

分析测试

# $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备及其对敌草快分离分析的研究

沙 鸥<sup>1</sup>, 朱雨情<sup>2</sup>, 胡卡利<sup>3\*</sup>, 姚佳伟<sup>2</sup>, 周 全<sup>2</sup>, 陈 丽<sup>4</sup>

(1. 江苏海洋大学环境与化学工程学院, 江苏 连云港 222005;

2. 江苏海洋大学药学院, 江苏 连云港 222005;

3. 连云港市第一人民医院检验科, 江苏 连云港 222002;

4. 江苏海洋大学江苏省海洋资源开发研究院, 江苏 连云港 222005)

**摘要:**采用溶剂热法制备  $\alpha$ -ZrP 纳米粒子,在此基础上利用机械化学法制备了  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 并用作磁固相萃取剂与紫外分光光度法联用对环境水样中的敌草快进行快速检测。结果表明,在最佳实验条件下,敌草快在 0.025~1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内线性关系良好,相关系数  $R=0.999\ 3$ ,检出限为 0.015  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。对该方法进行加标回收验证,河水的加标回收率为 83.5%~103.6%,相对标准偏差为 3.29%~4.22%。该方法操作简单、现象直观,为环境水体中敌草快的快速测定提供了一种新方法。

**关键词:**磁分散固相萃取;机械化学法;敌草快;紫外-可见分光光度法

中图分类号:O658.2;X839.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)09-0235-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.047

## Preparation of $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its rapid separation and analysis to diquat

SHA Ou<sup>1</sup>, ZHU Yu-qing<sup>2</sup>, HU Ka-li<sup>3\*</sup>, YAO Jia-wei<sup>2</sup>, ZHOU Quan<sup>2</sup>, CHEN Li<sup>4</sup>

(1.School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China;

2.School of Pharmacy, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China;

3.Clinical Laboratory, The First People's Hospital of Lianyungang, Lianyungang 222002, China;

4.Jiangsu Institute of Marine Resources Development, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

**Abstract:**  $\alpha$ -ZrP nanoparticles are prepared via solvothermal method, and then  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is prepared via mechanochemical method. The prepared  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is used as a magnetic solid phase extractant and combined with UV spectrophotometry to detect diquat in environmental water samples. The results show that under the best experimental conditions, an excellent linearity is achieved in the range of 0.025–1.0  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , the correlation coefficient  $R$  is 0.999 3, and the detection limit is 0.015  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . The recoveries for river water are in the range of 83.5%–103.6%, and the relative standard deviation ranges between 3.29% and 4.22%. This method is simple to operate and the phenomenon is intuitive. It provides a new method for the rapid determination of diquat in the environment water.

**Key words:** magnetic dispersion solid phase extraction; mechanochemical method; diquat; ultraviolet-visible spectrophotometry

敌草快(diquat, DQ)化学名为1,1'-亚甲基-2,2'-联吡啶二溴盐,是一种碱性季铵盐类双吡啶型阳离子化合物。在农业生产中,敌草快是一种作用快速的触杀灭生性除草剂,通过影响植物的光合作用达到除草催枯的目的,常被用于大豆、水稻等作物的田间除草以提高作物产量<sup>[1-2]</sup>。作为广谱类除草剂,敌草快的使用量大、使用面积广,且由于易溶于水,极易造成作物残留和水污染问题;此外,敌草快属于中等毒性农药,对藻类、鱼类等水生生物具有较

强毒性,使用不当极易造成养殖业的经济损失<sup>[3]</sup>。因此,建立环境水样中痕量敌草快的快速检测方法至关重要。

目前,常用的检测敌草快的方法包括高效液相色谱法(HPLC)<sup>[4-5]</sup>、气相色谱法(GC)<sup>[6]</sup>、色谱/质谱联用法(LC/MS)<sup>[7-10]</sup>、毛细管电泳法(CE)<sup>[11-12]</sup>、表面增强拉曼散射(SERS)法<sup>[13-14]</sup>和分光光度法<sup>[3,15]</sup>等。然而,敌草快在环境水样中的残留量小且环境基质复杂,寻找一种有效的样品提取预浓缩

