取(Magnetic solid phase microextraction, MSPE)^[20, 21]、液相微萃取(Liquid-phase microextraction, LPME)^[22-24]、膜萃取(membrane extraction, ME)^[25, 26]、超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction, SFE)^[27, 28]、微波辅助萃取(Microwave Assisted Extraction, MAE)^[29, 30]、凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography, GPC)^[31]、基质固相分散萃取(Matrix Solid Phase Dispersion, MSPD)^[32, 33]等。其中微固相萃取的富集倍数较低,在痕量分析中应用具有一定的局限性。而膜分离技术虽然具有溶剂用量少、可自动化、易与仪器实现在线联用的优点,但它一般需要一个特殊设计的装置,也有一些缺点如:稳定性较差,耗时较长,适用的底物范围有限等^[34]。超临界流体萃取的优点为分析快速方便,具有较高的选择性,不污染环境和样品。但它的某些缺点如对材料和样品的要求较高、所使用的超临界液体较贵、检测成本较高等限制了它的应用^[35]。凝胶渗透色谱具有操作简单,可重复使用,适用范围广的优点,但需要注意的一点:要达到好的分离效果,试样间必须有分子尺寸的差别。这样导致分子尺寸相同的混合物不易分开。基质固相分散萃取虽然能够达到提取和净化一步完成,但耗时耗力。近几年来,固相微萃取技术和磁性固相萃取技术得到了快速发展。固相微萃取技术,集采样、萃取、浓缩、进样于一体,便于携带,真正实现样品的现场采集和富集,能够与气相、气相-质谱、液相、液相-质谱等仪器联用,越来越受到科研工作者关注;磁性固相萃取是基于固相萃取的新型样品前处理技术,它可同时实现对目标物的分离和富集;液相微萃取技术无需特殊装置,操作简单,富集倍数高。这三种样品前处理技术一个共同的特点就是有机溶剂用量少,甚至无需有机溶剂,对环境友好。

在磁性固相萃取和固相微萃取中重要的是吸附材料,高选择性和高富集效率的吸附材料的发展往往会促进分析科学的发展。目前在这两种前处理方法中,常常用到的吸附剂有碳材料[活性炭^[36, 37]、碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)^[38-41]、石墨烯(Graphene, G)^[42-45]]、离子液体/聚离子液体(Ionic liquids, ILs; Polymeric ionic liquids, PILs)^[46-48]、分子印迹聚合物(Molecularly-imprinted polymers, MIPs)^[49-51]、金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)^[52-54]等。在这些材料中, G 作为一种新型碳材料引起了科研工作者的广泛关注。在以下部分,重点讨论磁性固相萃取、固相微萃取的原理和新型碳材料——石墨烯的性质和制备,以及它们在分析领域中的应用。

1.1 磁性固相萃取 (MSPE)

磁性固相萃取是从磁分离技术发展而来,是以固相萃取为基础的一种新颖的样品前处理技术。磁分离技术是借助磁场力的作用,将不同磁性的物质进行分离的一种技术^[55]。磁分离技术最早应用在生物学领域,如诊断、药物导向、蛋白质的分离纯化、细胞分离、放射免疫测定、核酸分离、酶固定等^[56-61]。在 1996 年, Towler^[62]等人将用磁性纳米吸附剂应用到海水中 Ra, Pb 和 Po 的富集,并用一个磁铁将磁性纳米吸附剂分离出来,操作简单,快速,可实现大体积水样分析。自此,磁性分离技术开始

逐步应用到分析化学的样品前处理技术中。1999 年, Šafariková 和 Šafarik^[55]提出了 Magnetic solid-phase extraction 这一概念,即磁性固相萃取,就是在含有待测定物质的溶液中加入磁性吸附剂,震荡或超声使磁性吸附剂与样品溶液充分接触一段时间,使吸附剂吸附有待测物质后,通过外加磁场将吸附剂同样品基质分离,用解析溶剂将分析物同磁性吸附剂解析下来后再利用液相色谱或气相色谱检测的过程。由于磁性固相萃取操作简单,快速,灵敏度高,选择性好,易于自动化,且有机溶剂用量少,对环境友好的特点^[63],使得这一技术得到迅猛发展,已广泛的应用到分析检测领域。

1.1.1 磁性固相萃取过程

磁性固相微萃取是以磁性或可磁化的材料作为吸附基质的一种固相萃取技术^[64]。在 MSPE 操作过程中,磁性吸附剂并不直接填充到固相萃取柱中,而是直接添加到样品的溶液中(样品溶液中即使含有某些不具有磁性或不被磁化的悬浮物,也不会对此过程产生较大的影响),经过一段时间的充分震荡,使之达到吸附平衡,目标分析物完全被吸附到吸附剂的表面,然后在外部磁场的作用下将分散的磁性吸附剂聚集并同样品基质分开。最后用解析溶剂把目标分析物从吸附剂上解析下来就可以进行分析。其萃取过程如图 1 所示^[65]。

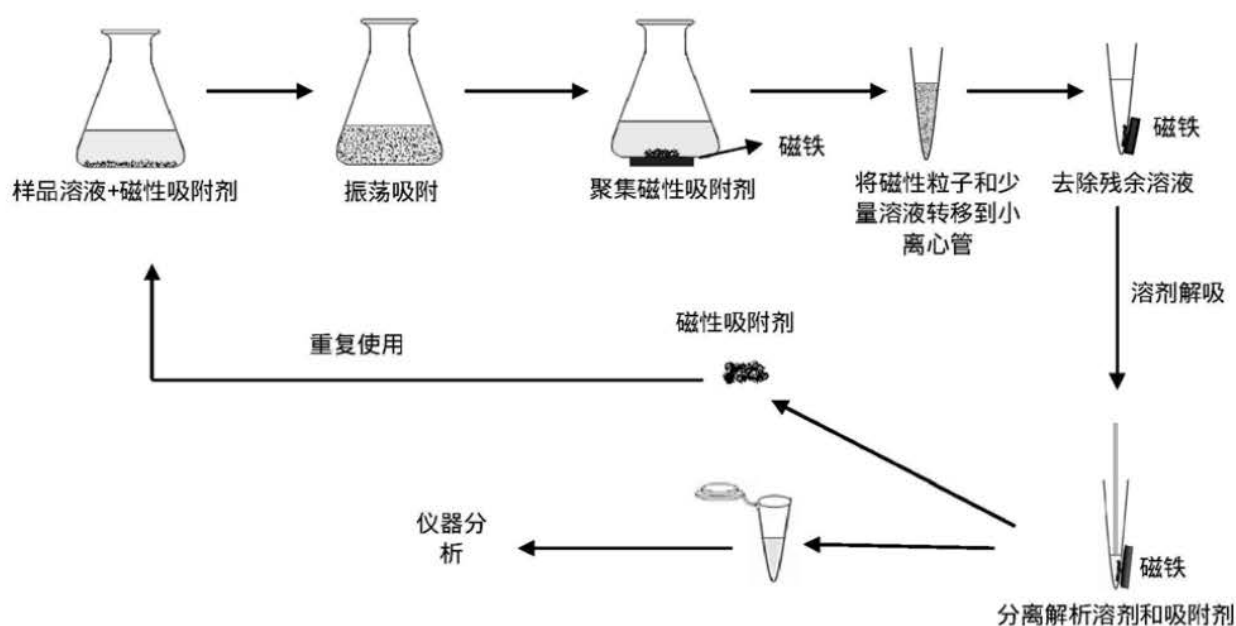


图 1 MSPE 萃取过程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of MSPE

1.1.2 磁性固相萃取原理

磁性固相萃取原理与固相萃取相似,采用选择性吸附、选择性洗脱的方式对样品进行富集、分离、纯化,是一种包括液相和固相的物理萃取过程;是基于目标分析物在样品溶液和固体吸附剂,以及固体吸附剂和解析溶剂之间的平衡分配过程。也可以将其近似的看作一种简单的色谱过程。其富集倍率和回收率的计算公式如下:

$$EF = \frac{C_{or}}{C_{aq}}$$

其中 EF , C_{or} 和 C_{aq} 分别表示富集倍数, 解析溶剂中待测物的浓度, 水样中待测物的浓度。

萃取回收率的计算公式如下:

$$R\% = \frac{V_{or} C_{or}}{C_{aq} V_{aq}} \times 100$$

其中 $R\%$, V_{or} 和 V_{aq} 分别表示回收率, 解析溶剂的体积和样品溶液的体积。

1.1.3 磁性固相萃取的应用

MSPE方法作为一种样品前处理技术与SPE相比,主要优势在以下三方面体现。一是MSPE萃取过程简单化,无需将吸附剂装柱、样品上样、离心、过滤等繁琐操作;二是可以萃取悬浮液中的目标分析物,不存在柱堵塞的问题;三是所使用的化学溶剂的量很少,几乎不产生二次污染,而且萃取所用磁性材料易合成和购买^[66]。另外MSPE可以与气相色谱仪、液相色谱仪、紫外可见分光光度计、电感耦合等离子体发射光谱仪等多种仪器联用,MSPE在诸多领域中如:食品、环境、材料、生物、医药等都展示了极其广泛的应用前景^[67-70]。近些年,科技工作者开始把MSPE 技术应用在痕量污染物分析领域,在药物残留、有机污染物残留、金属离子以及放射性污染^[71, 72]等的分析中开展了大量的研究工作。

Šafařík等^[73]就结合MSPE技术和分光光度法检测水样品中低浓度的目标分析物——孔雀石绿和结晶紫,再现性良好。Rodriguez等^[74]用MSPE技术结合HPLC检测手段,用自制的 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 测定牛奶样品中的四环素类(TCs)药物残留,其平均回收率高达97.0%。Ibarra^[75]等用合成的苯基硅磁性吸附剂检测牛奶样品中的四环素类药物残留,其检出限在2~9 $\mu\text{g/L}$ 范围内。Zhang等^[76]制备 $\text{C-Fe}_3\text{O}_4$ 萃取水样中的多环芳烃(PAHs),该方法的检出限为0.2~0.6 ng/L ,其合成的磁性纳米粒子在经过清洗后可以重复使用。Huang等^[77]将巯基正丙基三甲氧基硅氧烷($\gamma\text{-MPTMS}$)制成改性硅磁纳米萃取海水中 Te (IV) ,其检出限为0.007 $\mu\text{g/L}$ 。

在磁性固相萃取技术中,吸附材料的选择与合成已成为当前研究的热点之一。当

前用在磁性材料中主要有碳材料^[42, 76, 78-84]，分子印迹技术合成材料^[85-87]，金属氧化物材料^[88-94]，二氧化硅改性材料^[74, 75, 95-98]，磁性聚合物材料^[99]，以及其他材料^[100-104]，相关文献列于表1中。这些材料的合成技术和纯化方法也不断的完善。当然，还有许多可以应用在磁性分离技术中具有特殊性能的吸附材料亟待人们去发现和应用。

表 1 磁性固相萃取的应用

Table 1 Applications of magnetic solid phase extraction

Analytes	Matrix	Analytical method	Magnetic materials	LOD [MAC] ¹	Refs
Malachite green , crystal violet	Water	UV	Copper phthalocyanine dye	<1.0 µg/L	[73]
己烯雌酚(DES)	Water	UV	G/ Fe ₃ O ₄	0.065 mg/L (79.6 mg/g)	[78]
Leuco-malachite green	Fish	LC-MS/MS	Oleic acid	< 0.1 ng/g	[105]
Allura red	Food	Spectrophotometry	polyacrylic acid	3.9 µg/L [16.9 mg/g]	[100]
TCs	Milk	HPLC	Silica	10 µg/L	[74]
TCs	Milk	HPLC	Phenyl silica	2~9 µg/L	[75]
Sulfamethazine	Milk	CE	MIPs	1.1 µg/L	[85]
Sulfonamides	Water	HPLC-UV	Octadecyltrimethylammonium bromide	0.024~0.033 µg/L	[101]
Sulfonamide antibiotics	Water	HPLC-UV	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /G	0.09~0.16 ng/mL	[106]
Sulfonamides	Soil	HPLC	Alumina	0.37~6.74 ng/g	[88]
Gatifloxacin	Serum	HPLC	Carbon nanotubes	[192.7 ng/mg]	[86]
Puerarin	Rat plasma	HPLC	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -C ₁₈	0.05µg/mL	[95]
Trimethoprim	Water	HPLC-UV	Fe ₃ O ₄ @Al ₂ O ₃ -Sodium dodecyl sulfate	0.09~0.24 µg/L	[102]
Fluoroquinolones	Honey	HPLC	Polyaniline	0.4~1.4 ng/g	[103]
Vitamin B ₁₂	Pharmaceutical formulations	ICP-OES	Sodium dodecyl sulfate	1.0 µg/L	[107]
Antidepressants	Biological fluids	HPLC-UV	Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)	3~5 µg/L	[104]
Phosphopeptides	Proteolytic mixtures	Nano-LC-MS/MS	Fe ₃ O ₄ @TiO ₂		[89]
Phosphopeptides	Water	MALDI-TOF- MS	Fe ₃ O ₄ @mTiO ₂	[225 mg/g]	[90]
Phosphopeptides	Human serum	Nano-LC-MS/MS	Fe ₃ O ₄ @ Al ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ @ TiO ₂		[91]
Phosphopeptides	Water	Nano-LC-MS/MS	TiO ₂ - poly(acrylic acid)-functionalized carbon		[92]
Endocrine disrupting chemicals	Water	HPLC	Poly(divinylbenzene-co-methacrylic acid)	1~36 pg/mL	[99]

Plant growth regulator	Water	HPLC	Fe ₃ O ₄ -magnetic submicron particles	0.06, 0.02, 0.04 mg/L	[108]
Bisphenol A (BPA)	Milk	HPLC-MS/MS	Fe ₃ O ₄ -magnetic submicron particles	1.0 µg/L	[109]
BPA	River water	HPLC	Fe ₃ O ₄ @MIPs	0.05 ng/mL	[87]
Chlorophenols(CPs)	Water	HPLC	CTAB	0.11~0.15 µg/L	[68]
4-CP, 2-CP	Water	HPLC-UV	OMMT-Fe ₃ O ₄ @PSF	1.52 ng/mL 1.07 ng/mL	[110]
Phenolic compounds	Water	HPLC	CTAB and cetylpyridinium chloride (CPC)	12 ng/L 29 ng/L 34 ng/L	[111]
Oxadiargyl	Water	GC-MS	CTAB and CPC	0.005 ng/mL	[112]
Phthalate esters	Water	GC-MS	MWCNTs	0.08~0.47 µg/L	[79]
Phthalate esters	Water	HPLC	Alg@C ₁₈ -Fe ₃ O ₄ -Ti	11~46 ng/L	[113]
Organic dyes	Water	HPLC-UV	G-Fe ₃ O ₄	[20~60 mg/g]	[114]
Methylene blue	Water	Spectrophotometer	Poly(gamma-glutamic acid)(PGA-mnps)	78.67 mg/g	[115]
Methylene blue	Water	UV- VIS	C-Fe ₃ O ₄	44.38 mg/g 11.22 mg/g	[116]
Cresol red					
Methylene blue	Water	UV- VIS	GO-Fe ₃ O ₄	190.14 mg/g 140.79 mg/g	[117]
Neutral red					
Carbamates	Cucumbers and pears	HPLC-UV	G-SiO ₂ @Fe ₃ O ₄	0.08~0.2 ng/g	[118]
Glyphosate	Guava	CE	Fe ₃ O ₄ @Al ₂ O ₃	0.01 µg/g	[93]
Organophosphorus pesticide	Vegetables	ICP-AES	Fe ₃ O ₄ @ZrO ₂	4.4 µg/L	[94]
Chloroacetanilide herbicides	Water	GC-ECD	G-Fe ₃ O ₄	0.02~0.05 µg/L	[84]
PAHs	Water	HPLC	Fe ₃ O ₄ @GO	0.09~0.19 ng/mL	[42]
PAHs	Water	HPLC	C-Fe ₃ O ₄	0.2~0.6 ng/L	[76]
PAHs	Water	HPLC	Ionic liquid (IL)-Fe ₃ O ₄	0.33~8.33 ng/L	[119]
Phthalate esters	Water	HPLC	C-Fe ₃ O ₄	0.08, 0.1 ng/mL	[80]
Phthalate esters	Water and beverages	HPLC	G-Fe ₃ O ₄	0.01~0.04 ng/mL	[81]
Neonicotinoid insecticides	Water	HPLC-UV	G-Fe ₃ O ₄	0.01~0.06 ng/mL	[82]
Phthalates	Water	GC	Polypyrrole	0.006~0.068 µg/L	[120]
Triazole fungicides	Water	HPLC	G-Fe ₃ O ₄	0.005~0.01 ng/mL	[83]
Perfluorinated compounds	Water	HPLC	CTAB	0.31~0.091 ng/L	[121]
Estrogens	Milk	LC-MS/MS	Polypyrrole	5.1~66.7 ng/L	[122]
Dicofol	Teas	GC-ECD	Molecularly imprinted microspheres	0.05 ng/g	[123]
Diethyl phthalate	Water	HPLC	Poly(ethylene glycol dimethacrylate-vinyl pyridine)		[124]

Amaranth	River water	UV	CTAB	[1.05 mg/mg]	[125]
Ag	Water	FAAS	2-Mercaptobenzothiazole/sodium dodecyl sulfate immobilized on alumina	0.56 ng/mL	[126]
Hg	Water	Cold vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS)	Thiol-Modified Magnetic Silica	0.06 ng/mL	[96]
Cd, Cu, Hg, Pb	Water	FAAS	Fe ₃ O ₄ -SiO ₂		[97]
Pb	Water	FAAS	Reactive blue 19		[127]
Cd	Water	ETAAS	Activated Carbon Modified with Sodium Dodecyl Sulfonate	3 ng/L	[128]
Ca	Water	Atomic fluorescence spectrometry	Amino-functionalized silica	3.15 ng/L	[98]
Pb	Water	ETAAS	Iron oxide nanoparticles	0.8 ng/L	[129]
As(V)	Water	ICP-MS	Amino-modified silica	0.21 ng/L	[130]
Cu, Cd, Ni, Cr	Waters, foods	ICP	Salicylic acid functionalized silica	0.11~0.27 µg/L	[131]
Mercury(II)	Water and plant	ICP	1,5-Diphenylcarbazine	0.16 µg/L	[132]
Hg	Water	ICP	Dithiocarbamate modified amorphous silica shells	[25 µg/g]	[133]
Cd, Cu, Hg, Pb	Water	ICP-MS	Γ-mercaptopropyltrimethoxysilane (γ-mptms) modified silica	24~107 pg/L	[134]
Te	Seawater	ICP-MS	Gamma-MPTMS modified silica	0.079 ng/L	[77]
Pb	Water	Atomic absorption spectrophotometry	Natural zeolite	[19.44 mg/g]	[135]
Cu	Water	Spectrophotometry	NH ₂ modified Fe ₃ O ₄	[6.20 mg/g]	[136]
Cr	Water	Spectrophotometry	GO cross-linked with ferric hydroxide	[25.58 mg/g]	[137]
Arsenate	Water	ICP		[23.78 mg/g]	[137]

注¹ MAC , the maximum adsorption capacity

1.2 固相微萃取 (SPME)

固相微萃取 (SPME)是在二十世纪九十年代兴起的一项新颖的样品前处理与富集技术,它最先由加拿大Waterloo大学的Pawliszyn教授的研究小组于1989年首次进行开发研究^[138],并在10余年间迅速发展和完善。这一样品前处理技术集采样、萃取、浓缩、进样于一体,具有操作简单方便,无需溶剂,灵敏度、精密度高的特点。因此,固相微萃取技术发展很快,迄今为止,在食品、环境、药物分析、法医鉴定等方面得到了广泛的应用。

固相微萃取有多种模式,如纤维式,管式,容器式,薄膜式,搅拌棒等。纤维式是将吸附剂直接涂覆到纤维表面,将纤维浸入到样品中或在样品的顶空进行萃取^[138]。

在纤维式固相微萃取中,还有一种内部冷却固相微萃取,与传统的SPME装置相比,是将实心的纤维改为空心的纤维,用于容纳用作冷却的液体和热电偶以及作为被气化液体的通道^[139, 140];管式是将涂层涂覆到毛细管的内壁,从而产生了毛细管微萃取技术(Capillary Microextraction),称之为管内固相微萃取(In-tube SPME 或 In-needle SPME)^[141];容器式是将萃取相直接涂在容器内壁,直接对容器中试样进行萃取^[142];薄膜式是将萃取相做成薄膜,采用浸入或顶空的方式对样品进行萃取^[143],由于薄膜的厚度和表面积较大,从而其灵敏度较高;搅拌棒萃取是将萃取涂层涂在搅拌棒上,通过搅拌棒在样品中进行搅拌萃取,迅速达到吸附平衡,从而缩短平衡时间,这就是搅拌棒固相萃取(Stir bar solid extraction, SBSE)^[144]。但涂层纤维是使用最多的SPME模式。固相微萃取是在第一次使用其装置后命名的,那时只有固相涂层纤维,但现在又出现各种各样的萃取相。尽管萃取相中不都是由固体材料组成,但仍然延续SPME的名称。因此以下重点介绍纤维式固相微萃取,简称固相微萃取。

SPME主要包括两个过程:样品萃取和分析物脱附。先将SPME针管刺穿样品瓶的隔垫,将萃取头伸出针管浸入到待测样品基质或置于样品顶空中,待测组分从基质向涂层转移,一段时间后将萃取头缩回到SPME针管中,并将SPME针管从样品瓶中拔出;最后将带有待测组分的萃取头直接转移至分析仪器的进样室中进行脱附分析。

1.2.1 固相微萃取装置

最初的固相微萃取都是把石英光纤直接浸入到样品溶液中进行萃取后在气相进样口直接解析,在这个操作中需要把进样器敞开,这样就造成了柱前压流失,而且操作繁琐^[145]。Pawliszyn^[138]小组将纤维涂层与微量注射器结合促使固相微萃取技术的高速发展,从而产生了第一个固相微萃取装置。下图2是基于微量进样器的固相微萃取装置的示意图。



图 2 改装的固相微萃取装置 (1、萃取头; 2、针头; 3、针筒; 4、推杆帽)

Fig. 2 The converted device of SPME (1. Fiber; 2. Needle; 3. Syringe; 4. Rod cap)

由于该装置操作简单,使用方便,集采样/进样于一体,不使用有机溶剂等特点,一经出现,便引起广泛关注。Supelco公司基于该装置的设计思想,于1993年推出商用固相微萃取装置(图3),为固相微萃取技术的应用发展创造了条件。相对于由微量进样器改装的固相微萃取装置,商业装置具有这样的优点:一是可以方便的换取萃取头以满足不同的分析需要;而是可以方便的调节萃取头伸出的长度;三是可以通过观

察窗确定萃取头的种类（不同种类的萃取头螺栓颜色不同）。其手柄看起来像是改装的微量进样器，分为手动和自动两种（图3为手动进样手柄），自动手柄常用与GC自动进样器和HPLC分析仪上。手柄用于安装或固定萃取头，可永久使用。萃取头是一根涂有一定厚度、不同色谱固定相或吸附剂涂层的1 cm长的熔融石英纤维头，连接在一个不锈钢丝上，外面套有起保护作用的中空不锈钢管。纤维头可在钢管内自由伸缩。萃取前，将萃取头缩入不锈钢管中，等不锈钢管刺穿样品瓶的隔垫后再将涂层纤维从不锈钢管中推出，萃取完成后，将萃取头再次缩回到不锈钢管中，从隔垫中拔出。

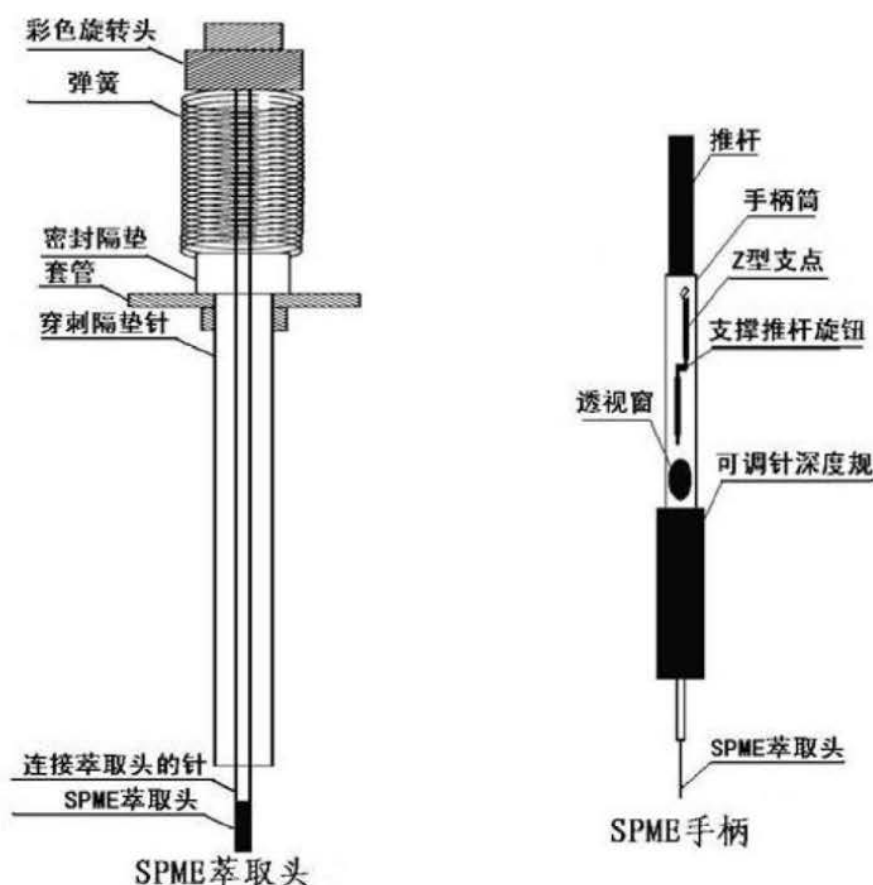


图 3 Supelco公司的手动进样固相微萃取装置（手柄和萃取头的结构）

Fig. 3 The structure of Supelco SPME manually device (holder and fiber).

1.2.2 固相微萃取的方式

SPME 萃取分析物时主要有三种因素：试样基质的组成、组分的挥发性、组分与样品基质的亲和力。可采用三种基本方式进行萃取：直接萃取(Direct immersion SPME，DI-SPME)，顶空萃取(Headspace SPME，HS-SPME)，膜保护萃取(Membrane-protected SPME)。

直接萃取

又称浸入萃取,是将萃取头直接插入待测样品中来萃取目标分析物,目标分析物直接从样品基质中转移到涂层中,经过一段时间后取出(可以达到分配平衡,也可未达到平衡),直接进样分析,也可用溶剂解析后再进行分析。直接萃取适用于气体和干净的水体。在直接浸入法萃取水样中分析物时,尽可能减小顶空体积。在直接萃取中其萃取速度由目标分析物从样品基质到涂层间的传质过程控制,包括三个过程:样品基质的对流传质、基质与涂层间的传质和目标分析物在涂层中的扩散。样品基质的对流传质和涂层内的扩散速度很快,但在基质与涂层之间的传质较慢,这是影响平衡时间的关键步骤。其原因在于涂层表面存在的“普朗特(Prandtl)边界层(静止水分子层)^[146],分析物穿过这层水分子层的过程极其缓慢,而使平衡时间过长。也可以增加有效搅拌,来缩短平衡时间。

顶空萃取

在顶空萃取模式中,萃取头不与样品直接接触,而是在样品上方的顶空中进行萃取。这一模式适合在固体样品或基质较脏的溶液中对易挥发或半挥发性化合物的萃取。在顶空萃取中包括三个过程:分析物从样品基质进入到顶空、由顶空扩散至涂层、在涂层中的扩散。由于目标物在气相和涂层中的扩散速度非常快,因此从样品基质扩散至顶空的传质速率成为影响其平衡时间的关键。可以采用的手段有盐析作用、提高样品基质温度、有效搅拌等来加快传质速率。对于挥发性物质,用此方法比直接浸入法所需的平衡时间短,同时也可通过增加顶空的气体流动来提高萃取效率和缩短平衡时间;对于半挥发性物质,可以通过提高样品温度和有效搅拌来降低平衡时间和提高萃取效率^[147]。

膜保护萃取

膜保护萃取的主要目的是为了在分析很脏的样品时而又不得不采用浸入的方式来萃取物质,从而选择某种薄膜来保护萃取涂层不被污染。在膜保护萃取中,在涂层外部用一种中空薄膜作为其同心护套,这样使干扰物质与涂层分开。通常,中空薄膜由高分子材料组成,选择合适的膜可以提高对分析物的选择性。这种方法比顶空法好的地方在于它能测定难挥发性的物质。但由于膜的存在,使分析物在试样和涂层之间的传质速率减慢,平衡时间延长。而且,膜越厚,传质越慢,所需平衡时间就越长。可以通过使用薄膜或高萃取温度来提高传质速率。因此,膜萃取通常在脏样品或者不能使用顶空萃取和直接萃取时才会采用。

1.2.3 固相微萃取技术的原理

固相微萃取是一种全新的样品前处理方法,具有操作简单、快速、灵敏度高、无需有机溶剂、易于多种仪器联用的特点,在近年来得到迅猛发展。其萃取原理是基于样品基质中组分与固定相涂层之间的平衡分配原理。从微观角度看,涂层萃取分析物有两种不同的作用机理,一是吸附,一是吸收。吸收是分析物扩散到整个涂层中,吸

附仅仅发生在涂层的表面。一般情况下,液体涂层的作用机理是以吸收为主,如PDMS和PA涂层,固体涂层一般以吸附为主,如PDMS/DVB、CW/DVB涂层等^[148]。

吸收萃取过程的分配平衡

对于直接萃取,在平衡过程中涉及两相——样品基质和纤维涂层。平衡可以用质量守恒定律来表示。(设定萃取完成时,分析物在样品基质和涂层上的达到分配平衡。)

$$c_0 V_s = c_s^\infty V_s + c_f^\infty V_f \quad (1-1)$$

式中, c_f^∞ 和 c_s^∞ 分别是平衡时涂层上和样品中目标分析物的浓度。 V_s 和 V_f 分别为样品和涂层的体积。

分析物在涂层和样品基质中的分配系数 K_{fs} 为

$$K_{fs} = \frac{c_f^\infty}{c_s^\infty} \quad (1-2)$$

将1-1和1-2式合并可以得到:

$$c_f^\infty = c_0 \frac{K_{fs} V_s}{K_{fs} V_f + V_s} \quad (1-3)$$

则涂层上被萃取的目标分析物的物质的量为

$$n = c_f^\infty V_f = c_0 \frac{K_{fs} V_s V_f}{K_{fs} V_f + V_s} \quad (1-4)$$

从上式中可以看出,在涂层上被萃取的分析物的量 n 和分析物在基质中的初始浓度 c_0 是成正比的,这也是固相微萃取定量分析的基础。

对于顶空萃取,涉及到三相平衡,涂层、顶空和均相溶液。涂层中萃取分析物的量与分析物在三相中的总平衡有关,而分析物在三相中的总量在萃取过程中应保持恒定,根据质量守恒定律,有

$$c_0 V_s = c_s^\infty V_s + c_f^\infty V_f + c_h^\infty V_h \quad (1-5)$$

式中 c_h^∞ 和 V_h 分别为达到平衡时顶空气相浓度和顶空体积。若分析物在涂层和气相间的分配系数为 K_{fh} , 气相与样品基质间的分配系数为 K_{hs} , 则涂层上被萃取的分析物的量的计算公式为1-6所示。

$$K_{fh} = \frac{c_f^\infty}{c_h^\infty}, K_{hs} = \frac{c_h^\infty}{c_s^\infty}$$

$$n = c_f^\infty V_f = c_0 \frac{K_{fh} K_{hs} V_s V_f}{K_{fh} K_{hs} V_f + K_{hs} V_h + V_s} \quad (1-6)$$

如果忽略顶空中气体的湿度的话，有

$$K_{fs} = K_{fh} K_{hs}, \quad c_0 = \frac{K_{fs} V_s V_f}{K_{fs} V_f + K_{hs} V_h + V_s} \quad (1-7)$$

吸附萃取过程的分配平衡

吸附剂上被吸附目标分析物的平衡浓度和其在溶液中的浓度关系可用吸附等温线来描述。商品用PDMS/DVB和CW/DVB以及溶胶-凝胶制得的网状多孔涂层，他们的平衡萃取过程可用Langmuir吸附等温线来描述^[148]。将吸附当做分子A与涂层表面的吸附位点S的反应，会产生吸附的配合物A_{ad}：



在直接萃取过程中，在达到平衡时涂层中待测分析物的量为

$$n = c_{fa}^{\infty} V_f = \frac{c_{0A} K_A V_s V_f (c_{fmax} - c_{fa}^{\infty})}{K_A V_f (c_{fmax} - c_{fa}^{\infty}) + V_s} \quad (1-8)$$

式1-8中， n 为涂层中待测分析物的量， c_{0A} 为初始浓度， c_{fmax} 为涂层上吸附位点最大浓度， c_{fa}^{∞} 为样品中待测分析物的平衡浓度， K_A 为吸附平衡常数， V_s 为样品溶液体积， V_f 为涂层体积。当样品中分析物浓度很低或对涂层的亲和力很小时，若涂层中待测分析物浓度 $c_{fa}^{\infty} \ll c_{fmax}$ 时，萃取量 n 与初始浓度 c_{0A} 成正比。

顶空固相微萃取方式中，达到平衡时涂层中待测分析物的量为

$$n = c_{fa}^{\infty} V_f = \frac{c_{0A} K'_{HA} K_{hA} V_s V_f (c_{fmax} - c_{fa}^{\infty})}{K'_{HA} K_{hA} V_f (c_{fmax} - c_{fa}^{\infty}) + K_{hA} V_h + V_s} \quad (1-9)$$

上式中， K'_{HA} 为Henry常数， K_{hA} 为待测物从顶空气相到涂层上的吸附平衡常数。

通过以上的讨论可以看出，无论吸附还是吸收，直接萃取还是间接萃取，影响涂层萃取量的各项参数不仅与涂层和待测分析物的性质有关，还与所操作的实验条件有关。

1.2.4 固相微萃取的应用

SPME作为一种成熟的样品前处理技术，可以与气相色谱仪^[149, 150]、液相色谱仪^[151, 152]、毛细管电泳^[153, 154]、电感耦合等离子体质谱^[151, 155]等多种仪器联用，在农药残留^[156, 157]、食品分析^[158-162]、元素形态分析^[163-165]、环境监测^[166-168]、活体检测^[169, 170]、药物分析^[171, 172]、临床研究^[173]等方面有着广泛的应用。

Correia^[156]等建立了SPME-GC/ECD测定葡萄汁和葡萄酒中农药残留的方法。对八种杀菌剂、一种杀虫剂和两种杀螨剂进行定量分析，获得了良好的线性范围，检出限低于在葡萄酒中的最大限量。Zambonin^[174]等利用SPME-GC/MS方法快速检测果汁和酒中有机磷农药的含量。果汁中有机磷农药的检出限范围在2~90 ng/mL，酒中的检出

限在2~33 ng/mL。Djozan^[157]等合成阿拉特津-分子印迹聚合物作为SPME涂层,对几种与阿拉特津结构相近的除草剂进行测定。其检出限在20~88 ng/mL之间。这种方法可应用与测定水样,洋葱和大米中阿拉特津含量。Lecanu^[158]等利用HS-SPME来监测表面成熟奶酪中的芳香物质含量的变化。Steffen和Pawliszyn^[160]采用HS-SPME-GC分析橙汁中含有的17种常见香味化合物。Achouri^[161]等采用HS-SPME-GC测定了豆浆中的风味组分,对比了三种商业涂层的萃取效果。刘拉平^[159]等对两种绿茶样品中的风味组分进行分析,确定了112个主要风味组分,并对各组分进行定量。胡国栋^[162]等采用SPME-GC/MC方法对啤酒中的41种风味组分进行分离和鉴定,这一结果拓展了SPME在啤酒风味组分研究中的应用。Gac^[163]等建立了HS-SPME-GC对水中十四种有机锡化合物的测定方法,其检出限(Sn)在0.02~56 ng/L范围,大部分的检出限低于0.2 ng/L,其方法可以用于水样和生物样品中有机锡化合物的测定。Mishra^[164]等应用SPME-GC/MS分析海水、底泥和生物样品中汞(Ⅱ)和甲基汞的含量,探讨了涂层厚度、萃取时间、萃取温度和pH值对萃取效率的影响,在最优化条件下,检出限(Hg)分别为0.02 ng和0.05 ng。Górecki^[165]等首次利用HS-SPME-GC测定水样中铅的形态分析,以PDMS纤维进行萃取。对Pb²⁺的检出限为200 ng/L,四乙基铅的检出限为0.1 µg/L。赵寿堂^[166]等应用SPME与气质相结合对装修房间后室内空气中挥发性有机物进行检测。其中萘、苯、甲苯、二甲苯为主要污染物,检出频度和检出浓度较高。Natangelo^[175]等利用DI-SPME-GC/MS分析水样中四种农药(乙草胺、敌稗、苯氧威、腈菌唑)的含量,考察了四种商业涂层对四种农药的萃取效率,结果表明对四种农药萃取效果最好的是CW/DVB。Cháfer-Pericás^[168]等采用In-tube SPME测定水溶液中两种邻苯二甲酸酯,其检出限为1.0 µg/L和2.5 µg/L,而所需样品量仅为100 µL。Mudiam^[169]等应用HS-SPME-GC/MS生物体内毒性物质的研究。他们把含有苯,甲苯,二甲苯的标准果蝇食物喂养果蝇幼虫48 h后,在65 °C用SPME纤维萃取30 min,直接在气相进样口解析。其检出限在0.010~0.023 mg/L。在幼虫中对三种物质的测定的回收率为78%~82%(日内),76%~81%(日间),果蝇饮食中三种物质的回收率分别为91%~96%(日内),87%~92%(日间)。这种方法可以应用在检测小生物样品中的有毒物质。Bojko^[171]等运用一种与生物相容性好的C₁₈涂层采用DI-SPME的方式检测血浆中凝血酸的含量。血浆无需前处理即可进行萃取,没有基质效应的影响。其检出限为0.5 ng/mL。利用此涂层可以进行极性物质的测定。此方法可以与使用过滤沉淀蛋白的标准方法相比拟,而且,SPME可实现自动化,对于临床上即时体内分析有现实意义。Broeders^[172]建立了一种nd-SPME(negligible depletion-SPME)方法与HPLC结合测定白蛋白中氯丙嗪的含量。实验中,优化了聚丙烯酸酯涂层厚度、萃取时间、白蛋白加入量等影响因素。结果表明白蛋白的存在,不影响固相微萃取纤维对氯丙嗪的吸附。这一方法可测定蛋白介质中氯丙嗪的浓度。Togunde^[170]利用体内固相微萃取装置和LC-MS/MS联用测定鱼组织中的药物残留(卡马西平,安定,去甲西洋),其涂层为PDMS,对药物的检出限在0.01~0.26 ng/g,其日间重现性的RSD在8%~16%。Ferreira^[173]利用SPME进行呼吸测试来检测挥发性羧酸以进行幽门螺杆菌的诊断。他们利用GC-qMC(quadrupole MC)在模拟呼气系统中进行测定,对酸的检出量可低至0.8 ng。SPME

由于操作简单、稳定,这种方法已作为一种非杀伤性体内药物残留的测定方式在鱼类组织进行广泛的应用。

在固相微萃取装置中,核心部分为萃取头的涂层。涂层是影响灵敏度和选择性最重要的因素。它必须具有高的萃取效率,高的耐热耐溶剂稳定性,长的使用寿命以及与纤维有强的附着能力。目前常用的商品化萃取头有七种:PDMS,PA,PDMS/DVB,CAR/PDMS,CW/DVB,CW/TPR,DVB/CAR/PDMS。其中PDMS和PA为液体涂层,其他为固体多孔涂层。由于他们的使用寿命短,价格昂贵,选择性一般,萃取的富集倍数和结果的可靠性仍有待进一步提高,这使其应用受到一定限制。目前发展高选择性、高稳定性和高效的涂层以及其制备方法一直是研究的热点,也是固相微萃取技术发展的关键。至今为止,已研发出多种新型涂层,如无机物涂层^[176]、有机聚合物涂层^[177]、导电性有机聚合物涂层^[178]、有机无机掺混涂层^[179]、金属及其氧化物涂层^[180]、分子印迹涂层^[181]和限进类涂层^[182]等。

其涂层的性能与其化学组成和制备方法有关,而后者影响的是涂层的使用寿命和萃取效率。目前,制备固相微萃取涂层主要有六种方法:电化学沉积法(Electrochemical deposition)^[178, 180],物理浸渍法(Physical coating method)^[176, 177, 183, 184],溶胶凝胶法(Sol-gel technique)^[179, 181, 185-189],分子印迹技术(molecular imprinting technique)^[190-192],碳质基体萃取头的制备,管内涂渍聚合法。SPME的应用范围也进一步扩大,可用来检测食品、水样、土壤、大气、药品、农药、生物样品等。

下表将涂层的合成方法,涂层材料组成,样品基质,检测物质,检出限等列出,做一对比。

表 2 固相微萃取的应用
Table 2 Applications of SPME

Analytes	Matrix	Coating material	Preparation technology	LOD ng/L	Refs
Pharmaceutical residue	Fish tissue	PDMS		0.010~0.260 ng/g	[170]
Citalopram	Blood serum	Polypyrrole	Electrochemical deposition	46	[178]
Ibuprofen, naproxen and diclofenac	Water	Poly(ethylene glycol)-g-MWCNTs	Sol-gel technique	7~30	[179]
Volatile organoselenium compounds	Biological and environmental samples	PbO ₂	Elechthrochemical deposition	16	[180]
Caffeine	Human serum	MIPs	Sol-gel technique	0.1 µg/L	[181]
PAHs	Aqueous sample	SBA-15/polyaniline	Chemical polymerization	2~20	[183]
Organochlorine pesticides	Yam	Carbon nanotubes	Physical coating method	1.98~12.24	[176]
Methanol, ethanol, and 2-propanol	Unleaded gasoline	Nafion perfluorinated resin	Physical coating method	sub-ppb	[184]

N-Alkanes	Aqueous samples	Cellulose acetate	Physical coating method	0.05~0.15	[177]
Sulfur compounds	Chinese chive and garlic sprout	ZnO/graphene	Sol-gel technique	0.1~0.7	[185]
Diethylstilbestrol	Milk products	Multi-walled carbon nanotube(MWCNT)	Sol-gel technique	5.1	[186]
Phosphoproteomics	Human blood serum, nonfat milk, and egg white	SiO ₂ /TiO ₂	Sol-gel technique		[187]
Hg	Water	Poly(ethylene glycol)-g-MWCNTs	Sol-gel technique	1.0	[188]
Benzodiazepines	Human plasma	Octadecyl (C18)-silica glass	Sol-gel technique	0.4~0.7 ng/mL	[189]
Fluoroquinolone antibiotics	Aqueous samples	Polypyrrole/MWCNTs-Pt	Molecularly imprinting technique	0.5~1.9	[190]
Sudan I-IV	Chilli tomato sauce and chilli pepper	MIPs	Surface reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization	21~55	[191]
Chlorogenic acid	Echinacea purpurea	MIPs	In situ polymerization	80	[192]
Polar biological VOCs	Ant and coriander	Polypyrrole beta-naphthalenesulfonic acid and ppy/graphene	Sol-gel technique		[193]
Phthalate esters, PAHs	Aqueous samples	CNTs	Flame-based preparation process	1~3, 5	[194]
Organophosphorus pesticides	Water and vegetable samples	Polypyrrole	Electrochemical deposition	1.5~10.0	[195]
Btex	Water	ILs	Sol-gel technique	0.1~2.0	[196]
Amitriptyline and doxepin	Human plasma and urine	Organic liquid membrane		<5 µg/L	[197]
Polar adenosine	Human plasma	Aptamer	Sol-gel technique	1.5	[198]
Phenolic compounds	Wine, berry, and grape	Polystyrene-divinylbenzene-polyacrylonitrile	Thin-film	0.2 ~3.0 µg/L	[199]
Organochlorine pesticides	Rainwater	Graphene	Sol-gel technique	0.19 ~ 1.83	[200]
Nitrosodiethanolamine	Cosmetic products	Aluminum tri-tert-butoxide		1 µg/kg	[201]
PAHs	Environmental water	C ₁₈	Sol-gel technique	0.003~0.025	[202]
PAHs and chlorinated compounds	Environmental water	SnO ₂	Hydrothermal process	10 ⁻⁶ , 10 ⁻⁴ , 0.010	[203]
BTEX and phenols	Tap, mineral and lake water	Vinyl-SBA-15 mesoporous organosilica	Sol-gel and direct coating	0.008~0.047 0.15~5.70	[204]

Phthalate esters	Agricultural plastic films	ILs	Sol-gel technique	0.003~0.063	[205]
Biological volatile organic compounds	Bailan flower, stinkbug and orange peel	Nanoporous array anodic alumina	Electrochemical deposition		[206]
Catecholamines	Urine and serum	MIPs	In-situ polymerization	7.4, 4.8, 7.1 nmol/L	[207]
PAHs	Water	PILs	Free radical copolymerization	0.05~0.25	[208]
24-Epi brassinolide	Plant matrix	Poly(acrylamide-co-ethylene glycol dimethacrylate)		0.13	[209]
Phthalate esters	Water	Self-doped polythiophene	Electrodeposited	0.12 µg/L	[210]
Organochlorine pesticides	Environmental water	Graphene	Hydrothermal strategy	0.83~11.50	[45]
PAHs	Seawater	Gold nanoparticles	-	10~200	[211]
Aldehydes	Instant noodle samples	ZnO	In situ hydrothermal growth method		[212]
Organophosphorus pesticides	Ecological textile	Siloxane-modified polyurethane acrylic resin	Photo-cured technology	0.03~0.50	[213]
Nitroaromatics and cyclic ketones	Sea water	Activate carbon		1.4~3.2	[214]
Phenols	Water	Carbon monolith	Polymerization carbonization method	0.04~0.43 ng/mL	[215]
Fluoroquinolones	Animal-producing food	Molecularly imprinted fibers	Packing molecularly imprinted fibers	0.016~0.110	[216]
Polar alcohols	Polar aqueous matrix	Halogen-based polymeric ionic liquid	In situ via crosslinking polymerization	0.5~20.0	[217]
Diazepam and metabolites	Blood matrix	Alkyldiol-silica restricted-access materials		0.020~0.035	[218]
PAHs	Water	MOFs	Adhesive method	0.10~0.73	[219]

1.3 分散液液微萃取 (Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)

