

磁固相萃取与高效液相色谱联用 测定水体中防治白蚁农药残留

王为中¹, 崔世海², 闫婷婷², 倪小璐², 孙小涵¹, 娄大雷¹

(1. 徐州市白蚁防治所, 江苏 徐州 221000)

(2. 江苏省生物功能材料创新中心, 江苏省生物材料重点实验室, 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 以 FeCl_3 为铁源, 用溶剂热法合成了磁性 Fe_3O_4 纳米粒子, 再以葡萄糖为碳源, 水热法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米复合粒子。通过透射电镜(TEM)、X-射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)和差热-热重(TG-DSC)等分析手段对材料进行了表征。将材料应用于水体中防治白蚁药物毒死蜱、溴氰菊酯、联苯菊酯的磁固相萃取, 考察了材料用量、pH、萃取时间、洗脱溶剂、重复性等条件对萃取效率的影响, 在优化的实验条件下, 将该方法应用于实际水样的测定, 样品的平均加标回收率在 82.9%~106.2%, 相对标准偏差为 2.1%~9.6%, 说明该分析方法准确可靠, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米复合粒子与高效液相色谱联用的方法可以测定水体中防治白蚁药物残留。

[关键词] 磁固相萃取, 碳包四氧化三铁纳米粒子, 拟除虫菊酯, 有机磷农药, 高效液相色谱

[中图分类号] O657.7 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2016)04-0132-07

Combination Technology of Magnetic Solid-Phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography and Its Application in Detection of Termiticides Residues in Aqueous Solutions

Wang Weizhong¹, Cui Shihai², Yan Tingting², Ni Xiaolu², Sun Xiaohan¹, Lou Dalei¹

(1. Xuzhou Termite Control Station, Xuzhou 221000, China)

(2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Biomedical Functional Materials, Jiangsu Key Laboratory of Biomedical Materials, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Fe_3O_4 nanoparticles were prepared by solvothermal method with FeCl_3 as the iron resource. Carbon coated Fe_3O_4 nanocomposites ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) were prepared by hydrothermal reaction with the glucose as the carbon resource. The nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction spectra (XRD), Fourier transform infrared spectra (FT-IR), and thermogravimetry mass-differential scanning calorimetry spectrometry (TG-DSC). The nanomaterial was then applied in the magnetic solid-phase extraction of termiticides in water such as chlorpyrifos, deltamethrin and bifenthrin. Various MSPE parameters were optimized including amount of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanoparticles, pH of sample solution, adsorption time, elution solvent and reusability. Good recoveries (82.9%~106.2%) were achieved with the relative standard deviations range from 2.1%~9.6% with the optimal conditions. It is confirmed that the analysis method is accurate and reliable. The combination of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanocomposites and the high performance liquid chromatography can be used in the determination of termiticides in water.

Key words: magnetic solid-phase extraction, carbon coated Fe_3O_4 nanoparticles, Pyrethroid, Organophosphorus pesticide, high performance liquid chromatography

白蚁是世界五大害虫之一, 它会蛀食木材, 腐蚀钢筋, 对城市房屋、水库堤坝、农林作物等的危害尤为严重。我国目前防治白蚁普遍采用化学土壤屏障法, 使用的药物主要为有机磷、拟除虫菊酯等^[1-2]。有机磷

收稿日期: 2016-02-03.

基金项目: 国家自然科学基金(21177061)、江苏省第四期“333 工程”科研项目(BRA2015062)、江苏省自然科学基金(BK20150968)。

通讯联系人: 王为中, 高级经济师, 研究方向: 药物分析检测。E-mail: wangweizhong2016@sina.com

类农药多为磷酸酯或硫代磷酸酯,种类多、药效高,在防治植物病、虫、害等方面应用十分广泛。但它们对人畜危害极大,轻者视力模糊、头痛、晕眩,严重患者可因昏迷和呼吸衰竭而死亡。拟除虫菊酯类药物是模拟天然除虫菊酯的化学结构衍生的合成酯类,其强烈的触杀及胃毒作用可有效地防治多种虫害,应用日益普遍。但它们会通过影响神经轴突的传导而导致肌肉痉挛,长时间皮肤吸收、口服可引起中毒,严重的会导致呼吸衰竭^[3]。因此,选择灵敏度高、准确度好的分析方法,对环境水体中的有机磷及拟除虫菊酯类药物残留量进行检测具有十分重要的意义。

