

## 分析测试

# 磁性碳化氮复合材料用于水中苯基类有机农药的磁性固相萃取

伍欢,董社英\*,郭靖璐

(西安建筑科技大学化学与化工学院,陕西 西安 710055)

**摘要:**采用化学共沉淀法制备了磁性石墨烯相碳化氮纳米复合材料( $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ ),并将其作为吸附剂用于水样中 3 种苯基类有机农药(phenyl-OPs)的超声辅助磁性固相萃取(UAE-MSPE),采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)对其进行分析测定。在最佳萃取/解吸条件下,该方法在 0.1~200  $\mu g/L$  浓度范围内线性关系良好( $R^2>0.9912$ ),检出限( $S/N=3$ )为 0.02~0.12  $\mu g/L$ ,加标回收率为 84.1%~94.2%,相对标准偏差(RSD)为 3.5%~5.7%。研究表明,该方法操作简单快速、回收率高、重复性好,对环境水样中苯基类有机农药的快速筛选具有潜在的价值。

**关键词:**磁性碳化氮纳米复合材料;超声辅助磁性固相萃取;气相色谱;苯基类有机农药

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0224-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.04.047

## Magnetic nitrogen carbide composites for magnetic solid phase extraction of phenyl organic pesticides in water

WU Huan, DONG She-ying\*, GUO Jing-jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Magnetic graphene phase nitrogen carbide nanocomposites ( $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ ) are prepared via chemical co-precipitation method, and used as a sorbent for ultrasound-assisted magnetic solid-phase extraction of three phenyl organic pesticides from reservoir water. Gas chromatography with an electron capture detector (GC-ECD) are employed to determine and the synthesis conditions of  $g-C_3N_4/Fe_3O_4$  are optimized. Under the optimum extraction/desorption conditions, the developed method offers good linearity ( $R^2>0.9912$ ) in the range of 0.1–200  $\mu g \cdot L^{-1}$ , and low detection limits ( $S/N=3$ ) of 0.02–0.12  $\mu g \cdot L^{-1}$ . The recoveries in spiked reservoir water samples reach 84.1%–94.2%, and relative standard deviations ( $RSD$ , for  $n=5$ ) are between 3.5% and 5.7%. The developed method is simple and rapid, with high recovery and good repeatability, which exhibits potential application value for the rapid screening of phenyl organic pesticides in environmental water samples.

**Key words:** magnetic nitrogen carbide nanocomposites; ultrasound-assisted magnetic solid-phase extraction; gas chromatography; phenyl organic pesticides

农药在世界各地广泛用于控制害虫,以提高作物产量<sup>[1-2]</sup>。其中苯基类有机农药(phenyl-OPs),如氟虫腈(Fipronil)、虫酰肼(Tebufozide)以及腈菌唑(Myclobutanil)等由于药效高、选择性好和对作物安全被广泛应用于农作物的治疗与防护<sup>[3-4]</sup>。这些 phenyl-OPs 通常在大量使用过程中,会通过农业灌溉、径流等途径进入环境水中,对水生生物及人类健康带来潜在威胁<sup>[5]</sup>。因此,建立有效的测定水环境中 phenyl-OPs 的方法具有重要意义。

目前,phenyl-OPs 最常用的分析方法有气相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法<sup>[6-8]</sup>等。由于环境水中的 phenyl-OPs 含量较低,并伴随大量

基质干扰,因此合适的样品前处理技术对环境中的 phenyl-OPs 的检测起着重要作用<sup>[9]</sup>。磁性固相萃取(MSPE)由于操作简便、快速、有机溶剂使用量少、材料易回收利用已成为一种很有前途的萃取技术<sup>[10]</sup>。在 MSPE 过程中,吸附剂被直接分散到样品溶液中,通过外加磁铁进行收集,大大简化了预处理过程<sup>[11]</sup>。其中超声辅助萃取(UAE)与 MSPE 的结合可以进一步提高内部传质阻力,加速目标物的富集,缩短 MSPE 提取时间,进而提高目标物的萃取效率。磁性吸附剂由磁源(通常为  $Fe_3O_4$ )与非磁功能性材料构成,前者提供磁分离功能,后者为目标物提供吸附位点<sup>[12]</sup>。近年来,石墨烯和氧化石墨烯等具

