

羟基多孔有机聚合物固相微萃取-高效液相色谱测定水中 3 种氟喹诺酮类抗生素

黄贵琦, 苏美玲, 李思敏*

(河北工程大学能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要:以间苯三酚和对苯二甲醛为反应单体,通过高效的微波合成技术制备了一种带有羟基的多孔有机聚合物(POP)作为固相微萃取(SPME)涂层材料,结合高效液相色谱法,建立了一种环境水样中 3 种氟喹诺酮类抗生素(恩诺沙星、司帕沙星与左氧氟沙星)的分析方法。在最佳萃取/解吸条件下,该方法在 0.5~200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内线性关系良好($R^2>0.9988$),检出限($S/N=3$)为 0.22~0.50 $\mu\text{g}/\text{L}$,加标回收率为 91.4%~97.8%,相对标准偏差(RSD)为 2.7%~4.6%。研究表明,该方法回收率高、重复性好、操作简便,适用于环境水样中氟喹诺酮类抗生素的快速检测。

关键词:固相微萃取;羟基多孔有机聚合物;氟喹诺酮类抗生素;高效液相色谱;环境水样

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)09-0239-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.048

Porous hydroxyl organic polymer-based solid phase microextraction combined with high performance liquid chromatography to determine three fluoroquinolones in water

HUANG Gui-qi, SU Mei-ling, LI Si-min*

(School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: Porous organic polymer (POP) with hydroxyl group is prepared from phloroglucinol and terephthalaldehyde via an efficient microwave synthesis technology. A novel POP fiber-based solid phase microextraction (SPME) method combined with high-performance liquid chromatography (HPLC) is developed for the determination of three fluoroquinolones (enrofloxacin, sparfloxacin and levofloxacin) in environmental water sample. Under the optimal extraction/desorption conditions, the developed method presents good linearity ($R^2>0.9988$) in the range of 0.5–200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the detection limit ($S/N=3$) is between 0.22 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 0.50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The spiked recoveries for river water sample is between 91.4% and 97.8%, and the relative standard deviation (RSD, $n=5$) is between 2.7% and 4.6%. Compared with the conventional methods, the developed method is suitable for detecting fluoroquinolones in environmental water sample, showing advantages such as high recovery, good repeatability and easy to operate.

Key words: solid phase microextraction; porous organic polymer; fluoroquinolones; high performance liquid chromatography; environmental water sample

近年来,氟喹诺酮类抗生素(FQs)作为具有杀菌或抑菌功能的广谱性药物,被广泛用于人类医疗、预防动物疾病和促进动物生长^[1]。然而,FQs 因分子质量较大,经人体和动物摄入后仅少量被代谢或吸收,90%以上的抗生素母体或代谢产物随粪尿排出体外进入水环境^[2]。据文献报道,FQs 不但会破坏水环境中微生物群落,引起耐药细菌以及超级细菌的产生,还能被水生生物吸收,通过食物链富集到人体内^[3]。因此,建立水环境中 FQs 的有效测定方法具有重要意义。

目前,FQs 最常用的分析方法是色谱技术^[4],但

环境水中的 FQs 含量较低,且伴随着大量基质干扰,因此合适的样品前处理技术对环境 FQs 的检测起着重要作用。通常用于 FQs 检测的前处理技术包括固相萃取(SPE)^[5]、磁性固相萃取(MSPE)^[6]以及固相微萃取(SPME)^[7]等。其中,SPME 技术是一种集取样、净化、分离及富集于一体的萃取技术,具有操作简单、有机溶剂使用量少、灵敏高效的特点,在环境分析领域中应用广泛^[8]。纤维涂层是 SPME 技术的核心,决定了该技术的萃取时间、灵敏度以及使用寿命。然而,商品化涂层如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚丙烯酸酯(PA)、碳分子

收稿日期:2021-10-11;修回日期:2022-07-11

基金项目:邯郸市科学技术研究与发展计划项目(21422093282);河北工程大学博士创新基金项目(SJ010002235)

作者简介:黄贵琦(1989-),男,博士,讲师,研究方向为色谱分离及测定,664370485@qq.com;李思敏(1968-),男,博士,教授,研究方向为水体污染物去除及检测技术,通讯联系人,scitougao2021@126.com。