分散液液微萃取 (Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) 是基于液相分散萃取的一种新样品前处理技术，这一技术是由 Assadi 工作小组^[220]于 2006 年首次报道。分散液液微萃取是将萃取溶剂和分散剂快速注入到含有待测分析物的样品溶液中，混合液经震荡形成一个以样品溶液/分散剂/萃取剂的乳浊液体系，这样是萃取溶剂均匀分散到样品溶液中，待测分析物由水相转移到有机相并快速达到分配平衡，萃取时间大大缩短。离心后，萃取溶剂聚集到溶液底部，用微量进样器吸取即可进样分析。这一方法集采样、萃取和浓缩于一体，操作简单、快速；使用的有机溶剂的量很少，成本低，对环境友好；方法灵敏度、富集效率高；而且分散液液微萃取作为一种

新样品前处理技术易于和多种仪器联用,如气相色谱^[221]、高效液相色谱^[222]、原子吸收光谱^[223]等,因而在分析领域尤其是农药残留^[220, 224]、药物检测^[225, 226]、重金属污染^[227]等方面得到了较为广泛的应用。

1.4 悬浮固化液相微萃取 (SFO-LPME)

悬浮固化液相微萃取 (solidification of floating organic drop liquid phase microextraction, SFO-LPME) 是 Yamini^[228]等在 2007 年首次提出的一种样品前处理技术。所选用的萃取剂一般低毒,低密度,其熔点在 10 ~ 30 °C 之间。在萃取完成后将含有萃取剂的样品溶液放置于冰浴中,一段时间后萃取剂固化,浮于液体表面。将其取出后使之融化后即可进样分析。SFO-LPME 集采样、萃取、浓缩于一体,具有操作简单、快速、富集倍率高、对环境友好等特点,适于较复杂基质样品分析。其缺点是对萃取剂的要求较高,可选择的范围较窄;萃取时间较长。SFO-LPME 可以与 GC (GC/MS)^[229, 230]、HPLC^[231]、AAS^[232]、ICP-OES^[233]等仪器联用,已在农药残留^[234]、药物分析^[235]、金属离子^[236]的测定等方面得到了广泛的应用。

1.5 新型吸附材料——石墨烯 (Graphene, G)

在固相萃取中最核心的是吸附材料,高选择性和高富集效率的吸附材料的发展往往会促进分析科学的发展。石墨烯是在 2004 年由英国 Manchester 大学的 Geim 小组发现的一种新型碳纳米材料^[237],这种新型碳材料一经被发现,便引起广大科研工作者的注意。

1.5.1 石墨烯的性质

石墨烯是由碳六元环组成的二维 (2D) 蜂窝状点阵结构 (如图 3 示),是构建零维富勒烯、一维碳纳米管和堆垛成三维结构石墨的基本单元^[238]。其理论厚度为 0.35 nm,是目前所发现最薄的二维材料^[239];理论比表面积为 2630 m²/g^[240],可具有超大的吸附容量,对非极性物质可进行吸附和萃取;所形成的碳六元环提供大的离域 π 电子共轭体系,可以和芳香类物质产生强烈的相互作用^[241, 242];石墨烯具有良好的化学稳定性和热稳定性,可应用在各种样品和溶剂条件^[243, 244];石墨烯的制备可以从廉价石墨上采用简单的化学方法来获得^[245];对石墨烯进行功能化修饰^[246-248],可以改善其物理、化学性质,进一步扩大其在分析科学中的应用。

氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO)^[249]是石墨烯的氧化物,在石墨烯结构边缘或表面含有羧基、羟基和环氧基团。GO 通常是对石墨烯进行修饰改性时用到,也可作为吸附剂使用,可吸附极性化合物。

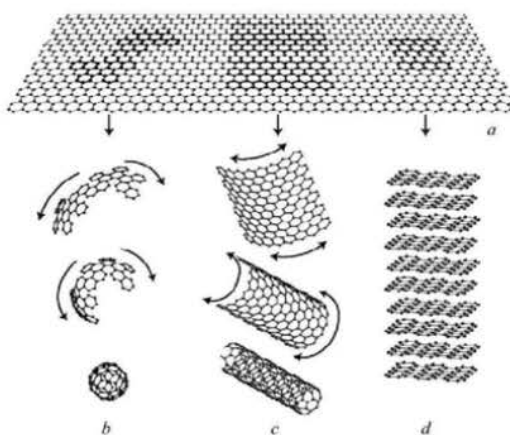


图 4 石墨烯独特的原子结构^[238]

Fig. 4 The unique atomic structure of graphene

1.5.2 石墨烯的制备

石墨烯的制备最早采用石墨剥离法^[237],将光刻胶涂覆在高取向高温热解石墨上,焙固后,石墨薄片随光刻胶剥离下来,再转移到硅片上。这种方法费时费力,可控性较低,很难实现大规模生产。后出现SiC热解外延法^[250],样品经过氧化或氢蚀刻表面后进行除氧化物处理,在经过1000 °C以上的高温可转化为石墨烯层。这种方法可以制备单、双层石墨烯,但所需条件苛刻,成膜不够均匀,不能够大面积制备。也可采用化学合成法^[251],这种方法主要是以芳香体系为核,并通过偶联反应使苯环上6个碳被取代,然后相邻取代基之间脱氢形成新的芳香环,多次反应使芳香体系变大。这种方法制备石墨烯反应步骤多,效率不高,采用催化剂若为金属,则容易造成环境污染。采用化学气相沉积法^[252]以金属单晶或金属薄膜做衬底,通过高温分解含碳化合物来制备石墨烯,此方法获得的石墨烯有较完整的晶体结构,但产量低,难以大规模生产。目前应用最广泛的是氧化-分散(修饰)-还原法。先将石墨氧化得到分散的氧化石墨烯溶液,然后在经过还原得到石墨烯。石墨氧化的方法有Hummer法^[253],Brodie法^[254]和Staudenmaier法^[255]。三种方法均先用强质子酸处理石墨,得到石墨层间化合物,然后在加入强氧化剂进行氧化,获得石墨烯氧化物。其还原的方法有多种,可用对苯二酚、水合肼、纯肼、热剥离、氢电弧放电剥离等。或将氧化石墨烯进行修饰改性后再进行还原。由于这种氧化-分散(修饰)-还原法所用原料低廉,可操作性好,因此是目前较为普遍的制备方法。

1.5.3 石墨烯的应用

石墨烯作为一种新型、高效的吸附材料,在固相萃取^[249, 256],固相微萃取^[257]、磁性固相萃取^[258]、基质固相分散萃取(matrix solid-phase dispersion, MSPD)^[259]、搅拌棒萃取(Stir rod sorptive extraction, SRSE)^[260]、传感技术^[261]等方面对有机污染物^[44]、

金属离子^[262]、药物^[263]、生物大分子^[264]、气体分子^[265]等的测定有着越来越广泛的应用。

江桂斌工作小组^[259]建立了石墨烯辅助基质固相分散的方法萃取环境样品中的多溴联苯醚和含有甲氧基或羟基的同系物。对三类物质的检出限分别为5.9~28.7, 14.3~46.6, 和5.3~212.6 pg/g。冯钰锜研究小组^[260]采用原位聚合的方法合成聚乙二醇二甲基丙烯酸酯/石墨烯复合材料作为搅拌棒萃取涂层, 对水样品中所含有的多环芳烃进行萃取, 其检出限在0.005~0.429 ng/mL之间, 日内和日间测定的相对平均偏差分别在12.5%和12.6%之下。Yang^[263]等采用化学沉积法合成超顺磁性氧化石墨烯纳米微球, 用于检测盐酸阿霉素, 所合成的磁性材料对盐酸阿霉素的负载容量高达1.08 mg/mg。其负载药物前后的磁性纳米微球在水溶液中的分散都很好。这一性能使磁性氧化石墨烯纳米粒子在负载运输或控制释放靶向药物具有潜在的应用前景。Wang^[266]等将石墨烯填充到SPE填充柱中, 对水中与双硫脲结合的痕量Pb²⁺进行测定。其吸附能力比石墨化碳、C₁₈硅胶、单壁碳纳米管和多壁碳纳米管要高。线性范围在10.0~600.0 ng/mL, 检出限为0.61 ng/mL, 其回收率在95%~100%之间。Du等^[267]合成ZrO₂/G纳米复合材料, 并将其用作电极, 对含磷酸试剂进行检测。用此种方法测定甲基对磷酸的检出限为0.1 ng/mL, 其线性范围为0.5~100.0 ng/mL。

下表3中列出了石墨烯以及改性石墨烯在分析领域中的应用。

表 3 石墨烯在分析领域中的应用。

Table 3 The application of graphene in analytical field.

Extraction material	Extraction method	Analytes	Matrix	LOD ng/L	Refs
G	SPME	Six pyrethroids	Pond water	3.69~69.4	[268]
G	SPME	Polychlorinated biphenyls	Environmental samples	4.7~8.8	[269]
G	SPME	PAHs	Water	1.52~2.72	[270]
G	Plunger-in-needle	Polybrominated diphenyl ethers	Canal water	0.2~5.3	[271]
G	SPME	Organochlorine pesticides	Aqueous samples	0.16~0.93	[272]
G	SPME	Triazine herbicides	Aqueous samples	0.05~0.20 ng/mL	[273]
GO	SPME	PAHs	Water	0.08 µg/L	[274]
G	SPE	Glycine, gamma-aminobutyrate and taurine	Rat brain	45.3 ng/g 23.4 ng/g 67.5 ng/g	[275]
G	SPE	Sulfonamide	Meat		[276]
G	SPE	Sulfonamide	Vegetables	6.3~21.1	[277]
Sulfonated G	µ-SPE	PAHs	Water	0.05~100.00 µg/L	[278]

Au-G	SPE-sensor	Malachite green, Leucomalachite green	Fish tissue		[279]
Au-G	SPE-sensor	Hydroquinone and catechol	Tap water		[280]
G-Nafion	SPE-sensor	Organophosphorus pesticides	Vegetables	1.6 ng/mL	[281]
ZrO ₂ -G	SPE	Organophosphate pesticides	Aqueous solutions	0.6 ng/mL	[282]
G	SPE	PAHs	Water	2~80	[283]
G/Fe ₃ O ₄	MSPE	Diethylstilbestrol	Water		[284]
G/Fe ₃ O ₄	MSPE	Cu ²⁺	Water	0.067 µg/L	[285]
G/Fe ₃ O ₄	MSPE	Acetanilide herbicides	Water and green tea	0.01~0.03 µg/L	[286]
G/Fe ₃ O ₄	MSPE	Phthalate esters	Water	0.01~0.04 µg/L	[81]
G/Fe ₃ O ₄	MSPE	Chloroacetanilide Herbicides	Water	0.02~0.05 µg/L	[84]
G/Fe ₃ O ₄	MSPE	Imide Fungicides	Water	1.0~7.0	[287]
G-SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	MSPE	Neonicotinoid pesticides	Pear and tomato	0.08~0.15 ng/g	[288]
G-SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	MSPE	Phthalate esters	Environmental water and soybean milk	0.07~0.10 µg/L 0.15~0.30 µg/L	[289]
G-SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	MSPE	PAHs	Water	0.5~5.0	[290]
G/Fe ₃ O ₄	MSPE	Dye	Aqueous solution		[291]
Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ /GO	MSPE	Estrone, estradiol, and estriol	Milk and milk powder	4.3~7.5 µg/L	[292]

石墨烯独特的结构和奇特的物理、化学性能,使其已广泛应用于分析化学各方面。随着人们对石墨烯研究的进一步深入,它在食品分析科学领域的应用必定有更广泛的前景,也必然成为该领域的热点。

1.6 研究的意义和目标

食品质量的控制与人们的生存、生活有着密切关系,许多国家对食品安全和环境保护越来越重视,对食品质量的监控越来越严格,这就促使对食品中的污染物的检测方法和分析手段不断的向前发展。随着科学技术的进步,对污染物的测定要求也越来越高,如,高灵敏度、高选择性、操作简单快捷、对环境友好等。

在对污染物测定的过程中,样品预处理是分析过程中不可缺少的一环。通过样品前处理可以使被检测物质从样品中分离,减少或者消除基质干扰,还能够对分析物进行浓缩从而达到痕量分析的目的。传统的样品前处理技术如固相萃取、索氏提取、液液萃取等,普遍具有操作繁琐耗时、选择性差,又常常使用大量有机溶剂对操作人员的身体健康有害,并污染环境,已不能满足现代食品分析方法的需要。所以建立省时、高效、选择性好、灵敏度高、对环境友好的样品前处理技术成为分析科学研究领域的发展趋势。目前,固相微萃取技术和磁性固相萃取技术由于其自身的优点在近几年得到了快速发展。固相微萃取技术,集采样、萃取、浓缩、进样于一体,便于携带,真

正实现样品的现场采集和富集，能够与气相、气相-质谱、液相、液相-质谱仪等联用，越来越受到科研工作者关注；磁性固相萃取是基于固相萃取的新型样品前处理技术，操作简单，快速，灵敏度高，选择性好，易于自动化，且有机溶剂用量少，对环境友好，可同时实现对目标物的分离和富集，在食品、环境、材料、生物、医药等都展示了极其广泛的应用前景。

在两种萃取技术中，核心部分是吸附剂。石墨烯大的比表面积、所形成的离域 π 电子共轭体系、良好的化学稳定性和热稳定性、可进行修饰改性，这些特点使得石墨烯在分析科学领域已成为一种优良的吸附剂。自 2004 年到现在近十年的时间，石墨烯已广泛应用在有机污染物、金属离子、药物、蛋白质等生物大分子、气体分子等的分离和富集。

气相色谱仪不仅可以测定挥发和半挥发性、对热稳定的物质，甚至对于某些难以气化或对热不稳定的物质也可以通过化学衍生的方法进行测定。气相色谱分析具有分离效率高、分析速度快、样品用量少、检测灵敏度高、选择性好等特点，在食品分析、石油化工、医药卫生、环境监测、生物化学等领域都得到了广泛的应用。目前，气相色谱已经成为有机污染物分析中最常用的仪器分析手段之一。

论文拟以石墨烯做吸附材料，采用磁性固相萃取技术和不同萃取模式、不同涂层的固相微萃取技术与气相色谱联用，旨在建立食品样品中某些有害物残留的检测方法。

据上所述，论文开展以下几方面的研究：

- 1、合成磁性石墨烯纳米材料，并对其性能进行表征。将所合成的磁性纳米材料应用于萃取果汁及水样中农药残留（拟除虫菊酯、酰胺类除草剂、酰胺类杀菌剂），对影响磁性固相萃取的诸多条件进行优化，并与气相色谱相结合建立这些农药残留测定的新方法。

- 2、合成基于石墨烯复合材料的固相微萃取纤维涂层，并对其性能进行表征。对不同目标分析物采用不同的萃取模式，与气相色谱相结合测定食品样品中有机污染物（苯类有机物、多环芳烃）残留。并对影响固相微萃取的诸多因素进行优化以及对不同涂层材料的性能进行对比。

2 磁性固相萃取与气相色谱联用测定拟除虫菊酯农药残留

拟除虫菊酯类农药 (pyrethroid pesticides) 是自 20 世纪 70 年代以来研发成功的一类仿生合成的杀虫剂, 类似天然除虫菊酯化学结构的衍生酯类。拟除虫菊酯属于广谱杀虫剂, 对昆虫具有强烈的触杀作用, 其杀虫毒力比氨基甲酸酯类、有机氯、有机磷等高 10~100 倍。拟除虫菊酯防治田间害虫使用浓度低, 使用量较小, 对环境污染小。但此类化合物具有环境持久性, 对鱼毒性高^[293], 对某些益虫也有害。此类药物长期广泛的使用也会导致害虫产生抗药性, 使食品和环境遭受污染, 进而影响人类健康。研究表明, 拟除虫菊酯对人类的生殖系统^[294], 神经系统^[295], 内分泌系统^[296]等有害。因此, 国际组织及各国先后对拟除虫菊酯在食品、环境中的残留量进行限定。WTO 在饮用水水质准则中规定氯菊酯的最大污染物浓度为 0.3 mg/L^[297]; 我国国家生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006)^[1]和地表水环境质量标准 (GB3838-2002)^[298]中限定水中溴氰菊酯的含量不超过 0.02 mg/L; 中国 (GB8321.4-93)^[299]食品中农药最高残留量标准中溴氰菊酯的含量不超过 0.5 mg/kg (原粮、叶类菜) 0.2 mg/kg (果类菜) 0.1 mg/kg (水果); 中华人民共和国国家职业卫生标准 GBZ 2.1-2007^[300]规定工作场所所有害因素溴氰菊酯和氰戊菊酯的时间加权平均容许浓度 (PC-TWA) 分别为 0.03 和 0.05 mg/m³; 因此对水样中拟除虫菊酯的检测很有必要。

目前, 用于分析拟除虫菊酯农药的前处理方法主要有: 固相微萃取^[301], 固相萃取^[302], 分散液液微萃取^[303], 单滴微萃取^[304], 搅拌棒萃取^[305], 酶联免疫吸附检测法^[306]。对拟除虫菊酯的测定方法主要有高效液相色谱法^[307], 气相色谱法^[308]等。磁性固相萃取是近年来发展起来的一项新型前处理技术。其吸附剂的选择是最重要的, 它往往决定了实验的萃取效率。目前, 在磁性固相萃取中, 用于吸附剂的有石墨烯^[117], 碳纳米管^[309], C₁₈^[310, 311], 十二烷基硫酸钠^[312, 313], 溴化十六烷基三甲基铵^[111, 314, 315]等。石墨烯与含有芳香结构的拟除虫菊酯有强烈的相互作用。实验中将石墨烯制备成磁性吸附剂, 采用磁性固相萃取与气相色谱相结合检测水中八种拟除虫菊酯的含量, 旨在建立一种快速、简捷、灵敏、准确的农药残留测定的分析方法。

2.1 拟除虫菊酯的结构和性质

拟除虫菊酯的化学结构如图 5 所示。

联苯菊酯(Bifenthrin)又名天王星、虫螨灵、毕芬宁、(1R,S)-顺式-(Z)-2, 2-二甲基-3-(2-氯-3, 3, 3-三氟-1-丙烯基)环丙烷羧酸-2-甲基-3-苯基苯酯。纯品为白色固体, 溶于丙酮、氯仿、二氯甲烷、乙醚、甲苯、庚烷, 在水中溶解度为 0.1 mg/L (25 °C), 在 pH4~9 时能长时间保持稳定。用于防治棉铃虫、棉红蜘蛛、桃小食心虫、山楂叶螨、黄斑蟊、菜蚜、茶细蛾等 20 多种害虫。杀虫活性很高, 主要为触杀和胃毒作用, 无内吸和熏蒸活性。其作用迅速, 持效期长, 杀虫谱广。联苯菊酯对鱼毒性很高, 对蜜蜂毒性中等, 对家蚕高毒。

甲氰菊酯(Fenpropathrin)又名灭扫利、农螨丹、腈甲菊酯、2-氰基-3-苯氧基苄基-2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯。纯品为白色结晶固体,原药为棕黄色液体或固体。对光、热、潮湿稳定,在碱性溶液中不稳定,暴露于日光、空气中易发生氧化反应而失去活性。溶于丙酮、环己烷、甲基异丁酮、乙腈、氯仿等有机溶剂,其溶解度为14.1 μg/L(25 °C)。该药杀虫谱广,击倒效果快,持效期长,其最大特点是对许多种害虫和多种叶螨同时具有良好的防治效果,特别适合在害虫、害螨并发时使用。具有触杀、胃毒和一定的驱避作用,无内吸、熏蒸作用,属神经毒剂。该药对鱼、蚕、蜂高毒,避免在桑园、养蜂区施药,防止药液流入河塘。

功夫菊酯(Cyhalothrin),又名三氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、天菊、2,2-二甲基-3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)环丙烷羧酸- α -氰基-3-苯氧基苄酯。纯品为白色固体,难溶于水,可溶于大多数有机溶剂。在酸性溶液中稳定,在碱性介质中易分解。用于防治棉花、蔬菜、烟草等农作物上的害虫。本品为中等毒性杀虫剂。对眼睛和皮肤有刺激作用。在实验剂量内对动物无致畸、致突变、致癌作用。

氯菊酯(Permethrin),又名二氯苯醚酯、除虫精、苄氯菊酯,3-苯氧基苄基-2,2-二甲基-3-(2,2-二氯乙烯基)-1-环丙烷羧酸酯。以触杀和胃毒为主,无内吸熏蒸作用,杀虫谱广。对酸稳定,在碱性介质及土壤中易分解失效,在阳光照射下易分解。用于防治棉花、蔬菜、茶叶、果树上多种害虫。氯菊酯对皮肤无刺激,对眼睛有轻度刺激作用,在实验条件下无致畸、致突变、致癌作用。对鱼类高毒、蜜蜂高毒、对鸟类低毒。

氟氯氰菊酯(Cyfluthrin)又名百树德、百树菊酯、百治菊酯。纯品为粘稠的、部分结晶的琥珀色油状物。难溶于水,微溶于酒精,易溶于醚、酮、甲苯等有机溶剂。对酸稳定,在pH值大于7.5的碱性溶液中不稳定。具有触杀和胃毒作用。药效迅速,持效期长。能有效地防治禾谷类作物、棉花、果树和蔬菜上的鞘翅目、半翅目、同翅目和鳞翅目害虫,具有较强触杀和胃毒作用。对鱼毒性大,对蜜蜂也有毒。注意勿在桑园、鱼塘、水源、养蜂期附近使用。

氟氰戊菊酯(Flucythrinate),又名氟氰菊酯、中西氟氰菊酯,(R,S) α -氰基-间苯氧基苄基(S)-2-(对二氟甲氧基苄基)-3-甲基丁酸酯。纯品为琥珀色黏稠液体。易溶于丙酮,丙醇,二甲苯;难溶于水(65 mg/L, 25 °C)。对酸性稳定,对碱不稳定。主要用于棉花、蔬菜、果树等作物上防治鳞翅目,同翅目、双翅目、鞘翅目等多种害虫,对叶螨也有一定抑制作用。以触杀、胃毒为主,无熏蒸和内吸作用,杀虫谱广,药效迅速。对鱼、蜜蜂等高毒。避免污染鱼塘、河流、桑园、蜂场等场所。

氰戊菊酯(Fenvalerate)又名速灭杀丁、擂猪、高标、鸣杀,(S)- α -氰基-3-苯氧基苄基(S)-2-(4-氯苄基)-3-甲基丁酸酯。原药为褐色粘稠液体,几乎不溶于水,易溶于二甲苯、丙酮、氯仿等有机溶剂。酸性介质中相对稳定,碱性介质中迅速水解。用于防治鞘翅目、双翅目、单翅目、半翅目、鳞翅目和直翅目害虫。属中等毒性杀虫剂,没有致突变、致畸和致癌作用。杀虫谱广,对天敌无选择性,以触杀和胃毒作用为主,无内吸和熏蒸作用。对蜜蜂、鱼虾、家禽等毒性高,使用时注意不要污染河流、池塘、桑园和养蜂场。

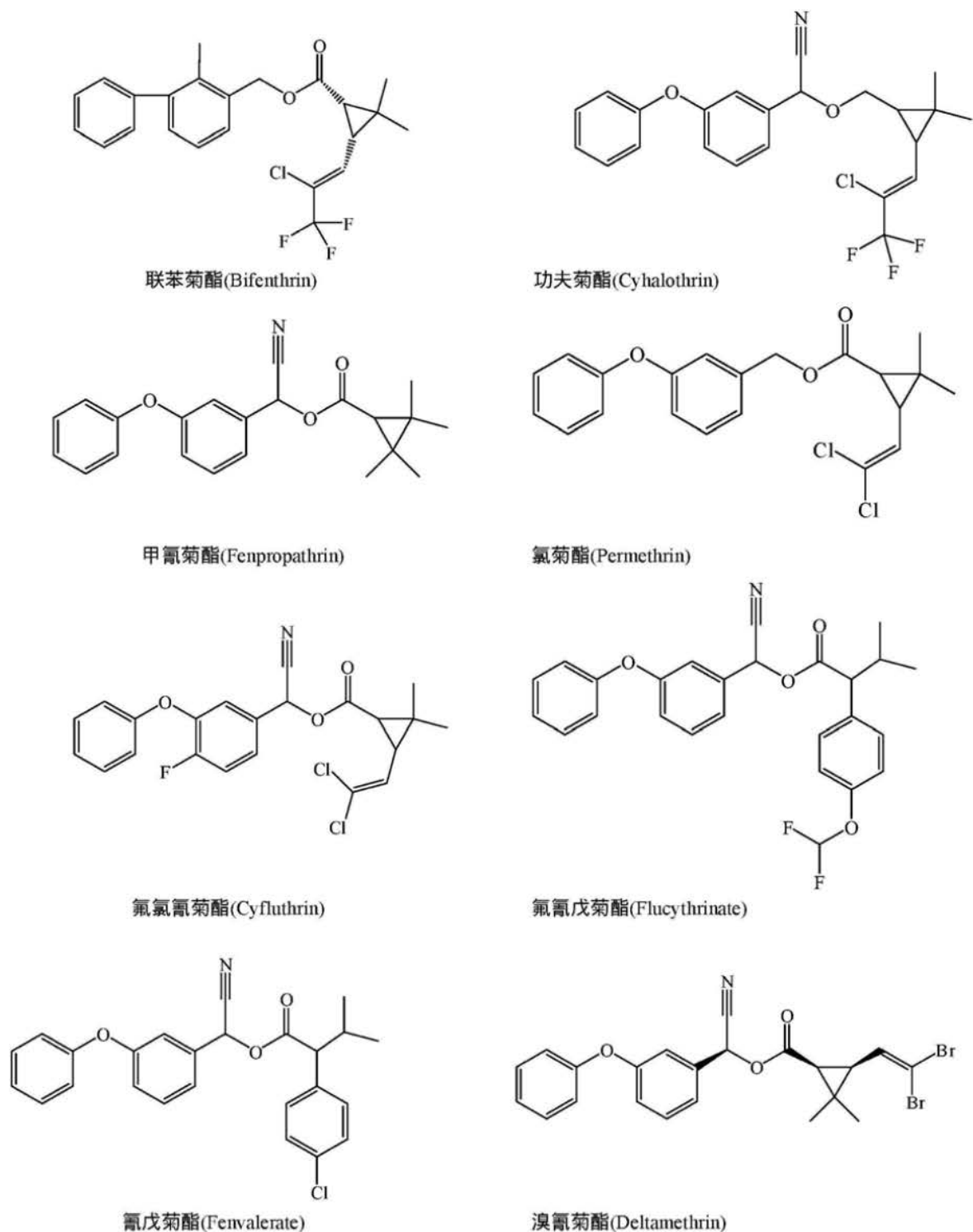


图 5 拟除虫菊酯类农药的化学结构

Fig. 5 The chemical structures of the pyrethroid pesticides

溴氰菊酯(Deltamethrin) 又名敌杀死、凯素灵, (S) α -氰基-苯氧基苄基(1R,3R)-3-(2,2-二溴乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯。纯品为白色斜方晶系针状结晶,几乎不溶于水,但可溶于多种有机溶剂。酸性介质中相对稳定,碱性介质中易发生水解。溴氰菊酯是目前最高效的杀虫剂,杀虫谱广,持效期长。对鳞翅目、直翅目、缨

翅目、半翅目、双翅目、鞘翅目等多种害虫有效。具有触杀和胃毒作用，触杀作用迅速，击倒力强，没有熏蒸和内吸作用，属于中毒毒类。对鱼和蜜蜂剧毒，不能在桑园、鱼塘、涧流、养蜂场所等处及其周围使用。

2.2 实验部分

2.2.1 试剂和材料

石墨粉（50 目）从博爱新化学试剂公司（中国保定）购买。联苯菊酯，甲氰菊酯，功夫菊酯，氯菊酯，氟氯菊酯，氟氰戊菊酯，氰戊菊酯，溴氰菊酯等农药标样从天津农业生态环境保护有限公司（中国天津）购买。盐酸（HCl）、氢氧化钠（NaOH）、丙酮、乙腈、甲醇、乙醇和所有其他试剂均从北京化学试剂公司（中国北京，<http://www.crc-bj.com/>）购买。实验过程中所用的二次去离子水由上海亚荣生化仪器工厂（中国上海，<http://www.shyarong.com/>）制造的 SZ-93 自动二次蒸馏器精制。

每种拟除虫菊酯的标准储备溶液（20.00 $\mu\text{g/mL}$ ）是以丙酮做溶剂，存储在 10.0 mL 的棕色容量瓶中。所有标准溶液需在 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下避光保存，以免分解。实验过程中所使用的其他浓度水溶液现用现配，用二次去离子水稀释储备标准溶液配制。

水库水来自保定唐县西大洋水库（中国河北，2010 年 8 月采集）；井水取自学校（中国河北），水库水和井水在 -18 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。所有水样在使用之前都必须经过孔径为 0.45 μm 的滤膜器过滤，以除去其中的颗粒物。

2.2.2 仪器

福立 GC-9790 II 气相色谱仪（<http://www.cnfuli.com.cn/>），配有分流/不分流进样系统与 ^{63}Ni 电子俘获检测器（ECD）。

色谱条件：**KB-5 石英毛细管柱**（30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm ），涂覆有 5% 苯基-二甲聚硅氧烷（**Yingnuo**, <http://www.innosep.cn/>）。柱温：采取程序升温，初始温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1.5 min；随后以 35 $^{\circ}\text{C/min}$ 的加热速率升温至 260 $^{\circ}\text{C}$ ，恒温 1.0 min；最后，以 5 $^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 285 $^{\circ}\text{C}$ ，并保持 19 min。进样口采取不分流进样，不分流时间 1.0 min。进样口温度为 270 $^{\circ}\text{C}$ ，检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 。载气：高纯氮气（ $\geq 99.999\%$ ）；流速为 2.0 mL/min；尾吹气为 30.0 mL/min；分流比 1:10，进样量为 1.0 μL 。

2.2.3 G-Fe₃O₄ 的合成

石墨烯是基于已报道的方法^[253, 316, 317]合成的，G-Fe₃O₄ 是根据以前的工作中所报道的方法合成的，并通过扫描式电子显微镜描绘其特征^[318]。石墨烯和 G-Fe₃O₄ 的合成步骤如下：

先使用天然石墨粉制备氧化石墨。首先,向 500 mL 烧瓶中加入 120 mL 95% 浓 H_2SO_4 , 将其置于冰浴中进行冷却并不断搅拌。随后,向瓶中加入 5.0 g 石墨粉和 2.5 g NaNO_3 , 充分搅拌防止结块。待石墨粉完全分散后,边搅拌边慢慢加入 15 g KMnO_4 , 并用冰浴保持温度在 10 °C 以下。完全加入后移除冰浴,将混合物在室温下搅拌过夜。随着反应的进行,混合物逐渐变为浆状物,且颜色变为亮褐色。接着,在剧烈搅动下,慢慢向其中加入 150 mL 水。由于溶液中含有大量浓硫酸,加水后会释放出大量的热,故需用冰浴以保证温度低于 100 °C。加完后形成悬浮液,在 98 °C 下继续搅拌一天。然后,向混合物中加入 50 mL 30% H_2O_2 , 过滤,并用 5% HCl 水溶液洗涤,以除去其中的金属离子,反复水洗至 pH 为 7。过滤后,在 65 °C 真空干燥,即得到灰白色的氧化石墨粉末。

将氧化石墨粉分散到 1000 mL 水中制得质量分数为 0.05% 的分散液。超声(500W, 40KHz)处理 1 h, 氧化石墨剥落形成片状氧化石墨烯(GO), 得到棕色分散液, 此混合液在 3000 rpm 转速下离心分离 30 min, 以除去其中未发生剥落的氧化石墨(通常含有极小的量)。得到的均匀分散液与 12 mL 水合肼(水 50%) 和 14.2 mL 氨水(25%) 混合。剧烈搅拌几分钟后, 油浴(98 °C) 中回流 24 h 将片状的氧化石墨烯还原为石墨烯。最后, 将所得产物经离心分离、水洗、室温晾干得到石墨烯。

在碱性条件下, Fe^{2+} 与 Fe^{3+} (摩尔比为 1:2) 和石墨烯混合溶液, 采用原位共沉淀的方法合成磁性石墨烯纳米复合材料($\text{G-Fe}_3\text{O}_4$)。在三口瓶中依次加入 200 mL 水、0.5 g 石墨烯、1.7 g (4.33 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2.51 g (8.66 mmol) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 在 50 °C、氮气保护下超声处理(200 W, 40 kHz) 10 min 后, 逐滴加入 10 mL 浓度为 8 mol/L 的 NH_4OH 水溶液, 以使铁氧化物沉淀。混合液的最最终 pH 应在 11~12 之间。为促进纳米晶体完美增长, 该反应应在恒速机械搅拌下, 50 °C 反应 60 min。生成的固体物质在外加磁场下聚集分离, 通过倾注法弃去上清液。由于分离出来的 $\text{G/Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒中含有大量杂质(如硫酸盐、氨), 应使用大量的二次去离子水清洗除去。得到的 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料再用 150 mL 无水酒精清洗三次后, 在真空下进行干燥备用。

2.2.4 磁性固相萃取过程

使用磁性石墨烯纳米粒子吸附含水试样中的除草剂步骤如下: 首先, 将 50.0 mg $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 分别用 5 mL 丙酮、5 mL 甲醇和 5 mL 水清洗, 加入到含有 100.0 mL 拟除虫菊酯杀虫剂水溶液的锥形瓶中。为使分析物完全吸附到 G, 将其置于振动器上震荡 30 min 使其几乎达到吸附平衡。将样品静置, 用永久磁铁将 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 在锥形瓶底部聚集, 并将大量的水溶液弃去, 将剩余的少量溶液和 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 全部转移到一个 10.0 mL 的离心试管中。在离心管外壁放置一块磁铁, 将 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 与水相完全分离, 剩余的少量溶液用吸管完全移除。用丙酮做解析剂, $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 与 1.0 mL 丙酮涡旋使分析物完全解析, 用外加磁场使 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 再次与丙酮完全分离, 用微量吸液管将含有分析物的丙酮溶液取出。重复该解吸步骤三次。最后, 将收集的解吸丙酮溶液在微量离心管在氮

气保护下吹干。然后,将剩余物溶入 200.0 μL 丙酮中,取 1.00 μL 注入气相色谱系统进行分析。在下次使用之前,所用过的 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 用 2 mL 丙酮涡流洗涤 1 min,洗涤 2 次,然后用 5 mL 水洗 1 min。

2.3 结果与讨论

2.3.1 磁性吸附剂的性能表征

图 6 为 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 材料的 SEM 图。从图中可以看出具有顺磁性的 Fe_3O_4 分布在具有褶皱表面的石墨烯上。这样也使得所合成的 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 材料也具有顺磁性,其饱和磁化强度为 61.2 $\text{emu/g}^{[114]}$,所表现出来的磁性足以用普通磁铁将 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 材料与样品溶液分离。

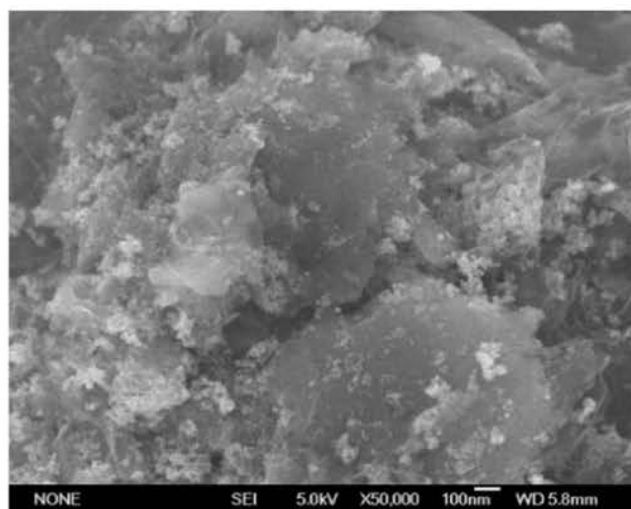


图 6 为 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 材料的 SEM 图。

Fig. 6 SEM images of the $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ composite.

2.3.2 磁性固相萃取的最佳萃取条件

在实验中,对影响磁性固相萃取的实验参数进行了研究,如 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的用量、萃取时间、解吸溶剂等,以获得萃取酰胺类除草剂的最佳条件。在该实验中,所使用的水溶液中含有功夫浓度为 1.00 $\mu\text{g/L}$,氯菊酯浓度为 10.00 $\mu\text{g/L}$,联苯菊酯、甲氰菊酯、氟氯氰菊酯、氟氰戊菊酯、氰戊菊酯、溴氰菊酯的浓度均为 5.00 $\mu\text{g/L}$,即功夫:氯菊酯:其他菊酯浓度之比为 1:10:5。以探究不同实验条件下磁性固相萃取的最佳条件。

$\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 用量的影响

为选择出最佳 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 用量,考察了 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 在样品溶液中的用量为 5.0~50.0 mg 时对萃取效率的影响,萃取时间为 20 min,解析溶剂为丙酮,解析剂用量为 3 mL,

解析时间 3 min。结果如图 7 所示，当磁性吸附剂用量为 5.0~40.0 mg 时，分析物的峰面积随吸附剂用量增加迅速增长，之后几乎保持不变，但为了保证样品的分析物质尽可能被吸附，因此，选择向样品溶液中加入 50.0 mg G-Fe₃O₄。

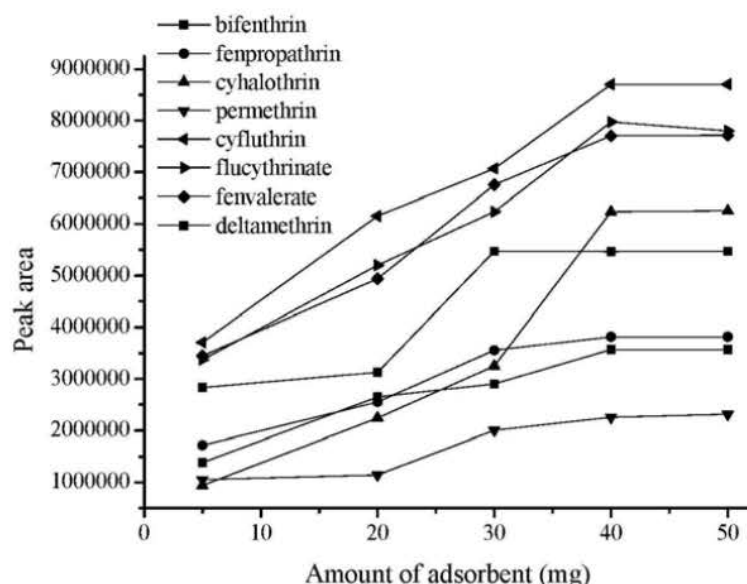


图 7 吸附剂用量的影响

Fig. 7 The influence of amount of adsorbent

萃取时间的影响

一般说来，为获得分析物在吸附剂上的吸附平衡，需要充分的萃取时间。吸附剂用量 50.0 mg，解析剂为丙酮，解析剂用量为 3 mL，解析时间 3 min。实验结果如图 8 所示，当萃取时间从 10 到 30 min 变化时，分析物的峰面积逐渐增加，从 30 min 到 50 min 时，除氟氰戊菊酯和氰戊菊酯峰面积略有升高外，其他基本保持不变。基于以上结果，选择萃取时间为 30 min。

解析条件

使用不同的有机溶剂（丙酮、乙腈、甲醇）作为解吸溶剂，研究从 G-Fe₃O₄ 吸附剂解吸拟除虫菊酯的情况，如图 9 所示。磁性吸附剂用量 20.0 mg，萃取时间 30 min，解析剂用量 3 mL，解析时间 3 min。结果表明，丙酮的解析能力略强于乙腈，而且这两者比甲醇对拟除虫菊酯的解析能力强的多。因此，在实验中，丙酮被选作解吸溶剂。

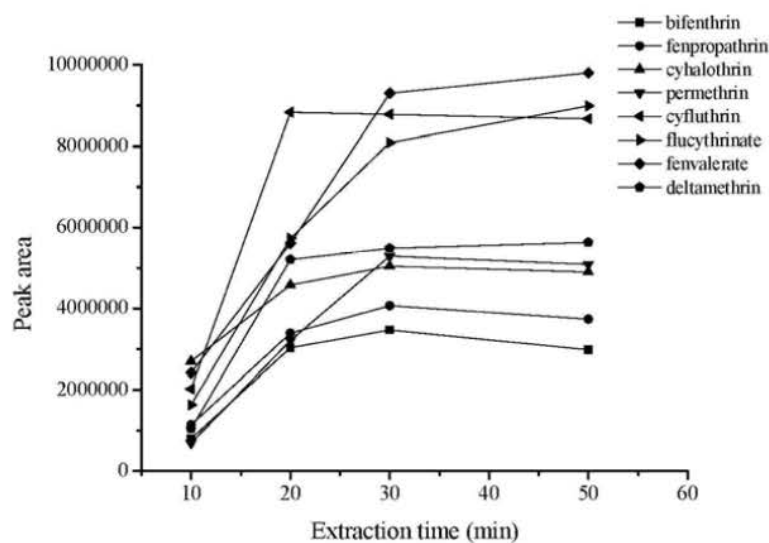


图 8 萃取时间的影响

Fig. 8 The influence of extraction time

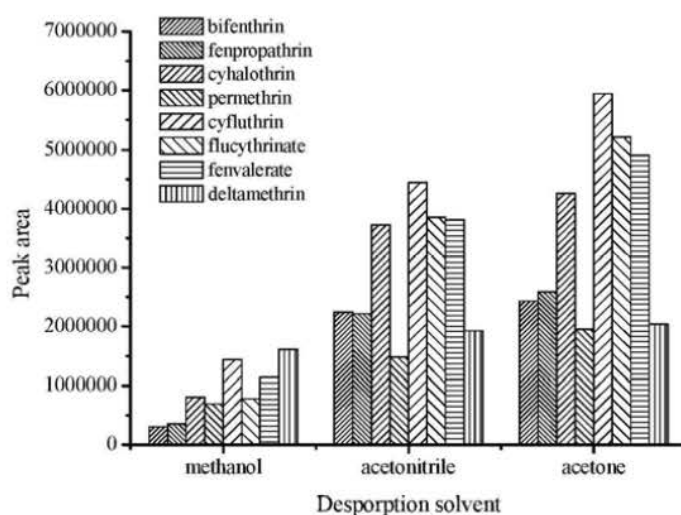


图 9 解析溶剂的影响

Fig. 9 The influence of desorption solvent

实验也考察了解吸溶剂丙酮的用量和解析时间的影响。结果发现，吸附剂用丙酮涡旋三次（每次丙酮用量 1.0 mL，涡旋时间 1 min）后，这八种拟除虫菊酯几乎完全能够从 G-Fe₃O₄ 中解吸下来。为避免交叉污染，G-Fe₃O₄ 在重复使用前，要将用过的吸附剂分别用 3 mL 丙酮洗两次，3 mL 水洗一次。根据实验情况，G-Fe₃O₄ 可重复使用 30 次，而且其萃取能力没有明显下降。

2.3.3 方法的线性范围、重现性和检出限

在以上最佳条件下，对方法的线性范围、相关系数和检出限进行了考察，结果如

表 4 所示。每个分析物取六个浓度值做标准曲线，每个浓度值重复 5 次，得到相应标准曲线。其中氯菊酯的线性范围为 1.00~40.00 $\mu\text{g/L}$ ，功夫菊酯为 0.20~4.00 $\mu\text{g/L}$ ，其他菊酯的均为 0.50~20.00 $\mu\text{g/L}$ 。其相关系数在 0.991~0.999 区间。检出限在 0.04~0.40 $\mu\text{g/L}$ 之间。为评估方法的精密度，以氯菊酯的加标浓度 10.00 $\mu\text{g/L}$ ，功夫菊酯为 1.00 $\mu\text{g/L}$ ，其他菊酯分别为 20.00 $\mu\text{g/L}$ 进行测定。其重现性用相对标准偏差 (RSD) 来表示，其范围在 3.7%~5.4%之间。这些结果表明，磁性固相萃取应用于水相中拟除虫菊酯的测定具有较高的灵敏度和良好的重现性。

表 4 方法的线性范围、检出限和相关系数

Table 4 The linear ranges, detection limits and correlation coefficients of this method

拟除虫菊酯 Pyrethroid pesticides	线性范围 LR ($\mu\text{g/L}$)	相关系数 r	标准偏差 RSD (%) (n = 5)	检出限 LOD ($\mu\text{g/L}$)
联苯菊酯 Bifenthrin	0.50-20.00	0.998	4.2	0.15
甲氰菊酯 Fenpropathrin				
功夫菊酯 Cyhalothrin	0.20-4.00	0.999	3.7	0.04
氯菊酯 Permethrin				
氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	0.50-20.00	0.995	4.6	0.25
氟氰戊菊酯 Flucythrinate				
氰戊菊酯 Fenvalerate	0.50-20.00	0.992	4.5	0.20
溴氰菊酯 Deltamethrin				
	0.50-20.00	0.993	4.9	0.20

2.3.4 水样分析及回收率实验

为研究磁性固相萃取方法的适用性，测定了井水和水库水中的拟除虫菊酯含量。从检测结果发现，在水库水检出溴氰菊酯残留。

表 5 拟除虫菊酯残留物的含量测定以及水库水和井水试样的回收率

Table 5 Determination of the pyrethroid pesticide residues and recoveries for reservoir and well water samples.