目前用于检测有机磷及拟除虫菊酯类药物的方法主要有气相色谱法^[4-5](GC)、高效液相色谱法^[6](HPLC)、液相色谱-质谱联用法^[7](HPLC-MS)等。随着现代科学技术的发展,复杂基质中(如废水、土壤等)分析样品的种类和数量在增加,各类低浓度的分析样品对灵敏、快速测定的需求也在增加^[8]。但在对这些痕量组分进行分析测定时,往往会因仪器灵敏度不够或基质干扰造成分析困难^[9]。选用合适的样品前处理方法,可以解决以上问题,并提高分析结果的准确性和可靠性^[10-12]。固相萃取法(Solid-phase Extraction, SPE)是目前应用最广泛的固态和水溶性样品中分析物的分离、净化和浓缩技术之一。样品与SPE柱的吸附剂相互作用被保留,其后使用少量有机溶剂洗脱即可,其回收率与富集倍数较传统的液液萃取有所提高,同时因分离迅速、操作简便等特点,在分析化学中得到了广泛的应用^[13-14]。以磁性或可磁化的材料作为吸附剂基质的一种分散固相萃取技术称为磁固相萃取技术(Magnetic Solid-phase Extraction, MSPE)。近年来的研究主要集中于新型磁性吸附材料的合成与应用^[15-16],如磁性基体上包覆碳材料包括活性炭^[17]、C60^[18]、多壁碳纳米管(MWCNTs)^[19-20]、石墨烯^[21-22]、有机高分子材料^[23-25]、金属有机框架材料^[26]等。Razmi等^[27]以 Fe_3O_4 和葡萄糖为原料,采用水热合成法制备了石墨化碳包覆 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性纳米粒子,用来萃取水样中的有机磷农药;Wang等^[28]通过化学共沉淀法合成了磁性石墨烯复合材料 $\text{G-Fe}_3\text{O}_4$ 并将其应用于水体中氨基甲酸酯类药物的萃取;胡斌课题组^[22]制备了苯乙烯和甲基丙烯酸共聚物改性的磁性微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{St-co-MAA})$,并将其作为磁固相萃取吸附剂萃取果汁中的有机磷农药。相对于其他萃取技术而言,MSPE有如下优点:原材料制备简单,同时具有良好的超顺磁性;吸附和萃取时间短,分离和收集过程不易产生二次污染;表面易于修饰,相比普适性的萃取吸附剂,其选择性强;仅使用少量有机溶剂即可完成低浓度的微量萃取,是一种环境友好的前处理方法^[29-30]。

目前 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性纳米粒子在拟除虫菊酯类药物方面的研究尚未报导,本课题主要研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米粒子对水体中防治白蚁药物毒死蜱、溴氰菊酯、联苯菊酯的磁固相萃取过程,并与HPLC联用对其进行分析。通过电镜(TEM)、X-射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)和差热-热重(TG-DSC)等分析手段对材料进行了理化性质的表征,考察了材料用量、pH、萃取时间、洗脱溶剂、重复性等条件对萃取效率的影响,建立了MSPE-HPLC联用技术分析环境水样中防治白蚁药物残留的方法。

1 实验部分

1.1 实验材料和试剂

三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)、醋酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, AR)、醋酸(CH_3COOH , AR)、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, AR)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AR)购于国药集团化学试剂有限公司,毒死蜱(Chlorpyrifos, CP, 99.0%)、溴氰菊酯(deltamethrin, DM, 97.4%)、联苯菊酯(Bifenthrin, BF, 97.3%)购于上海市农药研究所;色谱级乙腈购于美国天地公司;实验用水为娃哈哈纯净水(杭州娃哈哈有限公司)。所有水样于2015年11月采集于徐州市,雨水、自来水采自徐州市区,湖水取自徐州市云龙湖。所有水样随机取样并用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤除去悬浮物,在24 h内完成分析。