收稿日期:2020-06-08;修回日期:2021-02-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21575111);陕西省重点研发计划一般项目(2020GY-306)

作者简介:伍欢(1994-),女,硕士生,研究方向为色谱分离及测定,2632235470@qq.com;董社英(1964-),女,博士,教授,博士生导师,研究方向为色谱分离及测定,通讯联系人,dongsy@126.com。

有类石墨结构的材料因具有大的比表面积和石墨片中碳原子的六边形排列结构引起了人们的广泛关注<sup>[13]</sup>。

石墨烯相碳化氮( $g-C_3N_4$ )作为一种新型的二维(2D)纳米材料,具有良好的层状结构和稳定性<sup>[14]</sup>。与其他无机半导体材料相比, $g-C_3N_4$ 是一种生态友好的有机材料,在能量储存和环境应用方面具有巨大的潜力<sup>[15]</sup>。对于非极性碳基环状化合物, $g-C_3N_4$ 在水中的分散性远优于具有强亲和力( $\pi-\pi$ 堆积和疏水作用)的石墨烯<sup>[16]</sup>。目前,已有研究报道将 $g-C_3N_4$ 和 $Fe_3O_4$ 通过物理研磨的方法获得磁性 $g-C_3N_4$ ,但通过物理研磨得到的材料稳定性较差,在实际应用中具有一定局限性<sup>[17]</sup>。本文中通过热聚合法和共沉淀法制备了 $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ 材料,并将其作为UAE-MSPE吸附剂,结合GC-ECD用于提取和测定环境水样中3种phenyl-OPs。研究表明,该方法具有简单快速、高效、有机溶剂使用量少等优点,对检测实际水样中phenyl-OPs残留水平具有很好的研究前景。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

GC970 II型气相色谱仪(GC,浙江富立分析仪器有限公司);SXL-1100M1 100℃微型箱式实验电炉(上海钜晶精密仪器制造有限公司);QUANTA 600F型扫描电子显微镜(SEM,美国FEI公司);D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD,德国Bruker公司);氯化亚铁(分析纯,天津市福晨化学试剂厂);氟虫腓、虫酰肼、腈菌唑(质量分数98%,上海源叶生物科技有限公司);甲醇和乙腈(HPLC级,赛默飞试剂有限公司);四氢呋喃(分析纯,天津市富裕精细化工有限公司);无水乙醇(分析纯,安徽安特生物化学有限公司)。

### 1.2 标准储备液的配制

分别准确称取10 mg的氟虫腓、虫酰肼和腈菌唑,分别用无水乙醇溶解并定容至10 mL,配制成质量浓度为100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。移取混合标准储备液,用无水乙醇逐级稀释至适当浓度,并保存于4℃冰箱中,备用。

### 1.3 材料的合成

#### 1.3.1 磁性 $g-C_3N_4$ 的合成

参照Chen等<sup>[18]</sup>的方法合成 $g-C_3N_4$ 材料,称取一定量的三聚氰胺于一个25 mL的坩埚中,并将坩

埚置于马弗炉中以10℃/min升至550℃后保温4 h,冷却至室温后磨匀备用。

称取1.00 g  $g-C_3N_4$ 分散于250 mL无水乙醇和去离子水(体积比1:2)的混合溶液,室温下超声5 h,得到A溶液;分别称取0.20 g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.037 mol)和0.73 g  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.018 mol)溶解于20.0 mL去离子水中,得到B溶液;将B溶液与A溶液混合,加入2.0 mL氨水并在80℃下搅拌30 min。将产物自然冷却至室温,分别用去离子水和无水乙醇反复洗涤,置于80℃下干燥,得到的材料记为CNFe-1/4。调整 $g-C_3N_4$ 和 $Fe_3O_4$ 的比例,得到不同复合比例的CNFe-X材料(CNFe-2、CNFe-4、CNFe-8、CNFe-10)。