拟除虫菊酯 Pyrethroid pesticides	加标浓度 Spiked ($\mu\text{g/L}$)	井水 Well water (n=5)			水库水 Reservoir water (n=5)		
		含量	回收率	相对标准偏差	含量	回收率	相对标准偏差
		Found ($\mu\text{g/L}$)	Recovered (%)	RSD (%)	Found ($\mu\text{g/L}$)	Recovered (%)	RSD (%)
联苯菊酯 Bifenthrin	0.00	nd ^b			nd ^b		
	1.00	0.78	78.2	4.6	0.76	75.6	5.5
	10.00	8.89	88.9	4.3	8.65	86.5	4.8
甲氰菊酯 Fenpropathrin	0.00	nd ^b			nd ^b		
	1.00	0.96	96.4	4.6	0.93	92.7	5.2
	10.00	10.12	101.2	4.9	9.53	95.3	4.7
功夫菊酯 Cyhalothrin	0.00	nd ^b			nd ^b		
	0.20	0.17	85.2	4.7	0.17	84.0	6.0
	2.00	2.01	105.1	5.2	1.82	91.2	5.1
氯菊酯 Permethrin	0.00	nd ^b			nd ^b		
	2.00	2.01	100.5	5.6	1.75	87.5	5.4
	20.00	19.81	99.1	5.3	17.32	86.5	5.1
氟氯氰菊酯 Cyfluthrin	0.00	nd ^b			nd ^b		
	1.00	0.74	74.4	4.3	0.72	71.6	4.8
	10.00	8.68	86.8	5.6	8.54	85.4	5.4
氟氰戊菊酯 Flucythrinate	0.00	nd ^b			nd ^b		
	1.00	1.07	107.2	4.7	0.93	92.7	5.2
	10.00	9.50	94.9	4.6	9.31	93.1	4.4
氰戊菊酯 Fenvalerate	0.00	nd ^b			nd ^b		
	1.00	0.86	86.4	3.9	0.82	81.6	3.8
	10.00	9.10	91.0	4.6	8.86	88.6	4.4
溴氰菊酯 Deltamethrin	0.00	nd ^b			0.35		
	1.00	0.88	87.7	5.1	1.20	85.3	5.0
	10.00	9.38	93.8	4.7	9.40	90.5	5.2

注 b, nd:未检出

实验研究了该方法对拟除虫菊酯的加标回收率，氯菊酯加标浓度为 2.00 和 20.00 $\mu\text{g/L}$ ，其他按比例给出浓度。拟除虫菊酯在水库水和井水溶液中的回收率列于表 5，结果显示在相对标准偏差在 3.8%到 6.0%之间时，回收率范围为 71.6%到 107.2%。图 10 是水库水样品色谱图，图 10A 为空白水库水色谱图，检出溴氰菊酯 0.35 $\mu\text{g/L}$ 。由

于水库水采样在 8 月份,可能由于作物施用所污染。图 10B 为氯菊酯加标浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ (其他按比例添加)时的水库水的谱图。

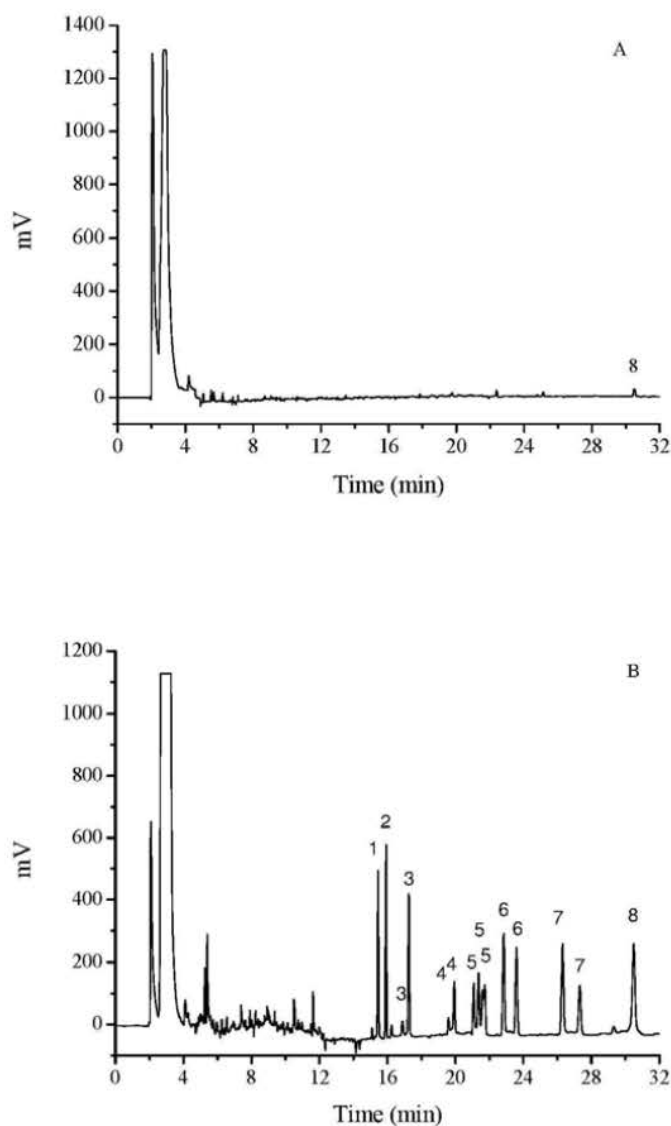


图 10 水库水空白 (A) 和加标 (B) 色谱图。(1, 联苯菊酯; 2, 甲氰菊酯; 3, 功夫菊酯; 4, 氯菊酯; 5, 氟氯氰菊酯; 6, 氟氰戊菊酯; 7, 氰戊菊酯; 8, 溴氰菊酯)

Fig. 10 The typical chromatograms of blank (A) and spiked (B) with cyrethroid pesticides reservoir water samples. (1, Bifenthrin; 2, Fenpropathrin; 3, Cyhalothrin; 4, Permethrin; 5, Cyfluthrin; 6, Flucythrinate; 7, Fenvalerate; 8, Deltamethrin)

2.4 结论

实验建立了磁性石墨烯固相萃取 (MSPE) 与 GC-ECD 相结合同时检测分析水中八种拟除虫菊酯 (联苯菊酯, 甲氰菊酯, 功夫菊酯, 氯菊酯, 氟氯氰菊酯, 氟氰戊菊

酯, 氰戊菊酯, 溴氰菊酯) 残留的新方法, 并应用在实际水样的测定。实验结果表明, MSPE 具有操作简单、富集倍率高、检出限低的特点, 而且由于石墨烯具有很强的吸附能力, 所以吸附剂用量少。实验结果令人满意。

3 磁性固相微萃取和气相色谱-电子俘获检测器相结合测定水和果汁样品中的酰亚胺类杀菌剂

杀菌剂通常在农业中用于控制植物真菌病害攻击。腐霉利, 灭菌丹, 乙烯菌核利和灭菌磷属于酰亚胺类杀菌剂, 常常是用来防治和治疗农作物、蔬菜、水果等由真菌引起的疾病, 从而减少经济损失。但是由于农药过度或者不当使用, 使井水、湖泊、河流等遭到污染, 甚至污染到蔬菜和水果。欧盟委员会对饮用水中的每一种农药规定的最大容许浓度是 $0.1 \mu\text{g/L}$, 并且规定水中所有农药总和不超过 $0.5 \mu\text{g/L}$ ^[319]。因此, 有必要检测在不同基质样品水中的所含有的微量杀菌剂。然而, 在分析痕量杀菌剂样品制备过程中, 经常需要把样品进行富集和浓缩。

近年来, 检测杀菌剂的样品前处理方法发展迅速。最近, 出现了一种新的样品前处理方法——磁性固相萃取(MSPE)^[64]。这种方法与传统的固相萃取(SPE)相比, 一个明显的优势就是分离过程简单、快速, 所使用外部磁场就可以是固液分离而不需要额外的离心分离或过滤过程, 因而避免了经常在 SPE 方法中遇到的繁琐耗时的问题。MSPE 的另一个优点是, 它使用更少量的有毒有机溶剂。由于这些原因, 这一磁性分离技术有可能会更广泛的应用在样品前处理中^[106, 116, 320-322]。

磁性吸附剂是 MSPE 方法中的核心部分。近年来, 许多新型磁性纳米材料应用于 MSPE 中, 如 C_{18} 磁性微球^[310, 311], 溴化十六烷基三甲基铵磁性纳米颗粒^[111, 314, 315], 磁改性十二烷基硫酸钠微球^[312, 313], 氧化铝附着磁性纳米材料^[88, 102, 323], 硅涂覆纳米微球^[324-326]和碳纳米颗粒^[64, 76, 106, 116, 327-331]等。众所周知, 碳纳米材料对一些有机化合物具有很高吸附能力。如: 活性炭^[331], 碳纳米管(CNT)^[327, 328], 多壁碳纳米管^[329, 330]和石墨烯^[64, 106, 114]。

石墨烯作为碳素异形体的新成员, 应用在清洁能源设备、电子、催化、传感器、增强复合材料和生物医学、固定酶的反应器和微波辐射吸收材料等多种领域来研究它的性能^[332-335]。最近几年, 石墨烯和改性石墨烯作为高效吸附材料开始应用在从水溶液中提取或移除某些污染物^[336-338]。

在这一部分实验中, 利用以 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子作吸附剂的磁性固相分离技术, 与气相 ECD 检测器联合建立了测定水和葡萄汁样本中的酰亚胺类杀菌剂(腐霉利、灭菌丹、乙烯菌核利和灭菌磷)的新方法化学结构如图 11 所示)。并对影响 MSPE 性能的实验条件($\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 的用量、萃取时间、离子强度和样品溶液的 pH 值、解吸溶剂和解吸时间)进行优化。

3.1 四种杀菌剂性质

乙烯菌核利(Vinclozolin), 又名灰霉利、烯菌酮、农利灵。低毒。纯品为白色结晶体。熔点, 108.0°C , 易溶于丙酮, 氯仿, 苯, 微溶于水。在酸及中性水溶液中稳定, 在碱性溶液能慢慢水解。它是一种广谱的保护性和触杀性杀菌剂, 对葡萄等果树、

蔬菜、观赏植物等植物上由灰葡萄孢属、核盘菌属、链核盘菌属等病原真菌引致的病害具有显著的预防和治疗作用。

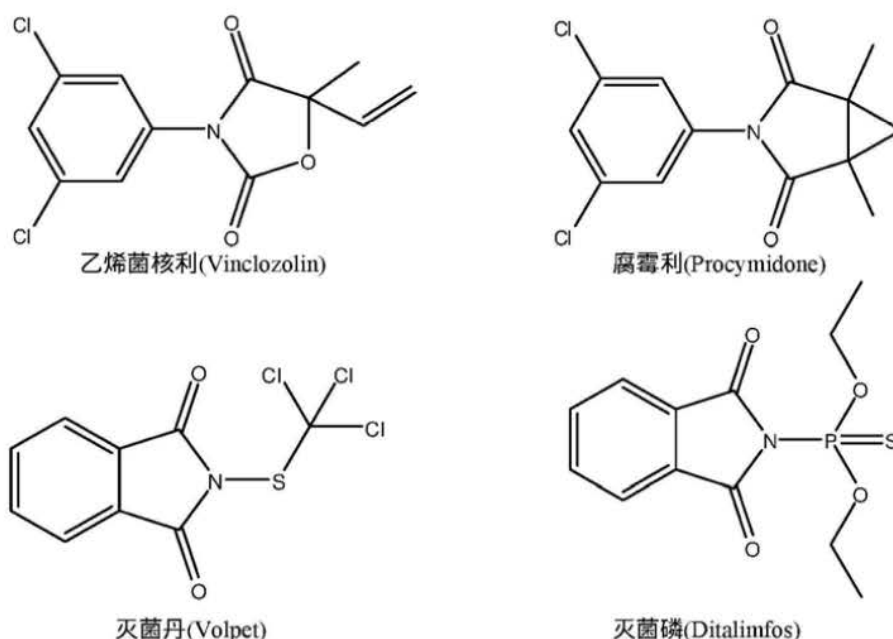


图 11 四种杀菌剂的化学结构
Fig. 11 The chemical structure of four fungicides.

腐霉利(Procymidone), 又名扑灭宁, 速克灵, 二甲菌核利。纯品为白色结晶, 熔点, 166.0~166.5 °C, 相对密度, 1.42~1.46 (25 °C)。易溶于二甲苯、丙酮、二甲基甲酰胺、氯仿, 微溶于乙醇, 难溶于水。酸性条件下稳定, 遇碱易分解。腐霉利为内吸性杀真菌剂, 对葡萄孢属和核盘菌属真菌有特效, 能防治果树、蔬菜作物的灰霉病、菌核病, 对苯丙咪唑产生抗性的真菌亦有效。使用后保护效果好、持效期长, 能阻止病斑发展蔓延。

灭菌丹(Volpet), 又称福尔培, 苯开普顿。对人畜低毒, 对人粘膜有刺激性, 对鱼有毒, 对植物生长发育有刺激作用。纯品为白色结晶。熔点, 177.0 °C。微溶于有机溶剂; 不溶于水(仅 1 mg/L, 25 °C)。在干燥条件下较稳定, 室温下遇水缓慢水解, 遇高温或碱性物质迅速分解。灭菌丹为广谱保护性杀菌剂, 主要防治粮油作物、蔬菜、果树等多种病害像水稻纹枯病, 稻瘟病, 小麦锈病, 烟草炭疽病, 花生叶斑病, 油菜菌核病, 马铃薯晚疫病, 瓜类霜霉病。对作物安全, 无药害。

灭菌磷(Ditalimfos), 又名亚胺菌磷。低毒。无色扁平晶体, 溶于正己烷、环己烷、乙醇, 易溶于苯、四氯化碳、乙酸乙酯、二甲苯, 对紫外光稳定, 在 pH 大于 8.0 时, 温度高于熔点, 稳定性减弱。熔点, 83.0~84.0 °C。用于防治蔬菜和果树白粉病、苹果黑星病, 为保护性杀菌剂。不能与碱性物质混和, 可与非碱性杀菌剂混用。有时有轻度药害。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂和材料

杀菌剂(腐霉利, 灭菌丹, 乙烯菌核利和灭菌磷)的标准试剂($100\text{ }\mu\text{g/mL}$)从天津农业环境保护机构购得。甲醇、丙酮、正己烷、乙腈、氢氧化钠、盐酸和所有其他试剂都从北京化学试剂公司(中国北京)购置。永磁铁($60\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 6\text{ mm}$, 5000 bs)和石墨粉末(50 目)从化学试剂博爱欣公司购得。水库水采自保定唐县西大洋水库(采集与 2011 年 5 月);自来水为实验室用水;葡萄汁在超市购买。所有的溶剂、水和葡萄汁在分析前用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 纳滤膜过滤, 以除去颗粒物。

3.2.2 仪器

福立气相色谱仪 GC-9790 II 配以 Ni_{63} 电子捕获检测器和 KB-5 熔融石英毛细管柱 ($30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$) (5%苯基二甲氧基硅氧烷柱) (江苏福立分析仪器有限公司); KQ-2200 DE 超声波仪器 (昆山超声波仪器有限公司); HY-4 多用调速振荡器 (金坛市普瑞斯机械有限公司) 用于振荡萃取。

色谱分离条件: 以超纯氮(99.999%)为载体, 流量为 2.0 mL/min ; 柱箱温度: 初始温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 1.0 min), 以 $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 再加热到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最后以 $4\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$; 进样模式: $1.0\text{ }\mu\text{L}$ 进样 1 min 后分流; 进样口和检测器温度分别为 270 和 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.2.3 G- Fe_3O_4 的合成

先采用文献报道的方法合成 G。首先, 将天然石墨粉氧化成为氧化石墨, 然后, 氧化石墨层剥落成氧化石墨烯, 氧化石墨烯进而再转化为氧化石墨烯薄片。最后, 再将氧化石墨烯纳米薄片还原成石墨烯。根据之前报道的方法, 把 G 分散到碱性溶液中, 用共沉淀的方法将 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 沉积到石墨烯上^[318], 从而得到具有磁性的石墨烯纳米颗粒 G- Fe_3O_4 。

3.2.4 标准溶液的配制

以丙酮做溶剂, 将所购得杀菌剂分别配制成 10.0 mL 浓度为 $10.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液贮备在 10.0 mL 的棕色容量瓶中, 在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光保存。用此标准溶液来配制以下混合溶液, 并以丙酮做溶剂。混合标准溶液 A 中乙烯菌核利浓度为 $0.5\text{ }\mu\text{g/mL}$, 其他三种杀菌剂浓度分别为 $2.5\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。混合标准溶液 B 中乙烯菌核利浓度为 $0.1\text{ }\mu\text{g/mL}$, 其他三种杀菌剂浓度分别为 $0.5\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

建立方法的标准曲线时, 四种较低浓度标准溶液由 B 液来配制, 分别在 200.0 mL

水中添加 6.0, 20.0, 60.0, 300.0 μL B 液；其他三种较高浓度标准溶液由 A 液配制，分别在 200.0 mL 水中添加 120.0, 240.0, 360.0 μL A 液。这七种浓度溶液中分别含有 3.0, 10.0, 30.0, 150.0, 300.0, 600.0, 900.0 ng/L 乙烯菌核利和 15.0, 50.0, 150.0, 750.0, 1500.0, 3000.0, 4500.0 ng/L 浓度的其他三种杀菌剂。

3.2.5 磁性固相萃取过程

MSPE 过程主要包括以下步骤: (a)用 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒作为吸附剂，从水样品萃取分析物；(b)用永磁铁将 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒从样本中分离。(c)用溶剂将分析物从 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒解吸；(d)用气相色谱测定分析物。

首先，精确称量 40.0 mg 的 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 加入到 200 mL 水样品中，调整其 pH 值为 5。然后将其置于振荡器上振荡萃取 30 min。再用永久磁铁将 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒从水相分离，转移到一个 10 mL 的离心管中。分离出来的 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒用 1.0 mL 乙腈涡旋解吸 2 min。用磁铁使石墨烯磁性纳米粒子与溶剂分离，并把乙腈转移到另一个微型离心管。解析三次。将回收的乙腈放在一起，在氮吹仪下吹干后，用 100.0 μL 丙酮中溶解，吸取 1.00 μL 进行 GC 色谱分析。

3.3 结果与讨论

实验采用磁性石墨烯固相萃取与气相色谱联用测定水样中 4 种酰胺类杀菌剂，为了提高方法的萃取效率，依次对 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 吸附剂用量、萃取时间、离子强度和样品溶液 pH 及解吸方式和解吸时间进行了优化。从而得到检测这 4 种酰胺类除草剂含量的最佳条件。

3.3.1 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 用量的影响

为了实现对分析物较高的萃取效率，实验分别考察了 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 的用量为 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0 mg 对酰胺类杀菌剂萃取效果的影响。结果如图 12 所示，由图可知，在吸附剂用量从 20.0 到 40.0 mg 变化范围内，分析物的峰面积随 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 用量的增加迅速增加，然后在 40.0 mg 以后几乎保持不变。因此选择添加 40.0 mg 作为吸附剂的用量。

3.3.2 萃取时间的影响

萃取时间是影响萃取的另一个重要参数。在 MSPE 过程中，萃取时间是指在样品溶液中加入吸附剂后于振荡器上振荡时所用时间。实验研究了不同萃取时间(从 10 到 90 min) 磁性石墨烯纳米粒子对四种杀菌剂的吸附能力的影响。在实验中，乙烯菌核利的浓度为 500.0 ng/L，其他三种杀菌剂浓度为 2500.0 ng/L。从图 13 中可以看出，

四种分析物的峰面积在萃取时间为 10 到 30 min 的范围内，随着时间的增加而增加，30 min 后峰面积几乎保持不变。因此萃取时间选择 30 min。

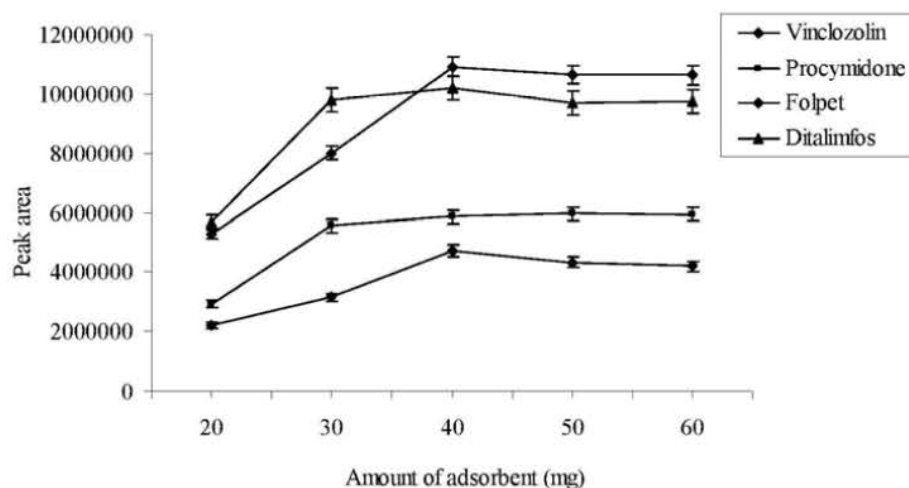


图 12 磁性石墨烯纳米粒子用量对杀菌剂峰面积的影响。萃取条件：样品，200 mL 水溶液中乙烯菌核利浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，其他三种杀菌剂浓度为 2.5 $\mu\text{g/L}$ ；pH，6.0；解析溶剂，丙酮；解析溶剂体积， $3 \times 1000 \mu\text{L}$ 。

Fig. 12 Influence of the amount of the G- Fe_3O_4 nanoparticles on the peak areas of the fungicides. Extraction conditions: sample, 200.0 mL aqueous sample containing 0.5 $\mu\text{g/L}$ of vinclozolin and 2.5 $\mu\text{g/L}$ each of procymidone, folpet and ditalimfos; extraction time, 20 min; sample pH, 6.0; desorption solvent, $3 \times 1000 \mu\text{L}$ acetone.

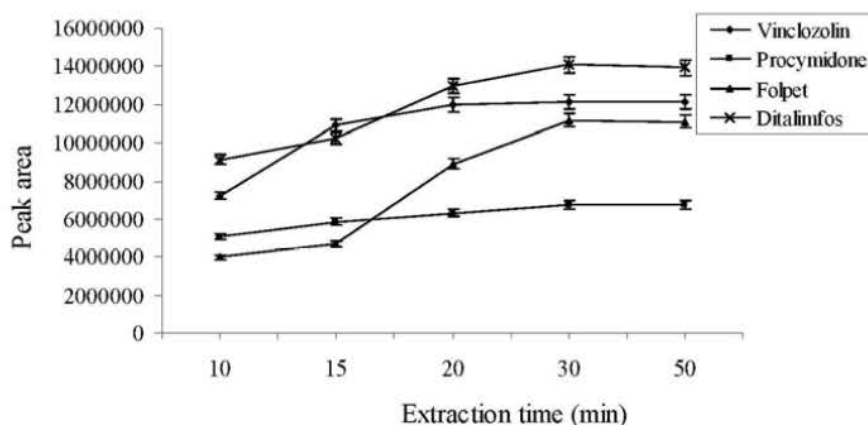


图 13 萃取时间对四种杀菌剂峰面积的影响。萃取条件：样品，200 mL 水溶液中乙烯菌核利浓度为 0.5000 $\mu\text{g/L}$ ，其他三种杀菌剂浓度为 2.500 $\mu\text{g/L}$ ；磁性石墨烯纳米用量，40.0 mg；pH，6.0；解析溶剂，丙酮；解析溶剂体积， $3 \times 1000 \mu\text{L}$ 。

Fig. 13 Influence of the extraction time on the peak areas of the fungicides. Extraction conditions: sample, 200.0 mL aqueous sample containing 0.5000 $\mu\text{g/L}$ of vinclozolin and 2.5000 $\mu\text{g/L}$ each of procymidone, folpet and ditalimfos; amount of the G- Fe_3O_4 nanoparticles, 40.0 mg; sample pH, 6.0; desorption solvent, acetone; volume of the desorption solvent, $3 \times 1000 \mu\text{L}$.

3.3.3 pH 值和离子强度的影响

为了探讨溶液 pH 值对萃取效率的影响，在 pH 值为 4.0~10.0 范围内对四种杀菌剂峰面积的影响进行了考察，结果如图 14 所示。结果表明杀菌剂的峰面积在 pH 值为 5 时达到最大。根据这一结果，MSPE 萃取样品溶液的 pH 值调整至 5。

一般来说，添加氯化钠可以增加水溶液的离子强度，高浓度的盐可以改变分析物在水样品溶液中的溶解度以及分析物在样品基质中的传质机理。在盐浓度从 0 增加到 20% 时，待测物质的峰面积变化不大。因此，选择不加盐。

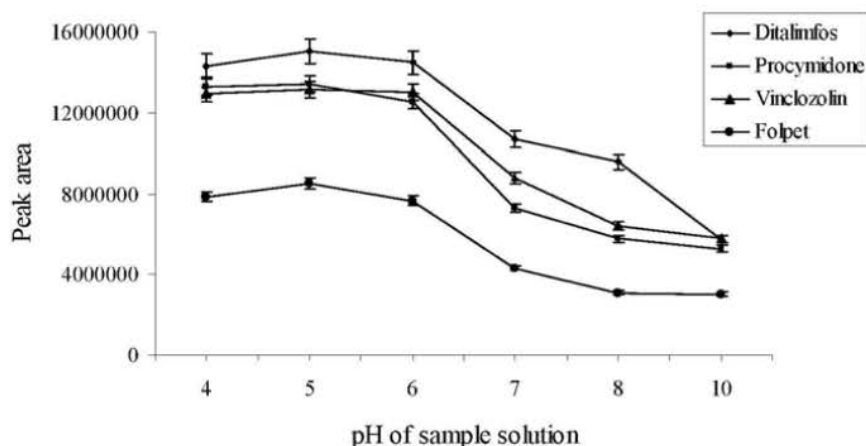


图 14 样品溶液 pH 值对杀菌剂峰面积的影响。萃取条件：样品，200.0 mL 水溶液中乙烯菌核利浓度为 0.5000 $\mu\text{g/L}$ ，其他三种杀菌剂浓度为 2.5000 $\mu\text{g/L}$ ；磁性石墨烯纳米用量，40.0 mg；解析溶剂，丙酮；解析溶剂体积，3 $\times$ 1000 μL 。

Fig. 14 Influence of sample solution pH on the peak areas of the fungicides. Extraction conditions: sample, 200.0 mL aqueous sample containing 0.5000 $\mu\text{g/L}$ of vinclozolin and 2.5000 $\mu\text{g/L}$ of procymidone, folpet, and ditalimfos; amount of the G- Fe_3O_4 nanoparticles, 40.0 mg; desorption solvent, acetone; volume of desorption solvent, 3 $\times$ 1000 μL .

3.3.4 解吸条件的选择

为了提高分析灵敏度，应该使分析物尽可能从吸附剂上完全解吸下来。在实验过程中，对解吸溶剂的种类，解析溶剂的体积和解吸时间都进行了优化。

实验考察了不同的有机溶剂(丙酮、乙腈和甲醇)对待测物的解析情况。图 15 表明对于石墨烯吸附的杀菌剂，乙腈解析作用略强于丙酮，远强于甲醇。因此，选乙腈作为解吸溶剂。

解析剂乙腈用量的影响如图 16 所示。从图 16 可以看出，当乙腈作解吸剂，每次解析体积为 1.0 mL，解析三次后，可以认为杀菌剂已基本从 G- Fe_3O_4 纳米颗粒解吸下来。

此外，对解吸时间对分析物解析效率的影响也做了研究。从图 17 可以看出，解

析时间在 0.5~3.0 min 范围内时,分析物的峰面积在 2.0 min 时达到最大,然后几乎保持不变。因此,选择解吸时间为 2.0 min。

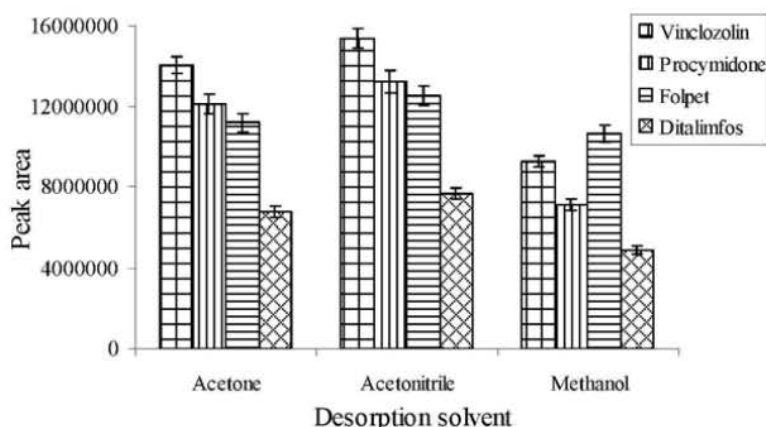


图 15 解析溶剂对杀菌剂峰面积的影响。萃取条件：样品，200.0 mL 水溶液中乙烯菌核利浓度为 0.5000 $\mu\text{g/L}$ ，其他三种杀菌剂浓度为 2.5000 $\mu\text{g/L}$ ；磁性石墨烯纳米用量，40.0 mg；pH，5.0；解析溶剂体积， $3 \times 1000 \mu\text{L}$ 。

Fig. 15 Influence of the desorption solvents on the peak areas of the fungicides. Extraction conditions: sample, 200.0 mL aqueous sample containing 0.5000 $\mu\text{g/L}$ of vinclozolin and 2.5000 $\mu\text{g/L}$ each of procymidone, folpet and ditalimfos; amount of the $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles, 40.0 mg; sample pH, 5.0; volume of the desorption solvent, $3 \times 1000 \mu\text{L}$.

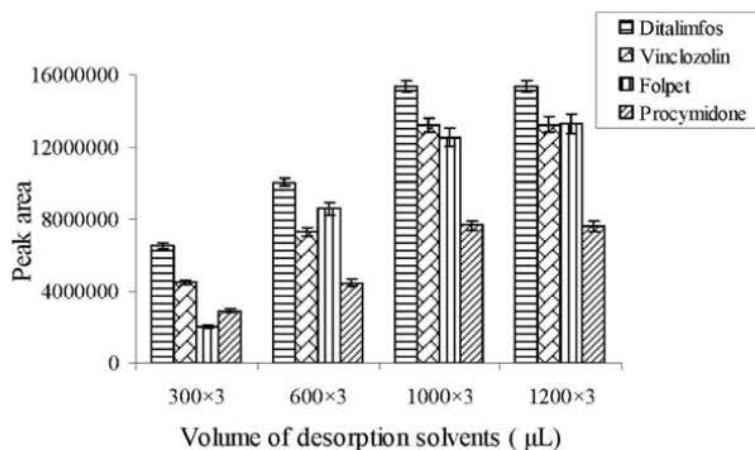


图 16 解析溶剂体积对杀菌剂峰面积的影响。萃取条件：样品，200.0 mL 水溶液中乙烯菌核利浓度为 0.5000 $\mu\text{g/L}$ ，其他为 2.5000 $\mu\text{g/L}$ ；pH，5.0；磁性石墨烯纳米用量，40.0 mg。解析溶剂，乙腈；解析溶剂体积， $3 \times 1000 \mu\text{L}$ 。

Fig. 16 Influence of the volume of the desorption solvent acetonitrile on the peak areas of the fungicides. Extraction conditions: sample, 200.0 mL aqueous sample containing 0.5000 $\mu\text{g/L}$ of vinclozolin and 2.5000 $\mu\text{g/L}$ each of procymidone, folpet and ditalimfos; sample pH, 5.0; amount of the $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles, 40.0 mg; desorption solvent, acetone; volume of desorption solvent, $3 \times 1000 \mu\text{L}$.

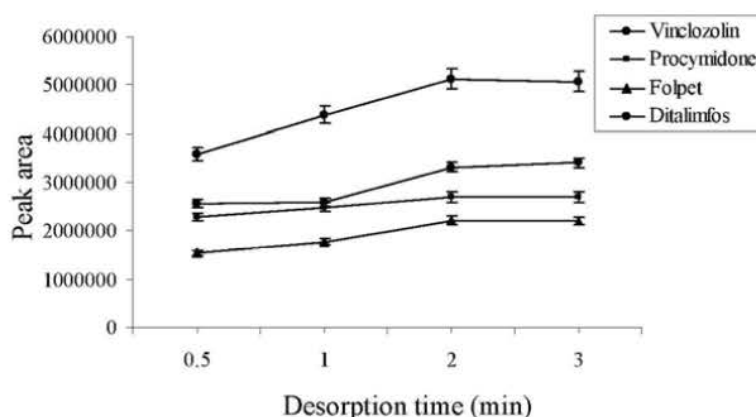


图 17 解析时间对杀菌剂峰面积的影响。萃取条件：样品，200.0 mL 水溶液中乙烯菌核利浓度为 0.5000 $\mu\text{g/L}$ ，其他三种杀菌剂浓度为 2.5000 $\mu\text{g/L}$ ；pH，5.0；磁性石墨烯纳米用量，40.0 mg；解析溶剂，乙腈；解析溶剂体积， $3 \times 1000 \mu\text{L}$

Fig. 17 Influence of the desorption time on the peak areas of the fungicides. Extraction conditions: sample, 200.0 mL aqueous sample containing 0.5000 $\mu\text{g/L}$ of vinclozolin and 2.5 $\mu\text{g/L}$ each of procymidone, folpet and ditalimfos; sample pH, 5.0; amount of the $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles, 40.0 mg; desorption solvent, acetone; volume of desorption solvent, $3 \times 1000 \mu\text{L}$.

3.3.5 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 吸附剂再生

为了避免交叉污染，使用过的 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒先后经乙腈（2次 $\times 3 \text{ mL} \times 1 \text{ min}$ ）和水（1次 $\times 3 \text{ mL} \times 1 \text{ min}$ ）洗涤后再重复使用。洗涤之后，没有检测到待测物残留。 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒可以重复使用至少 30 次，其萃取能力没有明显改变。

3.3.6 富集倍率和方法性能评估

在确定了实验的最佳条件后，对富集倍率 (EFs) 和方法的定量参数如检测限 (LODs)、线性范围 (LR)、相关系数 (r) 以及日内和日间的方法重现性进行了研究，数据在表 6 中列出。

EF 为最终得到的有机相中分析物的浓度 (C_{or}) 和初始溶液样品中分析物浓度 (C_{aq}) 之比^[228]。

$$EF = \frac{C_{or}}{C_{aq}}$$

根据实验结果，四种杀菌剂的富集倍率值从 1494 到 1849 范围内。数值列于表 6 中。

在优化的实验条件下，对系列浓度标准溶液按照实验方法进行萃取、测定，以峰面积对浓度做标准曲线，每个浓度水平平行测定 5 次，其线性关系和相关系数见表 6。

4 种杀菌剂在 15.0~4500.0 ng/L (乙烯菌核利为 3.0~900.0 ng/L) 范围内具有良好的线性关系, 相关系数 (r) 为 0.995~0.999。方法的检出限 ($S/N=3$) 在 1.0~7.0 ng/L 之间, 这一浓度远低于欧盟对饮用水中杀菌剂的规定浓度(每一种杀菌剂 0.1000 $\mu\text{g/L}$, 杀真菌剂总浓度 0.5000 $\mu\text{g/L}$)。

为检验此方法在日内和日间的重现性, 以乙烯菌核利的加标浓度为 500.0 ng/L, 其他三种杀菌剂加标浓度为 2500.0 ng/L 进行测定。在相同条件下, 同一天时间内平行测定 5 次, 考察日内重现性; 相同条件连续测定 5 天, 考察日间重现性。其相对偏差值列于表 6 中。

表 6 磁性固相萃取杀菌剂的分析参数数值表。

Table 6 Analytical performance data for the fungicides by the MSPE method.

杀菌剂 Fungicides	线性范围 LR (ng/L)	相关系数 r	检出限 LOD (ng/L)	富集倍率 EF	日内相对标准偏差 Intra-day variation (RSD) (%)	日间相对标准偏差 Inter-day variation (RSD) (%)
乙烯菌核利 Vinclozolin	3.0-900.0	0.995	1.0	1494	4.2	5.8
腐霉利 Procymidone	15.0-4500.0	0.991	5.0	1765	3.8	4.7
灭菌丹 Folpet	15.0-4500.0	0.999	7.0	1849	4.5	5.2
灭菌磷 Ditalimfos	15.0-4500.0	0.999	5.0	1584	4.0	5.6

3.3.7 实际样品分析

为考察方法的适用性。对不同的基质样品, 自来水、水库水和葡萄汁中的四种杀菌剂进行萃取和测定。研究结果表明, 在自来水和葡萄汁中没有检测到杀菌剂残留; 但在水库水检测到含有 10.0 ng/L 的乙烯菌核利。对测定样品采用标准加入法 (乙烯菌核利浓度分别为 150.0 和 600 ng/L, 其他三种杀菌剂浓度分别加入 750 和 3000 ng/L) 平行测定 5 次, 分析结果列于表 7 中。该方法的加标回收率在 79.2%~102.4% 范围之间, 相对标准偏差在 3.4%~5.1% 之间。方法的精密度和重现性令人满意。

图 18 给出了加标前后水库水四个杀菌剂的色谱图。

表 7 自来水、水库水和葡萄汁中杀菌剂残留的测定

Table 7 Determination of the fungicides residues and relative recoveries for tap, reservoir water and grape juice samples.

杀菌剂 Fungicides	加标浓度 Spiked (ng/L)	葡萄汁 (Grape juice)			自来水 (Tap water)			水库水 (Reservoir water)		
		(n= 5)			(n=5)			(n=5)		
		检出	回收率	标准偏差	检出	回收率	标准偏差	检出	回收率	标准偏差
		Found (ng/L)	R ^a (%)	RSD (%)	Found (ng/L)	R (%)	RSD (%)	Found (ng/L)	R (%)	RSD (%)
乙烯菌核利 Vinclozolin	0.00	nd ^b			nd			10.0		4.8
	150.0	123.3	82.2	5.0	136.4	90.9	3.4	155.4	96.9	4.6
	600.0	540.0	90.0	4.6	570.0	95.0	4.5	557.2	91.2	4.3
腐霉利 Procymidone	0.00	nd			nd			nd		
	750.0	600.8	80.1	4.2	768.0	102.4	4.8	654.0	87.2	5.1
	3000.0	2856.0	95.2	4.3	2943.0	98.1	4.6	2979.0	99.3	4.3
灭菌丹 Folpet	0.00	nd			nd			nd		
	750.0	594.0	79.2	4.1	745.5	99.4	4.9	662.2	88.3	4.4
	3000.0	2859.0	95.3	3.8	2898.0	96.6	4.3	2955.0	98.5	3.9
灭菌磷 Ditalimfos	0.00	nd			nd			nd		
	750.0	672.0	89.6	4.4	738.0	98.4	4.0	710.2	94.7	4.9
	3000.0	2796.0	93.2	5.1	3018.0	100.6	3.7	2898.0	96.6	4.5

注 a R, 方法回收率. 注 b nd, 未检出。

3.3.8 MSPE 方法与其他方法比较

磁性固相萃取方法与其他方法在萃取手段、富集倍率、检出限、萃取时间等性能方面进行对比。曾在测定酰亚胺类杀菌剂使用的方法有多孔膜液-液萃取(MMLLE)^[339], 固相微萃取(SPME)^[340], 中空纤维液相微萃取(HF-LPME)^[341], 锥形膜液相微萃取(CSM-LPME)^[342]和固相萃取(SPE)^[24]。结果列在表 8 中。MSPE 与以上方法比较, 有更低的检出限和更高的富集倍率。与 SPE 相比较, MSPE 需要更少量的吸附剂和解析溶剂。

表8 磁性固相萃取与其他样品前处理方法测定杀菌剂比较

Table 8 Comparison of the current MSPE method with other sample preparation techniques for extraction of fungicides

方法 Method	仪器 Instrument	萃取手段 Extraction tool	检出限 LOD μg/L	线性范围 LR μg/L	富集倍率 EF	萃取时间 Extraction time/min	文献 Ref.
MMLLE	HPLC	1-chlorobutane	1.0	0–1000.0	118	-	[339]
SPME	GC-MS	PDMS (100 μm)	0.001-0.060	0.1–10.0	-	30	[340]
		PDMS (30 μm)					

		PA (85 μm)					
		PDMS-DVB (65 μm)					
		CW-DVB (65 μm)					
HF-LPME	GC-ECD	Toluene (3 μL)	0.004-0.025	0.1-10.0	135-213	20	[341]
CSM-LPM	micro-LC	Acetonitrile(100 μL)	1.1-1.9	2.0-100.0	55-59	20	[342]
		C18 cartridge (500 mg)					
SPE	GC-ECD	Acetonitrile-dichloromethane (5 mL) and <i>n</i> -hexane (2 mL)	0.1-15	0.5-800.0	-	30	[24]
			0.003-0.900				
MSPE	GC-ECD	G-Fe ₃ O ₄ (40.0 mg) Acetonitrile (3 mL)	0.001-0.007	for Vinclozolin 0.015-4.500	1494-1849	30	This method
			for the others				

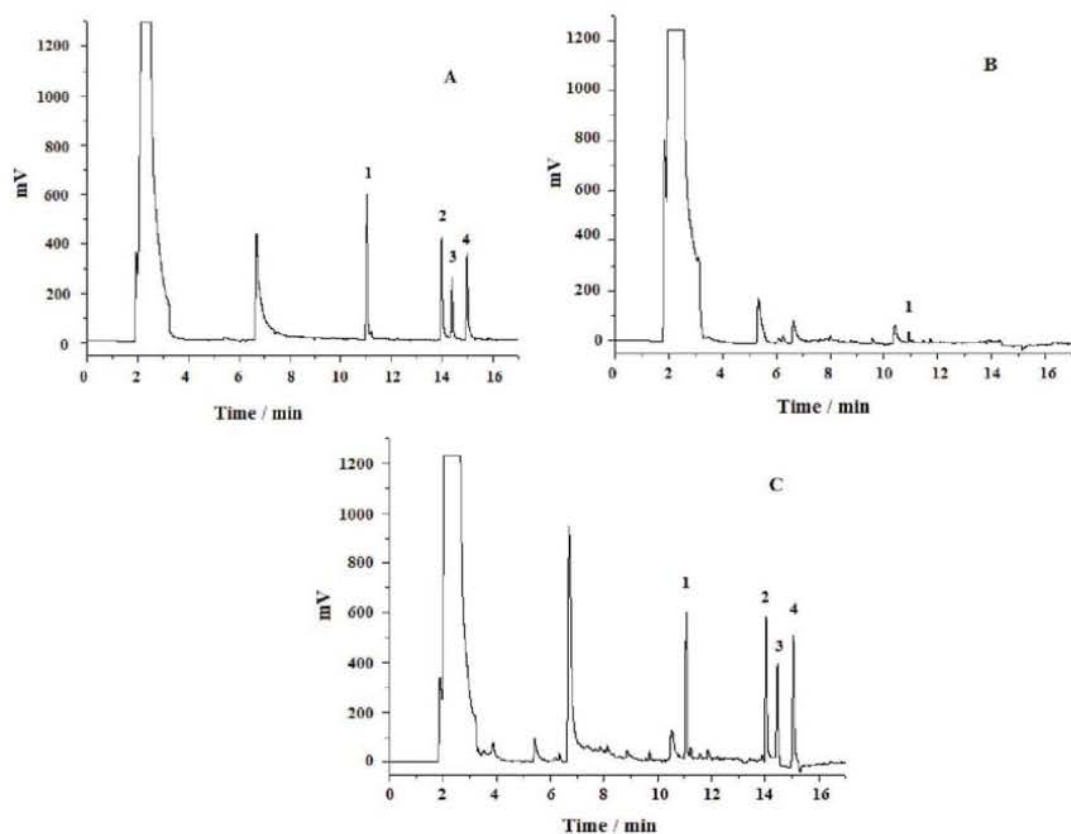


图 18 标样色谱图A，其加标各物质浓度分别为乙烯菌核利0.3 mg/L，腐霉利1.5 mg/L，灭菌丹1.5 mg/L，灭菌磷1.5 mg/L。B和C分别为水库水加标前后的色谱图（加标浓度为乙烯菌核利0.3 $\mu\text{g/L}$ ，其他1.5 $\mu\text{g/L}$ ）。1，乙烯菌核利；2，腐霉利；3，灭菌丹；4，灭菌磷。

Fig. 18 The typical chromatograms of (A) the standard solution with 0.3 mg/L of vinclozolin and 1.5 mg/L each of procymidone, folpet and ditalimfos, (B) reservoir water sample and (C) reservoir water sample spiked with 0.5 $\mu\text{g/L}$ of vinclozolin and 2.5 $\mu\text{g/L}$ each of procymidone, folpet and ditalimfos. Peak identification: (1) vinclozolin, (2) procymidone, (3) folpet, and (4) ditalimfos.