1.2 仪器

纳米材料形貌观察和微观结构表征采用JEM-200CX透射电子显微镜(TEM, 日本JEOL公司,加速电压200 kV);X射线粉末衍射图在岛津XRD-6000粉末衍射仪上测得(XRD, 日本岛津);傅里叶变换红外光谱图在Tensor 27型红外光谱仪(FT-IR, 德国布鲁克)上压片法测得;用STA449 F3热重分析仪对材料进行热重-差热分析(德国耐驰),氮气气氛,升温速率 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,最高温度为 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 。防治白蚁药物的定量分析在安捷伦1100型高效液相色谱仪(HPLC, 美国安捷伦公司)上进行。

1.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米颗粒的制备

材料按文献[22,31]的方法稍作改进制得. 将 1.5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.3 g 无水乙酸钠加入到 40 g 乙醇中,超声和磁力搅拌交替进行 30 min 后,放入聚四氟乙烯内胆中,198 $^\circ\text{C}$ 水热反应 6 h,产物自然冷却后,用纯净水和无水乙醇清洗多次,干燥得 Fe_3O_4 磁性纳米粒子. 将制得的 Fe_3O_4 分散于 0.5 mol/L 葡萄糖溶液中,交替超声和搅拌 30 min,转移至聚四氟乙烯内胆中,180 $^\circ\text{C}$ 水热反应 5 h,产物自然冷却后,用纯净水和无水乙醇清洗多次,干燥得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性纳米材料.

1.4 磁固相萃取实验

称取 30 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 磁性纳米粒子到小烧杯中,加入 100 mL 待测水样,超声使纳米粒子均匀分散. 10 min 后,用钕铁硼磁铁置于烧杯底部,磁性材料和溶液很快分离,弃去上清液,使磁性材料在空气中干燥后,加入 2 mL 乙腈到烧杯中,超声 2 min 后,再次磁分离,取上清液过滤,测定滤液中分析物的浓度. 在 MSPE 条件优化实验中,以 100 mL 0.04 mg/L 分析物水溶液代替 100 mL 水样.

1.5 HPLC 条件

分析物的定量分析采用 HPLC 法,反相 C18 色谱柱(XB-C18 型,250 mm \times 4.6 μm ,5 μm ,美国热电),流动相为乙腈:水=80:20(体积比),流速为 1.0 mL/min,进样量为 20 μL ,柱温 30 $^\circ\text{C}$,采用二极管阵列(DAD)检测器,检测波长为 230 nm.

2 结果与讨论

2.1 磁性纳米粒子的表征

2.1.1 TEM

图 1 是 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 TEM 图,由图可见,两种纳米材料均呈近似球形,粒径分布均匀. Fe_3O_4 平均粒径约为 100 nm~120 nm, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的平均粒径约为 150 nm~200 nm. Fe_3O_4 外层浅色的包裹层为碳层,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 是核壳结构.