收稿日期:2021-10-08;修回日期:2022-07-06

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21375117);连云港高新区科技计划项目(重点研发计划)(ZD201925);连云港高新区科技项目(产学研联合创新)(HZ201903);江苏省研究生科研创新计划项目(SJ CX20\_1224, SJ CX20\_1234, KYCX2021-022)

作者简介:沙鸥(1979-),女,博士,副教授,研究方向为药物分析、样品前处理、环境及食品监测,7993259@163.com;胡卡利(1980-),女,硕士,副主任检验师,从事临床检验及药物分析方面的研究,通讯联系人,18961325306@189.cn。

技术并与分光光度法联用对环境水样中敌草快进行检测具有一定的研究意义。磁分散固相萃取(MDSPE)是近几年在传统固相萃取技术的基础上发展起来的样品前处理技术,磁性纳米粒子在外加磁铁的条件下可以实现萃取剂和样品溶液的快速分离,且该法可克服低密度疏水性材料不易离心的缺点,具有现实的应用价值,引起越来越多研究者的关注<sup>[16]</sup>。

MDSPE的关键是具有高吸附性能吸附材料的选择与制备。层状金属磷酸盐类化合物磷酸锆( $\alpha$ -ZrP),因比表面积大、化学性质稳定及离子交换性能强等特点,近年来有研究者将其用作吸附剂对环境中的有机污染物进行吸附研究<sup>[17-20]</sup>。然而,磷酸锆材料在水溶液中分散性较好,传统离心回收时间长且回收不完全。有研究表明,通过引入磁性粒子对磷酸锆表面进行磁性改性,在附加磁场下可以快速分离磁性磷酸锆材料<sup>[21]</sup>。

基于此,本文中制备了 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性纳米复合材料,并用作磁分散固相萃取剂对环境水体中的敌草快进行分析检测。由于被吸附于磁性磷酸锆上的敌草快可被氢氧化钠洗脱,并同时发生特征显色反应,洗脱产物在420 nm附近有最大吸收,因此将氢氧化钠用作洗脱溶剂,结合分光光度法对敌草快进行洗脱测定<sup>[22-23]</sup>。该方法操作简单,快速可靠,且所用仪器较为普通,易于掌握且成本低廉,可用于环境水体中敌草快的快速测定。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

除特殊说明外,所有化学试剂均为分析纯级。六水氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、七水硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)、聚乙二醇、乙醇、ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O、氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)、氢氧化钠、磷酸、醋酸、硼酸和盐酸等均购于国药集团化学试剂有限公司。

敌草快(质量分数99.8%,上海市农药研究所):使用前先配成1 000 μg/mL储备溶液于4℃的冰箱中保存直至使用。按照适当比例用超纯水稀释得到敌草快的标准工作溶液; Britton - Robinson buffer溶液(B-R缓冲溶液):由0.04 mol/L三酸溶液(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-HAc-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)和0.2 mol/L的NaOH溶液混合配置而成。

### 1.2 仪器与设备

TU-1901型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); PHS-25B酸度计(上海

精密科学仪器有限公司); SK-1型震荡混匀器(中国国华电器有限公司); DZF-6020型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); VERTEX 70型红外光谱仪(德国BRUKER公司); MPMS-7振动样品磁强计(美国量子设计公司); SHA-C型水浴恒温振荡器(常州荣华仪器制造有限公司); 100 mL聚四氟乙烯内衬反应釜(上海岩征实验仪器有限公司)。

### 1.3 磁分散固相萃取剂的制备

结合溶剂热法和机械化学法制备 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,具体步骤如下:首先,采用共沉淀法制备磁性纳米粒子Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,通过溶剂热法合成 $\alpha$ -ZrP<sup>[17,24]</sup>。采用机械化学法按照 $m_1(\alpha\text{-ZrP}):m_2(\text{Fe}_3\text{O}_4)=2:1$ ,称取适量 $\alpha$ -ZrP和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>于玛瑙研磨钵中研磨15 min,用去离子水洗涤干燥后得到磁性纳米复合材料 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

### 1.4 磁分散固相萃取操作

准确称取100 mg  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>加入200 mL含有敌草快样品的锥形瓶中,振荡10 min后通过外加磁铁收集 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,移去上清液。随后,将分离出的 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>转移到10 mL的玻璃离心管中,超纯水洗涤2~3次后加入3.0 mL 2 mol/L的NaOH溶液解吸10 min,采用分光光度法测量洗脱液的吸光度。