筛(CW)、二乙烯基苯(DVB)及其复合涂层价格昂贵、种类有限^[9],萃取容量或选择性难以满足不同性质样品的分析要求。因此,开发萃取效率高、低成本及选择性好的新型涂层已经成为 SPME 技术研究的一个热点。

多孔有机聚合物材料(POPs)是一种主要由 C、O、H、N 等较轻的元素通过化学键组成的新型多孔材料^[10],具有高比表面积、丰富多孔、可修饰的表面,以及优异的化学稳定性和热稳定性的特点^[11],在催化、储氢和环境检测领域具有巨大的研究潜力^[12-13]。其中,作为 SPME 涂层来说,具有特殊基团的 POP 材料对污染物的吸附性能要优于普通吸附剂。如王兴益等^[14]以结构中含有氟官能团的 POP 材料制备了新型 SPME 涂层,利用氟原子与酚羟基之间形成氢键作用,实现了水产中丁香酚类麻醉剂的特异性吸附。Wang 等^[15]通过苯二甲醇自聚得到含有羟基的 POP 材料,并利用物理黏合法制备了 POP-SPME 涂层,结果发现该涂层对水中有机氯农药呈现很好的富集效果。然而,目前大部分 POP 材料制备采用溶剂热法,耗时较长且能耗较高,在实际应用中具有一定局限性。本文中通过绿色、高效的微波合成技术制备了羟基-POP 材料,并采用物理黏合法在不锈钢丝表面制备 POP-SPME 涂层,结合高效液相色谱-紫外检测器(HPLC-UV)用于提取和测定环境水样中 3 种 FQs。研究表明,该方法具有回收率高、重复性好、操作简便及有机溶剂使用量少等优点,对检测实际水样中 FQs 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

傅里叶红外光谱仪(日本,岛津公司);D8 Advance X 射线衍射仪(德国,Bruker 公司);Quanta 600FEG 扫描电镜(日本,FEI 公司);LC2030 高效液相色谱仪(日本,岛津公司)。甲醇、乙腈(色谱纯,Dikma 公司);甲酸(色谱纯,天津市欧博凯化工产品有限公司);间苯三酚、对苯二甲醛以及无水三氯化铁(分析纯,天津市欧博凯化工产品有限公司);恩诺沙星(ENR)、司帕沙星(SPA)与左氧氟沙星(LVX)(质量分数>99%,上海迪柏化学品技术有限公司)。

1.2 标准储备液的配制

分别准确称取 20 mg 的恩诺沙星、司帕沙星与左氧氟沙星,分别用甲醇溶解并定容至 10 mL,配制

成质量浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液。移取混合标准储备液,用甲醇逐级稀释至适当浓度,并保存于 4℃ 冰箱内备用。

1.3 实验方法

1.3.1 POP 的制备

参照文献[12]报道的方法制备 POP。准确称取 0.5 g 间苯三酚和 0.4 g 对苯二甲醛,放入 100 mL 三颈烧瓶,随后加入 1,4-二氧六环(5 mL)以及质量分数为 37% 盐酸(2 mL)。混匀后,微波反应 2 h(功率为 250 W,温度为 220℃)。反应结束后得到褐色固体产物,依次用四氢呋喃、甲醇以及超纯水交替洗涤,洗涤后放入真空干燥箱,120℃ 条件下干燥 10 h,即得到 POP 材料。

1.3.2 POP-SPME 涂层制备

将不锈钢丝的一端(1.0 cm)插入王水中反应 30 min,使其表面变得粗糙。用超纯水洗涤不锈钢丝 3~5 次,放入烘箱内烘干备用(60℃)。取出不锈钢丝并在表面均匀涂上 1 层环氧树脂胶,然后插入装有 POP 粉末的小瓶中,旋转 1 min。接着将不锈钢丝取出,用刀片划掉超过 1.0 cm 部分的环氧树脂胶。将该钢丝放入真空干燥箱(120℃),老化 12 h。涂覆过程重复 2 次。最后将 POP-SPME 涂层钢丝插入到微型注射器中(120℃)待用。

1.3.3 POP-SPME 萃取过程

将制备的 POP-SPME 纤维涂层插入装有 5.0 mL 样品溶液的样品瓶中,70℃ 下搅拌 20 min,搅拌速率为 700 r/min。待吸附达到平衡后,将涂层立即放入装有 0.5 mL 乙腈的小瓶中,解吸 15 min。最后,解吸液经 0.22 μm 滤膜过滤后进行液相色谱分析。