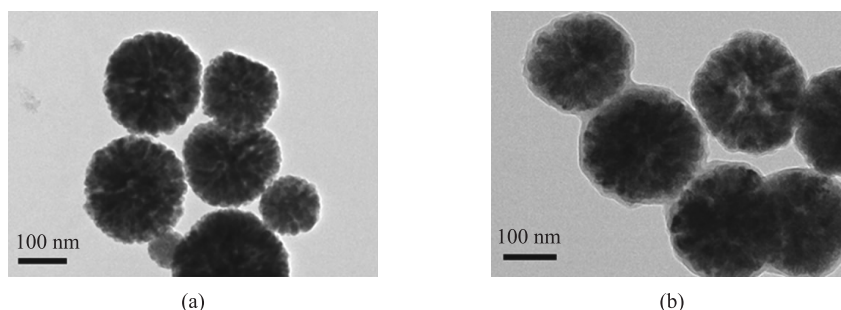


图 1 Fe_3O_4 (A) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) 纳米粒子的透射电镜图

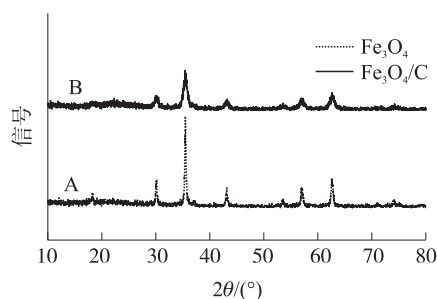
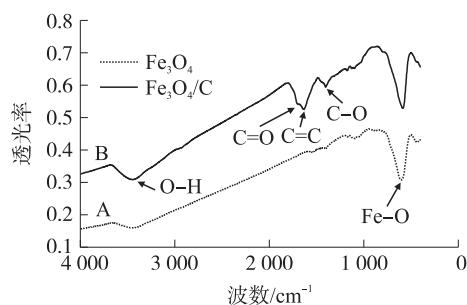
Fig. 1 TEM images of Fe_3O_4 (A) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) nanoparticles

2.1.2 XRD

为了确定材料的晶型,对材料进行了 XRD 分析. 由图 2A 和 2B 可知, Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 2θ 衍射角在 30.25 $^\circ$,35.58 $^\circ$,43.21 $^\circ$,54.39 $^\circ$,57.09 $^\circ$,62.92 $^\circ$ 和 75.19 $^\circ$ 处的特征峰分别归属于 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)和(553)特征衍射峰,粒子晶型与标准 Fe_3O_4 晶体(JCPDS No. 19-0629)和文献[32]完全一致. Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的衍射峰没有明显的区别,说明碳层的包裹没有改变 Fe_3O_4 的晶型.

2.1.3 FT-IR

为研究磁性纳米材料表面官能团,对材料进行了 FT-IR 光谱研究,图 3A 和 3B 分别为 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米粒子的 FT-IR 光谱图,两条谱线中均显示 588 cm^{-1} 处有 Fe-O 伸缩振动峰^[32],说明 Fe_3O_4 已形成. 同时,在 3 400 cm^{-1} 处材料表面均有 O-H 伸缩振动,为其在水溶液或有机溶剂中均匀分散提供了依据. Fe_3O_4 纳米粒子在包覆碳层后,表面 C=O(1 702 cm^{-1})、C=C(1 617 cm^{-1})和 C-O(1 400 cm^{-1})伸缩振动明显,说明在水热过程中有含碳、含氧官能团聚集于粒子表面,使 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 粒子又带有疏水性,易吸附疏水性物质,为其对有机磷和菊酯类药物的固相萃取提供了依据.

图2 Fe_3O_4 (A) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) 纳米粒子的 XRD 图Fig. 2 XRD patterns of Fe_3O_4 (A) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) nanoparticles图3 Fe_3O_4 (A) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) 纳米粒子的红外光谱图Fig. 3 FT-IR spectra of Fe_3O_4 (A) and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (B) nanoparticles

2.1.4 TGA-DSC

热分析方法可研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米粒子表面的碳的含量及吸放热信息. 图 4A 中曲线 A 是 Fe_3O_4 纳米粒子的 TG 曲线, 显示在 $550\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围略有失重, 这可能与该温度下 Fe_3O_4 转变成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [33] 有关, 图 4B 显示了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米粒子的 TG 曲线, 在 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 起的失重是由于材料表面失去了吸附水, $550\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有一明显失重是由于碳的失去, 伴随碳被氧化失重的过程中, 有一吸热峰产生 (图 4C).

2.2 磁固相萃取条件优化

本实验研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米粒子对 CP、DM 和 BF 的磁固相萃取效率. 每种分析物的初始浓度为 0.04 mg/L , 样品浓度用 HPLC 测定. 为了得到最优化的萃取效率, 我们对材料用量、重复使用性、样品溶液 pH、洗脱溶剂、吸附时间等一系列条件进行了优化.