#### 1.3.2 超声辅助磁性固相萃取

称取10 mg吸附剂材料( $g-C_3N_4$ , CNFe-1/4, CNFe-2, CNFe-4, CNFe-8, CNFe-10)加入装有10 mL样品溶液的25 mL烧杯中,超声10 min。将磁铁置于烧杯底部,使吸附剂与水样分离,弃去上清液。加入1.0 mL乙腈溶液,超声解吸5 min,用磁铁将吸附剂与洗脱液分离,吸取1.0  $\mu\text{L}$ 洗脱液供气相色谱测定。

### 1.4 气相色谱条件

色谱柱:VF-5MS毛细管气相色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm,0.25  $\mu\text{m}$ );分流进样,分流比14.5:1;柱前压0.3 MPa;载气为高纯度氮气(99.999%);进样口温度250℃;检测器温度280℃。程序升温:初始温度150℃,保持1 min,以10℃/min速率升至210℃,保持5 min,再以5℃/min速率升至230℃,保持5 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $g-C_3N_4/Fe_3O_4$ 材料表征

利用SEM对CNFe-1/4及CNFe-4的形貌进行表征,结果如图1所示。图1(a)和(b)分别为CNFe-1/4在不同放大倍数下的SEM图,从图中可以看出, $g-C_3N_4$ 表面负载大量的球形颗粒,存在孔隙结构且孔径分布均匀;图1(c)和(d)分别为CNFe-4在不同放大倍数下的SEM图,从图中可以发现,材料表面负载的球形颗粒减少且存在团聚现象,表明CNFe-4制备成功。图1(e)为 $g-C_3N_4$ 和 $Fe_3O_4$ 在不同复合比例下的XRD图,2 $\theta$ =30.3°、35.7°、43.4°、53.9°、57.5°、63.2°处的衍射峰,分别对应于纯立方尖晶石晶系 $Fe_3O_4$ (JCDs:75-0449)的

(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面,表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  被成功负载到  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  表面;  $2\theta = 13.0^\circ$ 、 $27.5^\circ$  处的衍射峰对应  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  夹层的 (100)、(002) 晶面,结果表明材料复合成功。