### 1.5 样品处理

环境水样:取江苏海洋大学附近河流中地表水,通过简单自然沉降去除水中大块颗粒和泥土。自来水取自校内实验室,无需进一步处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的表征

对Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 $\alpha$ -ZrP和 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>进行了红外光谱分析。结果表明, $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>在1 045 cm<sup>-1</sup>附近观察到的吸收峰对应于HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>基团中P—O键的不对称伸缩振动,597 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为Zr—O伸缩振动,均显示出与 $\alpha$ -ZrP相同的特征吸收峰。同时,合成出的材料具有磁性,表明成功合成了 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合材料。

对Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>进行了磁性能表征分析。结果表明,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的磁滞回线均为乙型曲线,表明合成的 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>具有超顺磁性。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的饱和磁化强度值分别为34.3、27.4 emu/g。尽管 $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的饱和磁化强度稍有降低,但仍可通过外加磁铁进行快速

分离。

## 2.2 pH对萃取率的影响

溶液 pH 影响待测物的存在形态,实验考察了 pH 在 3~13 范围内  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对敌草快吸附性能的影响,结果如图 1 所示。实验结果表明,萃取率随着 pH 的增加而增大。当 pH=7 时,可达最大萃取率。之后随着 pH 的升高,萃取率开始降低。因此,选择 pH=7 进行后续研究。

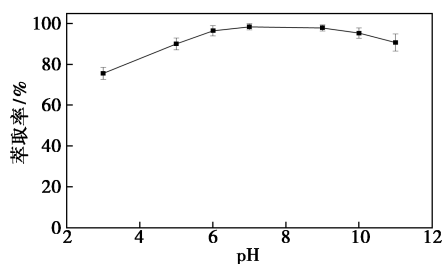


图 1 pH 对萃取率的影响

## 2.3 萃取剂用量对萃取率的影响

在磁分散固相萃取中,吸附剂用量是影响萃取率的关键因素之一。实验考察了  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用量(10~150 mg)对萃取率的影响。结果表明,随着  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用量增加,萃取率逐渐增加。当  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的用量达到 100 mg 时,萃取率达最大,随后保持稳定。因此,选择  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的用量 100 mg 进行后续研究。

## 2.4 振荡时间对萃取率的影响

通过改变振荡时间,研究了 1~15 min 内振荡时间对敌草快萃取率的影响。随着振荡时间的增长(1~10 min),萃取率逐渐增大,达到 98% 后基本保持稳定。为了确保萃取剂与敌草快的充分接触,在后续的研究中选择振荡时间 10 min 进行研究。

## 2.5 样品溶液体积影响

为了获取更大的富集倍数和更低的检出限,研究考察了 10.0~250.0 mL 样品溶液体积对敌草快回收率的影响,结果如图 2 所示。随着样品体积的增加,回收率逐渐降低,达到 200.0 mL 时,回收率降

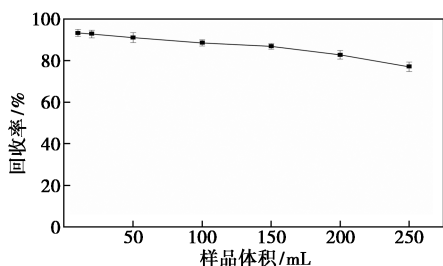


图 2 样品溶液体积的影响

低至 80.0%。因此,选择 200.0 mL 作为最大样品溶液体积。

## 2.6 吸附容量

吸附容量是评估萃取剂性能的重要参数之一。实验通过改变样品中敌草快的浓度研究了  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对敌草快的吸附量,结果如图 3 所示, $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米复合材料的吸附容量可达 10 mg/g。