2.2.1 材料的用量

取 $5\text{ mg} \sim 50\text{ mg}$ 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 吸附剂用于 MSPE 实验, 随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 用量的增加, 分析物的回收率增加, 当用 20 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 时, 回收率达到最大值 (图 5). 在后续实验中均使用了 30 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 以保证对分析物的充分与稳定吸附.

2.2.2 pH 的影响

为了考察 MSPE 过程中 pH 对防治白蚁药物的影响, 实验中用 1.0 mL 1.0 mol/L 乙酸铵和乙酸或氨水作为缓冲溶液调节水样的 pH 为 5.0 到 9.0 之间, 图 6 显示, 在中性和弱酸性条件下, 回收率均在 80% 以上, 而在 pH 为 $8 \sim 9$ 时, 回收率降低, 这与药物在碱性条件下不稳定有关. 且为了保证 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的使用寿命, 以下实验均选择在 pH 为 7.0 时测得.

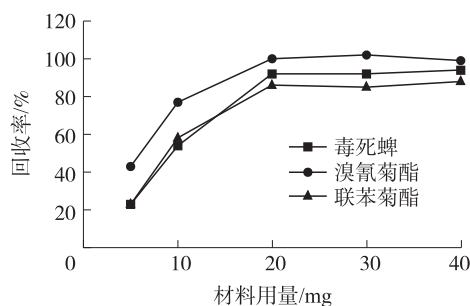
图5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 材料用量对毒死蜱、溴氰菊酯和联苯菊酯的萃取效果

Fig. 5 The extraction effect of the amount of nanoparticles on chlorpyrifos, deltamethrin and bifenthrin

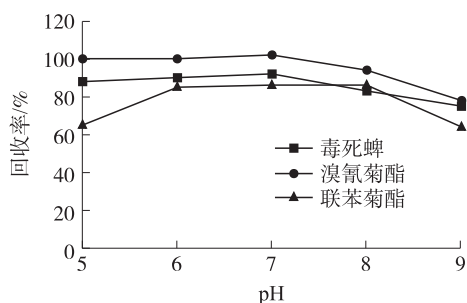


图6 溶液 pH 对毒死蜱、溴氰菊酯和联苯菊酯的萃取效果

Fig. 6 The extraction effect of solution pH on chlorpyrifos, deltamethrin and bifenthrin

2.2.3 洗脱溶剂选择

实验中选用甲醇、乙醇、异丙醇和乙腈分别作为洗脱溶剂检验了洗脱回收率. 图 7 表明, 异丙醇的洗脱效果最差, 而乙腈的洗脱效果最佳, 可能由于乙腈与分析物之间的疏水作用更强, 更容易将分析物从材料表面洗脱下来, 本实验用 2 mL 的乙腈进行洗脱实验时, 3 种药物的回收率均超过 80%, 因此选乙腈作为洗脱溶剂.

2.2.4 吸附时间

为了研究材料对药物吸附时间的影响, 分别选 2 min、5 min、8 min、10 min 和 15 min 为吸附时间, 结果表明吸附时间为 8 min 及以上时, 对水样中的药物吸附效果更好, 回收率为 80% 以上(图 8), 为了保证对分析物的充分吸附, 后续实验中吸附时间选为 10 min.

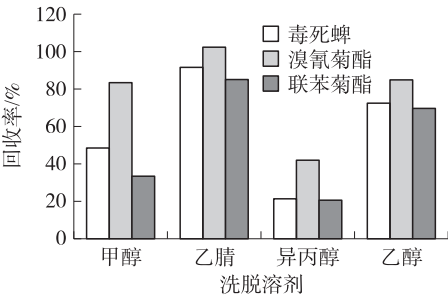


图 7 洗脱溶剂对毒死蜱、溴氰菊酯和联苯菊酯的萃取效果
Fig. 7 The extraction effect of elution solvent on chlorpyrifos, deltamethrin and bifenthrin