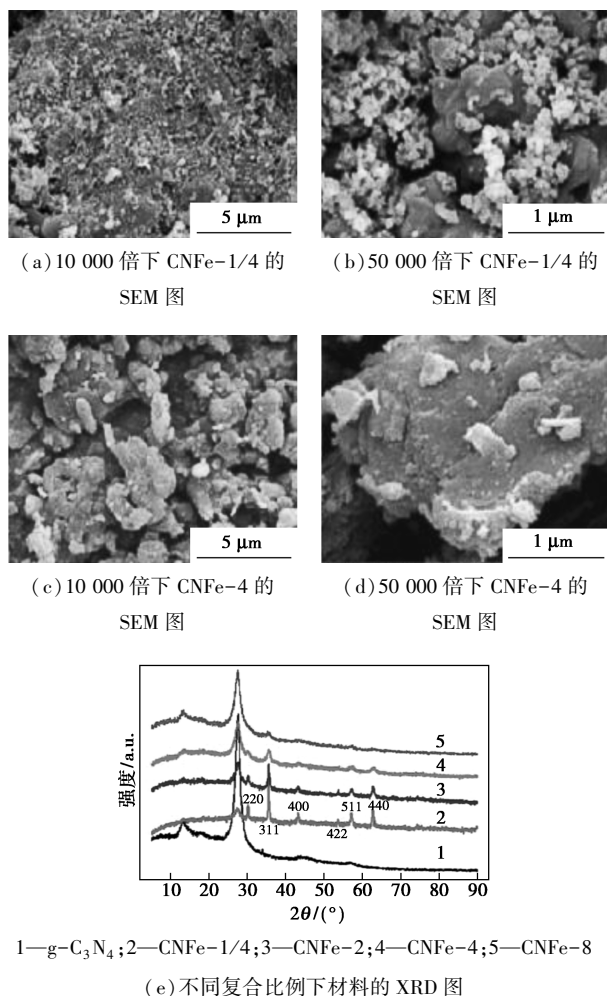


图 1 磁性碳化氮复合材料的 SEM 和 XRD 图

## 2.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 材料合成条件的选择

### 2.2.1 合成时间的选择

考察了不同合成时间(10~50 min)下得到的  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料对 phenyl-OPs 萃取效率的影响[图 2(a)]。结果显示,随着合成时间的增长,材料对 phenyl-OPs 的萃取效率呈先增加后降低的趋势。可能是由于增加反应时间会促进  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的接触,从而生成更多的复合材料;而时间过长则会使反应平衡向左移动,从而抑制复合材料的生成。因此,实验选择合成时间为 30 min。

### 2.2.2 复合比例的选择

考察了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  单体及与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在不同复合比例下(1:4、2:1、4:1、8:1、10:1)得到的 CNFe-X 复合材料对 phenyl-OPs 萃取效率的影响,结果如图 2

(b)所示。与单体  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  相比较,CNFe-X 具有较高的萃取效率。随着复合材料中  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  比例的增加,反应平衡向右移动,对 phenyl-OPs 的萃取效率也越高;当  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的比例大于 4 时,吸附剂对 phenyl-OPs 的萃取效率逐渐降低,可能是由于反应物过多抑制了反应的正向进行。因此,选择 CNFe-4 作为最佳吸附剂材料。

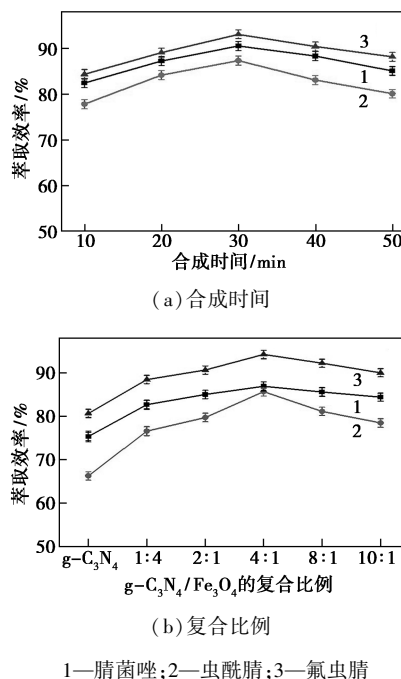


图 2 材料合成时间和复合比例对苯基类有机农药萃取效率的影响

## 2.3 UAE-MSPE 条件的优化

### 2.3.1 CNFe-4 用量的选择

考察了吸附剂用量(5~25 mg)对 phenyl-OPs 萃取效率的影响。从图 3(a)中可以观察到,随着吸附剂用量的增加,3 种 phenyl-OPs 的萃取效率逐渐增加,当吸附剂用量为 10 mg 时,3 种 phenyl-OPs 的萃取效率达到最佳。这可能是由于当吸附剂用量太少时,目标分析物不能被完全吸附。在前处理过程中,吸附剂用量过大可能会导致分离时间增加。因此,选择 CNFe-4 的量为 10 mg。

### 2.3.2 超声萃取时间的选择

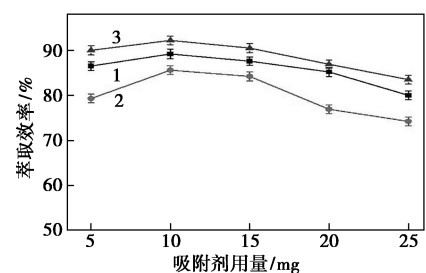
在以上最佳实验条件下,考察了超声时间在 5~25 min 范围内 3 种 phenyl-OPs 萃取效率的变化规律[如图 3(b)]。随着超声时间的延长(5~10 min),目标物的萃取效率迅速增大;进一步增加超声时间,萃取效率逐渐降低。这说明当超声萃取时间过短时,目标分析物与吸附剂的接触时间不够;