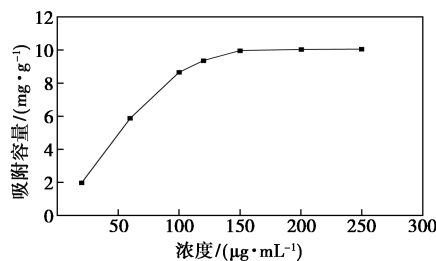


图 3 萃取剂的吸附容量

## 2.7 洗脱剂的选择及体积优化

根据课题组先前研究,NaOH 溶液对被吸附后的敌草快有较好的洗脱效果,因此实验选择 NaOH 作洗脱剂<sup>[5]</sup>。实验进一步研究了 NaOH 体积对洗脱率的影响,当洗脱剂体积达到 3.0 mL 时,洗脱率可达 94%,之后保持稳定。因此,实验选择 3.0 mL 作为最佳洗脱剂体积。

## 2.8 重复利用性

将萃取后的  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 用 NaOH 溶液和水洗涤 3 次后烘干,再用于敌草快的吸附。结果表明,随着使用次数的增加,回收率逐渐下降。在经过 5 次吸附-解吸过程后,敌草快的回收率仍保持 85%,表明  $\alpha$ -ZrP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有较好的重复使用性。

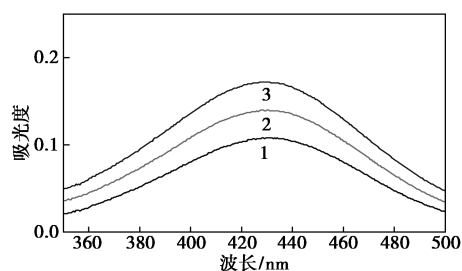
## 2.9 离子干扰影响

固定敌草快的加入量为 50  $\mu\text{g}$ ,在本实验条件下,考察了常见离子对敌草快测定结果的影响(误差 $\pm 5\%$ )。结果表明,10 倍的 Fe<sup>3+</sup>,20 倍的 Cu<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup>,40 倍的 Ca<sup>2+</sup> 和 Ba<sup>+</sup> 以及 300 倍的 Na<sup>+</sup> 均未对敌草快的测定产生影响。

## 3 方法评估

### 3.1 性能分析

配置一系列的敌草快标准溶液,在上述最佳实验条件下考察了此方法的性能(图 4 为部分洗脱后敌草快的分光光度法谱图)。结果表明,吸光度在 0.025~1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内呈良好的线性关系,线性方程为  $y=2.5087x+0.028$ , $R=0.9993$ ,该方法的最低检出限为 0.015  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,富集倍数为 67。



1—0.025  $\mu\text{g/mL}$ ; 2—0.045  $\mu\text{g/mL}$ ; 3—0.050  $\mu\text{g/mL}$

图 4 洗脱后的敌草快的光度法谱图

### 3.2 方法验证

为了验证本法的可行性,将本法应用于水中敌草快的测定,按实验方法 1.5 项对样品进行处理,准确移取样品溶液,按实验方法项 1.4 进行操作,测得吸光度,计算样品中敌草快含量,并进行加标回收实验,测定结果见表 1。由表 1 可知,河水的加标回收率为 83.5%~103.6%,相对标准偏差为 3.29%~4.22%;自来水的加标回收率为 87.6%~98.2%,相对标准偏差为 2.76%~3.15%。

表 1 回收率测定结果 ( $n=3$ )

样品	本底值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标量/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	RSD/ %
河水	0	25	83.5	4.22
		50	89.7	3.35
		100	103.6	3.29
自来水	0	25	87.6	3.15
		50	93.5	2.76
		100	98.2	3.04

## 4 结论

建立了一种  $\alpha\text{-ZrP}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁分散固相萃取与分光光度法联用快速测定河水中敌草快的检测方法。将可快速收集的磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子与优良吸附性能的萃取材料  $\alpha\text{-ZrP}$  相结合,对环境水体中的敌草快进行分离和检测。该方法具有操作简单、现象直观且环境友好等优点。同时,该方法具有较宽的线性范围,对环境水体中敌草快进行回收验证,检出限较低,满足对环境水体中痕量敌草快速测定的需求。

### 参考文献

[1] Carneiro M C, Puignou L, Galceran M T. Comparison of silica and porous graphitic carbon as solid-phase extraction materials for the a-

analysis of cationic herbicides in water by liquid chromatography and capillary electrophoresis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 408(1/2): 263-269.