3.4 结论

建立了磁性石墨烯固相萃取 (MSPE) 与 GC-ECD 联用同时检测分析四种酰亚胺类杀菌剂(腐霉利、灭菌丹, 乙烯菌核利和灭菌磷) 残留的新方法, 并应用在水样和葡萄汁实际样品的测定。实验结果表明, MSPE 方法具有操作简单、富集倍率高、检出限低的特点, 而且由于石墨烯具有很强的吸附能力, 所以吸附剂用量少。实验结果令人满意。

4 磁性固相萃取与气相色谱联用测定水样中的酰胺类除草剂农药残留

样品的预处理在整个分析过程中常被认为是一个重要的步骤,它不仅清除了样品中的复杂基质,而且还能将待测物富集,从而降低检出限。当前,尽管有许多微萃取技术,应用最多的样品预处理技术仍然是液液萃取(LLE)^[343, 344]和固相萃取(SPE)^[345, 346]。与液液萃取相比,固相萃取技术具备有机溶剂用量少、操作简便和净化作用良好等优点^[347]。最近,人们开发出了一种新型固相萃取技术,它使用的是磁性或磁改性吸附剂,因此得名磁性固相萃取技术(MSPE)^[64]。现在MSPE技术已广泛应用于分析化学领域^[320-322, 348]。

纳米吸附材料由于具备比表面积大和独特的理化性质,从而体现出的高萃取能力、高萃取速率和高萃取效率的特性。这些特性已经在分析化学领域成为了研究重点。最近,石墨烯作为新型碳纳米材料吸引了更多的关注。Chen^[349]等人用石墨烯作为固相微萃取涂层(只有6-8 μm 厚度)涂覆在在不锈钢丝上,用以六种拟除虫菊酯的萃取,取得了比两种商业纤维(聚二甲基硅氧烷100 μm ;聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯65 μm)更高的提取率。王志研究小组合成了石墨烯纳米磁性材料($\text{G-Fe}_3\text{O}_4$),对水样中的氨基甲酸酯类农药进行预富集。这种方法的灵敏度比那些分散液-液微萃取^[350]和由超声辅助、表面活性剂增强的乳液微萃取^[351]所得到的结果更高。

酰胺类除草剂,作为一类重要的除草剂,在中国农业得到了广泛的应用,以控制不同的作物中的一些一年生草和宽叶杂草^[352, 353]。最近的研究表明,酰胺类除草剂和它们的代谢物能够引起人类淋巴球中姐妹染色单体的交换^[354]。世界卫生组织发布,丁草胺的危险等级为U(可能是有害的),乙草胺和异丙基草胺的等级为III(轻微有害)^[355],规定饮用水中丙草胺的含量不超过10 $\mu\text{g/L}$,甲草胺的含量不超过20 $\mu\text{g/L}$ 。欧盟已发布了水中每种农药的最大允许浓度,地表水中的最大含量为1 $\mu\text{g/L}$,饮用水中的最大含量为0.1 $\mu\text{g/L}$ ^[356]。常用的五种除草剂(甲草胺、乙草胺、丙草胺、异丙甲草胺和丁草胺)的化学结构如图19中所列。由于除草剂中包含苯环结构,它可与石墨烯中的非定域富电子体系形成强烈的 $\pi-\pi$ 相互作用。

为进一步扩展 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的应用,将GC-ECD作为检测工具,用 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子作为磁性固相萃取的吸附剂,从水样(自来水、水库水和雨水)中萃取上述五种酰胺类除草剂。结果表面,使用磁性固相萃取技术从实际水质样本中提取五种酰胺类除草剂的方法快速有效。

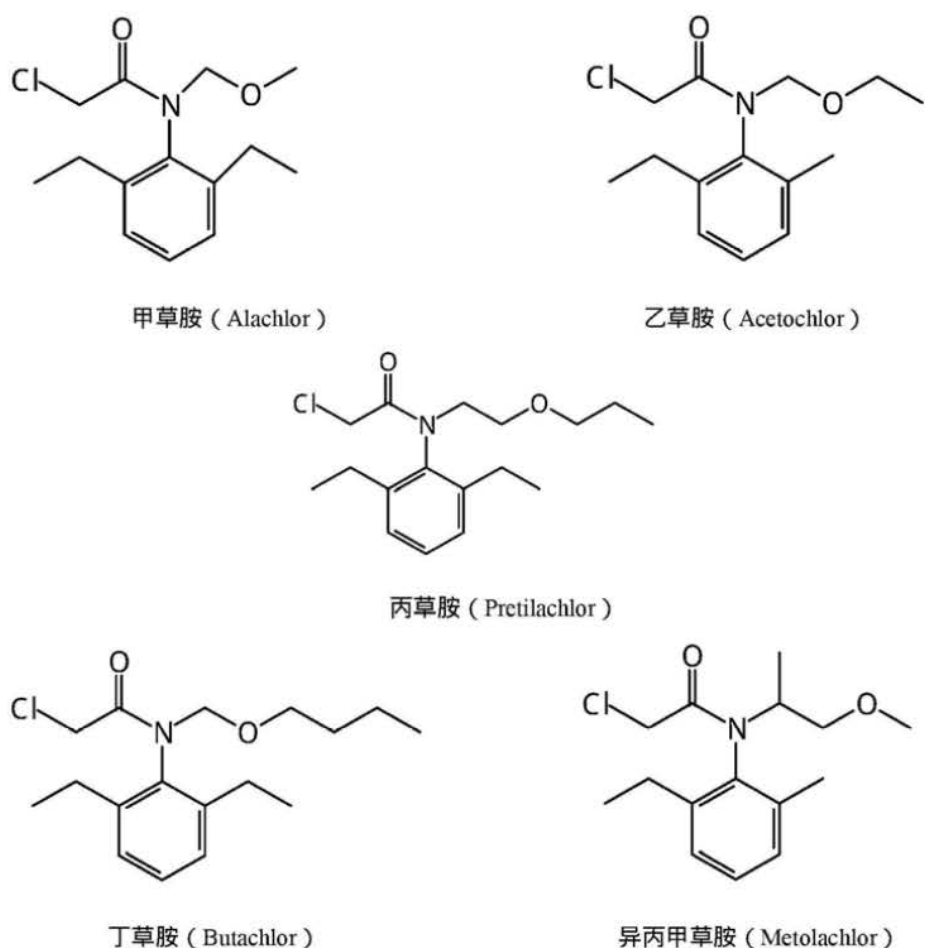


图 19 酰胺类除草剂的化学结构

Fig.19 The structure of chloroacetanilide herbicides

4.1 实验部分

4.1.1 试剂和材料

石墨粉 (50 目) 从博爱新化学试剂公司 (中国保定) 购买。酰胺类除草剂 (甲草胺、乙草胺、丙草胺、异丙甲草胺和丁草胺) 的农药标样从天津农业生态环境保护有限公司 (中国天津) 购买。盐酸 (HCl)、氢氧化钠 (NaOH)、丙酮、乙腈、甲醇、乙醇和所有其他试剂均从北京化学试剂公司 (中国北京, <http://www.crc-bj.com/>) 购买。实验过程中所用的二次去离子水由上海亚荣生化仪器工厂 (中国上海, <http://www.shyarong.com/>) 制造的 SZ-93 自动二次蒸馏器精制。

每种除草剂的标准储备溶液 (10.00 $\mu\text{g/mL}$) 是以丙酮做溶剂, 存储在 10.00 mL 的棕色容量瓶中。所有标准溶液需在 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下避光保存, 以免分解。实验过程中所使用的其他浓度水溶液现用现配, 用二次去离子水稀释储备标准溶液配制。

水库水来自保定唐县西大洋水库 (中国河北, 采集于 2011 年 7 月); 自来水样

从实验室（中国河北）现取；雨水样品于 2011 年 6 月在校园里收集，水库水和雨水在 -18 °C 下保存。所有水样在使用之前都必须经过孔径为 0.45 μm 的滤膜器过滤，以除去其中的颗粒物。

4.1.2 仪器

福立 GC-9790 II 气相色谱仪 (<http://www.cnfuli.com.cn/>)，配有分流/不分流进样系统与 ^{63}Ni 电子俘获检测器 (ECD)。

色谱条件：**KB-5 石英毛细管柱** (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm)，涂覆有 5% 苯基-二甲聚硅氧烷 (**Yingnuo**, <http://www.innosep.cn/>)。柱温：采取程序升温，初始温度为 70 °C，保持 1 min；随后以 15 °C/min 的加热速率升温至 230 °C；最后，以 5 °C/min 升温至 270 °C，并保持 8 min。进样口采取不分流进样，不分流时间 1 min。进样口温度为 270 °C，检测器温度 300 °C。载气：高纯氮气 ($\geq 99.999\%$)；流速为 2.0 mL/min；尾吹气为 30 mL/min；分流比 1:10，进样量为 1.0 μL 。

4.1.3 G-Fe₃O₄ 的合成

石墨烯是基于已报道的方法^[253, 316, 317]合成的，G-Fe₃O₄ 是根据以前所报道的方法进行合成，并通过扫描式电子显微镜描绘其特征^[318]。合成方法同 2.2.3。

4.1.4 磁性固相萃取过程

使用磁性石墨烯纳米粒子吸附含水试样中的除草剂步骤如下：首先，将 50.0 mg G-Fe₃O₄ 分别用 5.0 mL 丙酮、5.0 mL 甲醇和 5.0 mL 水清洗，加入到含有 200.0 mL 酰胺类除草剂水溶液的锥形瓶中。为使分析物完全吸附到 G，将其置于振荡器上震荡 40 min 使其几乎达到吸附平衡。将样品静置，用永久磁铁将 G-Fe₃O₄ 在锥形瓶底部聚集，并将大量的水溶液弃去，将剩余的少量溶液和 G-Fe₃O₄ 全部转移到一个 10.0 mL 的离心试管中。在离心管外壁放置一块磁铁，G-Fe₃O₄ 则会再次聚合使之与水相完全分离，剩余的少量溶液用吸管完全移除。用丙酮做解析剂，G-Fe₃O₄ 与 1.0 mL 丙酮涡旋 2 min 使分析物完全解析，用外加磁场使 G-Fe₃O₄ 再次聚合与丙酮完全分离，用微量吸液管将含有分析物的丙酮溶液取出。重复该解吸步骤三次。最后，将收集的解吸丙酮溶液在微量离心管在氮气保护下吹干。然后，将剩余物溶入 100.0 μL 丙酮中，取 1.0 μL 注入气相色谱系统进行分析。在下次使用之前，所用过的 G-Fe₃O₄ 用 5.0 mL 丙酮涡流洗涤 1 min，洗涤 2 次，然后用 5.0 mL 水洗 1 min。

4.2 结果与讨论

4.2.1 磁性固相萃取的最佳萃取条件

在此次实验中，对影响磁性固相萃取的实验参数进行研究，如 G-Fe₃O₄ 纳米复合材料的用量，萃取时间，样品溶液的 pH，离子强度和吸附条件等，以获得萃取酰胺类除草剂的最佳条件。在该实验中，所使用的水溶液中含有每种酰胺类除草剂的浓度为 5.0 μg/L，以研究不同实验条件下磁性固相萃取的最佳条件。

G-Fe₃O₄ 用量的影响

为选择出最佳 G-Fe₃O₄ 用量，探讨了从 5.0-75.0 mg G-Fe₃O₄ 在溶液中的用量。结果如图 20 所示，当 G-Fe₃O₄ 用量从 5.0-50.0 mg，分析物的峰面积迅速增长，然后几乎保持不变。因此，我们应用向样品溶液中加入 50.0 mg G-Fe₃O₄。

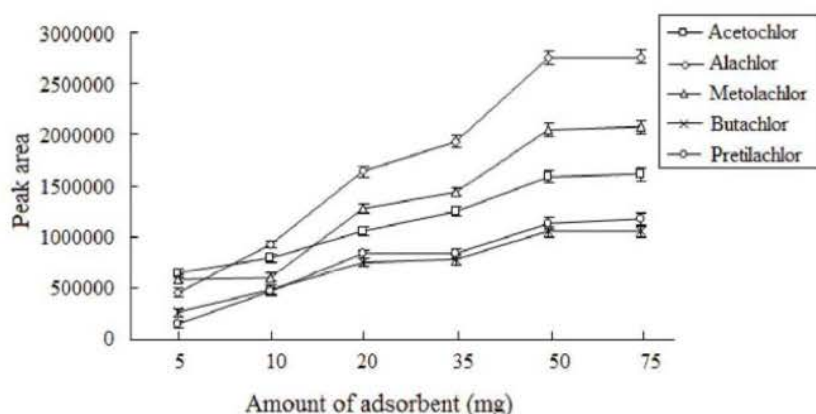


图 20 吸附剂 G-Fe₃O₄ 用量对除草剂峰面积的影响 (n=3)。萃取条件：试样，含有每种除草剂浓度为 5.0 μg/L 的 200.0 mL 水溶液；萃取时间，30 min；溶液 pH，7.0；解吸溶剂，3×1.0 mL 丙酮

Fig. 20 Influence of the amount of the G-Fe₃O₄ MNPs on the peak areas of the herbicides (n = 3). Extraction conditions: sample, 200.0 mL aqueous sample containing 5.0 μg/L each of the herbicides; extraction time, 30 min; sample pH, 7.0; desorption solvent, 3×1.0 mL acetone.

萃取时间的影响

一般说来，为获得分析物在吸附剂上的吸附平衡，需要充分的萃取时间。如图 21 所示，当萃取时间从 0 到 60 min 变化时，分析物的峰面积先增加，到 40 min 时，达到最大值，然后几乎保持不变。结果显示，在 40 min 时已达到吸附平衡。基于以上结果，对于以下的实验，选择萃取时间为 40 min。

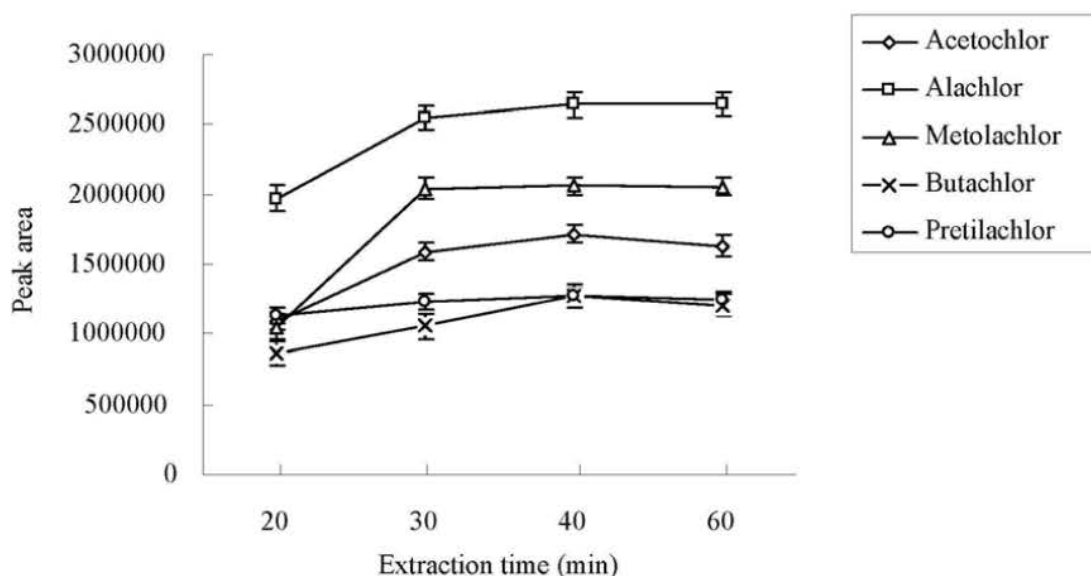


图 21 萃取时间对除草剂峰面积的影响 ($n=3$)。萃取条件：试样，含有每种除草剂浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 的 200.0 mL 溶液； $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 用量， 50.0 mg ；溶液 pH，7.0；解吸溶剂， $3 \times 1.0 \text{ mL}$ 丙酮

Fig. 21 Influence of extraction time on the peak areas of the herbicides ($n=3$). Extraction conditions: sample, 200.0 mL aqueous sample containing $5.0 \mu\text{g/L}$ each of the herbicides; amount of the $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$: 50.0 mg ; sample pH, 7.0; desorption solvent, $3 \times 1.0 \text{ mL}$ acetone.

离子强度和 pH 的影响

在磁性固相萃取过程中，样品溶液的 pH 也是一个影响水溶液中化合物吸附的重要因素，因为溶液的 pH 均影响分析物的稳定性和存在形式。因此探讨了 pH 在 4 到 9 时吸附剂对溶液酰胺类除草剂的吸附情况（可通过氢氧化钠或盐酸溶液来调节溶液 pH）。从图 22 可以看出，在 pH 为 5 时得到分析物的峰面积最大。所以，调节水溶液的 pH 为 5，以提高萃取效率。

为研究离子强度对化合物吸附效率的影响，选择使用氯化钠 (NaCl) 来改变样品溶液的离子强度。结果表明，当 NaCl 浓度在 $0\% \sim 20\%$ 时，离子强度对化合物吸附的影响是可以忽略的。因此，采用向样品溶液中不加 NaCl 。

解吸条件

选择使用不同的有机溶剂（丙酮、乙腈、甲醇和乙醇）作为解吸溶剂，研究从 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 吸附剂解吸除草剂情况。结果表明，乙腈和丙酮的淋洗能力相似，且都比甲醇和乙醇对酰胺类除草剂的解析能力强的多。在这个实验中，丙酮被用来作为解吸溶剂。

又研究了解吸溶剂丙酮的用量和解析时间对五种除草剂萃取的影响。结果发现（图 23），吸附剂用丙酮冲洗三次（每次 1.0 mL ）后，五种除草剂几乎完全能够从

G-Fe₃O₄ 中解吸下来。为消除目标物在吸附剂上的残余问题,在 G-Fe₃O₄ 下次使用前,要将用过的吸附剂分别用 3.0 mL 丙酮洗两次,再 3.0 mL 水洗一次。这样洗过之后,就完全检测不到除草剂,下次可以直接使用。根据实验情况,G-Fe₃O₄ 可重复使用 30 次,而且其萃取能力没有明显下降。

此外,在涡流条件下解吸时间对萃取效率也有影响。在解析时间从 0.5 到 4 min 的范围内,2 min 时解吸效率达到最大值,2 min 之后其各种除草剂的峰面积几乎保持不变。因此,选择解吸时间为 2 min。

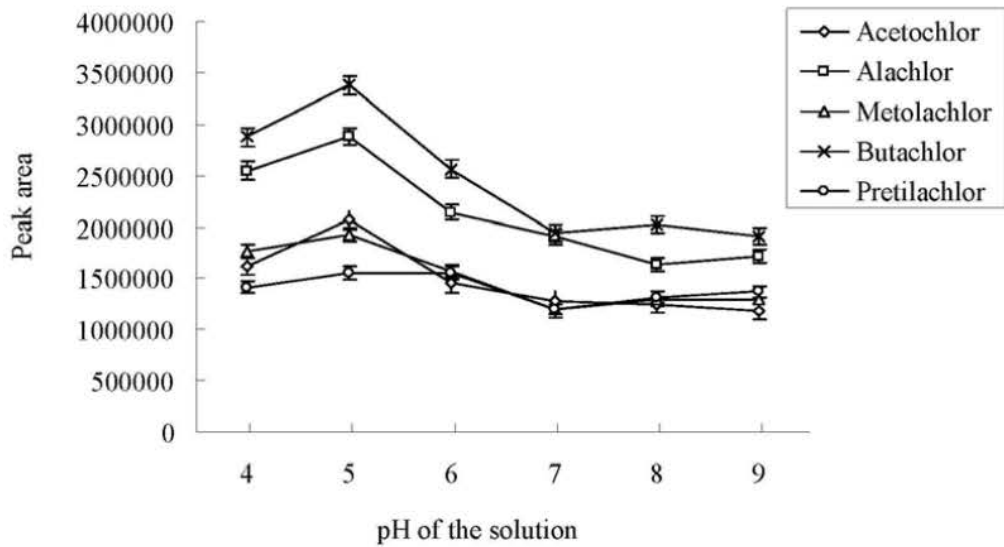


图 22 溶液 pH 对除草剂峰面积的影响 (n=3)。萃取条件: 试样, 含有每种除草剂浓度为 5.0 μg/L 的 200.0 mL 溶液; G-Fe₃O₄ 用量, 50.0 mg; 萃取时间, 40 min; 解吸溶剂, 3×1.0 mL 丙酮

Fig. 22 Influence of pH of the solutions on the peak areas of the herbicides (n = 3). Extraction conditions: sample, 200.0 mL aqueous sample containing 5.0 μg/L each of the herbicides; amount of the G-Fe₃O₄: 50.0 mg; extraction time, 40 min; desorption solvent, 3×1.0 mL acetone.

4.2.2 磁性固相萃取的富集因子

为评估所提出的磁性固相萃取方法对于五种酰胺类除草剂的萃取效率,根据文献上的方法^[48],富集因子 (EF) 的计算如下:

$$EF = \frac{C_{or}}{C_{aq}}$$

其中, C_{or} 和 C_{aq} 分别是分析物在 0.10 mL 丙酮中的浓度和在水性样品中的初始浓度。

根据实验计算结果,在最佳条件下,五种除草剂的富集倍率在 649 到 1078 之间 (表 9)。用 MSPE 方法所获得的富集倍率,比用分子印迹聚合物 (MIP) 作吸附剂,结合液-液-固微萃取 (LLSME) 萃取酰胺类除草剂方法的富集倍率要高^[357]。

表 9 方法的线性范围、富集倍率、检出限和相关系数

Table 9 The linear ranges, *EF*, detection limits and correlation coefficients of this method

除草剂	线性范围	相关系数	标准偏差	检出限	富集倍率
Herbicides	LR(ng/mL)	<i>r</i>	RSD (%) (<i>n</i> = 5)	LOD(ng/mL)	<i>EF</i>
甲草胺 Alachlor	0.200-20.0	0.9995	3.7	0.020	649
乙草胺 Acetochlor	0.200-20.0	0.9998	4.5	0.050	1003
丙草胺 Pretilachlor	0.200-20.0	0.9964	3.8	0.050	805
丁草胺 Butachlor	0.200-20.0	0.9996	4.4	0.020	1078
异丙甲草胺 Metolachlor	0.200-20.0	0.9973	4.3	0.050	1053

4.2.3 方法的线性范围、重现性和检出限

在以上最佳条件下，研究了某些定量参数，包括线性范围、相关系数 (*r*) 和检测限 (LOD)，结果如表 9 所列。确定了五种除草剂 (甲草胺、乙草胺、丙草胺、异丙甲草胺和丁草胺) 浓度范围在 0.20~20.00 ng/mL 的七种浓度水平 (0.20, 0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 10.00 和 20.00 ng/mL) 的校正曲线。相关系数 (*r*) 范围在 0.9964~0.9998 之间。信噪比 (*S/N*) 为 3，除草剂的检出限范围分别为 0.020 µg/L (甲草胺和丁草胺) 和 0.05 µg/L (乙草胺，丙草胺，异丙甲草胺)。为评估方法的精密度，通过五次平行萃取测定每种 5.00 ng/mL 除草剂的加标溶液，研究了磁性固相萃取的重现性。产物重现性用相对标准偏差 (RSD) 表示，其范围在 3.7% 到 4.5% 之间。这些结果表明，磁性固相萃取方法具有高灵敏度和良好的重现性。

4.2.4 水样的分析及回收率实验

为研究磁性固相萃取方法的适用性，使用该方法对雨水、自来水 and 水库水中的酰胺类除草剂含量进行了测定。从检测结果发现，自来水或雨水样品没有除草剂残留；而在水库水中发现乙草胺浓度为 0.12 ng/mL。

在水样中酰胺类除草剂标准溶液在 1.00 和 10.00 ng/mL 两个浓度水平上，研究了该方法对除草剂的回收率。五种除草剂在自来水、水库水和雨水溶液中的回收率列于表 10，结果显示在相对标准偏差于 3.2% 到 5.6% 之间时，回收率范围为 80.7% 到 105.3%。图 23 是从五种除草剂浓度均为 3.00 ng/mL 的水库水样品中萃取五种酰胺类

除草剂的色谱图。

表 10 除草剂残留物的含量测定以及水库水、自来水和雨水试样的回收率

Table 10 Determination of the herbicide residues and recoveries for reservoir, tap and rain water samples.

Herbicides	Spiked (ng/mL)	Rain water (n= 5)			Tap water (n=5)			Reservoir water (n=5)		
		Found (ng/mL)	R ^a (%)	RSD (%)	Found (ng/mL)	R ^a (%)	RSD (%)	Found (ng/mL)	R ^a (%)	RSD (%)
Alachlor	0.00	nd ^b			nd ^b			nd ^b		
	1.00	0.87	86.5	4.0	0.85	84.7	4.2	0.85	85.2	4.6
	10.0	9.16	91.6	5.6	10.2	102.2	4.0	9.35	93.5	4.5
Acetochlor	0.00	nd ^b			nd ^b			0.12		5.2
	1.00	0.80	90.1	5.2	0.83	82.8	4.8	0.94	82.3	5.0
	10.0	10.4	103.8	5.0	10.3	103.4	4.3	8.50	84.0	4.3
Pretilachlor	0.00	nd ^b			nd ^b			nd ^b		
	1.00	1.03	103.0	4.6	0.84	84.3	4.9	0.81	80.7	4.0
	10.0	10.5	105.3	4.4	10.5	105.1	3.8	9.50	95.0	4.1
Butachlor	0.00	nd ^b			nd ^b			nd ^b		
	1.00	0.81	81.3	4.1	0.81	81.4	4.6	0.87	87.0	4.7
	10.0	10.1	100.7	3.7	9.91	99.1	4.3	9.62	96.2	4.6
Metolachlor	0.00	nd ^b			nd ^b			nd ^b		
	1.00	0.88	87.8	5.1	0.87	87.0	3.3	0.84	84.4	3.2
	10.0	8.67	86.7	4.7	98.5	98.5	3.6	8.83	88.3	3.4

注 a : R, 回收率; 注 b:nd, 未检出。

4.2.5 石墨烯磁性纳米材料 MSPE 与其它样品前处理技术的比较

将 MSPE 与当前其他样品前处理 (如基于分子印迹技术液液分散固相微萃取 MIP-LLSME^[357]、SDME^[358]、SPE-DLLME^[359]、SPME^[360]) 在萃取材料、LOD、RSD、EF 和吸附时间几个方面进行对比。所得数据列于表 11 中。MSPE 的检出限比除 MIP-LLSME 以外的其他前处理方式都高。但是, 其检出限远远低于欧盟委员会规定的除草剂在水中的最低限量, 而且, MSPE 所用时间比除 SDME 以外的其他方法短。与其他前处理方式相比, MSPE 具有无需有毒溶剂, 吸附剂用量少的优点。另外, MSPE 技术操作简单, 分离快速便捷, 无需其他特别装置。

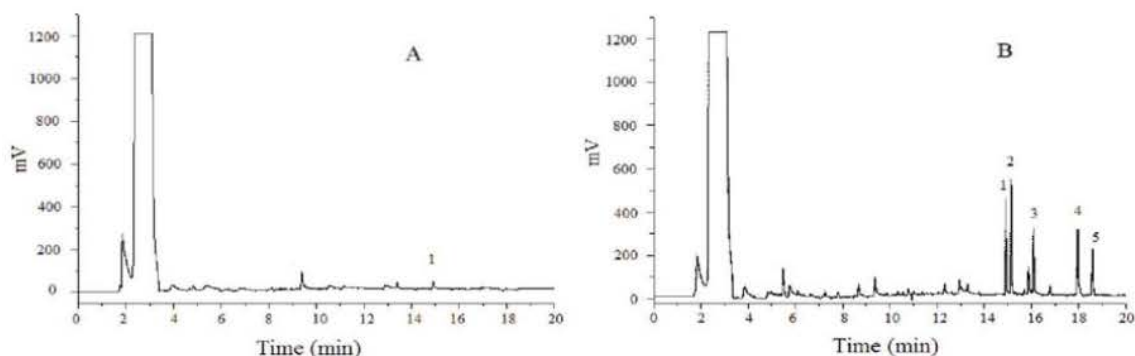


图 23 (A) 水库水样和 (B) 加入酰胺类除草剂标准浓度均为 3.0 ng/mL 的水库水样的典型色谱图。各峰所代表物质：(1) 乙草胺，(2) 甲草胺，(3) 异丙甲草胺，(4) 丁草胺，(5) 丙草胺

Fig. 23 The typical chromatograms of (A) reservoir water sample and (B) reservoir water sample spiked with each of the chloroacetanilide herbicides at 3.0 ng/mL. Peak identification: (1) acetochlor, (2) alachlor, (3) metolachlor, (4) butachlor and (5) pretilachlor.

表 11 MSPE 与其他前处理方式在对酰胺类除草剂萃取性能的比较

Table 11 Comparison of the current MSPE method with other sample preparation techniques for the extraction of chloroacetanilide herbicides

方法 Methods	萃取材料 Extraction materials	检出限 LODs (ng/mL)	相关系数 RSDs (%)	富集倍率 <i>EF</i>	萃取时间 Extraction time (min)	参考文献 References
MIP-LLSME-HPLC	MIP and toluene (100 μ L)	0.2-2.8	3.1-4.5	70-210	80	[357]
SDME-GC- μ ECD	1.6 μ L toluene	0.0002-0.1140	3.9-11.7	—	15	[358]
SPE-DLLME-GC-MS	Multiwalled carbon nanotubes (100 mg)	0.01-0.03	2.6-4.9	—	>100	[359]
SPME-GC-MS	Polydimethylsiloxane fibre	0.001-0.003	4.6-8.6	—	60	[360]
MSPE-GC-ECD	Graphene (50 mg)	0.020-0.050	3.7-4.5	649-1078	40	This method

4.3 磁性固相萃取与悬浮固化萃取、液液分散微萃取结合测定酰胺类除草剂

为了进一步提高方法的灵敏度,又在此实验基础上分别与悬浮固化萃取和液液分散萃取结合测定酰胺类除草剂。其操作过程如下:

与悬浮固化结合萃取:按照以上实验中的优化条件,用磁性石墨烯将水中酰胺类除草剂经过一段时间的吸附后,用丙酮进行解析。将含有酰胺类除草剂的丙酮溶液分散到含有一定水体积的离心管中,调节溶液 pH 值,加入一定量萃取剂。经过一段时

间的涡旋萃取、离心后，将离心管静置在含有冰块的烧杯中。等萃取剂凝结成固体后将其取出，在一个小离心管中融化，用微量进样针取 1.0 μL 进样检测。在实验过程中，研究了解析溶剂体积、水体积与萃取剂用量的关系，溶液 pH 值，离子强度以及萃取剂，萃取剂用量，萃取时间的影响。但优化后的结果不令人满意，其灵敏度没有提高。其原因：其一，盐的增加能够提高目标分析物在萃取剂与水相之间的分配系数，但由于盐在萃取剂中的溶解度较大，对气相仪器有较大的伤害，因此选择不加盐。其二，由于萃取剂在水中有一定溶解度，在解析溶剂体积、水体积和萃取剂用量优化条件下萃取剂用量较大，对目标分析萃取浓度低，体现不出萃取剂的富集作用。因此，磁性固相萃取不能与悬浮固化微萃取结合来提高分析灵敏度。

与液液分散萃取微萃取结合萃取^[286]：按照以上实验中的优化条件，用磁性石墨烯将水中酰胺类除草剂经过一段时间的吸附后，用丙酮进行解析。将含有酰胺类除草剂的丙酮溶液分散到含有一定水体积的离心管中，调节溶液 pH 值，加入一定量萃取剂。经过一段时间的涡旋分散萃取，静置离心，将沉在离心管底部的萃取剂用微量进样器取 1.0 μL 进样分析。在这一实验中，研究了水体积、萃取剂、萃取剂用量、萃取时间、溶液 pH 值、离子强度对萃取效率的影响。DLLME 优化后的条件为水体积 10.0 mL，萃取剂为氯苯，萃取剂用量 35.0 μL ，萃取时间 1 min，溶液 pH 值为 5.0，不加盐。其富集倍率和灵敏度均有提高，结果令人满意。其对比数据列于下表 12 中。

表 12 MSPE 与 MSPE-DLLME 方法在富集倍率、检出限上的比较
Table 12 comparison of MSPE with MSPE-DLLME methods for EF and detection limits.

除草剂 Herbicides	MSPE		MSPE-DLLME	
	检出限 LODs	富集倍率	检出限 LODs	富集倍数
	($\mu\text{g/L}$)	<i>EF</i>	($\mu\text{g/L}$)	<i>EF</i>
甲草胺 Alachlor	0.020	649	0.015	4002
乙草胺 Acetochlor	0.050	1003	0.010	3490
丙草胺 Pretilachlor	0.050	805	0.030	3896
丁草胺 Butachlor	0.020	1078	0.010	3399
异丙甲草胺 Metolachlor	0.050	1053	0.030	3647

4.4 结论

这项研究中，基于石墨烯的磁性固相萃取方法成功地应用于水样中五种酰胺类除草剂（甲草胺、乙草胺、丙草胺、异丙甲草胺和丁草胺）的萃取。由于石墨烯纳米粒子吸附容量大，因此在此方法中只需要少量的吸附剂。磁性固相萃取方法可以避免固相萃取中遇到的耗时的过柱或过滤操作，且易使相分离。磁性固相萃取也可和液液分散微萃取结合测定水样中五种酰胺类除草剂，其富集倍率明显增加，测定检出限降低，灵敏度增加。这些结果证明基于石墨烯的磁性固相萃取方法灵敏有效，并且可以和液

液分散微萃取结合 ,在应用于不同样品中萃取其他痕量苯环形式的污染物具有很大的发展潜力。

5 氧化石墨烯固相微萃取涂层与气相联用测定水中多环芳烃

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 是分子中含有两个或两个苯环以上并以稠环方式连接在一起的一系列烃类化合物及其衍生物, 至今为止已发现 400 多种。在自然界中这类化合物存在着生物降解、水解、光作用裂解等消除方式, 使得大气、水及土壤中的 PAHs 含量始终有一个动态的平衡, 从而保持较低的浓度水平。但是近些年来, 随着人类生产活动的加剧, 工业生产 (如炼焦、石油精炼、电解铝)、有机物热解或不完全燃烧 (如能源消耗、垃圾焚烧、植物燃烧) 等产生大量的 PAHs, 破坏了其动态平衡, 并大量增加, 从而使动、植物受到污染, 通过食品和大气进入到人体。

PAHs 具有毒性、持久性和长距离迁移能力, 能够致癌, 致畸, 致突变, 而被列入典型持久性有机污染物 (POPs)。在已知的 500 多种致癌物中, 有 200 多种和多环芳烃有关^[361], PAHs 已成为癌症的代名词。PAHs 的危害已引起科学界和政府决策部门的关注。欧洲把 6 种 PAHs 作为目标污染物; 1990 年我国提出的水中优先控制的 68 种污染物中, 多环芳烃类化合物有 7 种; 国际癌研究中心(IARC)(1976 年)列出的 94 种对实验动物致癌的化合物中有 15 种属于多环芳烃; 1976 年美国环保局提出的 129 种“优先污染物”中, 多环芳烃类化合物有 16 种, 包括: 萘(Nap)、蒽(An)、芘(Py)、苊(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flua)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(IcdP)、二苯并[a,h]蒽(DahA)、苯并[ghi]芘(BghiP)^[362]。多环芳烃在水体中可呈三种状态: 吸附在悬浮性固体上; 溶解于水; 呈乳化状态。已知的地表水中的多环芳烃有 20 余种, 地下水和海水中也检测了多环芳烃。因此, 要对水中多环芳烃的含量进行检测。

随着科学技术的不断进步, 多环芳烃的检测方法也在不断地发展变化, 从开始的柱吸附色谱、纸色谱、薄层色谱 (TLC) 和凝胶渗透色谱 (GPC)^[363]发展到如今的气相色谱 (GC)^[364]、反相高效液相色谱 (RP-HPLC)^[365], 质谱分析技术, 以及各种分析方法之间的联用技术等。近几年来多环芳烃的分析方法发展迅速, 出现了如微波辅助溶剂萃取^[364]、固相微萃取^[366]、超临界流体^[367], 搅拌棒萃取^[368]等多种新的分析技术。而固相微萃取技术由于其集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 且操作简单, 无需溶剂的特点受到多数分析工作者的青睐。

石墨烯是含有二维碳六环结构, 含有大的离域 π 电子共轭体系, 可以和芳香类物质产生强烈的相互作用。PAHs 多具有苯环结构, 形成大的共轭体系, 在 PAHs 和石墨烯之间可产生 π - π 相互作用, 因此石墨烯可以作为 PAHs 良好的吸附剂对水体或气相中的 PAHs 进行萃取。

实验采用溶胶凝胶的方法, 将氧化石墨烯与端羟基聚甲氧基硅氧烷结合制备 GO-PDMS 固相微萃取涂层涂覆在腐蚀后的不锈钢纤维上, 制成固相微萃取纤维, 并安装在 5 μ L 微量进样器中作为固相微萃取装置。所合成的涂层耐水, 耐溶剂, 使用寿命长。将浸入-固相微萃取 (DI-SPME) 与 GC-FID 结合来检测水中微量 PAHs 的含

量。

5.1 实验部分

5.1.1 试剂和材料

萘(Naphthalene) bp, 221.5 °C, 联苯(Biphenyl) bp, 255 °C, 芴(Acenaphthene) bp, 277.5 °C, 芴(Fluorene) bp, 293.6 °C, 菲(Phenanthrene) bp, 337.4 °C, 荧蒹(Fluoranthene) bp, 375 °C, 丙酮, 甲基三甲氧基硅烷(MTMOS), 羟端基聚甲氧基硅烷(HO-PDMS), 氯化钠, 石墨粉末(50目)和其他试剂购自博爱新试剂公司。不锈钢丝(304, o.d. 310 μm)和5.0 μL微量进样器购自上海高鸽工贸有限公司。

六种多环芳烃化合物标准储备液用丙酮溶解到100.0 mL的褐色容量瓶中, 浓度分别为1.00 mg/L。其他使用工作溶液用丙酮稀释以上标准溶液到所需浓度。所有标准溶液和工作溶液在暗处4 °C保存。自来水取自实验室, 矿泉水买自当地超市, 河水采自唐河水。所有水样在使用前都经过0.45-μm的纳滤膜过滤处理。

实验过程中使用的二次蒸馏水用上海亚荣生化仪器公司的SZ-93自动双重纯水蒸馏仪制备。

5.1.2 仪器

福立 GC-9790 II 气相色谱仪 (<http://www.cnfuli.com.cn/>), 配有分流/不分流进样系统与氢离子火焰检测器。

色谱条件: KB-wax石英毛细管柱 (30 m× 0.32 mm× 0.25 μm), 涂覆有聚乙二醇(Kromat, <http://www.kromat.com.cn/>)。柱温: 采取程序升温模式, 初始温度为50 °C, 保持1 min; 随后以5 °C/min的加热速率升温至80 °C; 最后, 以30 °C/min升温至255 °C。进样口采取分流进样, 分流比1:10。进样口温度为250 °C, 检测器温度270 °C。载气: 高纯氮气 (≥ 99.999%); 流速为2.0 mL/min; 尾吹气为30 mL/min。

85-2B型恒温磁力搅拌器(Jinyi, <http://jtyl.testmart.cn/>), 超声波清洗器(SK5200H, KUDOS, <http://www.kudoschina.com/>)。TG209F1热重分析仪(NETZSCH, 德国), JSM-7500F扫描电镜(JEOL, 日本), FTIR-850 傅里叶变换红外光谱仪 (港东, 中国天津)。

5.1.3 固相微萃取纤维的制备

溶胶的合成

首先先将石墨粉进行氧化制成氧化石墨烯 (GO)。GO表面含有环氧, 羧基以及羟基基团^[317]。

然后按照以下步骤合成固相微萃取涂层。20 mgGO与100 μL 的MTMOS, 100 μL 的HO-PDMS, 一起放入微量离心管中, 超声30 min使其完全混合。接着70 μL 的三氟乙酸(TFA, 含5%的水)加入到反应体系, 再超声5 min。所得溶液为制备固相微萃取涂层的溶胶溶液。

固相微萃取纤维的制备

直径为310 μm 的不锈钢丝在王水中浸入2 cm, 浸泡腐蚀到不锈钢丝直径为140 μm 。腐蚀后的不锈钢丝用二次蒸馏水进行洗涤, 并在干燥器中室温干燥24 h。凹凸不平的不锈钢表面将增加纤维和涂层之间的接触面积。

将腐蚀端垂直浸入溶胶溶液保持30 min后, 凝胶涂层在不锈钢丝表面形成。干燥30 min后, 再次将涂覆的不锈钢丝浸入到溶胶溶液中, 然后拉出, 再干燥。涂覆过程可重复, 直到涂层为所需厚度为止。保证涂层长度为1.5 cm。将涂好的纤维在干燥器中室温干燥24 h。在使用前将涂覆好的纤维在氮气氛围中进行活化: 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 h, 200 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 h, 300 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 h。

将5- μL 的微量进样器内芯去掉, 将针端截掉1 cm。把活化好的纤维安装到微量进样器中, 做成固相微萃取装置。

5.1.4 萃取过程

31.0 mL的玻璃瓶中加入30.0 mL水样, 六种多环芳烃样品的浓度分别为0.250 $\mu\text{g/mL}$, 加入磁子。小瓶立即用特氟龙胶帽进行封装以防止样品挥发。固相微萃取装置插入到小瓶浸入到液体中, 将固相微萃取涂层推出。(萃取最佳温度为35 $^{\circ}\text{C}$, 不加盐。)以500 rpm磁力搅拌40 min后, 将涂层缩回到进样器套管中, 立即从玻璃瓶中拔出, 插入到气相进样口, 255 $^{\circ}\text{C}$ 保持4 min。当纤维插到进样口后, 立即启动程序升温。

每天开始实验之前, 将纤维在气相进样口255 $^{\circ}\text{C}$ 活化30 min。在每次实验后再进行一次进行解析, 以确定纤维中没有干扰杂质。

5.2 结果与分析

5.2.1 涂层的性能

经过热处理前后GO(图24A)和经过热处理后涂层(图24B)的热重曲线图如图24所示。样品在氮气保护下, 以10 $^{\circ}\text{C/min}$ 的升温速度升至500 $^{\circ}\text{C}$, 保存50~500 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间的样品失重情况。图中24a为热处理后GO的热重曲线图, 图中24b表示的是未活化GO的热失重曲线图。在曲线24b中, 温度在150~200 $^{\circ}\text{C}$ 区间有一个明显失重, 这是由于GO中的某些含氧基团的脱除造成的^[369]。而在图24a和24B中在这一温度区

间没有明显失重，可能由于未参与反应的GO中的羧基、羟基等基团在经过热处理后已经脱除。在图24B中在低于350 °C时样品几乎没有失重，说明所合成的涂层热稳定性好，能够满足气相分析热稳定性的要求。

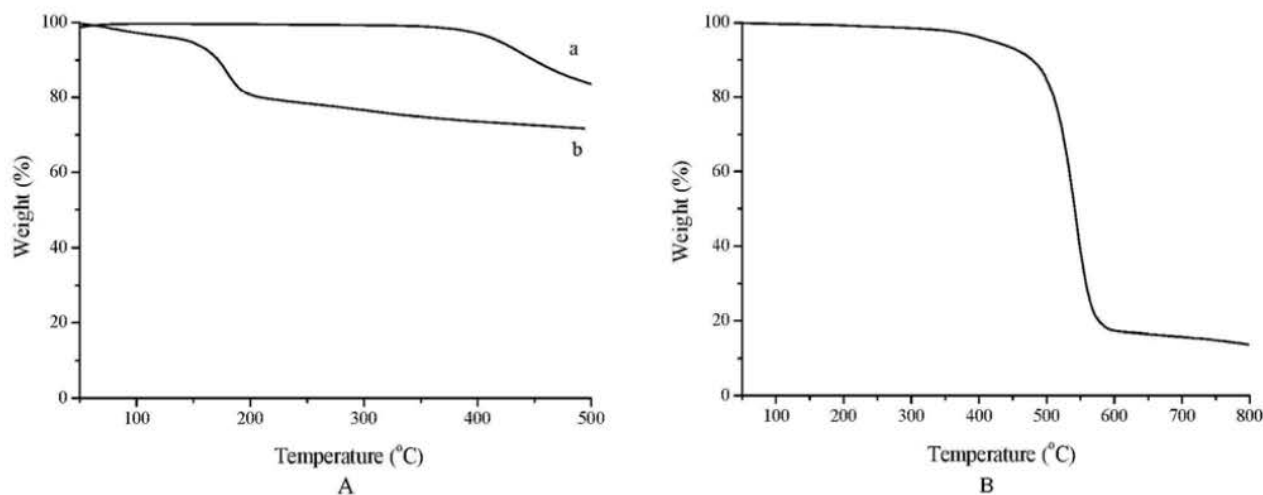


图 24 GO(A)和G-PDMS涂层(B)的TGA曲线

Fig. 24 TGA curve of GO (A) and G-PDMS coating (B).

图25中a、b分别为GO和活化后GO-PDMS涂层的红外谱图。以KBr压片，扫描范围4000~500 cm^{-1} 。图a中在3422、1684、1400、1213、1070 cm^{-1} 处分别为-OH、C=O、羧酸中的C-O键、酚的C-O键、环氧基的吸收峰。在图b中，-OH峰出现在3443 cm^{-1} ，Si-O-Si的吸收峰出现在1101、1022和801 cm^{-1} 处。C=O和酯键中的C-O的吸收峰分别为1636、1263 cm^{-1} ，说明GO与HO-PDMS形成酯键键合在一起。

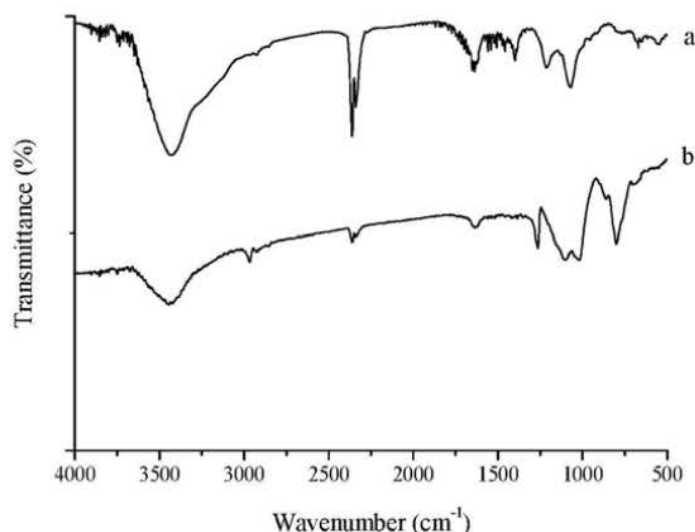


图25 GO(a)和GO-PDMS(b)的红外谱图

Fig. 25 FT-IR spectrum of GO (a) and GO-PDMS coating (b).

涂层的微观结构用SEM图来表征。图26A，为涂层的断裂层SEM图，a为不锈钢纤维，b为涂层断裂面。在不锈钢纤维上可以看到被王水蚀刻的凹槽，增加涂层和纤维之间的接触面积，提高涂层的附着能力；b中涂层断裂面是不光滑的，并有一些孔洞。图26B为涂层表面结构，涂层的表面粗糙不平，多有褶皱，这可以提高涂层的表面积，从而提升纤维的萃取能力。

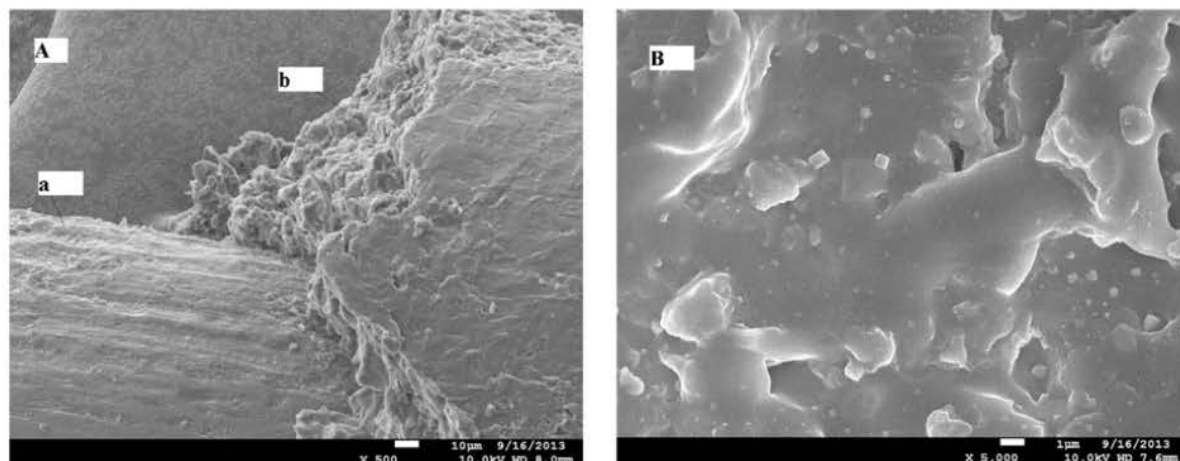


图 26 G-PDMS涂层纤维的扫描电镜图（A为放大500倍图，B为放大5000倍图）

Fig. 26 Scanning electron micrograph images of G-PDMS coated fiber at a magnification of (A) 500-fold and (B) 5,000-fold.