1.4 色谱条件

岛津 LC2030-紫外检测器;色谱柱:shim-pack GIST C18 柱(4.6 mm×250 mm,5 μm);流动相:乙腈(A)-0.1% 甲酸(B);洗脱条件:0~15 min,0~6 min,流动相由 80% B 线性梯度至 65% A;6~8 min,流动相由 65% B 线性梯度至 60% B;8~9 min,流动相由 60% B 线性梯度至 50% B;平衡 1 min 后又回到 80% B,平衡 5 min;流速:0.8 mL/min;柱温:40℃;检测波长:270 nm;进样量:10.0 μL 。

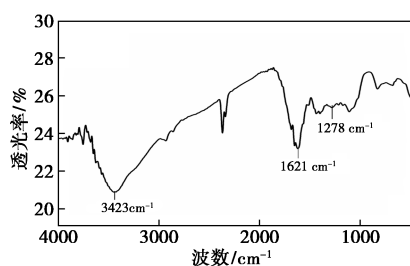
2 结果与讨论

2.1 POP 的形貌及结构表征

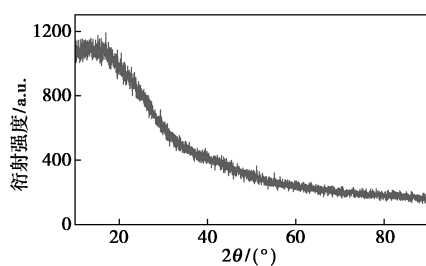
图 1(a)为 POP 材料的 FT-IR 图谱。图中在

3 423 cm^{-1} 处出现了明显的特征峰,这属于羟基的特征吸收峰。在1 621 cm^{-1} 处有明显的苯环上 C=C 伸缩振动吸收峰,说明该制备的材料中存在大量的苯环以及羟基。此外,POP 材料的红外光谱图中并未在1 700 cm^{-1} 处出现 C=O 的伸缩振动峰,说明反应过程中,前驱体对苯二甲醛结构的羰基被间苯三酚结构中富有电子的苯环攻击,消除水分子,从而发生链接生成 POP 材料。这些特征吸收峰与文献[12]报道的 POP 红外谱图一致,表明成功地合成了 POP 材料。图 1(b)为材料 POP 的 XRD 图。从图中发现没有明显的衍射峰,说明制备的 POP 材料不具备晶型结构,为无定形结构。

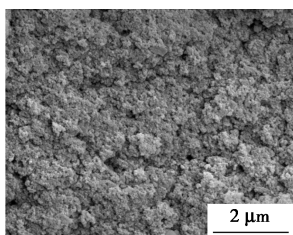
通过 SEM 对 POP 表面形貌进行了表征,如图 1(c)所示。POP 材料的表面由多孔三维网状结构组成,且孔径分布比较均匀,这样的多孔结构使得 POP 具有良好的吸附性能及可提供较多的吸附位点,同时也符合 XRD 图中得到的无定形特征。图 1(d)为 POP 涂层的 SEM 图,表面形貌表明了 POP 材料已经成功地覆盖在不锈钢丝上,有利于 FQs 的吸附和传质。