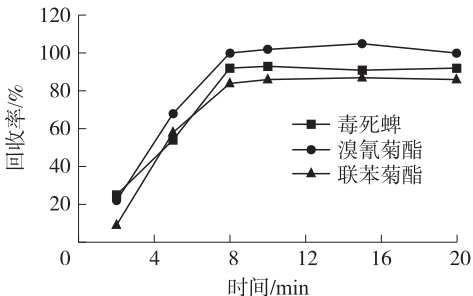


图 8 吸附时间对毒死蜱、溴氰菊酯和联苯菊酯的萃取效果
Fig. 8 The extraction effect of adsorption time on chlorpyrifos, deltamethrin and bifenthrin

2.2.5 重复使用性

为了检验磁性材料对药物固相萃取后的重复使用性, 实验中将用过的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米材料用水和乙醇反复交替清洗后, 干燥并重复使用. 实验表明同一份 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 纳米材料重复使用 6 次以上, 分析物的回收率没有明显变化(图 9). 这种良好的重复性也显示了材料的稳定性和耐用性.

2.3 环境水样的分析

在以上优化的 MSPE 和色谱条件下, 对 3 种药物作了工作曲线, 横坐标(x_1, x_2, x_3)分别为 3 种药物的浓度, 单位为 mg/L , 纵坐标(y_1, y_2, y_3)分别为 3 种药物液相色谱峰面积, 单位为 mAU , 标准曲线的线性范围为 $0.01 \text{ mg/L} \sim 0.1 \text{ mg/L}$, 相关系数(R^2)为 $0.999 1 \sim 0.999 5$, 检测限(LOD , 3 倍信噪比)在 $0.2 \sim 0.3 \text{ }\mu\text{g/L}$ 之间(见表 1).

表 1 毒死蜱、溴氰菊酯和联苯菊酯的标准曲线

Table 1 standard curves of chlorpyrifos, deltamethrin and bifenthrin			
分析物	标准曲线	相关系数 R^2	检测限/($\mu\text{g/L}$)
毒死蜱	$y_1 = 2\,446.8x_1 - 3.161\,7$	0.999 1	0.2
溴氰菊酯	$y_2 = 2\,765.7x_2 + 12.817$	0.999 3	0.3
联苯菊酯	$y_3 = 2\,939.5x_3 + 0.905$	0.999 5	0.3

将该方法用于检测不同的环境水样(自来水, 雨水和湖水)中的药物, 分析结果列于表 2, 为验证该方法的可靠性, 进行了 0.01 mg/L 和 0.04 mg/L 水平的加标试验(图 10), 3 种分析物的加标回收率为 $82.9\% \sim 106.2\%$, 相对标准偏差为 $1.4\% \sim 9.6\%$, 尽管环境水样中未测得 3 种

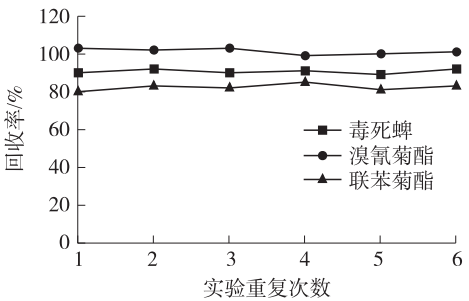


图 9 重复试验对毒死蜱、溴氰菊酯和联苯菊酯的萃取效果
Fig. 9 The extraction effect of times of repetition on chlorpyrifos, deltamethrin and bifenthrin

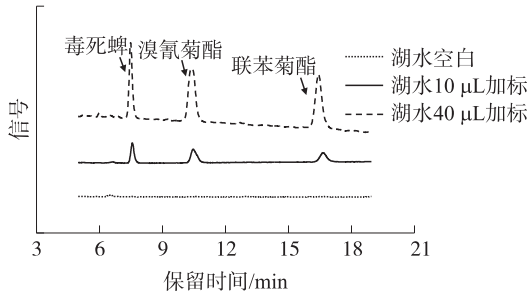


图 10 实际水样中毒死蜱、溴氰菊酯和联苯菊酯的加标测定色谱图
Fig. 10 HPLC-UV chromatograms of lake water and lake water spiked with 0.01 mg/L and 0.04 mg/L of each analyte