涂层的使用寿命

固相微萃取涂层的使用寿命是影响其实际应用的一个重要因素。涂层可能会由于暴露在有机溶剂，水和高温中遭到碰坏。实验过程中显示出此涂层在浸入模式中使用200次后其萃取效率没有明显的改变。

把纤维放入丙酮1 h涂层不发生溶胀的现象，在乙醇溶液中0.5 h基本不溶胀。

正是由于涂层和腐蚀金属内芯表面之间的较大的接触面积，较薄的涂层厚度，以及GO-PDMS的耐水、耐溶剂和良好的热稳定性，使此纤维有较长的使用寿命。

5.2.2 实验条件的优化

先对解析模式进行优化。实验条件：31.0 mL的玻璃瓶中加入30.0 mL水样，六种多环芳烃样品的浓度分别为0.25 $\mu\text{g/mL}$ ，加入磁子。固定磁子的转速和实验温度（室温），萃取时间30 min，不加盐。

解析条件的优化

解析温度的优化：考虑到涂层的热稳定性，分析物的挥发性以及毛细管柱的最高允许使用温度，把解析温度控制在150到255 $^{\circ}\text{C}$ 之间，固定解析时间为5 min。实验

结果表明,随着解析温度的增加,分析物峰面积也逐渐增加。在255 °C时,六种多环芳烃的峰面积达到最大,且在进行重复解析时,没有发现分析物残留在固相微萃取纤维上。因此,确定解析温度为255 °C。

固相微萃取纤维在进样口的保持时间的选择。固定解析温度为255 °C,改变纤维在进样口的保持时间从0.5 min到9.0 min进行测定。并在每次进样解析后,再重复解析一次,以检验是否有分析物残余在纤维上。解析刚开始随着时间的延长,各物质峰面积逐渐增加,在4.0 min以后,峰面积基本不变,而在此时,在二次解析时以检测不到纤维上有分析物残余。因此选择在255 °C时,解析4.0 min为纤维在进样口的保持时间长。

萃取条件的优化

在萃取条件中,对萃取时间、萃取温度、转速和离子强度的影响进行了优化。

萃取时间的影响:图27为萃取时间的影响。萃取时间是影响萃取效率的一个重要因素。在直接浸入固相微萃取中萃取分析物在样品基质和纤维涂层之间迁移直至达到平衡。由于在涂层表面所形成的静态水分子层,使目标分析物从样品基质到涂层表面迁移速度较慢。所需要的平衡时间就长。从图中可以看出,随着时间的延长,各分析物的峰面积逐渐增加,在60和70 min时,各物质的峰面积变化不大。说明在60 min时,各物质的萃取基本达到平衡,因此选用60 min作为最佳萃取时间。

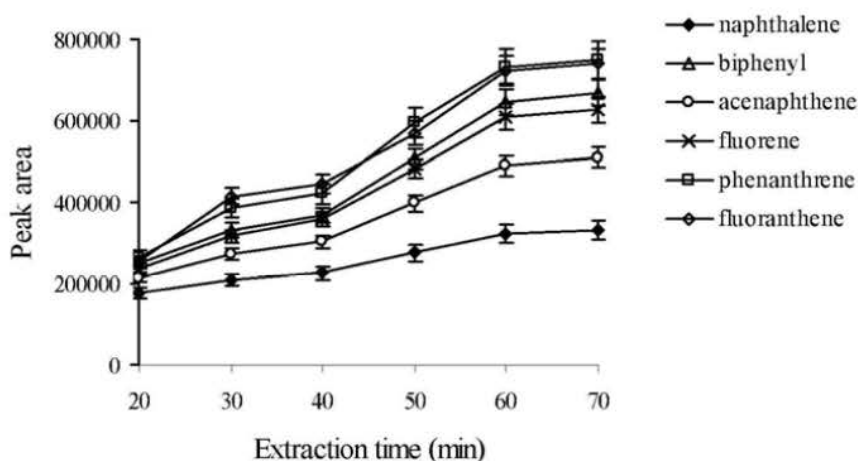


图 27 DI-SPME中萃取时间的影响

Fig. 27 The influence of extraction time in DI-SPME.

萃取温度的影响:图28为萃取温度的影响。温度的增加有利于加快平衡,使平衡时间缩短。但另一方面,涂层对分析物的吸附是一个放热过程,温度的增加会导致分析物在涂层和样品之间分配系数下降。因此温度的这两种相反的影响需要进行优化来获得最高的灵敏度。由图所示,在20到40 °C时随温度的增加峰面积逐渐增大,

在40 °C后随温度的增加峰面积逐渐下降。这说明在40 °C时，萃取过程已达平衡，因此选用40 °C。

搅拌速率的影响：图29为搅拌速率的影响。有效的搅拌有助于减弱涂层表面的静态分子层，使样品基质同涂层之间传质速度加快，有利于缩短平衡时间。由图所示，转速在500 rpm时联苯的峰面积为最大值，而其他物质在500 rpm前后峰面积变化不大，因此选用转速为500 rpm为最佳转速条件。

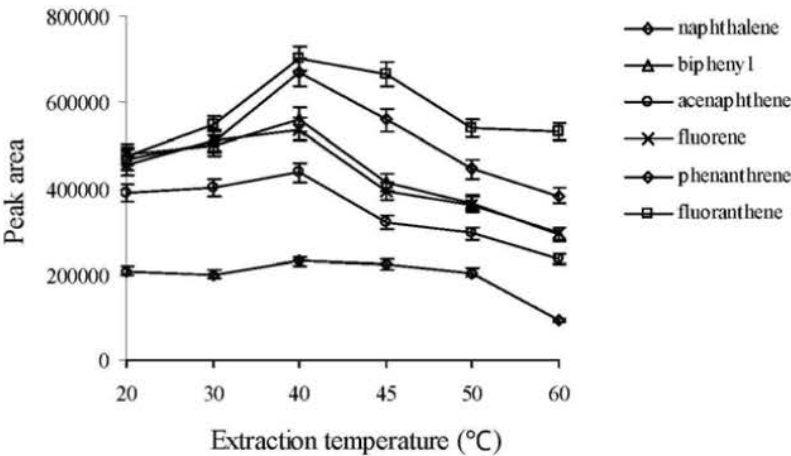


图 28 DI-SPME中萃取温度的影响

Fig. 28 The influence of extraction temperature in DI-SPME.

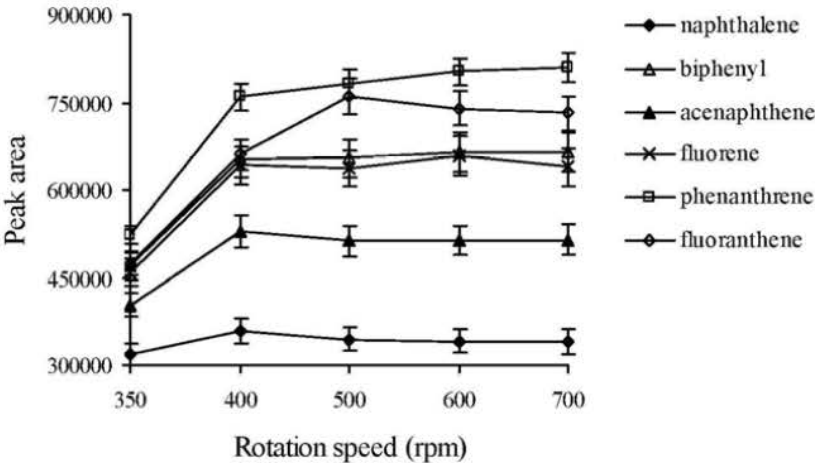


图 29 DI-SPME中转速的影响

Fig. 29 The influence of rotation speed in DI-SPME.

离子强度的影响：图30为溶液离子强度对峰面积的影响。在溶液中加入NaCl来改变溶液的离子强度。在直接浸入固相微萃取中，虽然加盐有利于降低PAHs在水中

的溶解度从而会增加涂层对PAHs的吸附，但另一方面加盐可能会改变涂层表面静态液层的物理结构导致扩散速率降低，而且离子强度的增加对于有共轭结构的PAHs来讲其结构不易受其影响^[370]。再有，盐的加入可能会对涂层表面有一定程度的破坏。从图中可以看出，盐的加入对各物质峰面积的影响不大。因此选择不加盐。

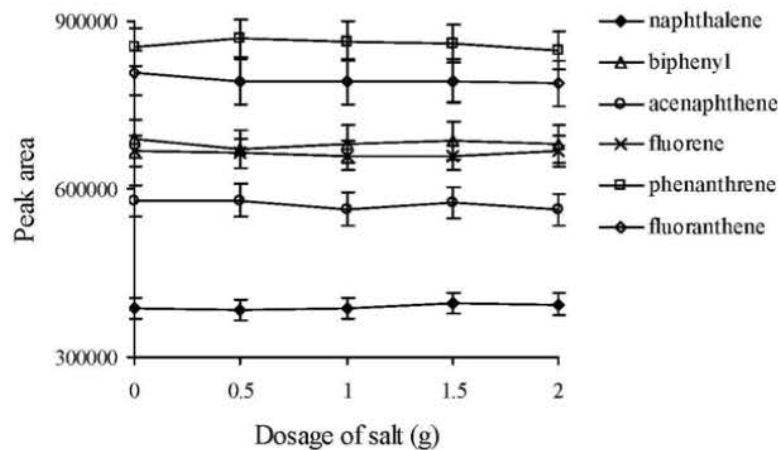


图 30 DI-SPME中离子强度的影响

Fig. 30 The influence of ion strength in DI-SPME.

5.2.3 方法的线性范围、重现性和检出限

在确定优化后的最佳条件下，对浸入法的线性范围，相关系数，检出限，日内、日间和纤维之间的重现性进行测定。所得数据列于表13中。

表13 浸入-固相微萃取方法中测定多环芳烃化合物的分析数据

Table 13 Analytical performance data for the PAHs by the DI-SPME method.						
PAHs	LR ^a μg/mL	<i>r</i>	RSD (%)			LODs μg/L
			Intraday	Interday	Fiber-to-fiber	
萘(Naphthalene)	0.001-0.250	0.992	3.6	4.8	7.5	0.2
联苯(Biphenyl)	0.005-0.250	0.994	4.9	6.2	8.4	0.8
芴(Acenaphthene)	0.005-0.250	0.995	5.5	7.5	8.6	0.8
芘(Fluorene)	0.005-0.250	0.996	5.2	6.4	9.2	0.4
菲(Phenanthrene)	0.005-0.250	0.997	4.7	8.8	10.8	0.4
荧蒽(Fluoranthene)	0.001-0.250	0.998	4.3	7.1	8.9	0.2

注a LR, linear range.

萘和荧蒽的线性范围在0.001-0.250 μg/mL，其他PAHs在0.005-0.250 μg/mL范围

内，相关系数在0.992到0.998之间；PAHs的检出限介于0.2-0.8 $\mu\text{g/L}$ 之间；不同批次纤维的相对标准偏差在7.5%和10.8%之间，同时也测定了日内及日间测定结果的相对标准偏差。

5.2.4 实际水样分析

为检测当前方法的可行性，将DI-SPME方法应用测定自来水，河水和矿泉水中六种PAHs化合物。分别测定了水样品中六种分析物的两种添加浓度（0.010和0.250 $\mu\text{g/mL}$ ）的回收率，数值列于表14中。其回收率在79.6%~103.6%之间，相对标准偏差在3.9%~5.8%之间。图31给出了河水中六种PAHs的色谱图，其中A未萃取物质纤维的色谱图，B为河水中各物质加标0.050 $\mu\text{g/mL}$ 的色谱图。

表 14 自来水，河水和矿泉水中多环芳烃化合物的测定

Table 14 Determination of the PAHs compounds and recoveries for tap, river and mineral water samples.

PAHs	Spiked ($\mu\text{g/mL}$)	Tap water (n = 5)		River water (n = 5)		Mineral water (n = 5)	
		R ^a	RSD	R ^a	RSD	R ^a	RSD
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
萘	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
Naphthalene	0.010	93.1	5.2	90.3	5.6	93.5	4.6
	0.250	101.5	4.6	102.3	4.8	99.5	5.0
联苯	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
Biphenyl	0.010	94.5	4.4	92.2	3.9	95.6	5.1
	0.250	102.1	4.7	103.6	4.4	102.4	4.6
蒽	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
Acenaphthene	0.010	94.1	4.2	89.7	5.3	97.2	4.5
	0.25	95.6	4.5	92.5	5.1	97.6	5.4
芴	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
Fluorene	0.010	90.1	4.3	84.3	4.7	94.7	4.6
	0.250	95.4	5.2	86.7	5.4	93.9	4.3
菲	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
Phenanthrene	0.010	92.9	4.3	79.6	5.2	96.5	4.6
	0.250	88.6	5.8	87.9	5.1	92.4	5.0
荧蒽	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
Fluoranthene	0.010	90.5	4.9	86.7	4.3	91.4	4.5
	0.250	101.2	4.6	93.7	5.4	96.8	5.0

注 a R, 方法回收率. 注 b nd, 未检出

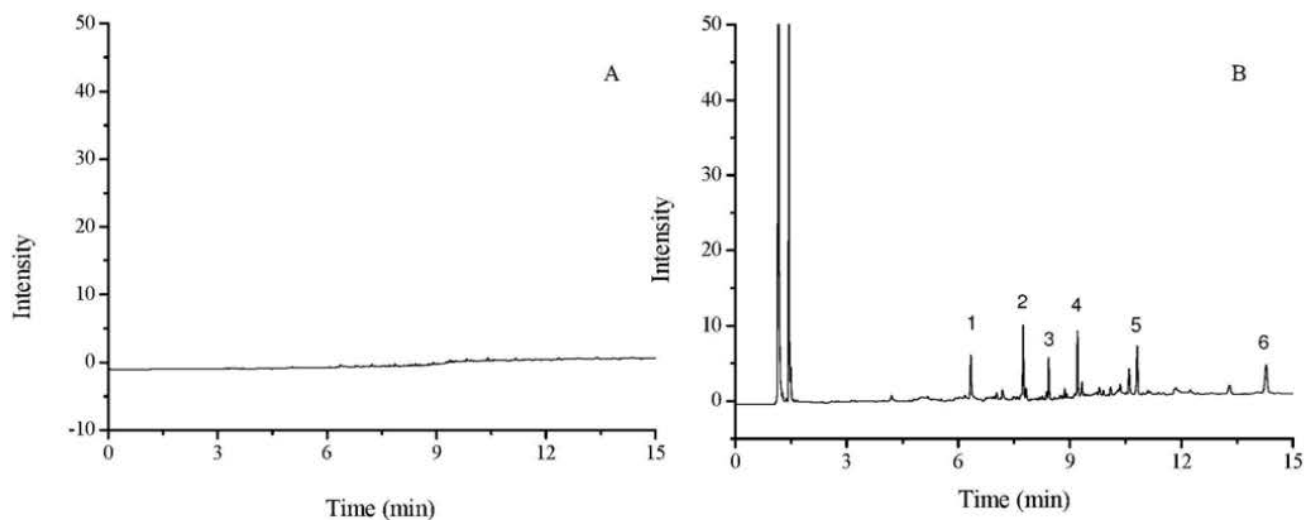


图 31 样品色谱图。A空白纤维，B加标浓度为0.05 µg/mL。(1.萘；2.联苯；3.芴；4.芴；5.菲；6.荧蒹)

Fig. 31 Chromatograms of blank fiber (A) and 0.05 µg/mL for each compounds (B). (1. naphthalene; 2. biphenyl; 3. acenaphthene; 4. fluorene; 5. phenanthrene; 6. fluoranthene)

5.2.5 GO-PDMS 涂层与商业涂层对比

图32为自制涂层与商业PDMS (100 µm) 涂层对六种PAHs萃取峰面积的对比图。各物质浓度为0.250 µg/L, 采用浸入法在最优化的条件下进行测定。从图中可以看出，自制涂层对各PAHs的萃取效率比商业涂层PDMS要好。

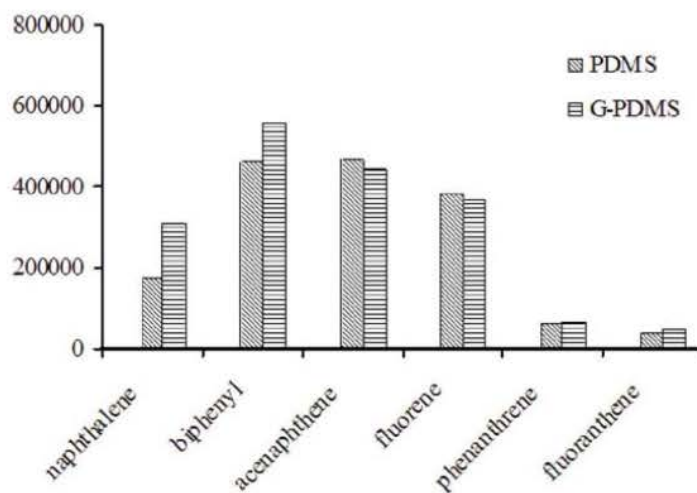


图 32 自制涂层与商业涂层的对比

Fig. 32 The comparison of homemade coating with commercial coatings

5.3 结论

实验建立了一种应用GO-PDMS涂层纤维测定真实水样中六种多环芳烃化合物的方法。将GO-PDMS涂层采用溶胶凝胶的方法成功的涂覆到腐蚀的不锈钢金属纤维上，并应用到采用浸入固相微萃取的方式测定六种PAHs化合物。合成的GO-PDMS涂层纤维具有高的萃取效率，较低的检出限，较宽的线性范围，这得益于石墨烯独一无二的性质和纤维多孔的结构。合成的纤维耐高温、耐水、耐溶剂，具有较高的稳定性和持久性，可以使用200次以上且萃取效率没有明显的改变。因此，此方法可采用浸入法检测水样中挥发性半挥发性芳香类化合物，具有潜在的应用价值。

但在纤维涂覆的过程中，要满足一定厚度，需要重复多次的涂覆。为了改善这一状况，又进行了以下实验，从而减少重复涂覆的次数。

6 氧化石墨烯固相微萃取与气相色谱联用测定水样中三唑类杀菌剂

为保证粮食产量,农药被大量使用。但农药的不合理使用使大量农药进入到农作物体内,进而影响食品质量。

三唑类杀菌剂(Triazole fungicides)是一类广谱、高效、低毒、最具开发潜力的内吸式杀菌剂,常常在蔬菜、水果和粮食种植中的广泛施用^[371]。这类杀菌剂的稳定性较高,存在的残效期长并不易降解,而且能够干扰内分泌系统对人类健康有影响^[372, 373]。可通过土壤中沉降和地表径流等多种途径污染人类赖以生存的水体,因此对水体中三唑类农药残留量的检测已引起人们的高度关注^[374]。

目前已有多种测定方法来检测水中三唑类杀菌剂残留,如高效液相色谱^[375-377]、气相色谱^[378-380]、薄层色谱^[381]及胶束电动色谱^[382-384]等。但由于三唑类杀菌剂在水中的残留量较低,常常需要一些样品前处理的方法来对所测物质进行富集。通过样品前处理的过程不仅从样品中分离和浓缩待测物质,而且要减少或消除基质干扰。固相微萃取技术是20世纪90年代发展起来的一种集采样、萃取、浓缩、进样于一体,操作简单方便,无需溶剂的新型样品前处理技术^[385],在检测三唑类杀菌剂方面也有应用^[378, 383, 386]。但所使用的商业固相微萃取纤维具有选择性差、灵敏度低、使用寿命短、价格昂贵等特点,使其应用受到一定限制。目前发展高选择性、高稳定性和高效的涂层是固相微萃取技术发展的关键。

石墨烯(Graphene, G)具有大的理论比表面积、离域 π 电子共轭体系、良好的化学稳定性和热稳定性等特点,使之作为一种优良的吸附剂广泛的应用在分析检测领域^[387]。但应用在固相微萃取技术检测三唑类杀菌剂的方法还未见报道。由于三唑类杀菌剂大部分都含有苯环(四种杀菌剂的化学结构如图33所示),可以和石墨烯形成强烈的相互作用,这样石墨烯可有有效的吸附这四种三唑类杀菌剂。

论文将石墨烯氧化物GO与HO-PDMS采用溶胶凝胶的方式涂覆到附有聚氨基丙基三乙氧基硅烷的不锈钢丝上制成固相微萃取纤维,采用浸入式固相微萃取,与气相电子捕获检测器联用建立了检测水样中四种三唑类杀菌剂(三唑酮,己唑醇,烯唑醇,丙环唑)的新方法。

6.1 实验部分

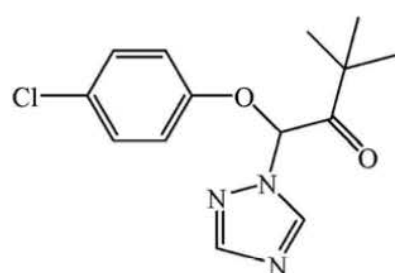
6.1.1 试剂和材料

三唑酮(Triadimefon),己唑醇(Hexaconazole),烯唑醇(Diniconazole),丙环唑(Propiconazole),丙酮,氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES),羟端基聚甲氧基硅烷(HO-PDMS),正硅酸乙酯(TEOS),异丙醇,三氟乙酸(TFA),二甲基甲酰胺(DMF),氯化钠,石墨粉末(50目)和其他试剂购自博爱新试剂公司。不

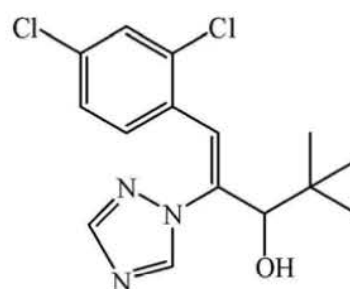
锈钢丝（304，o.d. 310 μm ）和5.0 μL 微量进样器购自上海高鸽工贸有限公司。

四种三唑类杀菌剂农药标样购自天津农业生态环境保护有限公司（中国天津）。其标准液储备液分别用丙酮溶解到10.0 mL的褐色容量瓶中，浓度分别为10.00 mg/L。其他使用工作溶液用丙酮稀释以上标准溶液到所需浓度。所有标准溶液和工作溶液在暗处4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。湖水来自保定白洋淀（中国河北，2013年8月）；自来水样从实验室（中国河北）现取；雨水样品于2013年8月在校园里收集，湖水和雨水在-18 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。所有水样在使用前都经过0.45- μm 的纳滤膜过滤处理。

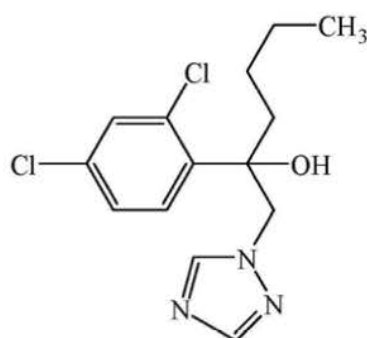
实验过程中使用的二次蒸馏水用上海亚荣生化仪器公司的SZ-93自动双重纯水蒸馏仪制备。



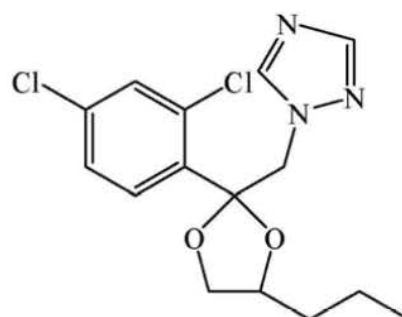
三唑酮 (Triadimefon)



烯唑醇 (Diniconazole)



己唑醇 (Hexaconazole)



丙环唑 (Propiconazole)

图 33 四种三唑类杀菌剂的结构

Fig. 33 The structure of four triazole fungicides

6.1.2 仪器

福立 GC-9790 II 气相色谱仪 (<http://www.cnfuli.com.cn/>)，配有分流/不分流进样系统与 ^{63}Ni 电子捕获检测器 (ECD)。

色谱条件：**KB-5石英毛细管柱** (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm)，涂覆有5%苯基-二甲聚硅氧烷 (**Yingnuo**, <http://www.innosep.cn/>)。柱温：采取程序升温模式，初始温

度为70 °C；随后以30 °C/min的加热速率升温至220 °C；最后，以10 °C/min升温至280 °C。进样口采取分流进样，分流比1:10。进样口温度为270 °C，检测器温度300 °C。载气：高纯氮气（≥99.999%）；流速为2.0 mL/min；尾吹气为30 mL/min。

85-2B型恒温磁力搅拌器(Jinyi, <http://jtyl.testmart.cn/>)，超声波清洗器(SK5200H, KUDOS, <http://www.kudoschina.com/>)。TG209F1热重分析仪(NETZSCH, 德国)，JSM-7500F扫描电镜(JEOL, 日本)。

6.1.3 固相微萃取纤维的制备

溶胶的合成

首先先将石墨粉进行氧化制成氧化石墨烯（GO），从而形成GO薄层。

然后按照以下步骤合成固相微萃取涂层溶胶溶液。异丙醇（IPA，200 μL）、氨丙基三甲氧基硅烷（TEOS，80 μL）一起放入1.5 mL的微量离心管中，超声5 min使之充分混合。然后加入50 μL TFA（含有5%的水），再超声15 min，形成均匀的透明胶体溶液(a)。

20 mgGO与300 μL的DMF一起放入1.5 mL的离心管中超声1 h，再加入200 μL TEOS和80 μL的HO-PDMS，超声15 min使其完全混合。接着将50 μL的TFA（含5%的水）加入到反应体系，再超声5 min。所得溶液为制备固相微萃取涂层的溶胶溶液(b)。

固相微萃取纤维的制备

直径为310 μm的不锈钢丝在王水中浸入2 cm，浸泡腐蚀到不锈钢丝直径为140 μm。腐蚀后的不锈钢丝用二次蒸馏水进行洗涤，并在干燥器中室温干燥24 h。凹凸不平的不锈钢表面将增加纤维和涂层之间的接触面积。

将腐蚀端垂直浸入溶胶溶液(a)保持15 min后取出，等涂层干燥后再重复浸入一次。将涂层纤维浸入到(b)液中，保持30 min，然后拉出，干燥一段时间后再次浸入，重复直至所需涂层满足所需厚度为止。保证涂层长度为1.5 cm。将涂好的纤维在空气中干燥12 h后在氮气氛围中进行活化：100 °C保持 1 h，200 °C保持 1 h，300 °C保持 1 h。

将5-μL的微量进样器内芯去掉，将针端截掉1 cm。把活化好的纤维安装到微量进样器中，做成固相微萃取装置。

6.1.4 萃取过程

采取浸入法萃取。12.0 mL的玻璃瓶中加入10.0 mL水样，四种三唑类杀菌剂样品的浓度分别为12.0 μg/L，调节溶液pH为6.0，加入磁子。小瓶立即用特氟龙胶帽进行封装以防止样品挥发。固相微萃取装置插入到小瓶浸入到液体中，将固相微萃取涂

层推出（不加热，不加盐）。以1000 rpm磁力搅拌45 min后，将涂层缩回到进样器套管中，立即从玻璃瓶中拔出，插入到气相进样口，270 °C保持3 min。当纤维插到进样口后，立即启动程序升温。

每天开始实验之前，将纤维在气相进样口270 °C活化30 min。在每次实验后再进行一次进行解析，以确定纤维中没有干扰杂质。

6.2 结果与分析

6.2.1 涂层的性能

涂层的微观结构用SEM图来表征。图34A、34B分别为涂层的放大5,000倍和400倍的SEM图，从两个图中可以看到涂层表面凹凸不平，增加了涂层表面积，从而可以增加纤维与样品溶液的接触面积，提升纤维的萃取能力。

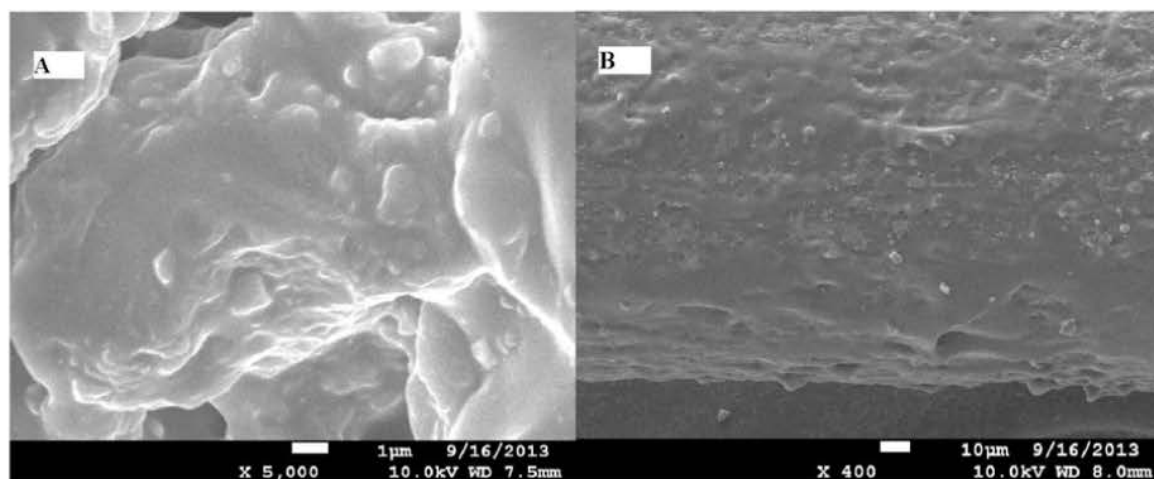


图 34 G-PDMS涂层纤维的扫描电镜图（A为放大5000倍图，B为放大400倍图）

Fig. 34 Scanning electron micrograph images of G-PDMS coated fiber at a magnification of (A) 5,000-fold and (B) 400-fold

经过热处理后涂层的热重曲线图如图35所示。样品在氮气保护下，以10 °C/min的升温速度升至800 °C，保存50~800 °C温度区间的样品失重情况。在图中在400 °C之前没有明显失重，说明所合成的涂层热稳定性好，能够满足气相分析热稳定性的要求。

固相微萃取涂层的使用寿命是影响其实际应用的一个重要因素。涂层可能会由于暴露在有机溶剂，水和高温中遭到碰坏。实验过程中显示出此涂层在浸入模式中使用150次后其萃取效率没有明显的改变。

把纤维放入丙酮中30 min，涂层不发生溶胀。

正是由于涂层和腐蚀金属内芯表面之间的较大的接触面积，较薄的涂层厚度，以及GO-PDMS的耐水、耐溶剂和良好的热稳定性，使此纤维有较长的使用寿命。

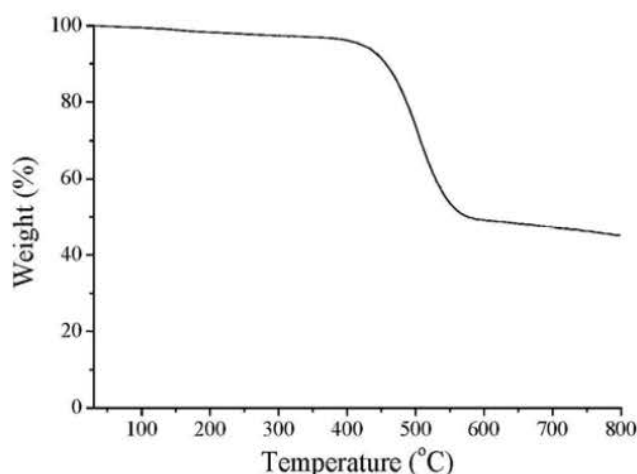


图 35 G-PDMS涂层的TGA曲线

Fig. 35 TGA curve of G-PDMS coating.

6.2.2 实验条件的优化

先对解析模式进行优化。实验条件：12.0 mL的玻璃瓶中加入10.0 mL水样，四种三唑类杀菌剂样品的浓度分别为12 $\mu\text{g/mL}$ ，加入磁子。固定磁子的转速（1400 rpm）和实验温度（室温），萃取时间45 min，不加盐。

解析条件的优化

解析温度的优化：考虑到涂层的热稳定性，分析物的挥发性以及毛细管柱的最高允许使用温度，把解析温度控制在200到270 $^{\circ}\text{C}$ 之间，固定解析时间为5 min。实验结果表明，随着解析温度的增加，分析物峰面积也逐渐增加。在260 $^{\circ}\text{C}$ 时，几种杀菌剂的峰面积即达到最大，随后基本不变。但为了保证分析物在涂层上的充分解析，将解析温度固定在270 $^{\circ}\text{C}$ 。在此温度进行重复解析时，没有发现分析物残留在固相微萃取纤维上。

固相微萃取纤维在进样口的保持时间的选择。固定解析温度为270 $^{\circ}\text{C}$ ，改变纤维在进样口的保持时间从0.5 min到5.0 min进行测定。并在每次进样解析后，再重复解析一次，以检验是否有分析物残余在纤维上。解析刚开始随着时间的延长，各物质峰面积逐渐增加，在3.0 min以后，峰面积基本不变，而在此时，在二次解析时以检测不到纤维上有分析物残余。因此选择在270 $^{\circ}\text{C}$ 时，解析3.0 min为纤维在进样口的保持时间长。

萃取条件的优化

在浸入法中其萃取条件优化了萃取时间、萃取温度、溶液pH值、转速和离子强度的影响。

图36为萃取时间的影响。萃取条件为溶液温度为30 °C，转速1400 rpm，不加盐，不调pH值。在DI-SPME测定分析物式，萃取时间是影响萃取效率的一个重要因素。因为在一段时间内分析物在样品基质和纤维涂层之间迁移直至达到平衡。由于在涂层表面所形成的静态水分子层，使目标分析物从样品基质到涂层表面迁移速度较慢。所需要的平衡时间就长。从图中可以看出，开始时随着时间的延长，各分析物的峰面积逐渐增加，到45 min时峰面积基本上达到最大。在随后的一段时间，除丙环唑略有上升外其他物质的峰面积略有下降，因此选用45 min作为最佳萃取时间。

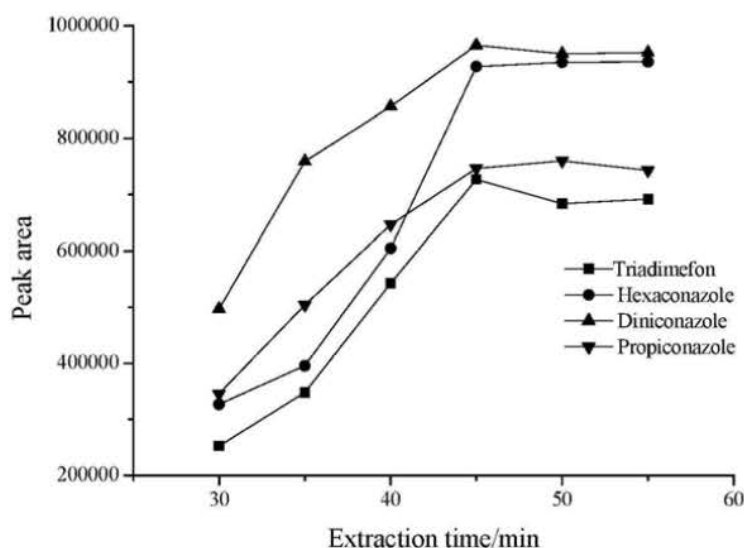


图 36 萃取时间的影响

Fig. 36 Influence of extraction time

图37为萃取温度的影响。温度的增加有利于加快平衡，使平衡时间缩短。但另一方面，涂层对分析物的吸附是一个放热过程，温度的增加会导致分析物在涂层和样品之间分配系数下降。因此温度的这两种相反的影响需要进行优化来获得最高的灵敏度。由图所示，在20到30 °C时随温度的增加峰面积逐渐增大，在30 °C后随温度的增加峰面积逐渐下降。因此选用30 °C。

图38为溶液pH的影响。溶液的pH值会改变分析物在水中的存在状态，从而改变和涂层之间的相互作用，影响涂层对分析物的萃取效率。从图中可以看出对于烯唑醇来讲，溶液pH值的变化对它影响不大。但对于其他三种物质，在酸性或碱性条件下，对涂层萃取都有影响，而在pH为6时，峰面积最高，说明在此时纤维涂层的对三种物质的萃取效率最高，因此选择pH6为最佳条件之一。

在溶液中加入NaCl来改变溶液的离子强度。在直接浸入固相微萃取中，虽然加盐有利于降低有机化合物在水中的溶解度从而会增加涂层对有机物的吸附，但另一方面加盐可能会改变涂层表面静态液层的物理结构导致扩散速率降低，而且盐的加入对纤维表面可能会有一定程度的破坏。因此选择不加盐。

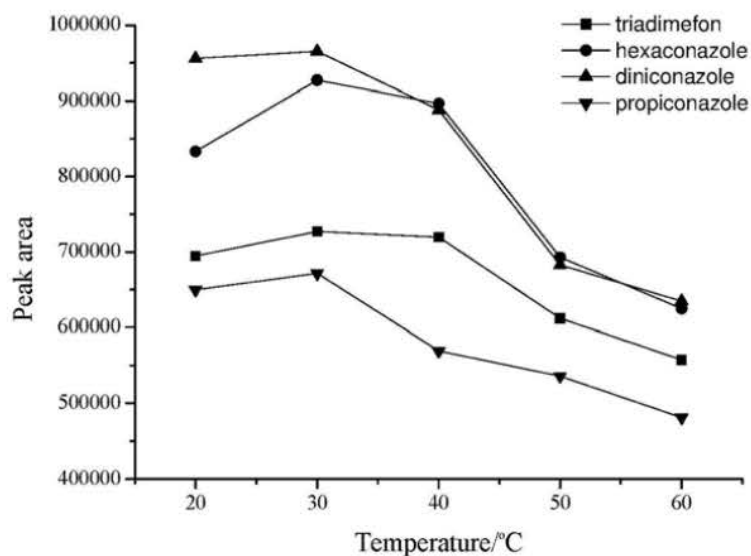


图 37 萃取温度的影响

Fig. 37 Influence of extraction temperature

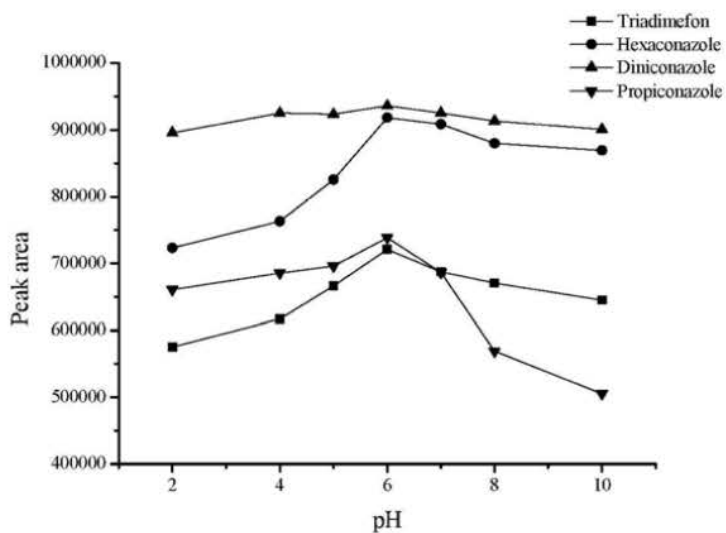


图 38 pH 的影响

Fig. 38 Influence of pH of solution

图39为搅拌速率的影响。有效的搅拌有助于减弱涂层表面的静态分子层，使样品基质同涂层之间传质速度加快，有利于缩短平衡时间。由图所示，转速在1000 rpm时各个杀菌剂的峰面积达到最大值，随后基本保持不变，因此选用转速为1000 rpm为最佳转速条件。

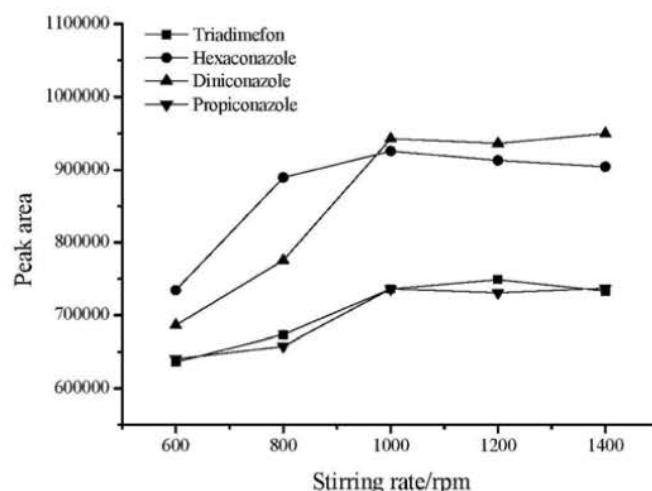


图 39 搅拌速率的影响

Fig. 39 Influence of stirring rate

6.2.3 方法的线性范围、重现性和检出限

在确定优化后的最佳条件下，对 DI-SPME 萃取四种三唑类杀菌剂的线性范围，相关系数，检出限，日内和不同批次纤维之间的重现性进行测定。所得数据列于表 15 中。确定了四种三唑类杀菌剂（三唑酮、己唑醇、烯唑醇、丙环唑）浓度范围在 0.3~100.0 $\mu\text{g/L}$ 的六个浓度水平（0.3，6.0，12.0，60.0，80.0，100.0）的校正曲线。相关系数（ r ）在 0.9920~0.9970 之间。信噪比（ S/N ）为 3，杀菌剂的检出限范围分别为 0.03 $\mu\text{g/L}$ （三唑酮和己唑醇）和 0.01 $\mu\text{g/L}$ （烯唑醇、丙环唑）。通过五次平行萃取测定每种 10 $\mu\text{g/L}$ 杀菌剂的加标溶液，研究了 DI-SPME 的重现性。产物重现性用相对标准偏差（ RSD ）表示，其范围在 4.3%到 7.7%之间。研究了不同批次纤维的重现性用 RSD 表示，范围为 7.4%到 10.7%之间。这些结果表明，自制涂层采用 DI-SPME 方法萃取水中四种三唑类杀菌剂具有较高的灵敏度和良好的重现性。

表 15 方法的线性范围、富集倍率、检出限和相关系数

Table 15 The linear ranges, detection limits and correlation coefficients of this method					
Compound	Linear Range ($\mu\text{g/L}$)	r	LOD ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%)	
				Intraday	Fiber to fiber
				($n=5$)	($n=5$)
Triadimefon	0.3-100.0	0.9970	0.03	6.5	7.4
Hexaconazole	0.3-100.0	0.9920	0.03	4.3	9.6
Diniconazole	0.3-100.0	0.9952	0.01	7.7	8.5
Propiconazole	0.3-100.0	0.9957	0.01	5.3	10.7

6.2.4 GO-PDMS 涂层与商业涂层对比

图40为自制涂层与其他商业涂层对四种杀菌剂萃取峰面积的对比图。各物质浓度为12 $\mu\text{g/L}$ ，采用浸入法在最优化的条件下进行测定。从图中可以看出，自制涂层对各三唑类杀菌剂的萃取效率比商业涂层85 μm 的PA、100 μm 的PDMS和65 μm 的PDMS/DVB要好。

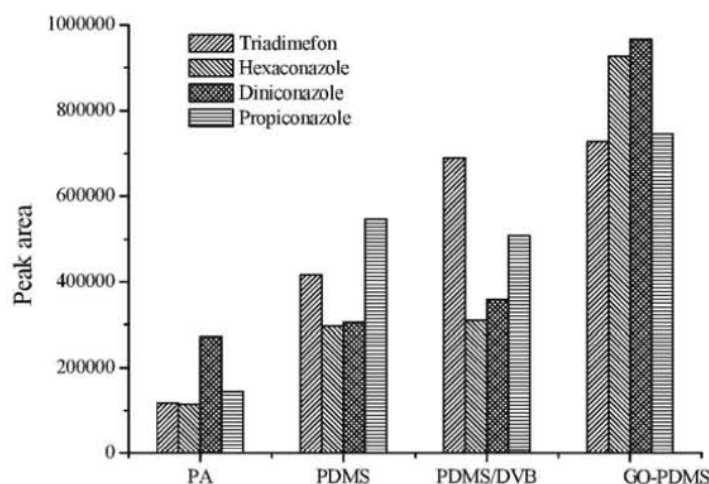


图 40 自制涂层与商业涂层的对比

Fig. 40 The comparison of homemade coating with commercial coatings

6.2.5 水样分析及回收率实验

为研究自制 GO-PDMS 涂层在 DI-SPME 方法的适用性，使用该方法对雨水、自来水和湖水中的四种三唑类杀菌剂含量进行了测定。从检测结果发现，自来水或雨水样品没有杀菌剂残留；而在湖水中发现己唑醇浓度为 0.10 $\mu\text{g/L}$ 。

在水样中三唑类杀菌剂标准溶液在 10.0 和 50.0 $\mu\text{g/L}$ 两个浓度水平上，研究了该方法对杀菌剂的回收率。四种杀菌剂在自来水、湖水和雨水溶液中的回收率列于表 16，结果显示在相对标准偏差于 1.6%到 7.5%之间时，回收率范围为 76.2%到 109.4%。图 41 是从五种除草剂浓度均为 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的湖水样品中萃取四种杀菌剂的色谱图。

6.3 结论

实验建立了一种应用GO-PDMS涂层纤维测定真实水样中四种三唑类杀菌剂的方法。将GO-PDMS涂层采用溶胶凝胶的方法成功的涂覆到腐蚀的不锈钢金属纤维上，并应用到采用浸入固相微萃取的方式测定四种三唑类杀菌剂。合成的GO-PDMS涂层纤维具有高的萃取效率，较低的检出限，较宽的线性范围。合成的纤维耐高温、耐水、耐溶剂，具有较高的稳定性和持久性，可以使用150次以上且萃取效率没有明显的改变。因此，此方法可采用浸入法检测水样中各类含有苯环的化合物，具有潜

在的应用价值。

为了进一步提高固相微萃取纤维的检出限，又对石墨烯进行改性，应用在顶空固相微萃取方法中。

表 16 湖水，自来水和雨水中三唑类杀菌剂的测定

Table 16 Determination of the triazole fungicides and recoveries for lake, tap and rain water samples.

Compound	Spiked ($\mu\text{g/L}$)	Lake water ($n=5$)			Tap water ($n=5$)			Rain water ($n=5$)		
		Found	R	RSD	Found	R	RSD	Found	R	RSD
		($\mu\text{g/L}$)	(%)	(%)	($\mu\text{g/L}$)	(%)	(%)	($\mu\text{g/L}$)	(%)	(%)
Triadimefon	0.00	nd			nd			nd		
	10.00	10.04	100.4	4.9	10.71	107.1	3.5	7.94	79.4	8.0
	50.00	54.49	109.0	3.0	48.26	96.51	4.0	46.17	92.3	4.7
Hexaconazole	0.00	0.10			nd			nd		
	10.00	10.80	107.0	1.6	7.90	79.0	4.8	7.62	76.2	4.6
	50.00	54.44	108.7	3.9	47.08	94.2	6.9	43.60	87.2	4.7
Diniconazole	0.00	nd			nd			nd		
	10.00	9.59	95.9	4.5	10.35	103.5	4.8	8.74	87.4	4.1
	50.00	54.65	109.2	3.8	50.61	101.2	6.7	52.08	104.2	3.6
Propiconazole	0.00	nd			nd			nd		
	10.00	10.25	102.5	3.6	10.84	108.4	7.5	7.48	74.8	3.8
	50.00	54.69	109.4	4.7	51.07	102.1	3.1	50.54	101.1	4.6

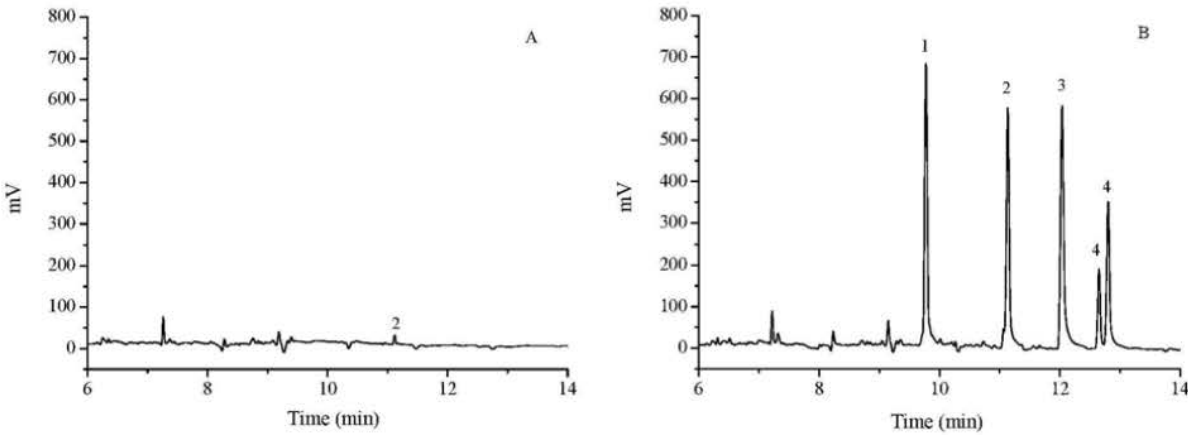


图 41 样品色谱图。A空白湖水，B加标浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ 。（1. 三唑酮；2.己唑醇；3.烯唑醇；4.丙环唑）

Fig. 41 Chromatograms of blank lake water sample (A) and 10.0 $\mu\text{g/L}$ for each compounds (B) in lake water sample.