当超声萃取时间过长时,部分目标物会从吸附剂上脱附下来。因此,10 min 作为最佳萃取时间。

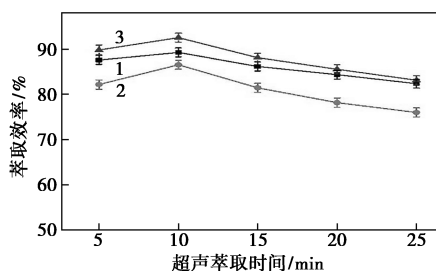
### 2.3.3 解吸条件的选择

考察了乙醇、甲醇、乙腈和四氢呋喃对 phenyl-OPs 的解吸作用。发现乙腈的解吸效果高于其他 3 种解吸剂。这可能是因为乙腈的极性与 3 种 phenyl-OPs 的极性更接近。因此,选择乙腈作为解吸剂。

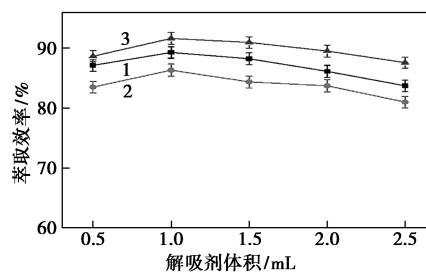
以乙腈为洗脱剂,研究了洗脱剂体积(0.5~2.5 mL)对 3 种 phenyl-OPs 萃取效率的影响[图 3(c)]。结果表明,当乙腈体积为 1.0 mL 时,3 种



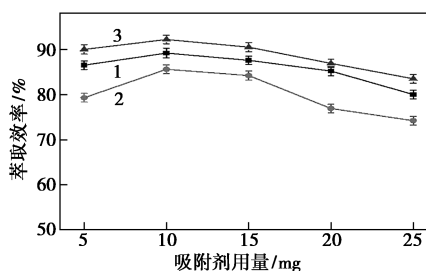
(a)



(b)



(c)



(d)

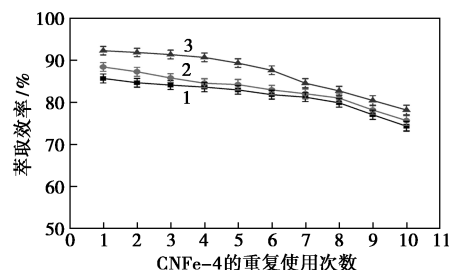
1—腈菌唑;2—虫酰肼;3—氟虫脒

图3 吸附剂用量、超声萃取时间、解吸剂体积和解吸时间对3种苯基类有机农药萃取效率的影响

phenyl-OPs 的萃取效率较好(均大于 85%)。因此,选择 1.0 mL 乙腈作为解吸剂体积。实验进一步考察了洗脱时间(3~15 min)对 3 种 phenyl-OPs 萃取效率的影响。从图 3(d)中可以看出,随着洗脱时间的延长,3 种酚类化合物的萃取率先增加后逐渐降低。这种现象可能是由于较短的解吸时间会使目标分子解吸不完全,而过长的解吸时间会引起目标物的再吸附。因此,选择 5 min 为最佳洗脱时间。

### 2.3.4 CNFe-4 的重复使用性

重复使用性是评价 CNFe-4 稳定性和适用性的重要指标。本实验考察了 CNFe-4 的使用寿命,具体步骤如下:首先将 CNFe-4 用磁铁收集起来,并用无水乙醇和去离子水交替洗涤数次,烘干后再重新使用。结果如图 4 所示,在经过 7 次吸附-解吸循环测试后,CNFe-4 材料对 3 种 phenyl-OPs 的萃取效率均处于 75% 以上,表明 CNFe-4 具有较好的重复使用性和稳定性。