- [2] Franco M H R, Nery M C, França A C, *et al.* Production and physiological quality of bean seeds after application diquat [J]. *Semina: Ciências Agrárias*, 2000, 34(4): 1707-1714.
- [3] Díaz T G, Merás I D, Franco M F A. Stopped flow kinetic-spectrophotometric determination of diquat in waters [J]. *Water Research*, 2002, 36(3): 783-787.
- [4] Fuke C, Arao T, Morinaga Y, *et al.* Analysis of paraquat, diquat and two diquat metabolites in biological materials by high-performance liquid chromatography [J]. *Legal Medicine*, 2002, 4(3): 156-163.
- [5] Sha O, Cui B, Chen X, *et al.* Separation and determination of paraquat and diquat in human plasma and urine by magnetic dispersive solid phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2020, 2020: 1-12.
- [6] Kawase S, Kanno S, Ukai S. Determination of the herbicides paraquat and diquat in blood and urine by gas chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1984, 283: 231-240.
- [7] Francesquett J Z, Rizzetti T M, Cadaval Jr T R S, *et al.* Simultaneous determination of the quaternary ammonium pesticides paraquat, diquat, chlormequat, and mepiquat in barley and wheat using a modified quick polar pesticides method, diluted standard addition calibration and hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1592: 101-111.
- [8] Hao C, Zhao X, Morse D, *et al.* Optimized liquid chromatography tandem mass spectrometry approach for the determination of diquat and paraquat herbicides [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1304: 169-176.
- [9] De Almeida R M, Yonamine M. Gas chromatographic-mass spectrometric method for the determination of the herbicides paraquat and diquat in plasma and urine samples [J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 853(1/2): 260-264.
- [10] 陈卢涛, 朱萌萌, 刘小羽, 等. GC-MS/MS 法测定水果、蔬菜中敌草快的残留量 [J]. *食品工业*, 2020, 41(5): 310-314.
- [11] Chui M Q, Thang L Y, See H H. Integration of the free liquid membrane into electrokinetic supercharging-capillary electrophoresis for the determination of cationic herbicides in environmental water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1481: 145-151.
- [12] Nunez O, Moyano E, Galceran M T. Solid-phase extraction and sample stacking-capillary electrophoresis for the determination of quaternary ammonium herbicides in drinking water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 946(1/2): 275-282.
- [13] Xu N, Lai K, Fan Y, *et al.* Rapid analysis of herbicide diquat in apple juice with surface enhanced Raman spectroscopy: Effects of particle size and the ratio of gold to silver with gold and gold-silver core-shell bimetallic nanoparticles as substrates [J]. *LWT*, 2019, 116: 108547.

(下转第 244 页)