(1. triadimefon; 2. hexaconazole; 3. diniconazole; 4. propiconazole)

7 石墨烯-聚乙二醇固相微萃取涂层与气相联用测定水中七种挥发性芳香类有机物

芳香类化合物是一类含有一个或多个苯环的化合物。此类化合物中多数对人类健康有害,比如致癌,神经毒性,可能会导致出生缺陷^[388]。美国环境保护署(EPA)规定饮用水中的最大限量^[2],苯为1.0 mg/L、乙苯为0.7 mg/L、氯苯为0.1 mg/L、邻二氯苯为0.6 mg/L、1,2,4-三氯苯为0.07 mg/L。中国国家环境保护总局(SEPA)在国标GB3838-2002^[389]中规定苯、乙苯、氯苯、邻二氯苯、三氯苯的最低限量分别为0.7、0.3、0.3、1.0、0.02 mg/L。因此,建立一种简单、快速有效的检测饮用水中痕量芳香类化合物的方法是很有必要的。

固相微萃取(SPME)是在二十世纪九十年代兴起的一项新颖的样品前处理与富集技术。由于SPME独特的性能^[390],集采样、萃取、浓缩、进样于一体,便于携带,真正实现样品的现场采集和富集,可与气相、液相等联用,实现自动化。在SPME技术中,固相微萃取涂层是最重要的部分,它必须具有高的萃取效率,高的耐热耐溶剂稳定性,长的使用寿命以及与纤维有强的附着能力。目前,一些新型材料不断涌现,如聚吡咯^[193],聚苯胺^[391],聚脲^[392],聚离子液体^[393],分子印迹涂层^[394],以及基于碳材料的涂层^[185, 395-398]。近年来,碳的一个新同素异形体——石墨烯(G)可作为一种良好的吸附剂,应用在固相微萃取纤维上。

当前固相微萃取吸附材料主要涂覆在熔融石英纤维或金属丝上,通常涂覆的方法有气相沉积法^[399],物理沉积法^[257],分子印迹技术^[207],电化学沉积法^[400],溶胶凝胶法^[401, 402]。在以上方法中,溶胶凝胶法^[403]与其他方法相比具有这样的优势,温和的反应条件,所获得的涂层具有高的耐热和耐溶剂的稳定性,高的比表面积,多孔的结构^[404]。

商业化涂层固定在熔融石英纤维上,熔融石英纤维易断,操作必须小心。另外,商业化涂层易从纤维上剥落,这导致了纤维的使用寿命很短^[405]。为了克服石英纤维易断的缺点,几种金属纤维尝试替换石英纤维,如铜丝^[406],银丝^[407],铂丝^[408],镍钛合金丝^[409],氧化钛纤维^[410],氧化铝纤维^[411],金丝^[412],不锈钢丝^[413-415]等。这些金属纤维中,不锈钢纤维作为石英纤维的替代品,其良好的硬度,无毒,持久性以及低的价格让科研工作者更多的关注^[415]。如果将不锈钢丝进行腐蚀,将会增加涂层和基质之间接触面积,从而增加涂层和纤维之间的附着能力,进而延长纤维的使用寿命。

采用溶胶凝胶法和锈蚀不锈钢丝联合制备石墨烯基固相微萃取涂层可以结合两者优点从而提高石墨烯固相微萃取涂层的使用寿命。

在此项研究中,采用溶胶凝胶法使羟端基聚乙二醇以共价键的方式接枝石墨烯涂覆在锈蚀的不锈钢丝上以制备固相微萃取纤维,并对涂层(PEG-g-G)的性能,如耐热和耐溶剂稳定性,表面结构,重现性和萃取效率等进行研究。然后用所制备出的固相微萃取纤维联合气相-氢火焰离子检测器对水中七种挥发性芳香化合物(苯,

乙苯, 氯苯, 溴苯, 邻二氯苯, 间二氯苯, 1,2,4-三氯苯) 进行测定, 结果令人满意。

7.1 实验部分

7.1.1 试剂和材料

甲苯, 乙苯, 氯苯, 溴苯, 对二氯苯, 间二氯苯, 三氯苯, 丙酮, 羟端基聚乙二醇 (分子量6000), 甲基三甲氧基硅烷, 四氢呋喃, 三氟乙酸 (99%), 亚硫酸氯, 氢氧化钠, 盐酸, 石墨粉末 (50目) 和其他试剂购自博爱新试剂公司。不锈钢丝 (304, o.d. 310 μm) 和5 μL 微量进样器购自上海高鸽工贸有限公司。

七种芳香烃化合物标准储备液用丙酮溶解到100.0 mL的褐色容量瓶中, 浓度分别为1.0 mg/L。其他使用工作溶液用丙酮稀释以上标准溶液到所需浓度。所有标准溶液和工作溶液在暗处4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。自来水取自实验室, 矿泉水买自当地超市, 河水采自唐河水。所有水样在使用前都经过0.45- μm 的纳滤膜过滤处理。甲苯和四氢呋喃在使用前进行干燥和脱氧化处理。

实验过程中使用的二次蒸馏水用上海亚荣生化仪器公司的SZ-93自动双重纯水蒸馏仪制备。

7.1.2 仪器

福立 GC-9790 II 气相色谱仪 (<http://www.cnfuli.com.cn/>), 配有分流/不分流进样系统与氢离子火焰检测器。

色谱条件: KB-wax石英毛细管柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm), 涂覆有聚乙二醇 (Kromat, <http://www.kromat.com.cn/>)。柱温: 采取程序升温模式, 初始温度为50 $^{\circ}\text{C}$, 保持1 min; 随后以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至80 $^{\circ}\text{C}$; 最后, 以30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至255 $^{\circ}\text{C}$ 。进样口采取分流进样, 分流比1:10。进样口温度为250 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度270 $^{\circ}\text{C}$ 。载气: 高纯氮气 ($\geq 99.999\%$); 流速为2.0 mL/min; 尾吹气为30 mL/min。

85-2B型磁力搅拌器 (Jinyi, <http://jtyl.testmart.cn/>), 超声波清洗器 (SK5200H, KUDOS, <http://www.kudoschina.com/>), TG209F1热重分析仪 (NETZSCH, 德国), JSM-7500F扫描电镜 (JEOL, 日本), FTIR-850 傅里叶变换红外光谱仪 (港东, 中国天津), SZ-93自动双重纯水蒸馏仪 (亚荣生化, 中国上海)。

7.1.3 固相微萃取纤维的制备

溶胶的合成

首先先将石墨粉进行氧化制成氧化石墨烯 (GO), 从而形成GO薄层。GO表面含有环氧, 羧基以及羟基基团^[317]。

然后按照以下步骤合成酰氯化石墨烯。200 mg GO在20 mL的 SOCl_2 在70 °C保持24 h，使GO表面的羧基转化为酰氯基团。然后离心，将沉淀在THF中反复洗涤以除去 SOCl_2 ，最后在干燥器中室温下干燥^[416]。

接着，干燥的G-COCl按照参考文献^[417]与PEG反应。G-COCl与5 g PEG在2 mL三乙胺、5 mL THF和15 mL甲苯的混合溶液中反应，在 N_2 氛围中保持80 °C反应52 h。所获得的溶液进行过滤，并对固体物质反复用水洗涤以除去未反应完的PEG，在干燥器中干燥。这样所需要的PEG-g-G合成完毕。

MTMOS (100.0 μL), PEG-g-G (20.0 mg)和PEG (100.0 mg)一起放入微量离心管中，超声5 min使其完全混合。接着70.0 μL 的三氟乙酸 (TFA，含5%的水) 加入到反应体系，再超声5 min。所得溶液为制备PEG-g-G涂层材料的溶胶溶液。

固相微萃取纤维的制备

直径为310 μm 的不锈钢丝在王水中浸入2 cm，浸泡腐蚀到不锈钢丝直径为140 μm 。腐蚀后的不锈钢丝用二次蒸馏水进行洗涤，并在干燥器中室温干燥24 h。凹凸不平的不锈钢表面将增加纤维和涂层之间的接触面积。

将腐蚀端垂直浸入溶胶溶液保持30 min后，凝胶涂层在不锈钢丝表面形成。干燥30 min后，再次将涂覆的不锈钢丝浸入到溶胶溶液中，然后拉出，再干燥。涂覆过程可重复，直到涂层为所需厚度为止。保证涂层长度为1.5 cm。将涂好的纤维在干燥器中室温干燥24 h。在使用前将涂覆好的纤维在氮气氛围中，气相进样口进行活化：100 °C保持 1 h，200 °C保持 1 h，280 °C保持 1 h。

将5- μL 的微量进样器内芯去掉，将针端截取1 cm。把活化好的纤维安装到微量进样器中，做成固相微萃取装置^[418]。

7.1.4 顶空过程

25 mL的水样，放入34 mL的玻璃瓶中。七种挥发性样品的浓度分别为10.0 $\mu\text{g/L}$ 。加入NaCl (35%，盐与水的质量比) 和磁子。小瓶立即用特氟龙胶帽进行封装以防止样品挥发。固相微萃取装置插入到小瓶后，将固相微萃取涂层推出，暴露在水样顶空。以1000 rpm磁力搅拌30 min后，将涂层缩回到进样器套管中，立即从玻璃瓶中拔出，插入到气相进样口，250 °C保持8 min。当纤维插到进样口后，立即启动程序升温。

每天开始实验之前，将纤维在气相进样口250 °C活化30 min，并进行空样分析，以确定纤维中没有干扰杂质。

7.2 结果与分析

7.2.1 涂层的性能

PEG-g-G涂层在活化前后的热重曲线图如图42所示。样品在氮气保护下,以10 °C/min的升温速度升至800 °C,保存50-800 °C温度区间的样品失重情况。图a为活化后涂层的热重曲线,图b为涂层活化前的热重曲线。从图b中可以看出未经过热处理的PEG-g-G涂层的热重曲线在100-200 °C温度区间有一个轻微失重6%,在未经过热处理的GO热重曲线在这一区间也有近20%的失重,这有可能是由于样品的吸附水和GO中的一些含氧基团的分解造成的^[369]。而在活化处理的涂层的热重曲线从起始温度到400 °C温度区间,以及PEG热重曲线50-320 °C区间,一直为平台。这说明在这一温度区间,样品几乎没有失重。这也意味着在此温度区间纤维涂层有很好的热稳定性,这就使得涂层能够满足在样品在250 °C解析。

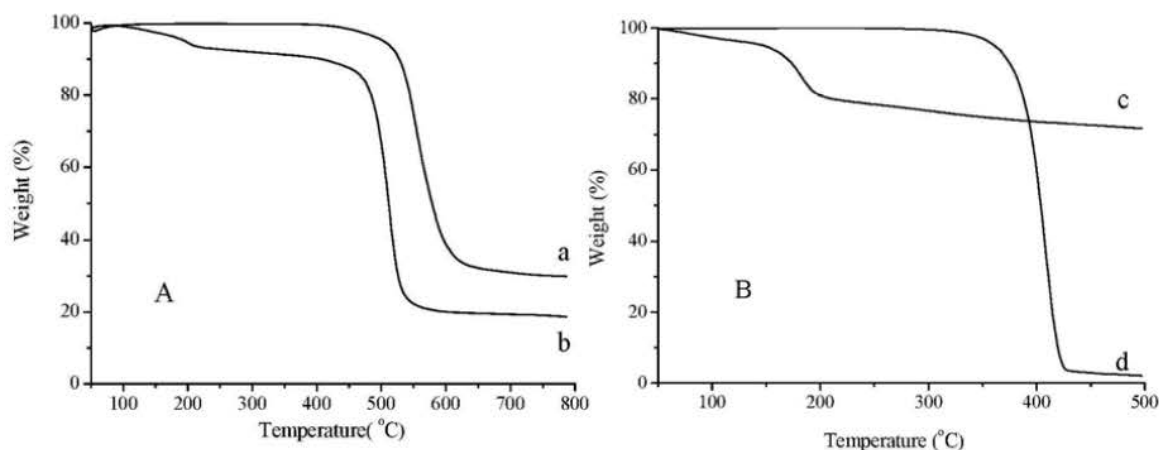


图 42 PEG-g-G涂层(a、b)、GO(c)和PEG(d)的TGA曲线

Fig. 42 TGA curves of PEG-g-G coating(a, b), GO(c) and PEG(d).

图43中a、b、c、d分别为G、GO、PEG-g-G和PEG的红外谱图。以KBr压片,扫描范围4000~500 cm^{-1} 。各图中在3431 cm^{-1} 附近的峰为GO中的OH和吸附水中的OH吸收峰。各图中在3000和2800 cm^{-1} 之间的峰为-CH伸缩吸收峰,c (PEG-g-G)图中此峰的吸收强度远大于a (G)和b (GO)图,说明在涂层中PEG的存在。在b中1683和1407 cm^{-1} 为羧酸中的C=O和C-O吸收峰,在c中1653 cm^{-1} 和1274 cm^{-1} 处分别为酯中的C=O和C-O吸收峰。

涂层的厚度和表面形态用SEM图来表征。在图44a中,可以判断纤维的直径为217 μm ,而被腐蚀后的金属纤维内芯直径为140 μm ,因此可以判断涂层的厚度约为40 μm 。图44b中显示出,涂层的表面粗糙且多孔,这可以提高涂层的表面积,从而提升纤维的萃取能力^[402]。

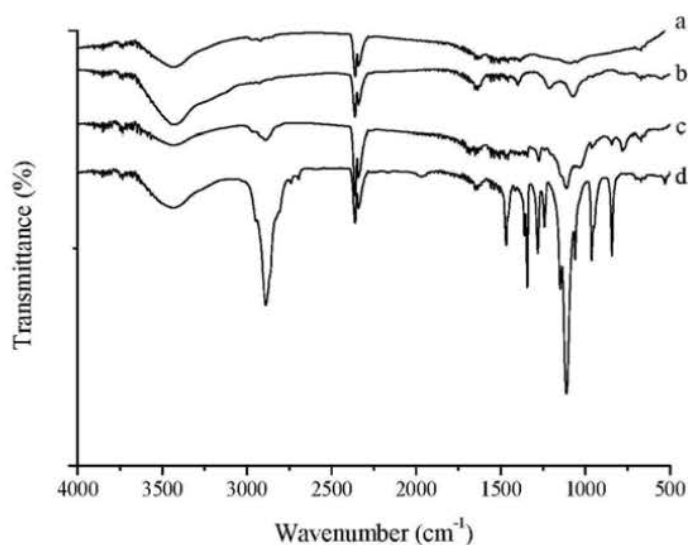


图43 G(a)、GO(b)、PEG-g-G(c)和PEG (d)的红外谱图

Fig. 43 FT-IR spectrum of G(a)、GO(b)、PEG-g-G(c) and PEG (d).

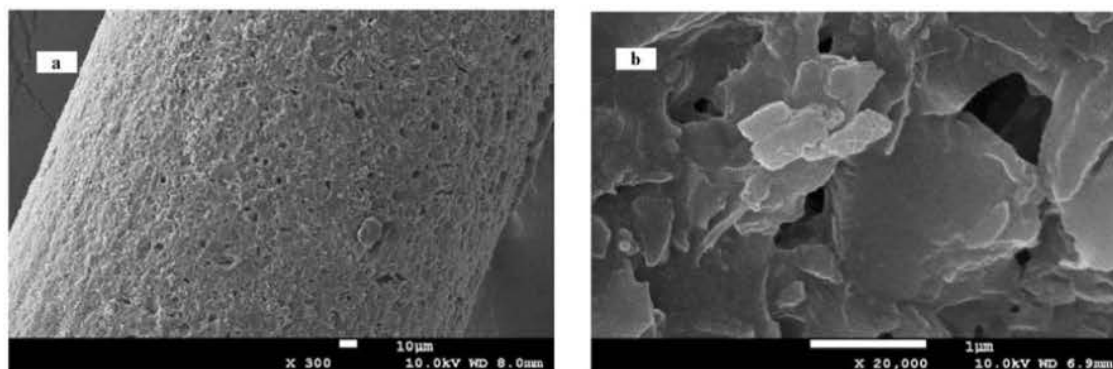


图 44 PEG-g-G涂层纤维的扫描电镜图（a 为放大300倍图，b 为放大20000倍图）。

Fig. 44 Scanning electron micrograph images of PEG-g-G coated fiber at a magnification of (a) 300-fold and (b) 20,000-fold.

涂层的使用寿命

固相微萃取涂层的使用寿命是影响其实际应用的一个重要因素。PEG-g-G涂层可能会由于暴露在有机溶剂，水和高温中遭到碰坏。实验过程中显示出此涂层在顶空模式中使用200次后其萃取效率没有明显的改变。正是由于较薄的涂层厚度和较强的热稳定性，以及涂层和腐蚀金属内芯表面之间的大的接触面积，使此纤维有较长的使用寿命。

7.2.2 萃取和解析条件的优化

在顶空固相微萃取中，对几个影响萃取效率的重要因素进行了优化，如解析模式、萃取时间、水样体积和盐效应等。

解析模式的优化

对纤维的解析温度和时间进行了优化。结合涂层的热稳定性能，分析物的挥发性以及毛细管柱的最高允许使用温度，确定解析温度控制在150到250 °C之间。实验结果表明，在250 °C时七种分析物的峰面积达到最大值，因此，选择250 °C作为实验的解析温度。

固相微萃取纤维在进样口的保持时间选择1到15 min，固定解析温度为250 °C。在每次进样解析，测定程序完成后，再重复解析一次，以检验是否有分析物残余。结果显示，在250 °C，纤维在进样口保持8 min后，纤维中的分析物解析完全，没有残余。且此时峰面积最大，因此选择纤维在250 °C时，在进样口保持8 min解析。

顶空萃取时间

顶空固相微萃取方法依赖于待测物质在分析样品、顶空、以及纤维之间的分配平衡。因此，萃取时间是影响萃取效率的一个重要因素。在进行萃取时间测定时，水溶液中各种挥发性芳香类物质的浓度为10.0 µg/L，顶空体积为25.0 mL。萃取时间分别为10、20、25、30、50和120 min。从图45中可以看出，从10到30 min，各种化合物的峰面积随着萃取时间的增加而增加，这之后几乎不变。换句话说，在30 min左右萃取达到平衡。这么短的萃取时间得益于较薄的涂层（约40 µm）中含有多孔的结构。基于这一结果，选择30 min为顶空萃取时间。

水样与顶空体积比

溶液样品和顶空的体积比是影响分配平衡的另一个重要的因素。增加顶空的体积可以促进分析物从液相进入气相分配平衡的移动，这将使更多的分析物进入气相。然而大的顶空体积会稀释分析物，使顶空中各分析物浓度降低，从而降低分析灵敏度。因此，在气液总体积一定的条件下，水样体积的变化会影响萃取效率的改变。所选择的顶空瓶容积为34.0 mL，保持不同体积水溶液中各分析物浓度相同，使样品体积从10.0变化到28.0 mL，探究顶空和溶液体积变化对萃取效率的影响。图46中显示七种分析物的峰面积在溶液体积从10.0增加到25.0 mL是逐渐增加的，但在25增加到28 mL时，峰面积是减少的。因此，样品体积确定为25.0 mL，这样水样与顶空体积比为25:9。

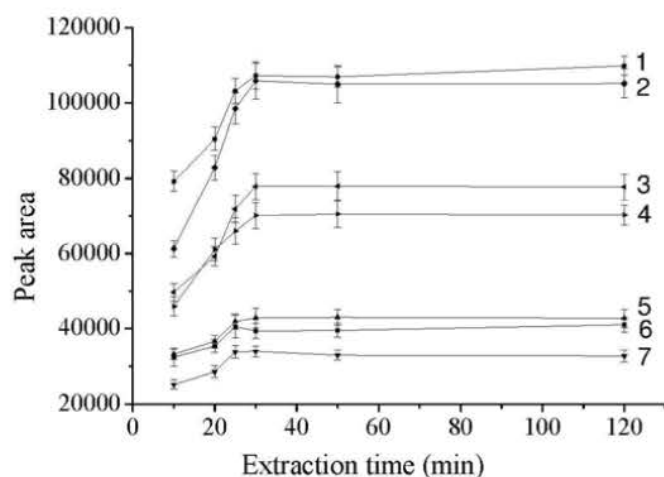


图 46 萃取时间的影响。萃取条件：样品，25.0 mL的水溶液含有各分析物的浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ ；解析时间，8 min；解析温度，250 $^{\circ}\text{C}$ ；不加盐。

Fig. 46 The influence of extraction time. Extraction conditions: sample, 25.0 mL aqueous sample containing 10.0 $\mu\text{g/L}$ for each compounds; desorption time, 8 min; desorption temperature, 250 $^{\circ}\text{C}$; no salts. (Identification: 1. ethylbenzene; 2. trichlorobenzene; 3. m-dichlorobenzene; 4. o-dichlorobenzene; 5. chlorobenzene; 6. toluene; 7. bromobenzene.)

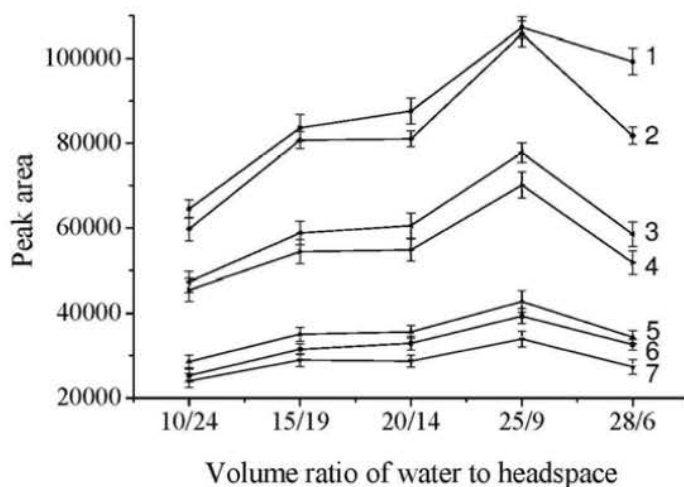


图 46 样品体积的影响。萃取条件：样品，水溶液含有各分析物的浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ ；萃取时间：30 min；解析时间，8 min；解析温度，250 $^{\circ}\text{C}$ ；不加盐。

Fig. 46 The influence of volume of sample. Extraction conditions: sample, aqueous sample containing 10.0 $\mu\text{g/L}$ for each compounds; extraction time, 30 min; desorption time, 8 min; desorption temperature, 250 $^{\circ}\text{C}$; no salts. (Identification: 1. ethylbenzene; 2. trichlorobenzene; 3. m-dichlorobenzene; 4. o-dichlorobenzene; 5. chlorobenzene; 6. toluene; 7. bromobenzene.)

离子强度的影响

对于大多数有机化合物来讲，随着盐浓度的增加其在水中的溶解度会降低。增加盐浓度将会促使分析物从水中转移到空气中。氯化钠（NaCl）常常用来调整水溶

液中离子强度。在实验中研究了NaCl的浓度对萃取效率的影响，其水溶液中盐浓度 ($m_{\text{NaCl}}/v_{\text{水}}$) 从0变化到35% (基本饱和)。图47所示，所有分析物的峰面积随着盐浓度的增加而增加。因此，35% 浓度的NaCl，即25.0 mL样品溶液中含有9.0 g盐，作为盐的最佳条件。

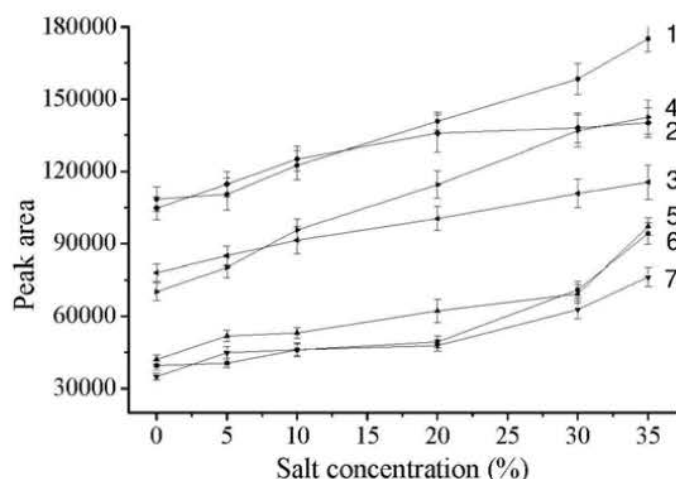


图 47 盐浓度的影响。萃取条件：样品，25.0 mL水溶液含有各分析物的浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ ；萃取时间：30 min；解析时间，8 min；解析温度，250 $^{\circ}\text{C}$ 。

Fig. 47 The influence of salt quality. Extraction conditions: sample, 25.0 mL aqueous sample containing 10.0 $\mu\text{g/L}$ for each compounds; extraction time, 30 min; desorption time, 8 min; desorption temperature, 250 $^{\circ}\text{C}$. (Identification: 1. ethylbenzene; 2. trichlorobenzene; 3. m-dichlorobenzene; 4. o-dichlorobenzene; 5. chlorobenzene; 6. toluene; 7. bromobenzene.)

7.2.3 PEG 涂层与 PEG-g-G 涂层的比较

将PEG涂层与PEG-g-G涂层对七种挥发性芳香化合物的萃取能力进行了对比。两种涂层在相同条件下对七种物质进行测定。从图48中，PEG-g-G涂层对七种物质的萃取峰面积远大于PEG涂层对七种物质的萃取。这是由于G具有较强的多 π 键共轭体系，与芳香化合物之间有较强的作用力，从而使涂层的萃取能力增加。

7.3 方法的线性范围、重现性和检出限

在确定优化后的最佳条件下，对方法的线性范围、相关系数、检出限、日内、日间和纤维之间的重现性进行测定。所得数据列于表17中。

溴苯的线性范围为0.05~10.00 $\mu\text{g/L}$ ，其他六种芳香类化合物的线性范围为0.01~10.00 $\mu\text{g/L}$ 。其相关系数在0.991到0.998之间 ($S/N=3$)。七种物质的检出限在1.0到6.0 ng/L之间。日内和日间的测量精度范围(RSD, $n=5$ ；各物质浓度，10.00 $\mu\text{g/L}$) 分别为1.8%~5.8%和6.5~8.3%。使用不同纤维的测定七种物质的重现性(RSD, $n=5$)

范围为6.5%~11.9%。

另外，涂层纤维的顶空萃取使用次数在200次，涂层几乎没有脱落现象，这说明纤维有较长的使用寿命。

这些结果说明，把PEG-g-G涂层纤维应用在顶空固相微萃取七种挥发性芳香类有机化合物的方法中，具有较长的使用寿命、较高的萃取效率和很好的重现性。方法的检出限远低于EPA^[2]和SEPA^[389]制定的水中七种物质的最大允许浓度。

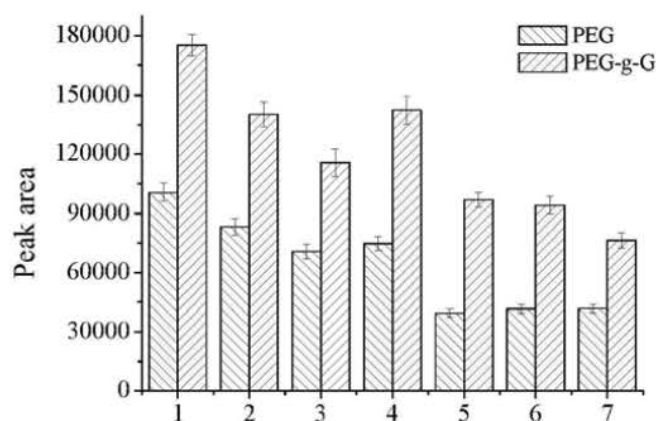


图 48 PEG和PEG-g-G涂层的比较。萃取条件：样品，25.0 mL水溶液含有各分析物的浓度为10.0 $\mu\text{g/L}$ ；萃取时间：30 min；解析时间，8 min；解析温度，250 $^{\circ}\text{C}$ ；盐：35% NaCl。

Fig. 48 Comparison of PEG coating and PEG-g-G coating. Extraction conditions: sample, 25.0 mL aqueous sample containing 10.0 $\mu\text{g/L}$ for each compounds; extraction time, 30 min; desorption time, 8 min; desorption temperature, 250 $^{\circ}\text{C}$; salt: 35% NaCl. (Identification:1. ethylbenzene; 2. trichlorobenzene; 3. m-dichlorobenzene; 4. o-dichlorobenzene; 5. chlorobenzene; 6. toluene; 7. bromobenzene.)

表 17 固相微萃取方法中测定芳香类化合物的分析数据

Table 17 Analytical performance data for the VACs by the SPME method.

Aromatic compounds	LR ^a ($\mu\text{g/L}$)	<i>r</i>	LOD (ng/L)	RSD (%)		
				intraday	interday	Fiber-to-fiber
Toluene	0.01-10.00	0.998	1.5	1.8	5.1	6.5
Ethylbenzene	0.01-10.00	0.998	1.0	4.7	6.0	8.7
Chlorobenzene	0.01-10.00	0.996	2.0	5.8	7.2	9.8
Bromobenzene	0.05-10.00	0.996	6.0	5.1	6.4	8.4
m-Dichlorobenzene	0.01-10.00	0.998	4.0	4.5	7.6	9.5
o- Dichlorobenzene	0.01-10.00	0.997	4.0	5.2	8.3	11.9
1,2,4-Trichlorobenzene	0.01-10.00	0.991	1.0	3.4	6.2	9.9

注a LR, linear range.

7.4 实际水样分析

为检测当前方法的可行性，将此方法应用测定自来水，河水和矿泉水中七种挥发性芳香化合物。分别测定了水样品中七种分析物的两种添加浓度（0.10和10.00 $\mu\text{g/L}$ ）的回收率，数值列于表18中。其回收率在83.2%~111.8%之间，相对标准偏差在3.6%~5.9%之间。七种物质在水样品中均未检出。

图49给出了河水中七种挥发性芳香化合物的色谱图，其中A为空白河水色谱图，B为各物质加标1.0 $\mu\text{g/L}$ 的色谱图。

表 18 自来水，河水和矿泉水中芳香类化合物的测定

Table 18 Determination of the aromatic compounds and recoveries for tap, river and mineral water samples.

Aromatic compounds	Spiked ($\mu\text{g/L}$)	Tap water (n = 5)		River water (n = 5)		Mineral water (n = 5)	
		R ^a	RSD	R ^a	RSD	R ^a	RSD
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Toluene	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
	0.10	103.0	4.6	109.4	5.0	108.5	4.1
	10.00	91.2	3.7	102.2	5.9	89.8	4.0
Ethylbenzene	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
	0.10	101.6	4.7	106.3	5.8	83.8	4.3
	10.00	111.8	4.1	109.7	4.5	106.0	3.6
Chlorobenzene	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
	0.10	94.1	4.6	100.7	5.2	95.5	4.0
	10.00	86.7	4.9	90.1	5.0	87.6	4.4
Bromobenzene	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
	0.10	100.8	4.2	95.0	4.6	94.7	4.5
	10.00	83.2	4.9	85.5	5.2	84.0	4.3
m-Dichlorobenzene	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
	0.10	96.9	4.5	93.4	5.0	105.6	4.2
	10.00	88.9	4.8	104.9	5.6	102.3	4.0
o- Dichlorobenzene	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
	0.10	108.0	4.7	92.4	4.9	102.6	4.4
	10.00	88.9	4.4	94.4	5.2	89.8	4.6
1,2,4-Trichlorobenzene	0.00	nd ^b		nd ^b		nd ^b	
	0.10	100.2	5.0	102.3	5.2	108.8	5.0
	10.00	101.3	4.4	100.8	4.6	98.2	4.3

注 a R, recovery of the method. 注 b nd, not detected.

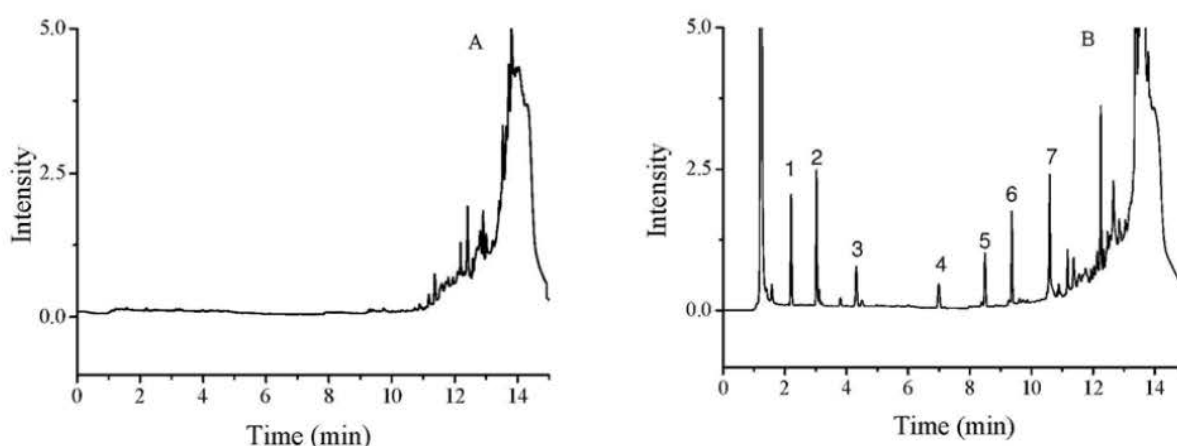


图 49 河水水样色谱图。A为空白，B加标浓度为10.0 µg/L。(1. 甲苯；2. 乙苯；3. 氯苯；4. 溴苯；5. 间二甲苯；6. 邻二甲苯；7. 1,2,4-三氯甲苯)

Fig. 49 Chromatograms of river water samples that spiked nothing (A) and 10.0 µg/L for each compounds (B). (1. Toluene; 2. Ethylenzene; 3. Chlorobenzene; 4. Bromobenzene; 5. m-Dichlorobenzene; 6. o-Dichlorobenzene; 7. 1,2,4-Trichlorobenzene)

7.5 与 GO -PDMS 涂层对比

采用顶空法用GO-PDMS涂层对氯苯、溴苯、邻二氯苯、间二氯苯、1,2,4-三氯苯五种物质进行测定，探索了影响GO-PDMS涂层萃取的最佳测定条件：水体积20.0 mL（总体积34.0 mL），加盐量4.5 g，顶空时间15 min，转速500 rpm，萃取温度20 °C。在最优化条件下其检出限，线性范围列于下表19中。从表中数据可以看出，线性范围较PEG-g-G宽，其检出限比PEG-g-G的高。

表 19 两种自制涂层对挥发性芳香类化合物萃取的对比

Table 19 Comparison of the two homemade coatings for extraction of the volatile aroma compounds

Volatile aromatic compound	GO-PDMS			PEG-g-G		
	Linear Range	LOD	Fiber to fiber	Linear Range	LOD	Fiber to fiber
	(µg/L)	(µg/L)	RSD (%)	(µg/L)	(ng/L)	RSD (%)
chlorobenzene	2.5-500.0	1.0	14.9	0.01-10.00	2.0	9.8
bromobenzene	2.5-500.0	1.0	9.6	0.05-10.00	6.0	8.4
1,3-dichlorobenzene	2.5-500.0	0.8	6.8	0.01-10.00	4.0	9.5
1,2-dichlorobenzene	2.5-500.0	0.5	7.9	0.01-10.00	4.0	11.9
1,2,4-trichlorobenzene	2.5-800.0	0.5	8.4	0.01-10.00	1.0	9.9

7.6 与固相微萃取中其他涂层性能的对比

将合成的PEG-g-G涂层纤维和其他在顶空固相微萃取纤维的性能进行了对比,如PDMS^[419], AMTEOS/PDMS^[420], SWCNTs^[39], PEG-g-MWCNTs^[402]涂层等。比较数据列于表20中。除用PEG-g-MWCNTs测定的乙苯的检出限低于此方法中的检出限外,用PEG-g-G涂层测定的其他物质的检出限都是最低的。

表 20 与其他固相微萃取纤维的对比

Table 20 Comparison with other fiber coatings for SPME methods.

Detection	Materials thickness	Analytes	LODs($\mu\text{g/L}$)	Extraction time (min)	Life times	Ref
GC-MS	PDMS 100 μm	m-Dichlorobenzene	0.006	30	-	[419]
		o-Dichlorobenzene	0.006			
		1,2,4-Trichlorobenzene	0.004			
GC-FID	AMTEOS/PDMS 85 μm	Toluene	1.2	20	>150	[420]
		Chlorobenzene	1.5			
		o-Dichlorobenzene	3.8			
GC-FID	SWCNTS -	Toluene	0.013	20	>120	[39]
		Ethylbenzene	0.011			
GC-FID	PEG-g-MWCNTs -	Toluene	0.002	30	>200	[402]
		Ethylbenzene	0.0007			
GC-FID	PEG-g-G 40 μm	Toluene	0.0015	30	>200	This method
		Ethylbenzene	0.0010			
		Chlorobenzene	0.0020			
		Bromobenzene	0.0060			
		m-Dichlorobenzene	0.0040			
		o-Dichlorobenzene	0.0040			
		1,2,4-Trichlorobenzene	0.0010			

7.7 结论

实验建立了一种应用PEG-g-G涂层纤维测定水样中七种挥发性芳香类化合物的方法。第一次将PEG-g-G涂层采用溶胶凝胶的方法成功的涂覆到腐蚀的不锈钢金属纤维上,并用于顶空固相微萃取-气相色谱法测定七种挥发性芳香类化合物。合成的PEG-g-G涂层纤维具有高的萃取效率、低的检出限、较宽的线性范围,这得益于石墨烯独一无二的性质和纤维多孔的结构。纤维具有较高的稳定性和耐久性,可以使用200次以上且萃取效率没有明显的改变。因此,应用这一方法检测不同样品中其他挥发性芳香类化合物具有潜在的应用价值。

8 结 论

论文在全面、深入了解石墨烯的性能和应用以及磁性固相萃取和固相微萃取的技术背景、操作模式、实际应用和发展前景的基础上,制备了磁性石墨烯纳米材料和石墨烯固相微萃取纤维涂层。将磁性固相萃取、固相微萃取技术与气相色谱相结合,建立了食品样品中拟除虫菊酯类、酰胺类除草剂、酰亚胺类杀菌剂、三唑类杀菌剂、挥发性芳香类有机物、PAHs 等有害物残留的检测方法。

主要结论如下:

1. 以磁性石墨烯纳米粒子为吸附剂,将磁性固相萃取与气相色谱-电子捕获检测(GC-ECD)结合建立了饮用水等水样中八种拟除虫菊酯类农药残留的测定新方法。对影响磁性固相萃取的实验条件进行优化。在最佳实验条件下测定八种拟除虫菊酯的检出限在 0.04~0.40 $\mu\text{g/L}$ 之间。结果表明,该方法具有操作简单、成本低、灵敏度高等特点。

2. 建立了磁性固相萃取与气相色谱相结合测定水和葡萄汁中的四种酰胺类杀菌剂(腐霉利,灭菌丹,乙烯菌核利,灭菌磷)的新方法。在优化后的实验条件下,方法对目标分析物的富集倍率高,检出限低。结果表明,以磁性石墨烯为吸附剂的磁性固相萃取方法测定水样和葡萄汁中四种酰胺类杀菌剂,操作简单、快速、高效。

3. 将磁性固相萃取与气相电子捕获检测器 GC-ECD 结合测定了水样中的酰胺类除草剂残留(甲草胺、乙草胺、丙草胺、丁草胺和异丙甲草胺)。富集倍率较其他方法高,检出限较其他方法低,灵敏度高。为进一步提高方法灵敏度,将磁性固相萃取与分散液液微萃取结合萃取这五种酰胺类除草剂。结果表明,将磁性固相萃取与分散液液微萃取结合后其检出限降低,富集倍率提高。

4. 采用溶胶凝胶法将石墨烯氧化物与 PDMS 混合涂覆到腐蚀后的不锈钢丝上制成固相微萃取纤维。采用浸入法萃取,并与气相色谱-氢火焰离子检测器结合建立了检测水中挥发性与半挥发性芳香化合物的新方法。对涂层的热稳定性和表面微结构进行表征。在最优化的实验条件下,测定多环芳烃的检出限较低。所合成涂层的重现性良好,使用寿命长,萃取效率与所用商业化纤维相当。将该固相微萃取涂层成功应用于实际水样(湖水、自来水和矿泉水)中芳香类化合物的测定,结果证明此涂层适于浸入法测定,热稳定性和耐水耐有机溶剂性好。

5. 先在腐蚀的不锈钢纤维上涂覆一层聚氨基丙基乙氧基硅烷,然后再将石墨烯氧化物与端羟基聚二甲基硅氧烷溶胶液涂覆到纤维表面制成固相微萃取纤维,与气相电子捕获检测器联用,采用浸入固相微萃取的方式检测水中四种三唑类杀菌剂。所合成涂层的性质用扫描电镜来进行表征。在最优化的条件下,测得检出限在 0.01~0.03 $\mu\text{g/L}$ 之间,灵敏度高。涂层重现性好,使用寿命长,萃取效率比商业纤维的要高。将合成的固相微萃取涂层应用于水样中四种三唑类杀菌剂的测定,测定结果令人满意。

6. 以聚乙二醇接枝石墨烯,采用溶胶凝胶法将此物质涂覆到不锈钢丝上制成固相微萃取纤维。应用所制备的固相微萃取纤维与 GC-FID 联用来检测水中七种挥发性

芳香有机物。所合成涂层的性质用热重分析和扫描电镜来进行表征。结果证实涂层对七种挥发性芳香类有机物有很好的萃取效率，而且萃取时间短、检出限低、涂层的重现性好、使用寿命长。结果说明，此涂层应用在水样中测定七种挥发性芳香类有机物效果良好。

问题与展望：

(1) 合成性能更稳定的磁性石墨烯复合材料纳米微球，并采用合适的样品净化方法与磁性固相萃取结合，使之适于食品等复杂基质样品的萃取，这是目前该领域研究的一个重要方向。

(2) 拓宽石墨烯固相微萃取涂层的合成方式，寻找萃取效率更高、性能更稳定的涂层材料是今后该技术发展的主要方向，如可使用金属框架有机物或聚合离子液体与石墨烯来合成固相微萃取复合涂层。

参考文献

- [1] GB5749-2006 , 生活饮用水卫生标准 [s].
- [2] EPA 816-F-09-004 , National primary drinking water standards [s].
- [3] Meng L , Liu X , Wang B , *et al.* Simultaneous derivatization and extraction of free cyanide in biological samples with home-made hollow fiber-protected headspace liquid-phase microextraction followed by capillary electrophoresis with UV detection [J]. *J Chromatogr B* , 2009 , 877(29) : 3645~3651.
- [4] Hernandez-Borges J , Rodriguez-Delgado M A , Garcia-Montelongo F J , *et al.* Highly sensitive analysis of multiple pesticides in foods combining solid-phase microextraction, capillary electrophoresis-mass spectrometry, and chemometrics [J]. *Electrophoresis* , 2004 , 25(13) : 2065~2076.
- [5] Lock C M , Chen L , Volmer D A. Rapid analysis of tetracycline antibiotics by combined solid phase microextraction/high performance liquid chromatography/mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom* , 1999 , 13(17) : 1744~1754.
- [6] Aresta A , Monaci L , Zambonin C G. Determination of delorazepam in urine by solid-phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography [J]. *J Pharm Biomed Anal* , 2002 , 28(5) : 965~972.
- [7] Golebiowski M , Bogus M I , Paszkiewicz M , *et al.* Cuticular lipids of insects as potential biofungicides: methods of lipid composition analysis [J]. *Anal Bioanal Chem* , 2011 , 399(9) : 3177~3191.
- [8] 刘海涛, 张本刚, 陈建民, 等. 中药中农药残留的分析及其新技术的研究进展[J]. *中国中药杂志* , 2006 , 31(22) : 1841~1846.
- [9] Yang J , Wang H , Jiang Y , *et al.* Development of an enzyme-linked immuno-sorbent assay (ELISA) method for carbofuran residues [J]. *Molecules* , 2008 , 13(4) : 871~881.
- [10] Salami F H , Queiroz M E. Microextraction in packed sorbent for the determination of pesticides in honey samples by gas chromatography coupled to mass spectrometry [J]. *J Chromatogr Sci* , 2012.
- [11] Osman K A , Al-Humaid A M , Al-Rehiayani S M , *et al.* Monitoring of pesticide residues in vegetables marketed in Al-Qassim region, Saudi Arabia [J]. *Ecotoxicol Environ Saf* , 2010 , 73(6) : 1433~1439.
- [12] Silva M G , Aquino A , Dorea H S , *et al.* Simultaneous determination of eight pesticide residues in coconut using MSPD and GC/MS [J]. *Talanta* , 2008 , 76(3) : 680~684.
- [13] 黄骏雄. 环境样品前处理技术及其进展 [J]. *环境化学* , 1994 , 13 : 95~105.
- [14] Galán-Cano F , Lucena R , Cárdenas S , *et al.* Dispersive micro-solid phase extraction with ionic liquid-modified silica for the determination of organophosphate pesticides in water by ultra performance liquid chromatography [J]. *Microchem J* , 2013 , 106 :

311~317.