1—腈菌唑;2—虫酰肼;3—氟虫脒

图4 CNFe-4 对 3 种 phenyl-OPs 的重复使用性

### 2.3.5 萃取机理

根据  $g-C_3N_4$  的结构<sup>[18]</sup>可知, $g-C_3N_4$  框架中存在较高百分比的氮原子以及  $\pi$  共轭体系。考虑到这种独特的结构, $g-C_3N_4/Fe_3O_4$  可以吸附含有苯环以及极性基团的有机目标物。另外,通过实验证实了  $g-C_3N_4/Fe_3O_4$  对 phenyl-OPs 的吸附性能。经查阅相关文献,得到 3 种 phenyl-OPs (虫酰肼、氟虫脒和腈菌唑)的辛醇-水分配系数( $\log K_{ow}$ )值分别为 4.25、4.00、2.89,可知 3 种吸附质均具有较强的亲脂性,因此疏水作用是 phenyl-OPs 与  $g-C_3N_4/Fe_3O_4$  之间的主要相互作用。考虑到 phenyl-OPs 的苯环骨架, $\pi-\pi$  堆积作用在吸附过程中也起着重要的作用。此外,在萃取过程中,超声可以加速分子的传质,利用外加磁铁可以改善分析物与水溶液的分

## 2.4 方法的评价

在上述优化的条件下,对所提出方法的线性范围、相关系数( $R^2$ )和检出限(LODs)进行了考察,并在表 1 中给出了分析结果。结果表明,腈菌唑和氟虫腈在 0.1~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性关系良好,虫酰肼在 1~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内线性关系良好,线性相关系数均在 0.995 0 以上。以 3 倍信噪比( $S/N=3$ )得出 3 种 phenyl-OPs 的检出限为 0.02~0.12  $\mu\text{g/L}$ 。此外,为了分析方法的回收率和精密度,实验分别对 10  $\mu\text{g/L}$  和 100  $\mu\text{g/L}$  的加标水库水样进行测定,在最优实验条件下平行测定 5 次。结果表明,3 种 phenyl-OPs 的回收率在 84.1%~94.2%,相对标准偏差(RSD)小于 5.7%。最后,将本方法与文献报道的方法进行对比(见表 2),数据表明本方法与文献方法对比具有可竞争、甚至更好的回收率以及较低的检出限。

表 1 3 种 phenyl-OPs 的线性范围、相关系数、检出限、回收率及相对标准偏差

苯基类 农药	线性范围/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相关 系数	检出限/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/%		RSD( $n=5$ )/%	
				10 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$	10 $\mu\text{g/L}$	100 $\mu\text{g/L}$
腈菌唑	0.1~200	0.9912	0.06	88.5	92.3	4.8	4.6
虫酰肼	1~200	0.9984	0.12	86.5	84.1	3.4	3.5
氟虫腈	0.1~200	0.9961	0.02	94.2	88.7	3.7	5.7

表 2 与文献方法的对比

苯基类农药	前处理方法	检出限/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	RSD/ %
氟虫腈 <sup>[19]</sup>	IL-DLLME <sup>①</sup>	0.53	79	—
氟虫腈 <sup>[20]</sup>	MSPE	1.4	81.4~89.1	2.1~3.9
虫酰肼 <sup>[21]</sup>	QuEChERS	1.0	97.4	3.5
虫酰肼 <sup>[22]</sup>	dSPE <sup>②</sup>	—	70	13
腈菌唑 <sup>[23]</sup>	MSPE	0.06	75.1	9.4
氟虫腈、虫酰肼、腈菌唑 (本研究)	UAE-MSPE	0.02~0.12	84.1~94.2	3.4~5.7

注:①为离子液体分散液微萃取;②为分散固相萃取。

## 3 结论

采用化学共沉淀法成功制备了  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料,优化了材料合成的相关条件。将  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为超声辅助磁性固相萃取吸附剂,应

用于水库水样中 3 种 phenyl-OPs 的提取,结合气相色谱-电子捕获检测器,建立了富集和测定水样中 3 种 phenyl-OPs 的新方法。结果表明,该方法操作简单、灵敏度高、回收率好、成本低,可用于环境水中 phenyl-OPs 的分析测定。