- 色谱[J]. 色谱, 2021, 39(8): 816-826.
- [6] 吴昊, 关舒萍, 杨柳, 等. 硝基修饰磁性共价有机框架聚合物对牛奶中 5 种氟喹诺酮类抗生素的检测分析实验室[J]. 2021, 40(6): 697-702.
- [7] 唐可仁, 张孜彤, 雷婷, 等. 石墨烯 HF-SPME-HPLC 测定牛奶中氟喹诺酮类抗生素残留[J]. 食品工业科技, 2019, 40(18): 243-249.
- [8] Tian H J, Liu T, Mu G D, *et al.* Rapid and sensitive determination of trace fluoroquinolone antibiotics in milk by molecularly imprinted polymer-coated stainless steel sheet electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2020, 219: 121282.
- [9] Gandolfi F, Malleret L, Sergent M, *et al.* Parameters optimization using experimental design for headspace solid phase micro-extraction analysis of short-chain chlorinated paraffins in waters under the European water Framework directive[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1406(7): 59-67.
- [10] Kang D W, Lim K S, Lee K J, *et al.* Cost-Effective, High-performance porous-organic-polymer conductors functionalized with sulfonic acid groups by direct postsynthetic substitution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 1-5.
- [11] Han B H, Wang D. Special topic on research frontiers in porous organic polymers[J]. *Science China: Chemistry*, 2017, 60(8): 997-998.
- [12] Katsoulidis A P, Kanatzidis M G. Phloroglucinol based microporous polymeric organic frameworks with OH functional groups and high CO<sub>2</sub> capture capacity[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(7): 1818-1824.
- [13] Yuan S W, White D, Mason A, *et al.* Improving hydrogen adsorption enthalpy through coordinatively unsaturated cobalt in porous polymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, 5(33): 407-413.
- [14] 王兴益, 陈彦龙, 李攻科. 氟化共价有机聚合物固相萃取-高效液相色谱测定水产品中丁香酚类麻醉剂[J]. 色谱, 2021, 39(9): 1012-1020.
- [15] Wang W C, Wang W J, Zhang S H, *et al.* Hyper-crosslinked polymer nanoparticles as the solid-phase microextraction fiber coating for the extraction of organochlorines[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1556: 47-54.
- [16] Caro E, Marcé R M, Cormack P A G, *et al.* Novel enrofloxacin imprinted polymer applied to the solid-phase extraction of fluorinated quinolones from urine and tissue samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 562: 145-151.
- [17] He H B, Dong C, Li B, *et al.* Fabrication of enrofloxacin imprinted organic-inorganic hybrid mesoporous sorbent from nanomagnetic polyhedral oligomeric silsesquioxanes for the selective extraction of fluoroquinolones in milk samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1361: 23-33.
- [18] Mody V D, Pandya K K, Satia M C, *et al.* High performance thin-layer chromatographic method for the determination of sparfloxacin in human plasma and its use in pharmacokinetic studies[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1998, 16: 1289-1294.
- [19] Belenguer-Sapina C, Pellicer-Castell E, Chali S P, *et al.* Host-guest interactions for extracting antibiotics with a  $\gamma$ -cyclodextrin poly(glycidyl-co-ethylene dimethacrylate) hybrid sorbent[J]. *Talanta*, 2021, 232: 122478.
- [20] Djabarouti S, Boselli E, Allaouchiche E, *et al.* Determination of levofloxacin in plasma, bronchoalveolar lavage and bone tissues by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection using a fully automated extraction method[J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, 232: 165-172. ■
- (上接第 238 页)
- [14] 王纪平. 基于表面增强拉曼散射快速检测果蔬中敌草快方法研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
- [15] 陈姿如, 薛佳怡, 杜书明. 人血浆中敌草快测定的紫外分光光度法[J]. *中华劳动卫生职业病杂志*, 2019, (4): 307-309.
- [16] 张庆庆, 王燕燕, 孟品佳. 季铵盐类农药残留检测前处理研究进展[J]. *材料导报*, 2014, 28(7): 85-89.
- [17] Ge Y, Gu F, Liu L, *et al.* Nitrite sensor based on room temperature ionic liquid functionalized  $\alpha$ -zirconium phosphate modified glassy carbon electrode[J]. *Journal of Materials Research*, 2020, 35(22): 3058-3066.
- [18] Bashir A, Malik L A, Dar G N, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of agglomerated spherical zirconium phosphate for removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous system[M]. *Applications of Ion Exchange Materials in the Environment*. Springer, Cham, 2019: 95-108.
- [19] Wen T, Zhao Z, Shen C, *et al.* Multifunctional flexible free-standing titanate nanobelt membranes as efficient sorbents for the removal of radioactive 90 Sr<sup>2+</sup> and 137 Cs<sup>+</sup> ions and oils[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 1-10.
- [20] Abdolali A, Ngo H H, Guo W, *et al.* A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 542: 603-611.
- [21] Kalita H, Rajput S, Kumar B N P, *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ zirconium phosphate core-shell nanoparticles for pH-sensitive and magnetically guided drug delivery applications[J]. *RSC advances*, 2016, 6(25): 21285-21292.
- [22] Walcarius A, Lamberts L. Square wave voltammetric determination of paraquat and diquat in aqueous solution[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, 406(1/2): 59-68.
- [23] Díaz T G, Cabanillas A G, Salinas F. Square-wave and differential pulse oxidative voltammetric determination of diquat and paraquat in alkaline medium[J]. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 2000, 12(8): 616-621.
- [24] Sha O, Liu H, Ye M, *et al.* Solvent-free mechanochemical preparation of graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its application in magnetic dispersive Solid-phase extraction of illegal dyes in food samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2021, 44(11): 2290-2300. ■