防治白蚁药物,该方法显示出良好的准确性和可靠性。

表 2 实际水样中毒死蜱、溴氰菊酯和联苯菊酯的检测

Table 2 The detections of chlorpyrifos, deltamethrin and bifenthrin in real waters

实际水样	加标/(mg/L)	检测浓度/(mg/L)			回收率/% (相对标准偏差/%)		
		毒死蜱	溴氰菊酯	联苯菊酯	毒死蜱	溴氰菊酯	联苯菊酯
自来水	0	nd *	nd	nd			
	0.01	0.009 3	0.010 1	0.008 3	93.4(8.2)	101.2(9.6)	83.3(2.1)
	0.04	0.037 6	0.039 0	0.033 2	94.1(2.0)	97.6(2.9)	82.9(3.0)
湖水	0	nd	nd	nd			
	0.01	0.009 3	0.009 9	0.009 1	93.1(7.9)	99.5(3.6)	90.8(4.9)
	0.04	0.036 8	0.040 0	0.037 4	92.1(6.6)	99.9(8.2)	93.5(8.8)
雨水	0	nd	nd	nd			
	0.01	0.009 3	0.010 6	0.008 5	93.2(8.8)	106.2(8.5)	85.4(7.8)
	0.04	0.037 4	0.039 2	0.035 0	93.5(4.0)	98.0(6.3)	87.4(1.4)

* nd; not detected 未检出

3 结论

Fe₃O₄/C 纳米粒子具有良好的吸附-解吸性能,可用于对有机磷和菊酯类药物中毒死蜱、溴氰菊酯和联苯菊酯的磁固相萃取,在本文中,Fe₃O₄/C 纳米粒子被成功应用于环境水样中毒死蜱、溴氰菊酯和联苯菊酯的 MSPE-HPLC-UV 分析检测,实验讨论了材料用量、pH、吸附时间、萃取溶剂、重复性等条件对萃取回收率的影响,优化了 MSPE 条件。实验结果显示,该方法回收率高、重复性好。

[参考文献]

- [1] 张忠勤,周军,童继华,等. 建立土壤化学屏障质评体系势在必行[J]. 中国物业管理,2007(6):62-63.
- [2] 何利文,林雁,黄晓光,等. 3 种白蚁药剂的渗透深度及土壤化学屏障的评价研究[J]. 中华卫生杀虫药械,2007,13(1):42-45.
- [3] SUNG C Y, HYUN K, HYUB C N, et al. Pyrethroid poisoning: features and predictors of atypical presentations[J]. Emergency medicine journal: EMJ, 2014, 11(31):899-903.
- [4] QIAN L L, HE Y Z. Funnelform single-drop microextraction for gas chromatography-electron-capture detection[J]. Journal of chromatography A, 2006, 1134(1/2):32-37.
- [5] 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.
- [6] ZHOU Q X, BAI H H, XIE G H. Temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid phase micro-extraction[J]. Journal of chromatography A, 2008, 1177(1):43-49.
- [7] 刘永,唐英斐,宋金凤,等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 4 种有机磷农药及其代谢产物[J]. 色谱, 2014, 32(2):139-144.
- [8] KEITH L H, WALKER M M. Handbook of air toxics: sampling, analysis and properties[M]. Boca Raton: CRC Lewis Publishers, 1995.
- [9] KOKOSA J M, PRZYJAZNY A, JEANNOT M A. Solvent microextraction[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [10] BOER J DE, WELLS D E. Pitfalls in the analysis of brominated flame retardants in environmental, human and food samples-including results of three international interlaboratory studies[J]. Trends analytical chemistry, 2006, 25(4):364-372.
- [11] VAN LEEUWEN S P, KARRMAN A, VAN BAVEL B, et al. Struggle for quality in determination of perfluorinated contaminants in environmental and human samples[J]. Environmental science and technology, 2006, 40(24):7854-7860.
- [12] 白小红,胡爽,陈璇. 液相微萃取[M]. 北京:化学工业出版社,2013:4-7.
- [13] LISKA I. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview[J]. Journal of chromatography A, 2000, 885(1/2):3-16.
- [14] HENNION M C. Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography[J]. Journal of chromatography A, 1999, 856(1/2):3-54.