## 参考文献

- [1] Wang X, Jia R B, Song Y. Determination of pesticides and their degradation products in water samples by solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 149: 104013.
- [2] 王凤娇, 李雪莲, 胡满城, 等. 有机农药异丙隆的级联生物降解体系的构建 [J]. *高等化学学报*, 2017, 38(8): 1362-1367.
- [3] 王建华. 食品中氟虫腈的残留量的气相色谱负化学源检测方法 [J]. *分析化学*, 2009, 37(23): 117.
- [4] 刘长今. 世界农药大全-杀菌剂卷 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 176-178.
- [5] 姚清华, 李捷, 柯秋璇, 等. 固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定银耳中的 8 种农药残留 [J]. *分析科学学报*, 2020, 36(1): 106-110.
- [6] Yang Y X, Qin P G, Zhang X T, et al. Layer-by-layer fabrication of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  coating for headspace solid-phase microextraction of food additives followed by gas chromatography-flame ionization detection [J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(3): 322-329.
- [7] 杨松, 王瑶, 禾丽菲, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法分析鲜茶叶中 6 种杀虫剂的残留及消解动态 [J]. *分析实验室*, 2019, 38(12): 1459-1464.
- [8] 励炯, 郑铎, 王红青, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定禽蛋中氟虫腈及其代谢产物 [J]. *色谱*, 2017, 35(12): 1211-1215.
- [9] Song Y H, Ma R Y, Hao L, et al. Application of covalent organic framework as the adsorbent for solid-phase extraction of trace levels of pesticide residues prior to high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1572: 20-26.
- [10] 李欣悦, 高仕谦, 董南巡, 等. 磁性氧化石墨烯固相萃取-高效液相色谱质谱法测定水中的氟啶酮残留 [J]. *现代化工*, 2018, 38(3): 233-237.
- [11] 邓玉兰, 李傲天, 王燕飞, 等. MIL-53(Fe)@聚多巴胺@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性复合材料的制备及其用于环境水样中磺酰脲类除草剂的磁固相萃取 [J]. *色谱*, 2018, 36(3): 256-260.
- [12] Patsula V, Kosinová L, Lovrić M, et al. Superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles: Synthesis by thermal decomposition of iron(III) gluconate and application in magnetic resonance imaging [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(11): 7238-7247.
- [13] Augusto F, Hantao L W, Mogollón N G S, et al. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction [J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 43: 14-23.

(下转第 233 页)