- [15] Huang Y , Zhou Q , Xie G. Development of sensitive determination method for fungicides from environmental water samples with Titanate nanotube array micro-solid phase extraction prior to high performance liquid chromatography [J]. *Chemosphere* , 2013 , 90(2) : 338~343.
- [16] Prasad B B , Srivastava A , Pandey I , *et al.* Electrochemically grown imprinted poly-benzidine nanofilm on multiwalled carbon nanotubes anchored pencil graphite fibers for enantioselective micro-solid phase extraction coupled with ultratrace sensing of d- and l-methionine [J]. *J Chromatogr B* , 2013 , 912 : 65~74.
- [17] Theodoridis G , Koster E H , de Jong G J. Solid-phase microextraction for the analysis of biological samples [J]. *J Chromatogr B Biomed Sci Appl* , 2000 , 745(1) : 49~82.
- [18] Tankiewicz M , Morrison C , Biziuk M. Application and optimization of headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-flame-ionization detector (GC-FID) to determine products of the petroleum industry in aqueous samples [J]. *Microchem J* , 2013 , 108 : 117~123.
- [19] Gura S , Joshi M , Almirall J R. Solid-phase microextraction (SPME) calibration using inkjet microdrop printing for direct loading of known analyte mass on to SPME fibers [J]. *Anal Bioanal Chem* , 2010 , 398(2) : 1049~1060.
- [20] Gao Q , Lin C Y , Luo D , *et al.* Magnetic solid-phase extraction using magnetic hypercrosslinked polymer for rapid determination of illegal drugs in urine [J]. *J Sep Sci* , 2011 , 34(21) : 3083~3091.
- [21] Mehdinia A , Roohi F , Jabbari A. Rapid magnetic solid phase extraction with in situ derivatization of methylmercury in seawater by Fe₃O₄/polyaniline nanoparticle [J]. *J Chromatogr A* , 2011 , 1218(28) : 4269~4274.
- [22] Psillakis E , Kalogerakis N. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water [J]. *J Chromatogr A* , 2003 , 999(1-2) : 145~153.
- [23] Chaichi M , Mohammadi A , Hashemi M. Optimization and application of headspace liquid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for determination of furanic compounds in coffee using response surface methodology [J]. *Microchem J* , 2013 , 108 : 46~52.
- [24] Barahona F , Gjelstad A , Pedersen-Bjergaard S , *et al.* Hollow fiber-liquid-phase microextraction of fungicides from orange juices [J]. *J Chromatogr A* , 2010 , 1217(13) : 1989~1994.
- [25] Bruheim I , Liu X C , Pawliszyn J. Thin-film microextraction [J]. *Anal Chem* , 2003 , 75(4) : 1002~1010.
- [26] Schumann U , Smith N A , Wang M B. A fast and efficient method for preparation of high-quality RNA from fungal mycelia [J]. *BMC Res Notes* , 2013 , 6(1) : 1~5.
- [27] Rodil R , Carro A M , Lorenzo R A , *et al.* Selective extraction of trace levels of

- polychlorinated and polybrominated contaminants by supercritical fluid-solid-phase microextraction and determination by gas chromatography/mass spectrometry. Application to aquaculture fish feed and cultured marine species [J]. *Anal Chem* , 2005 , 77(7) : 2259~2265.
- [28] Yang T J , Tsai F J , Chen C Y , *et al.* Determination of additives in cosmetics by supercritical fluid extraction on-line headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta* , 2010 , 668(2) : 188~194.
- [29] Wei M C , Jen J F. Determination of chlorophenols in soil samples by microwave-assisted extraction coupled to headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-electron-capture detection [J]. *J Chromatogr A* , 2003 , 1012(2) : 111~118.
- [30] Giebink P J , Smith R W. Development of microwave-assisted extraction procedure for organic impurity profiling of seized 3,4-methylenedioxymethamphetamine (MDMA) [J]. *J Forensic Sci* , 2011 , 56(6) : 1483~1492.
- [31] Sawaya W N , al-Awadhi F A , Saeed T , *et al.* Kuwait's total diet study: dietary intake of organochlorine, carbamate, benzimidazole and phenylurea pesticide residues [J]. *J AOAC Int* , 1999 , 82(6) : 1458~1465.
- [32] Montes R , Canosa P , Lamas J P , *et al.* Matrix solid-phase dispersion and solid-phase microextraction applied to study the distribution of fenbutatin oxide in grapes and white wine [J]. *Anal Bioanal Chem* , 2009 , 395(8) : 2601~2610.
- [33] Qi X. Development of a matrix solid-phase dispersion-sonication extraction method for the determination of fungicides residues in ginseng extract [J]. *Food Chem* , 2010 , 121(3) : 758~762.
- [34] 刘景富 , 江桂斌. 膜分离样品前处理技术 [J]. *分析化学* , 2004 , 32(10) : 1389~1394.
- [35] 张镜澄. 超临界流体萃取 [M]. 北京: 化学工业出版社. 2000
- [36] Jia J , Feng X , Fang N , *et al.* Adjusted active carbon fibers for solid phase microextraction [J]. *J Environ Sci Health A :Tox Hazard Subst Environ Eng* , 2002 , 37(4) : 489~498.
- [37] Gierak A , Seredych M , Bartnicki A. The preparation, properties and application of carbon fibers for SPME [J]. *Talanta* , 2006 , 69(5) : 1079~1087.
- [38] Qu S , Huang F , Yu S , *et al.* Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe₂O₃ particles [J]. *J Hazard Mater* , 2008 , 160(2) : 643~647.
- [39] Li Q , Ma X , Yuan D , *et al.* Evaluation of the solid-phase microextraction fiber coated with single walled carbon nanotubes for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes in aqueous samples [J]. *J Chromatogr A* , 2010 , 1217(15) : 2191~2196.

- [40] Minet I , Hevesi L , Azenha M , *et al.* Preparation of a polyacrylonitrile/multi-walled carbon nanotubes composite by surface-initiated atom transfer radical polymerization on a stainless steel wire for solid-phase microextraction [J]. *J Chromatogr A* , 2010 , 1217(17) : 2758~2767.
- [41] Ding J , Gao Q , Li X S , *et al.* Magnetic solid-phase extraction based on magnetic carbon nanotube for the determination of estrogens in milk [J]. *J Sep Sci* , 2011 , 34(18) : 2498~2504.
- [42] Han Q , Wang Z , Xia J , *et al.* Facile and tunable fabrication of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples [J]. *Talanta* , 2012 , 101 : 388~395.
- [43] Li N , Zheng M , Chang X , *et al.* Preparation of magnetic CoFe₂O₄-functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties [J]. *J Solid State Chem* , 2011 , 184(4) : 953~958.
- [44] Zou J , Song X , Ji J , *et al.* Polypyrrole/graphene composite-coated fiber for the solid-phase microextraction of phenols [J]. *J Sep Sci* , 2011 , 34(19) : 2765~2772.
- [45] Luo Y B , Yuan B F , Yu Q W , *et al.* Substrateless graphene fiber: a sorbent for solid-phase microextraction [J]. *J Chromatogr A* , 2012 , 1268 : 9~15.
- [46] Zhao F , Meng Y , Anderson J L. Polymeric ionic liquids as selective coatings for the extraction of esters using solid-phase microextraction [J]. *J Chromatogr A* , 2008 , 1208(1-2) : 1~9.
- [47] Carda-Broch S , Ruiz-Angel M J , Armstrong D W , *et al.* Ionic liquid based headspace solid-phase microextraction-gas chromatography for the determination of volatile polar organic compounds [J]. *Separ Sci and Technol* , 2010 , 45(16) : 2322~2328.
- [48] Ho T D , Yu H , Cole W T , *et al.* Ultraviolet photoinitiated on-fiber copolymerization of ionic liquid sorbent coatings for headspace and direct immersion solid-phase microextraction [J]. *Anal Chem* , 2012 , 84(21) : 9520~9528.
- [49] Hu X G , Pan J L , Hu Y L , *et al.* Preparation and evaluation of solid-phase microextraction fiber based on molecularly imprinted polymers for trace analysis of tetracyclines in complicated samples [J]. *J Chromatogr A* , 2008 , 1188(2) : 97~107.
- [50] Chen L , Zhang X , Sun L , *et al.* Fast and selective extraction of sulfonamides from honey based on magnetic molecularly imprinted polymer [J]. *J Agr Food Chem* , 2009 , 57(21) : 10073~10080.
- [51] Hu X , Dai G , Huang J , *et al.* Molecularly imprinted polymer coated on stainless steel fiber for solid-phase microextraction of chloroacetanilide herbicides in soybean and corn [J]. *J Chromatogr A* , 2010 , 1217(38) : 5875~5882.
- [52] Cui X Y , Gu Z Y , Jiang D Q , *et al.* In situ hydrothermal growth of metal- organic framework 199 films on stainless steel fibers for solid-phase microextraction of

- gaseous benzene homologues [J]. *Anal Chem* , 2009 , 81(23) : 9771~9777.
- [53] Chen X F , Zang H , Wang X , *et al.* Metal–organic framework MIL-53 (Al) as a solid-phase microextraction adsorbent for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography–tandem mass spectrometry [J]. *Analyst* , 2012 , 137(22) : 5411~5419.
- [54] Huo S H , Yan X P. Facile magnetization of metal–organic framework MIL-101 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples [J]. *Analyst* , 2012 , 137(15) : 3445~3451.
- [55] Šafariková M , Šafárik I. Magnetic solid-phase extraction [J]. *J Magn Magn Mater* , 1999 , 194 : 108~112.
- [56] Olsvik O , Popovic T , Skjerve E , *et al.* Magnetic separation techniques in diagnostic microbiology [J]. *Clin Microbiol Rev* , 1994 , 7(1) : 43~54.
- [57] Ramchand C N , Pandey P , Kopcansky P , *et al.* Application of magnetic fluids in medicine and biotechnology [J]. *Indian J Pure Ap Phy* , 2001 , 39(10) : 683~686.
- [58] Saiyed Z M , Telang S D , Ramchand C N. Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine [J]. *BioMagnetic Research and Technology* , 2003 , 1(1) : 2.
- [59] Safarik I , Safarikova M. Use of magnetic techniques for the isolation of cells [J]. *J Chromatogr B* , 1999 , 722 : 33~53.
- [60] Kronmüller H. Magnetic techniques for the study of dislocations in ferromagnetic materials [J]. *International Journal of Nondestructive Testing* , 1972 , 3 : 315~350.
- [61] Bílková Z , Slováková M , Lyčka A n , *et al.* Oriented immobilization of galactose oxidase to bead and magnetic bead cellulose and poly(HEMA-co-EDMA) and magnetic poly(HEMA-co-EDMA) microspheres [J]. *J Chromatogr B* , 2002 , 770 : 25~34.
- [62] Towler P H , Smith J D , Dixon D R. Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite [J]. *Anal Chim Acta* , 1996 , 328(1) : 53~59.
- [63] Sabatkova Z , Safarikova M , Safarik I. Magnetic ovalbumin and egg white aggregates as affinity adsorbents for lectins separation [J]. *Biochem Eng J* 2008 , 40(3) : 542~545
- [64] Wu Q H , Zhao G Y , Feng C , *et al.* Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the extraction of carbamate pesticides from environmental water samples [J]. *J Chromatogr A* , 2011 , 1218(44) : 7936~7942.
- [65] Zhao G Y , Song S J , Wang C , *et al.* Determination of triazine herbicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography using graphene-coated magnetic nanoparticles as adsorbent [J]. *Anal Chim Acta* , 2011 , 708(1-2) : 155~159.
- [66] Gao Q , Luo D , Ding J , *et al.* Rapid magnetic solid-phase extraction based on

- magnetite/silica/poly(methacrylic acid-co-ethylene glycol dimethacrylate) composite microspheres for the determination of sulfonamide in milk samples [J]. *J Chromatogr A* , 2010 , 1217(35) : 5602~5609.
- [67] Safarik I , Horska K , Pospiskova K , *et al.* Magnetic techniques for the detection and determination of xenobiotics and cells in water [J]. *Anal Bioanal Chem* , 2012 , 404(4) : 1257~1273.
- [68] Zhao X L , Cai Y Q , Wang T , *et al.* Preparation of Alkanethiolate-Functionalized Core/Shell Fe₃O₄@Au Nanoparticles and Its Interaction with Several Typical Target Molecules [J]. *Anal Chem* , 2008 , 80(23) : 9091~9096.
- [69] Zhao X , Wang J M , Wu F C , *et al.* Removal of fluoride from aqueous media by Fe₃O₄@ Al (OH)₃ magnetic nanoparticles [J]. *J Hazard Mater* , 2010 , 173(1) : 102~109.
- [70] Afkhami A , Moosavi R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles [J]. *J Hazard Mater* , 2010 , 174(1-3) : 398~403.
- [71] Aguilar-Arteaga K , Rodriguez J , Barrado E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review [J]. *Anal Chim Acta* , 2010 , 674(2) : 157~165.
- [72] Ngomsik A-F , Bee A , Draye M , *et al.* Magnetic nano-and microparticles for metal removal and environmental applications: a review [J]. *CR Chim* , 2005 , 8(6) : 963~970.
- [73] Šafařík I , Šafaříková M. Detection of low concentrations of malachite green and crystal violet in water [J]. *Water Res* , 2002 , 36(1) : 196~200.
- [74] Rodriguez J A , Espinosa J , Aguilar-Arteaga K , *et al.* Determination of tetracyclines in milk samples by magnetic solid phase extraction flow injection analysis [J]. *Microchim Acta* , 2010 , 171(3-4) : 407~413.
- [75] Ibarra I S , Rodriguez J A , Miranda J M , *et al.* Magnetic solid phase extraction based on phenyl silica adsorbent for the determination of tetracyclines in milk samples by capillary electrophoresis [J]. *J Chromatogr A* , 2011 , 1218(16) : 2196~2202.
- [76] Zhang S , Niu H , Hu Z , *et al.* Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples [J]. *J Chromatogr A* , 2010 , 1217(29) : 4757~4764.
- [77] Huang C , Hu B. Speciation of inorganic tellurium from seawater by ICP-MS following magnetic SPE separation and preconcentration [J]. *J Sep Sci* , 2008 , 31(4) : 760~767.
- [78] 危晶, 何奕轩, 王邃. 石墨烯/Fe₃O₄ 磁性纳米材料分散固相萃取环境水样中的己烯雌酚 [J]. *分析测试学报* , 2012 , 31(10) : 1223~1228.
- [79] 付善良, 丁利, 朱绍华, 等. 磁性多壁碳纳米管固相萃取-气相色谱-质谱法检测水样中的 13 种邻苯二甲酸酯类化合物 [J]. *色谱* , 2011 , 29(08) : 737~742.

- [80] Wang W N ,Wu Q H ,Zang X H ,*et al.* Extraction of phthalate esters in environmental water samples using layered-carbon magnetic hybrid material as adsorbent followed by their determination with HPLC [J]. B Kor Chem Soc , 2012 , 33(10) : 3311~3316.
- [81] Wu Q , Liu M , Ma X , *et al.* Extraction of phthalate esters from water and beverages using a graphene-based magnetic nanocomposite prior to their determination by HPLC [J]. Microchim Acta , 2011 , 177(1-2) : 23~30.
- [82] Wang W N , Li Y P , Wu Q H , *et al.* Extraction of neonicotinoid insecticides from environmental water samples with magnetic graphene nanoparticles as adsorbent followed by determination with HPLC [J]. Anal Method , 2012 , 4(3) : 766~772.
- [83] Wang W , Ma X , Wu Q , *et al.* The use of graphene-based magnetic nanoparticles as adsorbent for the extraction of triazole fungicides from environmental water [J]. J Sep Sci , 2012 , 35(17) : 2266~2272.
- [84] Li Z , Bai S , Hou M , *et al.* Magnetic graphene nanoparticles for the preconcentration of chloroacetanilide herbicides from water samples prior to determination by GC-ECD [J]. Anal Lett , 2013 , 46(6) : 1012~1024.
- [85] Chen C , Zhang X , Long Z , *et al.* Molecularly imprinted dispersive solid-phase microextraction for determination of sulfamethazine by capillary electrophoresis [J]. Microchim Acta , 2012 , 178 , pp (3-4) : 293~299.
- [86] Xiao D , Dramou P , Xiong N , *et al.* Development of novel molecularly imprinted magnetic solid-phase extraction materials based on magnetic carbon nanotubes and their application for the determination of gatifloxacin in serum samples coupled with high performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A , 2013 , 1274 : 44~53.
- [87] 许宙 , 丁利 , 焦艳娜 , 等. 表面分子印迹磁性固相萃取-液相色谱-荧光光谱法测定河水中双酚 A [J]. 分析试验室 , 2011 , 30(11) : 60~64.
- [88] Sun L , Sun X , Du X , *et al.* Determination of sulfonamides in soil samples based on alumina-coated magnetite nanoparticles as adsorbents [J]. Anal Chim Acta , 2010 , 665(2) : 185~192.
- [89] Li Y , Xu X , Qi D , *et al.* Novel Fe₃O₄@TiO₂ core-shell microspheres for selective enrichment of phosphopeptides in phosphoproteome analysis [J]. J Proteome Res , 2008 , 7(6) : 2526~2538.
- [90] Ma W ,Zhang Y ,Li L ,*et al.* Tailor-made magnetic Fe₃O₄@mTiO₂ microspheres with a tunable mesoporous anatase shell for highly selective and effective enrichment of phosphopeptides [J]. ACS Nano , 2012 , 6(4) : 3179~3188.
- [91] Chen C T , Chen Y C. Trapping performance of Fe₃O₄ @ Al₂O₃ and Fe₃O₄ @ TiO₂ magnetic nanoparticles in the selective enrichment of phosphopeptides from human serum [J]. J Biomed Nanotechnol , 2008 , 4(1) : 73~79.
- [92] Zeng Y Y , Chen H J , Shiao K J , *et al.* Efficient enrichment of phosphopeptides by magnetic TiO₂-coated carbon-encapsulated iron nanoparticles [J]. Proteomics , 2012 ,

12(3) : 380~390.

- [93] Hsu C C , Whang C W. Microscale solid phase extraction of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and guava fruit extract using alumina-coated iron oxide nanoparticles followed by capillary electrophoresis and electrochemiluminescence detection [J]. J Chromatogr A , 2009 , 1216(49) : 8575~8580.
- [94] 巫远招,徐维莲,侯建国,等. 基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ 磁性纳米颗粒选择性富集-电感耦合等离子体发射光谱法检测蔬菜中痕量有机磷研究 [J]. 农药学学报, 2010 , 12(02) : 178~184.
- [95] Wang Q ,Huang L ,Yu P ,*et al.* Magnetic solid-phase extraction and determination of puerarin in rat plasma using C(18)-functionalized magnetic silica nanoparticles by high performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci , 2013 , 912 : 33~37.
- [96] Xiang G , Li L , Jiang X , *et al.* Thiol modified magnetic silica sorbent for the determination of trace mercury in environmental water samples coupled with cold vapor atomic absorption spectrometry [J]. Anal Lett , 2013,46:406~ 416.
- [97] Emadi M , Shams E , Amini M K. Removal of zinc from aqueous solutions by magnetite silica core-shell nanoparticles [J]. J Chem , 2012 , 2013.
- [98] Wang Y , Tian T , Wang L , *et al.* Solid-phase preconcentration of cadmium (II) using amino-functionalized magnetic-core silica-shell nanoparticles, and its determination by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Microchim Acta , 2013 , 180(3-4) : 235~242.
- [99] Li Q ,Lam M H W ,Wu R S S ,*et al.* Rapid magnetic-mediated solid-phase extraction and pre-concentration of selected endocrine disrupting chemicals in natural waters by poly(divinylbenzene-co-methacrylic acid) coated Fe_3O_4 core-shell magnetite microspheres for their liquid chromatography–tandem mass spectrometry determination [J]. J Chromatogr A , 2010 , 1217(8) : 1219~1226.
- [100] 饶通德,陈书鸿,张六一,等. 磁性分离富集-分光光度法测定食品中的诱惑红 [J]. 光谱实验室, 2012 , 29(04) : 2164~2168.
- [101] Sun L , Chen L , Sun X , *et al.* Analysis of sulfonamides in environmental water samples based on magnetic mixed hemimicelles solid-phase extraction coupled with HPLC-UV detection [J]. Chemosphere , 2009 , 77(10) : 1306~1312.
- [102] Sun L ,Zhang C ,Chen L ,*et al.* Preparation of alumina-coated magnetite nanoparticle for extraction of trimethoprim from environmental water samples based on mixed hemimicelles solid-phase extraction [J]. Anal Chim Acta , 2009 , 638(2) : 162~168.
- [103] Gao Q , Zheng H B , Luo D , *et al.* Facile synthesis of magnetic one-dimensional polyaniline and its application in magnetic solid phase extraction for fluoroquinolones in honey samples [J]. Anal Chim Acta , 2012 , 720 : 57~62.
- [104] Rajabi A , Yamini Y , Faraji M , *et al.* Solid-phase microextraction based on

- cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for determination of antidepressants from biological fluids [J]. *Med Chem Res*, 2013, 22(4): 1570~1577.
- [105] Guo L, Zhang J, Wei H, *et al.* Nanobeads-based rapid magnetic solid phase extraction of trace amounts of leuco-malachite green in Chinese major carps [J]. *Talanta*, 2012, 97: 336~342.
- [106] Luo Y, Shi Z, Gao Q, *et al.* Magnetic retrieval of graphene: Extraction of sulfonamide antibiotics from environmental water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(10): 1353~1358.
- [107] Yamini Y, Tahmasebi E, Ranjbar L. Magnetic nanoparticle-based solid-phase extraction of vitamin B12 from pharmaceutical formulations [J]. *Biol Trace Elem Res*, 2012, 147(1-3): 378~385.
- [108] 焦艳娜, 丁利, 刘锦霞, 等. 磁性 Fe_3O_4 亚微米球固相萃取-HPLC 检测水中植物生长调节剂残留 [J]. *化学研究与应用*, 2012, 24(04): 555~559.
- [109] 吴新华, 丁利, 肖家勇, 等. 单分散磁性亚微米粒子固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定牛奶中的双酚 A [J]. *色谱*, 2011, 29(05): 399~403.
- [110] Liu X, Yin J, Zhu L, *et al.* Evaluation of a magnetic polysulfone microcapsule containing organic modified montmorillonite as a novel solid-phase extraction sorbent with chlorophenols as model compounds [J]. *Talanta*, 2011, 85(5): 2451~2457.
- [111] Zhao X, Shi Y, Cai Y, *et al.* Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water Samples [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(4): 1201~1206.
- [112] Bagheri H, Zandi O, Aghakhani A. Magnetic nanoparticle-based micro-solid phase extraction and GC-MS determination of oxadiargyl in aqueous samples [J]. *Chromatographia*, 2011, 74(5-6): 483~488.
- [113] Niu H, Zhang S, Zhang X, *et al.* Alginate-polymer-caged, C_{18} -functionalized magnetic titanate nanotubes for fast and efficient extraction of phthalate esters from water samples with complex matrix [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2010, 2(4): 1157~1163.
- [114] Wu Q, Feng C, Wang C, *et al.* A facile one-pot solvothermal method to produce superparamagnetic graphene- Fe_3O_4 nanocomposite and its application in the removal of dye from aqueous solution [J]. *Colloid Surface B*, 2013, 101: 210~214.
- [115] Inbaraj B S, Chen B H. Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly(γ -glutamic acid) [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(19): 8868~8876.
- [116] Zhang Z, Kong J. Novel magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution [J]. *J Hazard Mater*, 2011, 193: 325~329.

- [117] He F , Fan J , Ma D , *et al.* The attachment of Fe₃O₄ nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding [J]. Carbon , 2010 , 48(11) : 3139~3144.
- [118] Sun M , Ma X , Wang J , *et al.* Graphene grafted silica-coated Fe₃O₄ nanocomposite as absorbent for enrichment of carbamates from cucumbers and pears prior to HPLC [J]. J Sep Sci , 2013 , 36(8) : 1478~1485.
- [119] Zhang Q , Yang F , Tang F , *et al.* Ionic liquid-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as an adsorbent of mixed hemimicelles solid-phase extraction for preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples [J]. Analyst , 2010 , 135(9) : 2426~2433.
- [120] Meng J , Bu J , Deng C , *et al.* Preparation of polypyrrole-coated magnetic particles for micro solid-phase extraction of phthalates in water by gas chromatography–mass spectrometry analysis [J]. J Chromatogr A , 2011 , 1218(12) : 1585~1591.
- [121] Zhao X , Cai Y , Wu F , *et al.* Determination of perfluorinated compounds in environmental water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry using surfactant-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as adsorbents [J]. Microchem J , 2011 , 98(2) : 207~214.
- [122] Gao Q ,Luo D ,Bai M ,*et al.* Rapid determination of estrogens in milk samples based on magnetite nanoparticles/polypyrrole magnetic solid-phase extraction coupled with liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. J Agr Food Chem , 2011 , 59(16) : 8543~8549.
- [123] Yan H , Cheng X , Sun N. Synthesis of multi-core-shell magnetic molecularly imprinted microspheres for rapid recognition of dicofol in tea [J]. J Agr Food Chem , 2013 , 61(11) : 2896~2901.
- [124] Özer E T ,Osman B ,Kara A ,*et al.* Removal of diethyl phthalate from aqueous phase using magnetic poly (EGDMA-VP) beads [J]. J Hazard Mater , 2012 , 229–230 : 20~28.
- [125] Zargar B , Parham H , Hatamie A. Fast removal and recovery of amaranth by modified iron oxide magnetic nanoparticles [J]. Chemosphere ,2009 ,76(4) :554~557.
- [126] Karimi M , Mohammadi S , Mohadesi A , *et al.* Determination of silver (I) by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration using modified magnetite nanoparticles [J]. Sci Iran , 2011 , 18(3) : 790~796.
- [127] Madrakian T , Afkhami A , Ahmadi M. Simple in situ-functionalizing magnetite nanoparticles by reactive blue-19 and their application to the effective removal of Pb²⁺ ions from water samples [J]. Chemosphere , 2013 , 90(2) : 542~547.
- [128] Hou G ,Li Y ,Cheng Y. Activated carbon modified with sodium dodecyl sulfonate as a solid phase sorbent for the separation and preconcentration of trace cadmium in water samples with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Anal Lett , 2012 , in press.

- [129] Mohammadi S , Shamspur T , Karimi M , *et al.* Preconcentration of trace amounts of Pb (II) ions without any chelating agent by using magnetic iron oxide nanoparticles prior to ETAAS determination [J]. The Scientific World J , 2012 , 2012.
- [130] Huang C , Xie W , Li X *et al.* Speciation of inorganic arsenic in environmental waters using magnetic solid phase extraction and preconcentration followed by ICP-MS [J]. Microchim Acta , 2011 , 173(1) : 165~172.
- [131] Shishehbore M R , Afkhami A , Bagheri H. Salicylic acid functionalized silica-coated magnetite nanoparticles for solid phase extraction and preconcentration of some heavy metal ions from various real samples [J]. Chem Cent J , 2011 , 5(1) : 1~10.
- [132] Zhai Y , Duan S e , He Q , *et al.* Solid phase extraction and preconcentration of trace mercury (II) from aqueous solution using magnetic nanoparticles doped with 1, 5-diphenylcarbazine [J]. Microchim Acta , 2010 , 169(3) : 353~360.
- [133] Girginova P I , Daniel-da-Silva A L , Lopes C B , *et al.* Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg^{2+} from water [J]. J Colloid and Interf Sci , 2010 , 345(2) : 234~240.
- [134] Huang C , Hu B. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrochim Acta B , 2008 , 63(3) : 437~444.
- [135] 袁明亮, 闫冠杰. 磁性天然沸石的制备及其对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附性能 [J]. 过程工程学报 , 2008 , 8(06) : 1213~1217.
- [136] 赵永纲, 沈昊宇, 李勍, 等. 氨基功能化纳米 Fe_3O_4 磁性高分子吸附剂对废水中 Cr(VI) 的吸附研究 [J]. 化学学报 , 2009 , 67(13) : 1509~1514.
- [137] Zhang K , Dwivedi V , Chi C , *et al.* Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water [J]. J Hazard Mater , 2010 , 182(1-3) : 162~168.
- [138] Arthur C L , Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. Anal Chem , 1990 , 62 : 2145~2148.
- [139] Chen Y , Pawliszyn J. Miniaturization and automation of an internally cooled coated fiber device [J]. Anal Chem , 2006 , 78(14) : 5222~5226.
- [140] Zhang Z Y , Pawliszyn J. Quantitative extraction using an internally cooled solid phase microextraction device [J]. Anal Chem , 1995 , 67(1) : 34~43.
- [141] Eisert R , Pawliszyn J. Automated in-tube solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography [J]. Analyt Chem , 1997 , 69(16) : 3140~3147.
- [142] Nickerson M A. Sample screening and preparation within a collection vessel [P]. U.S.: 5,827,944. 1998-10-27

- [143] Bruheim I ,Liu X C ,Pawliszyn J. Thin-film microextraction [J]. Anal Chem ,2003 , 75(4) : 1002~1010.
- [144] Baltussen E , Sandra P , David F , *et al.* Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles [J]. J Microcolumn Sep , 1999 , 11(10) : 737~747.
- [145] Belardi R G ,Pawliszyn L. The application of chemically modified fused silica in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns [J]. J. Water Pollut Res Can , 1989 , 224 : 179~185.
- [146] Young A D. Boundary layers [J]. NASA STI/Recon Technical Report A , 1989 , 91 : 39725.
- [147] Zhang Z Y , Pawliszyn J. Sampling volatile organic compounds using a modified solid phase microextraction device [J]. J High Res Chrom , 1996 , 19(3) : 155~160.
- [148] 吴采樱. 固相微萃取 [M]. 北京: 化学工业出版社. 2012.
- [149] Vitali B , Ndagijimana M , Cruciani F , *et al.* Impact of a synbiotic food on the gut microbial ecology and metabolic profiles [J]. BMC Microbiol , 2010 , 10 : 4.
- [150] Stoppacher N , Kluger B , Zeilinger S , *et al.* Identification and profiling of volatile metabolites of the biocontrol fungus *Trichoderma atroviride* by HS-SPME-GC-MS [J]. J Microbiol Method , 2010 , 81(2) : 187~193.
- [151] Chen B ,Hu B ,He M ,*et al.* Synthesis of mixed coating with multi-functional groups for in-tube hollow fiber solid phase microextraction-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry speciation of arsenic in human urine [J]. J Chromatogr A , 2012 , 1227 : 19~28.
- [152] Alizadeh R , Najafi N M , Poursani E M. Arrays of SnO₂ nanorods as novel solid phase microextraction for trace analysis of antidepressant drugs in body fluids [J]. J Pharm Biomed Anal , 2012 , 70 : 492~498.
- [153] Yan L J ,Zhang Q H ,Zhang J ,*et al.* Hybrid organic-inorganic monolithic stationary phase for acidic compounds separation by capillary electrochromatography [J]. J Chromatogr A , 2004 , 1046(1) : 255~261.
- [154] Rodriguez R , Manes J , Pico Y. Off-line solid-phase microextraction and capillary electrophoresis mass spectrometry to determine acidic pesticides in fruits [J]. Anal Chem , 2003 , 75(3) : 452~459.
- [155] Yates B J ,Temsamani K R ,Ceylan O ,*et al.* Electrochemical control of solid phase micro-extraction: conducting polymer coated film material applicable for preconcentration/analysis of neutral species [J]. Talanta , 2002 , 58(4) : 739~745.
- [156] Correia M , Delerue-Matos C , Alves A. Development of a SPME-GC-ECD methodology for selected pesticides in must and wine samples [J]. Fresenius J Anal Chem , 2001 , 369(7-8) : 647~651.
- [157] Djozan D , Ebrahimi B. Preparation of new solid phase micro extraction fiber on the

- basis of atrazine-molecular imprinted polymer: application for GC and GC/MS screening of triazine herbicides in water, rice and onion [J]. *Anal Chim Acta* , 2008 , 616(2) : 152~159.
- [158] Lecanu L , Ducruet V , Jouquand C , *et al.* Optimization of headspace solid-phase microextraction (SPME) for the odor analysis of surface-ripened cheese [J]. *J Agric Food Chem* , 2002 , 50(13) : 3810~3817.
- [159] 刘拉平,史亚歌,张瑞明,等. 午子绿茶香气物质固相微萃取 GC-MS 分析 [J]. *西北植物学报* , 2007 , 27(2) : 371~376.
- [160] Steffen A , Pawliszyn J. Analysis of flavor volatiles using headspace solid-phase microextraction [J]. *J Agr Food Chem* , 1996 , 44 : 2187~2193.
- [161] Achouri A , Boye J I , Zamani Y. Identification of volatile compounds in soymilk using solid-phase microextraction-gas chromatography [J]. *Food Chem* , 2006 , 99(4) : 759~766.
- [162] 胡国栋,张晓磊. 顶空固相微萃取-气相色谱/质谱分析啤酒微量香味组分的研究 [J]. *食品与发酵工业* , 2004 , 30(2) : 1~5.
- [163] Le Gac M , Lespes G , Potin-Gautier M. Rapid determination of organotin compounds by headspace solid-phase microextraction [J]. *J Chromatogr A* , 2003 , 999(1) : 123~134.
- [164] Mishra S , Tripathi R , Bhalke S , *et al.* Determination of methylmercury and mercury (II) in a marine ecosystem using solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta* , 2005 , 551(1) : 192~198.
- [165] Gorecki T , Pawliszyn J. Determination of tetraethyllead and inorganic lead in water by solid phase microextraction/gas chromatography [J]. *Anal Chem* , 1996 , 68(17) : 3008~3014.
- [166] 赵寿堂,宁占武,王静,等. 固相微萃取/气相色谱/质谱法研究新建建筑室内挥发性有机化合物的组成及其特征 [J]. *中国环境监测* , 2005 , 21(5) : 37~42.
- [167] Natangelo M , Tavazzi S , Fanelli R , *et al.* Analysis of some pesticides in water samples using solid-phase microextraction-gas chromatography with different mass spectrometric techniques [J]. *J Chromatogr A* , 1999 , 859(2) : 193~201.
- [168] Cháfer-Pericás C , Campíns-Falcó P , Prieto-Blanco M. Automatic in-tube SPME and fast liquid chromatography: A cost-effective method for the estimation of dibutyl and di-2-ethylhexyl phthalates in environmental water samples [J]. *Anal Chim Acta* , 2008 , 610(2) : 268~273.
- [169] Mudiam M K , Singh M P , Chowdhuri D K , *et al.* Quantitative evaluation of benzene, toluene, and xylene in the larvae of *Drosophila melanogaster* by solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry for potential use in toxicological studies [J]. *J AOAC Int* , 2010 , 93(5) : 1595~1599.
- [170] Togunde O P , Lord H , Oakes K D , *et al.* Development and evaluation of a new in

- vivo solid-phase microextraction sampler [J]. *J Sep Sci* , 2013 , 36(1) : 219~223.
- [171] Bojko B , Vuckovic D , Cudjoe E , *et al.* Determination of tranexamic acid concentration by solid phase microextraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry: first step to in vivo analysis [J]. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* , 2011 , 879(32) : 3781~3787.
- [172] Broeders J J , Blaauboer B J , Hermens J L. Development of a negligible depletion-solid phase microextraction method to determine the free concentration of chlorpromazine in aqueous samples containing albumin [J]. *J Chromatogr A* , 2011 , 1218(47) : 8529~8535.
- [173] Ferreira J A , Dias E , Rocha S M , *et al.* Process for detecting *Helicobacter pylori* using aliphatic amides [J]. *Anal Bioanal Chem* , 2011 , 401(6) : 1889~1898.
- [174] Zambonin C G , Quinto M , De Vietro N , *et al.* Solid-phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry: A fast and simple screening method for the assessment of organophosphorus pesticides residues in wine and fruit juices [J]. *Food Chem* , 2004 , 86(2) : 269~274.
- [175] Natangelo M , Tavazzi S , Fanelli R , *et al.* Analysis of some pesticides in water samples using solid-phase microextraction-gas chromatography with different mass spectrometric techniques [J]. *J Chromatogr A* , 1999 , 859 : 193~201.
- [176] 田孟魁, 冯喜兰. 山药中有机氯杀虫剂的自制碳纳米管探头顶空固相微萃取/气相色谱分析 [J]. *分析测试学报* , 2008 , 27(8) : 825~829.
- [177] Farajzadeh M A , Hatami M. A new selective SPME fiber for some n- alkanes and its use for headspace sampling of aqueous samples [J]. *J Sep Sci* , 2003 , 26(9- 10) : 802~808.
- [178] Nezhadali A , Ahmadi Bonakdar G , Nakhaei H. Electrosynthesis of polypyrrole on steel fiber for solid-phase microextraction of citalopram in serum [J]. *Anal Bioanal Chem* , 2012 , 403(2) : 593~600.
- [179] Sarafray Yazdi A , Amiri A , Rounaghi G , *et al.* Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in water samples by solid-phase microextraction based sol-gel technique using poly(ethylene glycol) grafted multi-walled carbon nanotubes coated fiber [J]. *Anal Chim Acta* , 2012 , 720 : 134~141.
- [180] Ghasemi E , Farahani H. Head space solid phase microextraction based on nano-structured lead dioxide: application to the speciation of volatile organoselenium in environmental and biological samples [J]. *J Chromatogr A* , 2012 , 1258 : 16~20.
- [181] Rajabi Khorrami A , Rashidpur A. Development of a fiber coating based on molecular sol-gel imprinting technology for selective solid-phase micro extraction of caffeine from human serum and determination by gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta* , 2012 , 727 : 20~25.
- [182] Mullett W M , Pawliszyn J. Direct determination of benzodiazepines in biological

- fluids by restricted-access solid-phase microextraction [J]. *Anal Chem* , 2002 , 74(5) : 1081~1087.
- [183] Gholivand M B , Abolghasemi M M , Fattahpour P. Highly porous silica-polyaniline nanocomposite as a novel solid-phase microextraction fiber coating [J]. *J Sep Sci* , 2012 , 35(1) : 101~106.
- [184] Gorecki T , Martos P , Pawliszyn J. Strategies for the analysis of polar solvents in liquid matrixes [J]. *Anal Chem* , 1998 , 70(1) : 19~27.
- [185] Zhang S , Du Z , Li G. Graphene-supported zinc oxide solid-phase microextraction coating with enhanced selectivity and sensitivity for the determination of sulfur volatiles in *Allium* species [J]. *J Chromatogr A* , 2012 , 1260 : 1~8.
- [186] Yang Y , Chen J , Shi Y P. Determination of diethylstilbestrol in milk using carbon nanotube-reinforced hollow fiber solid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography [J]. *Talanta* , 2012 , 97 : 222~228.
- [187] Wang S T , Wang M Y , Su X , *et al.* Facile preparation of SiO₂/TiO₂ composite monolithic capillary column and its application in enrichment of phosphopeptides [J]. *Anal Chem* , 2012 , 84(18) : 7763~7770.
- [188] Sarafraz-Yazdi A , Fatehyan E , Amiri A. Determination of mercury in real water samples using in situ derivatization followed by sol-gel-solid-phase microextraction with gas chromatography-flame Ionization detection [J]. *J Chromatogr Sci* , 2012 , in press.
- [189] Mirmaghi F S , Monton M R , Pawliszyn J. Thin-film octadecyl-silica glass coating for automated 96-blade solid-phase microextraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for analysis of benzodiazepines [J]. *J Chromatogr A* , 2012 , 1246 : 2~8.
- [190] Liu X , Wang X , Tan F , *et al.* An electrochemically enhanced solid-phase microextraction approach based on molecularly imprinted polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composite coating for selective extraction of fluoroquinolones in aqueous samples [J]. *Anal Chim Acta* , 2012 , 727 : 26~33.
- [191] Hu X , Fan Y , Zhang Y , *et al.* Molecularly imprinted polymer coated solid-phase microextraction fiber prepared by surface reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization for monitoring of Sudan dyes in chilli tomato sauce and chilli pepper samples [J]. *Anal Chim Acta* , 2012 , 731 : 40~48.
- [192] Golsefidi M A , Es'haghi Z , Sarafraz-Yazdi A. Design, synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer for hollow fiber-solid phase microextraction of chlorogenic acid in medicinal plants [J]. *J Chromatogr A* , 2012 , 1229 : 24~29.
- [193] Zhang Z , Zhu L , Ma Y , *et al.* Preparation of polypyrrole composite solid-phase microextraction fiber coatings by sol-gel technique for the trace analysis of polar biological volatile organic compounds [J]. *Analyst* , 2013 , 138(4) : 1156~1166.

- [194] Sun M , Feng J , Qiu H , *et al.* A solid-phase microextraction fiber with carbon nanoparticles as sorbent material prepared by a simple flame-based preparation process [J]. J Chromatogr A , 2013 , in press.
- [195] Saraji M , Rezaei B , Boroujeni M K , *et al.* Polypyrrole/sol-gel composite as a solid-phase microextraction fiber coating for the determination of organophosphorus pesticides in water and vegetable samples [J]. J Chromatogr A , 2013 , 1279 : 20~26.
- [196] Sarafraz-Yazdi A , Vatani H. A solid phase microextraction coating based on ionic liquid sol-gel technique for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in water samples using gas chromatography flame ionization detector [J]. J Chromatogr A , 2013 , 1300 : 104~111.
- [197] Rezazadeh M , Yamini Y , Seidi S , *et al.* Electromembrane surrounded solid phase microextraction: A novel approach for efficient extraction from complicated matrices [J]. J Chromatogr A , 2013 , 1280 : 16~22.
- [198] Mu L , Hu X , Wen J , *et al.* Robust aptamer sol-gel solid phase microextraction of very polar adenosine from human plasma [J]. J Chromatogr A , 2013 , 1279 : 7~12.
- [199] Mirnaghi F S , Mousavi F , Rocha S M , *et al.* Automated determination of phenolic compounds in wine, berry, and grape samples using 96-blade solid phase microextraction system coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A , 2013 , 1276 : 12~19.
- [200] Ke Y ,Zhu F ,Zeng F ,*et al.* Preparation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber and its application on organochlorine pesticides determination [J]. J Chromatogr A , 2013 , 1300 : 187~192.
- [201] Davarani S S H , Masoomi L , Banitaba M H , *et al.* Determination of N-nitrosodiethanolamine in cosmetic products by headspace solid phase microextraction using a novel aluminum hydroxide grafted fused silica fiber followed by gas chromatography-mass spectrometry analysis [J]. Talanta , 2013 , 105 : 347~353.
- [202] Chen C ,Yang S ,Pan D ,*et al.* Development of octadecyl-functionalized-nanotubular TiO₂/Ti wire solid-phase microextraction fiber [J]. Analyst , 2013 , 138(2) : 569~575.
- [203] Alizadeh R , Najafi N M. Quantification of PAHs and chlorinated compounds by novel solid-phase microextraction based on the arrays of tin oxide nanorods [J]. Environ Monit Assess , 2013 , 185 : 7353-7363.
- [204] Zhu F ,Liang Y ,Xia L ,*et al.* Preparation and characterization of vinyl-functionalized mesoporous organosilica-coated solid-phase microextraction fiber [J]. J Chromatogr A , 2012 , 1247 : 42~48.
- [205] Zhou X , Shao X , Shu J J , *et al.* Thermally stable ionic liquid-based sol-gel coating for ultrasonic extraction-solid-phase microextraction-gas chromatography determination of phthalate esters in agricultural plastic films [J]. Talanta , 2012 , 89 : 129~135.
- [206] Zhang Z , Wang Q , Li G. Fabrication of novel nanoporous array anodic alumina

- solid-phase microextraction fiber coating and its potential application for headspace sampling of biological volatile organic compounds [J]. *Anal Chim Acta* , 2012 , 727 : 13~19.
- [207] Zhang X , Xu S , Lim J M , *et al.* Molecularly imprinted solid phase microextraction fiber for trace analysis of catecholamines in urine and serum samples by capillary electrophoresis [J]. *Talanta* , 2012 , 99 : 270~276.
- [208] Pang L , Liu J F. Development of a solid-phase microextraction fiber by chemical binding of polymeric ionic liquid on a silica coated stainless steel wire [J]. *J Chromatogr A* , 2012 , 1230 : 8~14.
- [209] Pan J , Hu Y , Liang T , *et al.* Preparation of solid-phase microextraction fibers by in-mold coating strategy for derivatization analysis of 24-epibrassinolide in pollen samples [J]. *J Chromatogr A* , 2012 , 1262 : 49~55.
- [210] Mehdinia A , Bashour F , Roohi F , *et al.* Preparation and evaluation of thermally stable nano-structured self-doped polythiophene coating for analysis of phthalate ester trace levels [J]. *J Sep Sci* , 2012 , 35(4) : 563~570.
- [211] Karimi M , Aboufazeli F , Zhad H R , *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in persian gulf and caspian sea: gold nanoparticles fiber for a head space solid phase micro extraction [J]. *Bull Environ Contam Toxicol* , 2013, 90: 291~295.
- [212] Ji J , Liu H , Chen J , *et al.* ZnO nanorod coating for solid phase microextraction and its applications for the analysis of aldehydes in instant noodle samples [J]. *J Chromatogr A* , 2012 , 1246 : 22~27.
- [213] Hu X , Zhang M , Ruan W , *et al.* Determination of organophosphorus pesticides in ecological textiles by solid-phase microextraction with a siloxane-modified polyurethane acrylic resin fiber [J]. *Anal Chim Acta* , 2012 , 736 : 62~68.
- [214] 麻寒娜, 朱梦雅, 王亚林, 等. 活性炭纤维固相微萃取-气相色谱法测定海水中的硝基苯类和环酮类化合物 [J]. *色谱* , 2009 , 27(3) : 341~345.
- [215] Shi Z , Chen F , Xing J , *et al.* Carbon monolith: Preparation, characterization and application as microextraction fiber [J]. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216(28) : 5333~5339.
- [216] Hu Y , Song C , Li G. Fiber-in-tube solid-phase microextraction with molecularly imprinted coating for sensitive analysis of antibiotic drugs by high performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A* , 2012 , 1263 : 21~27.
- [217] Feng J , Sun M , Wang X , *et al.* Ionic liquids-based crosslinked copolymer sorbents for headspace solid-phase microextraction of polar alcohols [J]. *J Chromatogr A* , 2012 , 1245 : 32~38.
- [218] Walles M , Mullett W M , Pawliszyn J. Monitoring of drugs and metabolites in whole blood by restricted-access solid-phase microextraction coupled to liquid chromato-

- graphy-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A* , 2004 , 1025(1) : 85~92.
- [219] Chen X F , Zang H , Wang X , *et al.* Metal-organic framework MIL-53(Al) as a solid-phase microextraction adsorbent for the determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analyst* , 2012 , 137(22) : 5411~5419.
- [220] Berijani S , Assadi Y , Anbia M , *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection. Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water [J]. *J Chromatogr A* , 2006 , 1123(1) : 1~9.
- [221] Cunha S , Fernandes J. Quantification of free and total bisphenol A and bisphenol B in human urine by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and heart-cutting multidimensional gas chromatography-mass spectrometry (MD-GC/MS) [J]. *Talanta* , 2010 , 83(1) : 117~125.
- [222] Suh J H , Lee Y Y , Lee H J , *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets followed by high performance liquid chromatography for the determination of duloxetine in human plasma [J]. *J Pharm Biomed Anal* , 2013 , 75 : 214~219.
- [223] Asadollahi T , Dadfarnia S , Shabani A M H. Separation/preconcentration and determination of vanadium with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLME-SFO) and electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta* , 2010 , 82(1) : 208~212.
- [224] Zgoła-Grześkowiak A. Application of DLLME to isolation and concentration of non-steroidal anti-inflammatory drugs in environmental water samples [J]. *Chromatographia* , 2010 , 72(7-8) : 671~678.
- [225] Mashayekhi H A , Abroomand-Azar P , Saber-Tehrani M , *et al.* Rapid determination of carbamazepine in human urine, plasma samples and water using DLLME followed by RP-LC [J]. *Chromatographia* , 2010 , 71(5-6) : 517~521.
- [226] Han Y , Jia X , Liu X , *et al.* DLLME combined with GC-MS for the determination of methylparaben, ethylparaben, propylparaben and butylparaben in beverage samples [J]. *Chromatographia* , 2010 , 72(3-4) : 351~355.
- [227] Yousefi S , Shemirani F , Jamali M. Determination of antimony (III) and total antimony in aqueous samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) [J]. *Anal Lett* , 2010 , 43(16) : 2563~2571.
- [228] Zanjani M R K , Yamini Y , Shariati S , *et al.* A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop [J]. *Anal Chim Acta* , 2007 , 585(2) : 286~293.
- [229] Vickackaite V , Pusvaskiene E. Dispersion- solidification liquid-liquid microextrac-

- tion for volatile aromatic hydrocarbons determination: Comparison with liquid phase microextraction based on the solidification of a floating drop [J]. *J Sep Sci* , 2009 , 32(20) : 3512~3520.
- [230] Farahani H , Ganjali M R , Dinarvand R , *et al.* Screening method for phthalate esters in water using liquid-phase microextraction based on the solidification of a floating organic microdrop combined with gas chromatography–mass spectrometry [J]. *Talanta* , 2008 , 76(4) : 718~723.
- [231] Sobhi H R , Yamini Y , Esrafil A , *et al.* Suitable conditions for liquid-phase microextraction using solidification of a floating drop for extraction of fat-soluble vitamins established using an orthogonal array experimental design [J]. *J Chromatogr A* , 2008 , 1196 : 28~32.
- [232] Mirzaei M , Behzadi M , Abadi N M , *et al.* Simultaneous separation/preconcentration of ultra trace heavy metals in industrial wastewaters by dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic drop prior to determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *J Hazard Mater* , 2011 , 186(2) : 1739~1743.
- [233] Yamini Y , Rezaee M , Khanchi A , *et al.* Dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry as a fast technique for the simultaneous determination of heavy metals [J]. *J Chromatogr A* , 2010 , 1217(16) : 2358~2364.
- [234] 常青云 , 周欣 , 高书涛 , 等. 悬浮固化液相微萃取-气相色谱联用测定水样中酰胺类除草剂残留 [J]. *分析化学* , 2012 , 40(4) : 523~528.
- [235] Chang C C , Huang S D. Determination of the steroid hormone levels in water samples by dispersive liquid–liquid microextraction with solidification of a floating organic drop followed by high-performance liquid chromatography [J]. *Anal Chim Acta* , 2010 , 662(1) : 39~43.
- [236] Durukan İ , Arpa Şahin Ç , Bektaş S. Determination of copper traces in water samples by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using a novel solidified floating organic drop microextraction method [J]. *Microchem J* , 2011 , 98(2) : 215~219.
- [237] Novoselov K S , Geim A K , Morozov S V , *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science (Washington DC)* , 2004 , 306(5696) : 666~669.
- [238] Geim A K , Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nat Mater* , 2007 , 6(3) : 183~191.
- [239] Rao C N R , Sood A K , Subrahmanyam K S , *et al.* Graphene: The new two- dimensional nanomaterial [J]. *Angew Chem Int Edit* , 2009 , 48(42) : 7752~7777.
- [240] Stoller M D , Park S , Zhu Y , *et al.* Graphene-based ultracapacitors [J]. *Nano Lett* , 2008 , 8 : 3498~3502

- [241] Allen M J , Tung V C , Kaner R B. Honeycomb carbon: a review of graphene [J]. Chem Rev , 2010 , 110(1) : 132~145.
- [242] Dreyer D R , Park S , Bielawski C W , *et al.* The chemistry of graphene oxide [J]. Chem Soc Rev , 2010 , 39(1) : 228~240.
- [243] Chen H , Müller M B , Gilmore K J , *et al.* Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper [J]. Adv Mater , 2008 , 20(18) : 3557~3561.
- [244] Zhu Y , Murali S , Cai W , *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. Adv Mater , 2010 , 22(35) : 3906~3924.
- [245] Stankovich S , Dikin D A , Piner R D , *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. Carbon , 2007 , 45(7) : 1558~1565.
- [246] Bekyarova E , Itkis M E , Ramesh P , *et al.* Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups [J]. J Am Chem Soc , 2009 , 131(4) : 1336~1337.
- [247] Goncalves G , Marques P A , Granadeiro C M , *et al.* Surface modification of graphene nanosheets with gold nanoparticles: the role of oxygen moieties at graphene surface on gold nucleation and growth [J]. Chem Mater , 2009 , 21(20) : 4796~4802.
- [248] Salavagione H J , Gómez M n A , Martínez G. Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly (vinyl alcohol) [J]. Macromolecules , 2009 , 42(17) : 6331~6334.
- [249] Liu Q , Shi J , Sun J , *et al.* Graphene and graphene oxide sheets supported on silica as versatile and high- performance adsorbents for solid- phase extraction [J]. Angewandte Chemie , 2011 , 123(26) : 6035~6039.
- [250] Berger C , Song Z M , Li X B , *et al.* Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene [J]. Science , 2006 , 312(5777) : 1191~1196.
- [251] 徐秀娟,秦金贵,李振. 石墨烯研究进展 [J]. 化学进展 , 2009(12) : 2559~2567.
- [252] Land T A , Michely T , Behm R J , *et al.* STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt (III) by hydrocarbon decomposition [J]. Surf Sci , 1992 , 264(3) : 261~270.
- [253] Hummers Jr W S , Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. J Am Chem Soc , 1958 , 80(6) : 1339~1339
- [254] Brodie B C. On the atomic weight of graphite [J]. Philos Trans R Soc Lond , 1859 , 149 : 249~259.
- [255] Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure [J]. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft , 1898 , 31(2) : 1481~1487.
- [256] Liu Q , Shi J , Zeng L , *et al.* Evaluation of graphene as an advantageous adsorbent for solid-phase extraction with chlorophenols as model analytes [J]. J Chromatogr A ,

2011 , 1218(2) : 197~204.