- [15] 杨静,蒋红梅,练鸿振. 磁固相萃取用于环境污染物分离富集的新进展[J]. 分析科学学报,2014,30(5):718-726.
- [16] 王志,王春. 磁固相萃取技术研究的新进展[J]. 色谱,2014,30(10):977-979.
- [17] NENG N R, MESTRE A S, CARVALHO A P, et al. Powdered activated carbons as effective phases for bar adsorptive micro-extraction(BA μ E) to monitor levels of triazinic herbicides in environmental water matrices[J]. Talanta,2011,83(5):1 643-1 649.
- [18] VALLANT R M, SZABO Z, BACHMANN S, et al. Development and application of C60-fullerene bound silica for solid-phase extraction of biomolecules[J]. Analytical chemistry,2007,79(21):8 144-8 153.
- [19] DENG Y, DENG C, YANG D, et al. Preparation, characterization and application of magnetic silica nanoparticle functionalized multi-walled carbon nanotubes[J]. Chemical communications,2005(44):5 548-5 550.
- [20] KANAUIA P K, PUROHIT A, PARDASANI D, et al. Multiwalled carbon nanotubes as efficient adsorbent for solid-phase extraction of chemical warfare agents and related chemicals from water[J]. Journal of separation science,2010,33(23/24):3 726-3 733.
- [21] 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]. Journal of chromatography A,2011,1 218(2):197-204.
- [22] YANG J, QIAO J Q, CUI S H, et al. Magnetic solid-phase extraction of brominated flame retardants from environmental waters with graphene-doped Fe₃O₄ nanocomposites[J]. Journal of separation science,2015,38(11):1 969-1 976.
- [23] 黄倩,何蔓,陈贝贝,等. 磁固相萃取-气相色谱-火焰光度检测联用测定果汁中的有机磷农药[J]. 色谱,2014,32(10):1 131-1 137.
- [24] TAMAYO F G, TURIEL E, MARTIN E A. Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: recent developments and future trends[J]. Journal of chromatography A,2007,1 152(1/2):32-40.
- [25] BENITO P E, URRACA J L, SELLERGREN B, et al. Solid-phase extraction of fluoroquinolones from aqueous samples using a water-compatible stoichiometrically imprinted polymer[J]. Journal of chromatography A,2008,1 208(1/2):62-70.
- [26] GU Z Y, YANG C X, CHANG N, et al. Metal-organic frameworks for analytical chemistry: from sample collection to chromatographic separation[J]. Accounts of chemical research,2012,45(5):734-745.
- [27] HEIDARI H, RAZMI H. Multi-response optimization of magnetic solid phase extraction based on carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles using desirability function approach for the determination of the organophosphorus pesticides in aquatic samples by HPLC-UV[J]. Talanta,2012,99:13-21.
- [28] 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]. Journal of chromatography A,2011,1 218(44):7 936-7 942.
- [29] TIAN J, XU J, ZHU Y, et al. Application of nanomaterials in sample preparation[J]. Journal of chromatography A,2013,1 300:2-16.
- [30] XIE L, ZHANG R, ZHOU F, et al. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation[J]. Analytical and bioanalytical chemistry,2014,406(2):377-399.
- [31] 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]. Journal of chromatography A,2010,1 217(29):4 757-4 764.
- [32] ZHANG Z, KONG J. Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution[J]. Journal of hazardous materials,2011,193:325-329.
- [33] DENG H, LI X, PENG Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres[J]. Angewandte chemie international edition,2005,44(18):2 782-2 785.

[责任编辑:顾晓天]