- [6] Yang S, Chen L, Lei Z, *et al.* Investigation of media influence on the non-aqueous phase hydride generation-atomic fluorescence spectrometric determination of arsenic [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 146:771-775.
- [7] 陈潇.原子荧光法测定饮用水水源地砷、汞的研究[D].苏州:苏州科技大学,2018.
- [8] 杨光.改良冷原子荧光光谱法测定土壤中的汞[J].*化学与黏合*,2014,36(4):305-307.
- [9] 刘衍,刘景龙,吴巧丽.两种原子荧光法测定水中汞含量的比较[J].*广州化学*,2019,(5):1-4.
- [10] 李业燕,洪鸣,彭梦微.吹扫捕集-冷原子荧光光谱法测定海水中的总汞[J].*化工管理*,2020,(8):53-54.
- [11] 代立勤.氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品中微量元素的分析研究[D].石河子:石河子大学,2010.
- [12] 殷学锋,张建君,王小芳.顺序注射氢化物发生原子吸收法测定砷[J].*分析化学*,2004,33(10):97-99.
- [13] 赵振平,张怀成,冷家峰,等.水相消解蒸气发生-原子荧光光谱法测定土壤中的砷、锑和汞[J].*中国环境监测*,2004,20(1):46-48.
- [14] 区域性地球化学样品测试质量专家检查组.2002年区域性地球化学样品测试质量排序通报[J].*物探与化探*,2003,25(3):69.
- [15] 时岚,叶国英.流动注射-氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤
- 壤中铅[J].*环境监测管理与技术*,2006,18(3):26-27.
- [16] 李刚,胡斯宪,陈琳玲.原子荧光光谱分析技术的创新与发展[J].*岩矿测试*,2013,32(3):358-376.
- [17] 杨妍萍,刘晓端,刘久臣,等.川西高原地区岩石中砷的地球化学特征和影响因素[J].*岩矿测试*,2020,39(1):115-126.
- [18] 陈志兵,肖灵,张培新.氢化物发生-原子荧光光谱法测定多金属矿中的锡[J].*岩矿测试*,2004,(1):70-72.
- [19] 龚沂.原子荧光光谱法测定地质勘探样品的常见问题分析[J].*世界有色金属*,2020,(2):130-133.
- [20] 许建华,田锋,杜青,等.微波消解-原子荧光法测定土壤中汞、砷、硒[J].*环境监测管理与技术*,2007,19(4):34-35.
- [21] 陈晓霞,赵叶.氢化物发生-原子荧光光谱法测定血清中硒含量研究[J].*中国测试*,2016,42(7):43-46.
- [22] 周乐舟,付胜,余克平,等.微波消解-原子荧光光谱法测定人血中锡[J].*中国职业医学*,2016,43(6):724-727.
- [23] 许海华,陈沛沛,朱旭宇,等.海洋生物体中痕量砷消解方法的优化[J].*江西农业学报*,2015,27(1):97-99.
- [24] 郑国经.分析化学手册(原子光谱分析)[M].3版.北京:化学工业出版社,2016:875-878.
- [25] 李占江.金银及有色金属地勘矿冶分析手册[M].北京:地质出版社,2013:143-145.
- [26] 皮中原,郝根培,王丽琴,等.氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中痕量汞[J].*煤质技术*,2004,(4):43-44.■

(上接第228页)

- [14] Niu P, Zhang L, Liu G, *et al.* Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22:4763-4770.
- [15] Li X D, Feng Y, Li M C, *et al.* Smart hybrids of Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> nanoparticles and ultrathin g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers: Synergistic lithium storage and excellent electrochemical performance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(44):6858-6866.
- [16] Sun Y P, Ha W, Chen J, *et al.* Advances and applications of graphitic carbon nitride as sorbent in analytical chemistry for sample pretreatment: A review [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 84:12-21.
- [17] Zheng H B, Ding J, Zheng S J, *et al.* Facile synthesis of magnetic carbon nitride nanosheets and its application in magnetic solid phase extraction for polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil samples [J]. *Talanta*, 2016, 148:46-53.
- [18] Chen X, Chen H L, Guan J, *et al.* A facile mechanochemical route to a covalently bonded graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) and fullerene hybrid toward enhanced visible light photocatalytic hydrogen production [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(17):5615-5623.
- [19] Liu Y, Zhao E C, Zhu W T, *et al.* Determination of four heterocyclic insecticides by ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction in water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(6):885-891.
- [20] Ma J P, Yao Z D, Hou L W, *et al.* Metal organic frameworks (MOFs) for magnetic solid-phase extraction of pyrazole/pyrrole pesticides in environmental water samples followed by HPLC-DAD determination [J]. *Talanta*, 2016, 161:686-692.
- [21] 丁葵英,许文娟,郭礼强,等.液相色谱-串联质谱法测定葱属蔬菜中的噻虫嗪、多菌灵等5种农药的残留量[J].*食品与生物技术学报*,2016,35(4):424-428.
- [22] Kiljanek T, Niewiadomska A, Semeniuk S, *et al.* Multi-residue method for the determination of pesticides and pesticide metabolites in honeybees by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry-honeybee poisoning incidents [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1435:100-114.
- [23] Huang Y F, Liu Q H, Li K, *et al.* Magnetic iron(III)-based framework composites for the magnetic solid-phase extraction of fungicides from environmental water samples [J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(5):1129-1137.■