- [257] Ponnusamy V K , Jen J F. A novel graphene nanosheets coated stainless steel fiber for microwave assisted headspace solid phase microextraction of organochlorine pesticides in aqueous samples followed by gas chromatography with electron capture detection [J]. J Chromatogr A , 2011 , 1218(39) : 6861~6868.
- [258] Luo Y B , Shi Z G , Gao Q , *et al.* Magnetic retrieval of graphene: extraction of sulfonamide antibiotics from environmental water samples [J]. J Chromatogr A , 2011 , 1218(10) : 1353~1358.
- [259] Liu Q , Shi J , Sun J , *et al.* Graphene-assisted matrix solid-phase dispersion for extraction of polybrominated diphenyl ethers and their methoxylated and hydroxylated analogs from environmental samples [J]. Anal Chim Acta , 2011 , 708(1-2) : 61~68.
- [260] Luo Y B , Cheng J S , Ma Q , *et al.* Graphene-polymer composite: extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples by stir rod sorptive extraction [J]. Anal Method , 2011 , 3(1) : 92~98.
- [261] Ping J , Wu J , Wang Y , *et al.* Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode [J]. Biosens Bioelectron , 2012 , 34(1) : 70~76.
- [262] Hao L , Song H , Zhang L , *et al.* SiO₂/graphene composite for highly selective adsorption of Pb (II) ion [J]. J Colloid Interf Sci , 2012 , 369(1) : 381~387.
- [263] Yang X , Zhang X , Ma Y , *et al.* Superparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers [J]. J Mater Chem , 2009 , 19(18) : 2710~2714.
- [264] Su B , Tang J , Huang J , *et al.* Graphene and nanogold- functionalized immunosensing interface with enhanced sensitivity for one- step electrochemical immunoassay of alpha-fetoprotein in human serum [J]. Electroanalysis , 2010 , 22(22) : 2720~2728.
- [265] Cuong T V , Pham V H , Chung J S , *et al.* Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor [J]. Mater Lett , 2010 , 64(22) : 2479~2482.
- [266] Wang Y , Gao S , Zang X , *et al.* Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples [J]. Anal Chim Acta , 2012 , 716 : 112~118.
- [267] Du D , Liu J , Zhang X , *et al.* One-step electrochemical deposition of a graphene-ZrO₂ nanocomposite: Preparation, characterization and application for detection of organophosphorus agents [J]. J Mater Chem , 2011 , 21(22) : 8032~8037.
- [268] Chen J , Zou J , Zeng J , *et al.* Preparation and evaluation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber [J]. Anal Chim Acta , 2010 , 678(1) : 44~49.

- [269] 贾其娜,赵广超. 石墨烯固相微萃取纤维的制备及对多氯联苯的检测 [J]. 分析测试学报, 2013(05): 541~546.
- [270] Zhang S L, Du Z, Li G K. Layer-by-layer fabrication of chemical-bonded graphene coating for solid-phase microextraction [J]. Anal Chem, 2011, 83: 7531~7541.
- [271] Zhang H, Lee H K. Plunger-in-needle solid-phase microextraction with graphene-based sol-gel coating as sorbent for determination of polybrominated diphenyl ethers [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(28): 4509~4516.
- [272] Ponnusamy V K, Jen J F. A novel graphene nanosheets coated stainless steel fiber for microwave assisted headspace solid phase microextraction of organochlorine pesticides in aqueous samples followed by gas chromatography with electron capture detection [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(39): 6861~6868.
- [273] Wu Q H, Feng C, Zhao G Y, *et al.* Graphene-coated fiber for solid-phase microextraction of triazine herbicides in water samples [J]. J Sep Sci, 2012, 2: 193~199.
- [274] Xu L, Feng J, Li J, *et al.* Graphene oxide bonded fused-silica fiber for solid-phase microextraction-gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons in water [J]. J Sep Sci, 2012, 35(1): 93~100.
- [275] Huang K J, Yu S, Li J, *et al.* Extraction of neurotransmitters from rat brain using graphene as a solid-phase sorbent, and their fluorescent detection by HPLC [J]. Microchim Acta, 2012, 176(3-4): 327~335.
- [276] Ye N, Shi P, Wang Q, *et al.* Graphene as solid-phase extraction adsorbent for CZE determination of sulfonamide residues in meat samples [J]. Chromatographia, 2013: 1~5.
- [277] 刘雪,余晟,韦彩云,等. 固相萃取-高效液相法测定蔬菜中磺胺类药物 [J]. 食品科学, 2012, 34(2): 204~208.
- [278] Zhang H, Low W P, Lee H K. Evaluation of sulfonated graphene sheets as sorbent for micro-solid-phase extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2012, 1233: 16~21.
- [279] Gong J, Miao X, Zhou T, *et al.* An enzymeless organophosphate pesticide sensor using Au nanoparticle-decorated graphene hybrid nanosheet as solid-phase extraction [J]. Talanta, 2011, 85(3): 1344~1349.
- [280] Ma X, Liu Z, Qiu C, *et al.* Simultaneous determination of hydroquinone and catechol based on glassy carbon electrode modified with gold-graphene nanocomposite [J]. Microchim Acta, 2013: 1~8.
- [281] Xue R, Kang T F, Lu L P, *et al.* Electrochemical sensor based on the graphene-nafion matrix for sensitive determination of organophosphorus pesticides [J]. Anal Lett, 2013, 46(1): 131~141.
- [282] Gong J, Miao X, Wan H, *et al.* Facile synthesis of zirconia nanoparticles-decorated graphene hybrid nanosheets for an enzymeless methyl parathion sensor [J]. Sensor

- Actuat B-Chem , 2012 , 162(1) : 341~347.
- [283] 王玲玲, 余晟, 余萌. 石墨烯固相萃取测定水中稠环芳烃 [J]. 化学通报, 2012(07) : 648~652.
- [284] 危晶, 何奕轩, 王邃. 石墨烯/Fe₃O₄ 磁性纳米材料分散固相萃取环境水样中的己烯雌酚 [J]. 分析测试学报, 2012(10) : 1223~1228.
- [285] 苑鹤, 王卫娜, 吴秋华, 等. 磁性石墨烯固相萃取/原子吸收法测定环境水样中的痕量铜 [J]. 分析测试学报, 2013, 32(01) : 69~73.
- [286] 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, 8 : 1177~1182.
- [287] Li Z ,Hou M ,Bai S ,*et al.* Extraction of imide fungicides in water and juice samples using magnetic graphene nanoparticles as adsorbent followed by their determination with gas chromatography and electron capture detection [J]. Anal Sci , 2013 , 29 : 325~331.
- [288] Ma X , Wang J , Sun M , *et al.* Magnetic solid-phase extraction of neonicotinoid pesticides from pear and tomato samples using graphene grafted silica-coated Fe₃O₄ as the magnetic adsorbent [J]. Anal Method , 2013 , 5(11) : 2809~2815.
- [289] Wang W , Ma R , Wu Q , *et al.* Fabrication of magnetic microsphere-confined graphene for the preconcentration of some phthalate esters from environmental water and soybean milk samples followed by their determination by HPLC [J]. Talanta , 2013 , 109 : 133~140.
- [290] Wang W , Ma R , Wu Q , *et al.* Magnetic microsphere-confined graphene for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples coupled with high performance liquid chromatography-fluorescence analysis [J]. J Chromatogr A , 2013 , 1293 : 20~27.
- [291] Wu Q H , Feng C , Wang C , *et al.* A facile one-pot solvothermal method to produce superparamagnetic graphene-Fe₃O₄ nanocomposite and its application in the removal of dye from aqueous solution [J]. Colloids Surf B Biointerfaces , 2013 , 101 : 210~214.
- [292] Tian M M , Feng W , Ye J J , *et al.* Preparation of Fe₃O₄@ TiO₂/graphene oxide magnetic microspheres for microchip-based preconcentration of estrogens in milk and milk powder samples [J]. Anal Method , 2013 , in press.
- [293] 张征, 李今, 梁威, 等. 拟除虫菊酯杀虫剂对水生态系统的毒性作用 [J]. 长江流域资源与环境, 2006 , 15(1) : 125~129.
- [294] Meeker J D , Barr D B , Hauser R. Human semen quality and sperm DNA damage in relation to urinary metabolites of pyrethroid insecticides [J]. Hum Reprod , 2008 , 23(8) : 1932~1940.
- [295] Soderlund D M , Bloomquist J R. Neurotoxic actions of pyrethroid insecticides [J]. Annu Rev Entomol , 1989 , 34(1) : 77~96.
- [296] Vijverberg H P , vanden Bercken J. Neurotoxicological effects and the mode of

- action of pyrethroid insecticides [J]. *Crit Rev Toxicol*, 1990, 21(2): 105~126.
- [297] 世界卫生组织. 饮用水水质准则 (第三版), 附录 4: 化学物质汇总表 2005.
- [298] GB3838-2002, 地表水环境质量标准 [s].
- [299] GB8321.4-93, 农药合理使用准则 (四) [s].
- [300] GBZ 2.1-2007, 工作场所有害因素职业接触限值 [s].
- [301] Wu F, Lu W P, Chen J H, *et al.* Single-walled carbon nanotubes coated fibers for solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometric determination of pesticides in Tea samples [J]. *Talanta*, 2010, 82(3): 1038~1043.
- [302] Esteve-Turrillas F A, Pastor A, Guardia M d l. Determination of pyrethroid insecticide residues in vegetable oils by using combined solid-phases extraction and tandem mass spectrometry detection [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 553(1): 50~57.
- [303] Du J, Yan H, She D, *et al.* Simultaneous determination of cypermethrin and permethrin in pear juice by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography [J]. *Talanta*, 2010, 82(2): 698~703.
- [304] Pinheiro A d S, da Rocha G O, de Andrade J B. A SDME/GC-MS methodology for determination of organophosphate and pyrethroid pesticides in water [J]. *Microchem J*, 2011, 99(2): 303~308.
- [305] Hou Y, Cao Q, Xie X G, *et al.* Determination of pyrethroid pesticide residues in tobacco leaves and tea using stir bar sorptive extraction-thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2007, 25(1): 25~29.
- [306] Wengatz I, Stoutamire D W, Gee S J, *et al.* Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of the pyrethroid insecticide fenpropathrin [J]. *J Agr Food Chem*, 1998, 46(6): 2211~2221.
- [307] 温裕云, 弓振斌, 姚剑敏. 柱后光化学反应荧光检测高效液相色谱法测定茶叶中的五种菊酯类农药残留 [J]. *分析化学*, 2005, 33(3): 301~304.
- [308] Yan H, Qiao F, Tian M, *et al.* Simultaneous determination of nine pyrethroids in indoor insecticide products by capillary gas chromatography [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2010, 51(3): 774~777.
- [309] Yu F, Chen J, Chen L, *et al.* Magnetic carbon nanotubes synthesis by Fenton's reagent method and their potential application for removal of azo dye from aqueous solution [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 378(1): 175~183.
- [310] Liu Y, Li H, Lin J M. Magnetic solid-phase extraction based on octadecyl functionalization of monodisperse magnetic ferrite microspheres for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2009, 77(3): 1037~1042.
- [311] Zhang S, Niu H, Cai Y, *et al.* Barium alginate caged $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}_{18}$ magnetic nanoparticles for the pre-concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters from environmental water samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 665(2):

167~175.

- [312] Zargar B , Parham H , Hatamie A. Modified iron oxide nanoparticles as solid phase extractor for spectrophotometric determination and separation of basic fuchsin [J]. *Talanta* , 2009 , 77(4) : 1328~1331.
- [313] Afkhami A , Moosavi R , Madrakian T. Preconcentration and spectrophotometric determination of low concentrations of malachite green and leuco-malachite green in water samples by high performance solid phase extraction using maghemite nanoparticles [J]. *Talanta* , 2010 , 82(2) : 785~789.
- [314] Zhu L , Pan D , Ding L , *et al.* Mixed hemimicelles SPE based on CTAB-coated $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ NPs for the determination of herbal bioactive constituents from biological samples [J]. *Talanta* , 2010 , 80 : 1873~1880.
- [315] Li J , Zhao X , Shi Y , *et al.* Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on cetyltrimethylammonium bromide-coated nano-magnets Fe_3O_4 for the determination of chlorophenols in environmental water samples coupled with liquid chromatography/spectrophotometry detection [J]. *J Chromatogr A* , 2008 , 1180 : 24~31.
- [316] Yang H , Li F , Shan C , *et al.* Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement [J]. *J Mater Chem* , 2009 , 19 : 4632~4638.
- [317] Li D , Müller M B , Gilje S , *et al.* Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. *Nat Nanotechnol* , 2008 , 3(2) : 101~105.
- [318] Wang C ,Feng C ,Gao Y ,*et al.* Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution [J]. *Chem Eng J* , 2011 , 173(1) : 92~97.
- [319] COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC , On the quality of water intended for human consumption [s].
- [320] Aguilar-Arteaga K , Rodriguez J A , Barrado E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review [J]. *Anal Chim Acta* , 2010 , 674(2) : 157~165.
- [321] Yavuz C T , Prakash A , Mayo J T , *et al.* Magnetic separations: From steel plants to biotechnology [J]. *Chem Eng Sci* , 2009 , 64(10) : 2510~2521.
- [322] Safarikova M , Kibrikova I , Ptackova L , *et al.* Magnetic solid phase extraction of non-ionic surfactants from water [J]. *J Magn Magn Mater* , 2005 , 293(1) : 377~381.
- [323] Hsu C , Whang C. Microscale solid phase extraction of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and guava fruit extract using alumina-coated iron oxide nanoparticles followed by capillary electrophoresis and electrochemiluminescence detection [J]. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216(49) : 8575~8580.
- [324] Zhao X , Shi Y , Wang T , *et al.* Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples [J]. *J Chromatogr A* , 2008 , 1188(2) : 140~147.

- [325] Ma Z , Guan Y , Liu H. Superparamagnetic silica nanoparticles with immobilized metal affinity ligands for protein adsorption [J]. *J Magn Magn Mater* , 2006 , 301(2) : 469~477.
- [326] Shi R ,Wang Y ,Hu Y ,*et al.* Preparation of magnetite-loaded silica microspheres for solid-phase extraction of genomic DNA from soy-based foodstuffs [J]. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216(36) : 6382~6386.
- [327] Wang S G , Gong W X , Liu X W , *et al.* Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes [J]. *Sep Purif Technol* , 2007 , 58(1) : 17~23.
- [328] Luo Y B , Yu Q W , Yuan B F , *et al.* Fast microextraction of phthalate acid esters from beverage, environmental water and perfume samples by magnetic multi-walled carbon nanotubes [J]. *Talanta* , 2012 , 90 : 123~131.
- [329] Amais R S ,Ribeiro J S ,Segatelli M G ,*et al.* Assessment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples [J]. *Sep Purif Technol* , 2007 , 58(1) : 122~128.
- [330] Hu J ,Shao D ,Chen C ,*et al.* Removal of 1-naphthylamine from aqueous solution by multiwall carbon nanotubes/iron oxides/cyclodextrin composite [J]. *J Hazard Mater* , 2011 , 185(1) : 463~471.
- [331] Luo X , Zhang L. High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon [J]. *J Hazard Mater* , 2009 , 171 : 340~347.
- [332] Guo S , Dong S. Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications [J]. *Chem Soc Rev* , 2011 , 40 : 2644~2672.
- [333] Biró L P , Nemes-Incze P , Lambin P. Graphene: nanoscale processing and recent applications [J]. *Nanoscale* , 2012 , 4 : 1824~1839.
- [334] Dreyer D R , Ruoff R S , Bielawski C W. From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future [J]. *Angew Chem Int Edit* , 2010 , 49(49) : 9336~9344.
- [335] Jiang B , Yang K , Zhao Q , *et al.* Hydrophilic immobilized trypsin reactor with magnetic graphene oxide as support for high efficient proteome digestion [J]. *J Chromatogr A* , 2012 , 1254 : 8~13.
- [336] Chandra V , Park J , Chun Y , *et al.* Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal [J]. *ACS Nano* , 2010 , 4(7) : 3979~3986.
- [337] Zhao G , Jiang L , He Y , *et al.* Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management [J]. *Adv Mater* , 2011 , 23(34) : 3959~3963.
- [338] Li B , Cao H , Yin G. Mg(OH)₂@reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water [J]. *J Mater Chem* , 2011 , 21(36) : 13765~13768.
- [339] Sandahl M ,Úlfsson E ,Mathiasson L. Automated determination of Vinclozolin at the

- ppb level in aqueous samples by a combination of microporous membrane liquid-liquid extraction and adsorption chromatography [J]. *Anal Chim Acta* ,2000 ,424(1) : 1~5.
- [340] Lambropoulou D A ,Konstantinou I K ,Albanis T A. Determination of fungicides in natural waters using solid-phase microextraction and gas chromatography coupled with electron-capture and mass spectrometric detection [J]. *J Chromatogr A* , 2000 , 893(1) : 143~156.
- [341] Pan H J , Ho W H. Determination of fungicides in water using liquid phase microextraction and gas chromatography with electron capture detection [J]. *Anal Chim Acta* , 2004 , 527(1) : 61~67.
- [342] Sanagi M M , See H H , Ibrahim W A , *et al.* Determination of pesticides in water by cone-shaped membrane protected liquid phase microextraction prior to micro-liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A* , 2007 , 1152(1-2) : 215~219.
- [343] Jeannot R , Sabik H , Sauvard E , *et al.* Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters [J]. *J Chromatogr A* , 2000 , 879(1) : 51~71.
- [344] Ebrahimzadeh H ,Yamini Y ,Kamarei F *et al.* Homogeneous liquid-liquid extraction of trace amounts of mononitrotoluenes from waste water samples [J]. *Anal Chim Acta* , 2007 , 594(1) : 93~100.
- [345] Claver A ,Ormad P ,Rodríguez L *et al.* Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain) [J]. *Chemosphere* , 2006 , 64(9) : 1437~1443.
- [346] Wang M , Mou J , Zhou X , *et al.* Determination of alachlor residue in agricultural products [J]. *Chin J Chromatogr* , 2007 , 25(4) : 569~572.
- [347] Zhao R S , Diao C P , Wang X , *et al.* Rapid determination of amide herbicides in environmental water samples with dispersive liquid-liquid microextraction prior to gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem* , 2008 , 391 : 2915~2921.
- [348] Rocher V , Siaugue J M , Cabuil V , *et al.* Removal of organic dyes by magnetic alginate beads [J]. *Water Res* , 2008 , 42(4) : 1290~1298
- [349] Chen J , Zou J , Zeng J , *et al.* Preparation and evaluation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber [J]. *Anal Chim Acta* , 2010 , 678(1) : 44~49.
- [350] Wu Q H ,Zhou X ,Li Y *et al.* Application of dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography to the determination of carbamate pesticides in water samples [J]. *Anal Bioanal Chem* , 2009 , 393(6-7) : 1755~1761.
- [351] Wu Q H , Chang Q Y , Wu C , *et al.* Ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction for the determination of carbamate pesticides in water

- samples by high performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A* , 2010 , 1217(11) : 1773~1778.
- [352] Yu Y L , Chen Y X , Luo Y M , *et al.* Rapid degradation of butachlor in wheat rhizosphere soil [J]. *Chemosphere* , 2003 , 50(6) : 771~774.
- [353] Yao B , Xu J M , Zhang C L. Behavior of herbicide butachlor in environment [J]. *Ecol Environ* , 2003 , 12(1) : 66~70.
- [354] Oosterhuis B , Vukman K , Vági E , *et al.* Specific interactions of chloroacetanilide herbicides with human ABC transporter proteins [J]. *Toxicology* , 2008 , 248(1) : 45~51.
- [355] WHO. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2004 , 2005.
- [356] EEC No. L229/11-29 , Drinking Water Guideline [s].
- [357] Hu X , Ye T , Yu Y , *et al.* Novel liquid-liquid-solid microextraction method with molecularly imprinted polymer-coated stainless steel fiber for aqueous sample pre-treatment [J]. *J Chromatogr A* , 2011 , 1218(25) : 3935~3939.
- [358] Zhao E C , Shan W L , Jiang S R , *et al.* Determination of the chloroacetanilide herbicides in waters using single-drop microextraction and gas chromatography [J]. *Microchem J* , 2006 , 83(2) : 105~110.
- [359] Dong M F , Ma Y Q , Zhao E C , *et al.* Using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbents for determination of chloroacetanilide herbicides in water [J]. *Microchim Acta* , 2008 , 165(1-2) : 123~128.
- [360] 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.
- [361] 刘淑琴,王鹏. 环境中的多环芳烃与致癌性 [J]. *山东师大学报(自然科学版)* , 1995 , 10(4) : 435~440.
- [362] Wang Q Q , Zhao Y L , Yan D , *et al.* Historical records of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by analyzing dated corks of the bark pocket in a Longpetiole Beech tree [J]. *Environ Sci Technol* , 2004 , 38(18) : 4739~4744.
- [363] 周相娟,李伟,许华,等. 凝胶渗透色谱技术及其在食品安全检测方面的应用 [J]. *现代仪器* , 2009 , 15(1) : 1~4.
- [364] 李核,李攻科,陈洪伟,等. 微波辅助萃取-气相色谱-质谱法测定大气可吸入颗粒物中痕量多环芳烃 [J]. *分析化学* , 2002 , 30(9) : 1058~1062.
- [365] 孙福生. 反相高效液相色谱测定土壤中多环芳烃 (II)——固相萃取浓缩分离测定土壤中多环芳烃 [J]. *苏州城建环保学院学报* , 2001 , 14(4) : 1~5.
- [366] 陶敬奇,王超英,李碧芳,等. 固相微萃取-高效液相色谱联用分析环境水样中的痕量多环芳烃 [J]. *色谱* , 2003 , 21(6) : 599~602.
- [367] 陈农,张玉奎,卢佩章. 超临界流体色谱保留值基本方程的考察 [J]. *色谱* ,

1990 , 8(1) : 1~4.

- [368] 徐媛, 刘文民, 赵景红, 等. 固相萃取搅拌棒萃取-气相色谱分析海水中的多环芳烃 [J]. 分析化学, 2005(10) : 1401~1404.
- [369] Wang Z L , Xu D , Huang Y , *et al.* Facile, mild and fast thermal-decomposition reduction of graphene oxide in air and its application in high-performance lithium batteries [J]. Chem Commun , 2012 , 48(7) : 976~978.
- [370] Jinno K , Muramatsu T , Saito Y , *et al.* Analysis of pesticides in environmental water samples by solid-phase micro-extraction—high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A , 1996 , 754(1) : 137~144.
- [371] Kahle M , Buerge I J , Hauser A , *et al.* Azole fungicides: occurrence and fate in wastewater and surface waters [J]. Environ Sci Technol , 2008 , 42(19) : 7193~7200.
- [372] Bromilow R H , Evans A A , Nicholls P H. Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 1. Laboratory incubations [J]. Pestic Sci , 1999 , 55(12) : 1129~1134.
- [373] Taxvig C , Hass U , Axelstad M , *et al.* Endocrine-disrupting activities in vivo of the fungicides tebuconazole and epoxiconazole [J]. Toxicol Sci , 2007 , 100(2) : 464~473.
- [374] Stamatis N , Hela D , Konstantinou I. Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant [J]. J Hazard Mater , 2010 , 175(1) : 829~835.
- [375] Wang C , Wu Q , Wu C , *et al.* Application of dispersion–solidification liquid–liquid microextraction for the determination of triazole fungicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography [J]. J Hazard Mater , 2011 , 185(1) : 71~76.
- [376] Tang T , Qian K , Shi T , *et al.* Determination of triazole fungicides in environmental water samples by high performance liquid chromatography with cloud point extraction using polyethylene glycol 600 monooleate [J]. Anal Chim Acta , 2010 , 680(1) : 26~31.
- [377] Hu Y , Li J , Li G. Synthesis and application of a novel molecularly imprinted polymer-coated stir bar for microextraction of triazole fungicides in soil [J]. J Sep Sci , 2011 , 34(10) : 1190~1197.
- [378] Bordagaray A , Garcia-Arrona R , Millán E. Optimization of solid-phase microextraction procedure coupled to GC-ECD for triazole fungicides determination in juice samples [J]. Food Anal Method , 2011 , 4(3) : 293~299.
- [379] Charlton A J , Jones A. Determination of imidazole and triazole fungicide residues in honeybees using gas chromatography–mass spectrometry [J]. J Chromatogr A , 2007 , 1141(1) : 117~122.
- [380] Li J , Dong F , Xu J , *et al.* Enantioselective determination of triazole fungicide simeconazole in vegetables, fruits, and cereals using modified QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) coupled to gas chromatography/tandem mass

- spectrometry [J]. *Anal Chim Acta* , 2011 , 702(1) : 127~135.
- [381] Balinova A. Extension of the bioautograph technique for multiresidue determination of fungicide residues in plants and water [J]. *Anal Chim Acta* , 1995 , 311(3) : 423~427.
- [382] Juan-García A , Picó Y , Font G. Capillary electrophoresis for analyzing pesticides in fruits and vegetables using solid-phase extraction and stir-bar sorptive extraction [J]. *J Chromatogr A* , 2005 , 1073(1) : 229~236.
- [383] Ravelo-Pérez L M , Hernández-Borges J , Borges-Miquel T M , *et al.* Solid-phase microextraction and sample stacking micellar electrokinetic chromatography for the analysis of pesticide residues in red wines [J]. *Food Chem* , 2008 , 111(3) : 764~770.
- [384] Ravelo-Pérez L M , Hernández- Borges J , Borges- Miquel T M , *et al.* Multiple pesticide analysis in wine by MEKC combined with solid- phase microextraction and sample stacking [J]. *Electrophoresis* , 2007 , 28(22) : 4072~4081.
- [385] Arthur C L , Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. *Anal Chem* , 1990 , 62(19) : 2145~2148.
- [386] Zambonin C , Cilenti A , Palmisano F. Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the rapid screening of triazole residues in wine and strawberries [J]. *J Chromatogr A* , 2002 , 967(2) : 255~260.
- [387] Liu Q , Shi J , Jiang G. Application of graphene in analytical sample preparation [J]. *TrAC Trends in Anal Chem* , 2012 , 37 : 1~11.
- [388] Pankow J F , Luo W , Isabelle L M , *et al.* Determination of a wide range of volatile organic compounds in ambient air using multisorbent adsorption/thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Anal Chem* , 1998 , 70 (24) : 5213~5221.
- [389] GB 3838-2002 , Environmental quality standards for surface water [s].
- [390] Bojko B , Cudjoe E , Gómez-Ríos G A , *et al.* SPME – Quo vadis? [J]. *Anal Chim Acta* , 2012 , 750 : 132~151.
- [391] Li Y , Wang Y , Zhang J , *et al.* Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in water using fluorinated polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography [J]. *Environ Monit Assess* , 2012 , 184(7) : 4345~4353.
- [392] Parsons N S , Lam M H , Hamilton S E. Chemical characterization of automotive polyurethane foam using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J. Forensic Sci* , 2013 , 58 : 186~191.
- [393] Lopez-Darias J , Anderson J L , Pino V , *et al.* Developing qualitative extraction profiles of coffee aromas utilizing polymeric ionic liquid sorbent coatings in head-space solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem* , 2011 , 401(9) : 2965~2976.

- [394] Prasad B B , Srivastava A , Tiwari M P. Highly sensitive and selective hyphenated technique (molecularly imprinted polymer solid-phase microextraction–molecularly imprinted polymer sensor) for ultra trace analysis of aspartic acid enantiomers [J]. *J Chromatogr A* , 2013 , 1283 : 9~19.
- [395] Li Q ,Wang X ,Yuan D. Preparation of solid-phase microextraction fiber coated with single-walled carbon nanotubes by electrophoretic deposition and its application in extracting phenols from aqueous samples [J]. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216(9) : 1305~1311.
- [396] Liu H ,Li J ,Liu X ,*et al.* A novel multiwalled carbon nanotubes bonded fused-silica fiber for solid phase microextraction–gas chromatographic analysis of phenols in water samples [J]. *Talanta* , 2009 , 78(3) : 929~935.
- [397] Wong M Y ,Cheng W R ,Liu M H ,*et al.* A preconcentrator chip employing μ -SPME array coated with in-situ-synthesized carbon adsorbent film for VOCs analysis [J]. *Talanta* , 2012 , 101 : 307~313.
- [398] Anbia M ,Kakoli Khataei N. Ordered nanoporous carbon as an effective adsorbent in solid-phase microextraction of toluene and chlorinated toluenes in water samples [J]. *J Saudi Chem Soc* , 2012 , in press.
- [399] Oliveira A F , Silveira C B , Campos S D , *et al.* Niobium(V) oxide coated on thin glass-ceramic rod as a solid phase microextraction fiber [J]. *Talanta* , 2005 , 66(1) : 74~79.
- [400] Saber Tehrani M , Aberoomand Azar P , Mohammadiazar S. A single step technique for preparation of porous solid phase microextraction fibers by electrochemically co-deposited silica based sol–gel/Cu nanocomposite [J]. *J Chromatogr A* , 2013 , 1278 : 1~7.
- [401] Wang X , Rao H , Lu X , *et al.* Application of sol–gel based octyl-functionalized mesoporous materials coated fiber for solid-phase microextraction [J]. *Talanta* ,2013 , 105 : 204~210.
- [402] Sarafray-Yazdi A , Amiri A ,Rounaghi G ,*et al.* A novel solid-phase microextraction using coated fiber based sol–gel technique using poly(ethylene glycol) grafted multi-walled carbon nanotubes for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in water samples with gas chromatography-flam ionization detector [J]. *J Chromatogr A* , 2011 , 1218(34) : 5757~5764.
- [403] Chong S L ,Wang D X ,Hayes J D ,*et al.* Sol-Gel coating technology for the preparation of solid-phase microextraction fibers of enhanced thermal stability [J]. *Anal Chem* , 1997 , 69(19) : 3889~3898.
- [404] Yu J , Dong L , Wu C , *et al.* Hydroxyfullerene as a novel coating for solid-phase microextraction fiber with sol–gel technology [J]. *J Chromatogr A* ,2002 , 978 : 37~48.
- [405] Kumar A , Gaurav , Malik A , *et al.* A review on development of solid phase micro-

- extraction fibers by sol-gel methods and their applications [J]. *Anal Chim Acta* , 2008 , 610(1) : 1~14.
- [406] Rahimi A , Hashemi P , Badiei A , *et al.* CMK-3 nanoporous carbon as a new fiber coating for solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta* , 2011 , 695(1-2) : 58~62.
- [407] Farajzadeh M ,Matin A A. A new PVC-activated charcoal fiber coated on silver wire; application in determination of n-alkanes in the headspace of soil samples by SPME-GC [J]. *Anal Sci* , 2002 , 18(1) : 77~81.
- [408] Mousavi M , Noroozian E , Jalali-Heravi M , *et al.* Optimization of solid-phase microextraction of volatile phenols in water by a polyaniline-coated Pt-fiber using experimental design [J]. *Anal Chim Acta* , 2007 , 581(1) : 71~77.
- [409] Budziak D , Martendal E , Carasek E. Application of NiTi alloy coated with ZrO₂ as a new fiber for solid-phase microextraction for determination of halophenols in water samples [J]. *Anal Chim Acta* , 2007 , 598(2) : 254~260.
- [410] Cao D , Lu J , Liu J , *et al.* In situ fabrication of nanostructured titania coating on the surface of titanium wire: A new approach for preparation of solid-phase microextraction fiber [J]. *Anal Chim Acta* , 2008 , 611(1) : 56~61.
- [411] Farajzadeh M ,Rahmani N A. Alumina-based fiber for solid phase microextraction of alcohols from gaseous samples [J]. *Anal Sci* , 2004 , 20(9) : 1359~1362.
- [412] Azar P A , Tehrani M S , Mohammadiazar S , *et al.* A novel strategy to increase performance of solid-phase microextraction fibers: electrodeposition of sol-gel films on highly porous substrate [J]. *J Sep Sci* , 2012 , 35(23) : 3354~3360.
- [413] Ma Y ,Zhao F ,Zeng B. Electrodeposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on a stainless steel wire for solid phase microextraction and GC determination of some esters with high boiling points [J]. *Talanta* , 2013 , 104 : 27~31.
- [414] Saraji M , Farajmand B. Microporous silica with nanolayer structure coated with renewable organic solvent film as a novel extracting phase: a combination of solid- and liquid-phase microextraction [J]. *Anal Chim Acta* , 2012 , 721 : 61~67.
- [415] Wang X , Liu J , Liu A , *et al.* Preparation and evaluation of mesoporous cellular foams coating of solid-phase microextraction fibers by determination of tetrabromobisphenol A, tetrabromobisphenol S and related compounds [J]. *Anal Chim Acta* , 2012 , 753 : 1~7.
- [416] Liu J , Rinzler A G , Dai H J , *et al.* Fullerene pipes [J]. *Science* , 1998 , 280(5367) : 1253~1256.
- [417] Wen Y ,Wu H ,Chen S ,*et al.* Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized in poly(ethylene glycol) grafted multi-walled carbon nanotubes [J]. *Electrochim Acta* , 2009 , 54(27) : 7078~7084.
- [418] Zeng J B , Yu B B , Chen W F , *et al.* Application of ceramic/carbon composite as a

- novel coating for solid-phase microextraction [J]. *J Chromatogr A* , 2008 , 1188(1) : 26~33.
- [419] He Y , Wang Y , Lee H K. Trace analysis of ten chlorinated benzenes in water by headspace solid-phase microextraction [J]. *J Chromatogr A* ,2000 ,874(1) :149~154.
- [420] Hu Y L ,Fu Y L ,Li G K. Preparation of anilinemethyltriethoxysilane/polydimethylsiloxane sol-gel coatings for solid-phase microextraction of aromatic compounds [J]. *Anal Chim Acta* , 2006 , 567(2) : 211~217.

在读期间发表论文

- [1] **Zhi Li**, Mengying Hou, Shasha Bai, Chun Wang, Zhi Wang. Extraction of imide fungicides in water and juice samples using magnetic graphene nanoparticles as adsorbent followed by their determination with gas chromatography and electron capture detection [J]. Analytical Sciences, 2013, 29, 325~331. **SCI收录**
- [2] **Zhi Li**, Shasha Bai, Mengying Hou, Chun Wang, Zhi Wang. Magnetic graphene nanoparticles for the preconcentration of chloroacetanilide herbicides from water samples prior to determination by GC-ECD [J]. Analytical Letters, 2013, 46, 1012~1024. **SCI收录**
- [3] **Zhi Li**, Ruiyang Ma, ShaSha Bai, Chun Wang, Zhi Wang. A solid phase microextraction fiber coated with graphene-poly (ethylene glycol) composite for the extraction of volatile aromatic compounds from water samples [J]. Talanta, 2013, in press **SCI收录**
- [4] **Zhi Li**, Shuaihua Zhang, Xiaofang Ying, Chun Wang, Zhi Wang. Micellar electrokinetic chromatographic determination of triazine herbicides in water samples [J]. Journal of Chromatographic Science, 2013, in press. **SCI收录**
- [5] **李芝**, 王伟红, 张冬暖, 王春, 王志。啮虫脒与羧甲基壳聚糖和阿拉伯胶缓释微胶囊的制备及性能研究, 化学研究与应用, 2010, 22 (6) : 745~748
- [6] **李芝**, 王伟红, 刘敏, 冯涛, 王春, 王志。啮虫脒/羧甲基壳聚糖-海藻酸钠凝胶球的制备与控制释放研究, 河北农业大学学报 (自然科学版), 2010, 33 (3) : 107~110

作者简历

李芝,女,1977年2月生,河北省保定人,副教授,2000年6月毕业于河北大学化学与环境科学学院,2003年6月取得河北大学化学与环境科学学院理学硕士学位。2003年7月至今在河北农业大学理学院工作。

发表论文:

- [1] **Zhi Li**, Mengying Hou, Shasha Bai, Chun Wang, Zhi Wang. Extraction of imide fungicides in water and juice samples using magnetic graphene nanoparticles as adsorbent followed by their determination with gas chromatography and electron capture detection [J]. Analytical Sciences, 2013, 29, 325~331. **SCI收录, 影响因子 1.569**
- [2] **Zhi Li**, Shasha Bai, Mengying Hou, Chun Wang, Zhi Wang. Magnetic graphene nanoparticles for the preconcentration of chloroacetanilide herbicides from water samples prior to determination by GC-ECD [J]. Analytical Letters, 2013, 46, 1012~1024. **SCI收录, 影响因子 0.965**
- [3] **Zhi Li**, Ruiyang Ma, ShaSha Bai, Chun Wang, Zhi Wang. A solid phase microextraction fiber coated with graphene-poly (ethylene glycol) composite for the extraction of volatile aromatic compounds from water samples [J]. Talanta, 2014, 119,498~504. **SCI收录, 影响因子 3.498**
- [4] **Zhi Li**, Shuaihua Zhang, Xiaofang Ying, Chun Wang, Zhi Wang. Micellar electrokinetic chromatographic determination of triazine herbicides in water samples [J]. Journal of Chromatographic Science, 2013, doi: 10.1093/chromsci/bmt124. **SCI收录, 影响因子 0.794**
- [5] 李芝, 王伟红, 张冬暖, 王春, 王志。啉虫脒与羧甲基壳聚糖和阿拉伯胶缓释微胶囊的制备及性能研究[J], 化学研究与应用, 2010, 22(6): 745~748
- [6] 李芝, 王伟红, 刘敏, 冯涛, 王春, 王志。啉虫脒/羧甲基壳聚糖-海藻酸钠凝胶球的制备与控制释放研究[J], 河北农业大学学报(自然科学版), 2010, 33(3): 107~110
- [7] Qiuhua Wu, **Zhi Li**, Chunxia Wu, Chun Wang, Zhi Wang. Application of ultrasound-assisted emulsification microextraction for the determination of triazine herbicides in soil samples by high performance liquid chromatography [J]. Microchimica Acta, **2010**, 170, 59~65. **SCI 收录, 影响因子 2.648**
- [8] Xiao Fang Yin, **Zhi Li**, Shuai Hua Zhang, Chun Xia Wu, Chun Wang, Zhi Wang. Determination of strychnine and brucine in traditional chinese medicine preparations by capillary zone electrophoresis with micelle to solvent stacking [J], Chinese Chemical Letters, 2011, 22, 330~333. **SCI 收录, 影响因子 1.21**
- [9] Qiuhua Wu, **Zhi Li**, Chun Wang, Chunxia Wu, Weina Wang, Zhi Wang. Dispersive

solid-phase extraction clean-up combined with dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of neonicotinoid insecticides in vegetable samples by high-performance liquid chromatography [J], Food Analytical Methods, 2011, 4, 559-566. **SCI 收录, 影响因子 1.969**

- [10] Shujing Liu, **Zhi Li**, Zhi Wang. Synthesis of sodium salt of poly(acrylic acid-maleic anhydride) dispersant and in 75% thifensulfuron WDG application [J], Advanced Materials Research, 2012(550-553): 873~876. **EI 收录**
- [11] 刘书静, **李芝**, 刘宁, 王志。75%苯磺隆水分散粒剂的研制 [J], 河北农业大学学报 (自然科学版), 2013, 36 (1) : 126~129
- [12] 杨秀敏, **李芝**, 王志。啮虫脒/ 羧甲基壳聚糖微球的制备与控制释放性能的研究 [J], 河北农业大学学报 (自然科学版), 2011, 34: 95~98
- [13] 宋双居, **李芝**, 刘伟华, 田璐阳, 王春, 王志。明胶/海藻酸钠缓释微胶囊的制备与控制释放性能研究 [J], 河北农业大学学报 (自然科学版), 2013, 36 (2) : 90~93

致 谢

论文是在王志教授的悉心指导下完成的。从论文选题、实验设计、实验实施到最后成文，都凝聚了恩师的心血。教导我在大量查阅文献的基础上寻找选题，并及时帮我出主意，解决实验中遇到问题。恩师富于创新的学术思想，渊博的学识，严谨的治学态度，开放的思维，以及对科学的求真务实和刻苦奉献的精神使我深受教益。几年来，恩师不仅教我如何做学问，而且还言传身教教育我如何做人，在学术上，恩师是前辈、长者，但在生活中待人诚恳、平易近人、有求必应、关心学生，这些为我今后的人生积累了一笔宝贵的财富。值此论文完成之际，谨向我的恩师表示诚挚的谢意和崇高的敬意！感谢恩师对我学术上的帮助和生活上的关心！

感谢师兄王春老师、师姐吴秋华老师在我实验过程中给予的指导和帮助，感谢白沙沙师妹、张贵江师弟承担了大量的实验工作。感谢实验室臧晓欢老师、周欣老师、张帅华老师以及王莹莹、赵广莹、侯梦滢、商宁昭、张海燕等师弟师妹们给予的帮助和支持。

感谢我的家人给予的理解和支持。

最后，向所有曾给予过我鼓励和帮助的老师、同学、朋友们道一声谢谢！

李 芝

2013.9.29



河北农业大学研究生学院监制