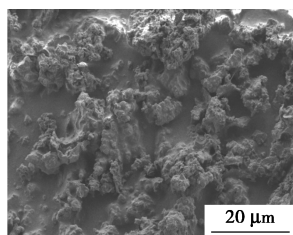
(a) POP 的 FT-IR 图



(b) POP 的 XRD 图



(c) POP 的 SEM 图



(d) POP-SPME 涂层 SEM 图

图 1 POP 材料的形貌及结构表征图

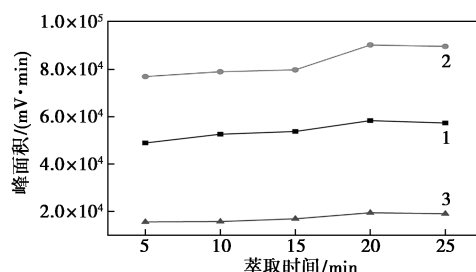
2.2 萃取条件优化

2.2.1 萃取时间

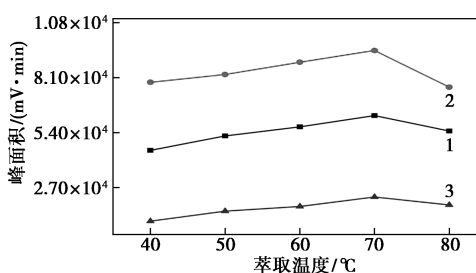
SPME 是一个平衡吸附过程,萃取量与萃取时间密切相关。因此,本实验考察了不同萃取时间(5~25 min)对 FQs 萃取量的影响。从图 2(a)可知,萃取时间在 5~20 min 时,FQs 萃取量随着萃取时间增加而增加,并且当萃取时间为 20 min 时,FQs 萃取量达到最大。随着萃取时间的进一步延长,FQs 萃取量没有明显增加。因此,选择 20 min 作为萃取时间。

2.2.2 萃取温度

考察了萃取温度(40~80℃)对 FQs 萃取量的影响。如图 2(b)所示,萃取温度在 40~70℃时,FQs 萃取量随着萃取温度升高而增加,并且在萃取温度增加到 70℃时,FQs 萃取量达到最大,当萃取温度高于 70℃时,FQs 萃取量有所降低。这是因为温度升高可以增加分子运动速度,从而缩短萃取时间,提高萃取量^[14]。然而 SPME 涂层的吸附是放热过程,温度过高导致分析物的分配系数降低。因此,最佳萃取温度为 70℃。



(a) 萃取时间



(b) 萃取温度

1—LVX;2—ENR;3—SPA

图 2 萃取时间和萃取温度对 FQs 萃取量影响

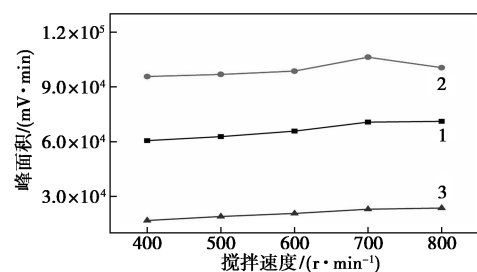
2.2.3 搅拌速度

搅拌可以加速目标分子的运动,使得目标分子快速从样品溶液向涂层扩散,从而达到吸附平衡,缩短吸附平衡时间^[15]。实验中考察了不同搅拌速度下 3 种 FQs 的萃取量,结果如图 3(a)所示。实验发

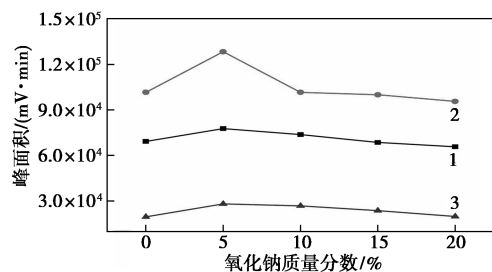
现,当搅拌速度达到 700 r/min 时,FQs 萃取量达到最大。此外,继续提高搅拌速度,FQs 萃取量没有明显变化,已经逐渐趋于平缓。因此,700 r/min 为 SPME 最佳搅拌速度。

2.2.4 离子强度

如图 3(b) 所示,在 0~5% (w/v) NaCl 范围内,FQs 萃取量随 NaCl 加入量增加而增加,这可能是由于盐析效应可以使样品溶液达到饱和,促进目标分析物被涂层吸附;在 5%~25% (w/v) 范围内,FQs 萃取量随 NaCl 加入量增加而降低,这可能是离子强度过大会使样品溶液的黏度增加,增大了 FQs 传质阻力,降低了分析物的扩散速率^[7]。因此,选择 NaCl 最佳添加量为 5%。



(a) 搅拌速度



(b) 离子强度

1—LVX;2—ENR;3—SPA

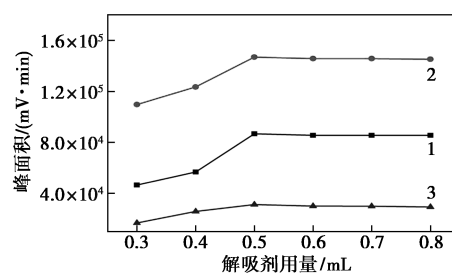
图 3 搅拌速度和离子强度对 FQs 萃取量影响

2.2.5 解吸条件

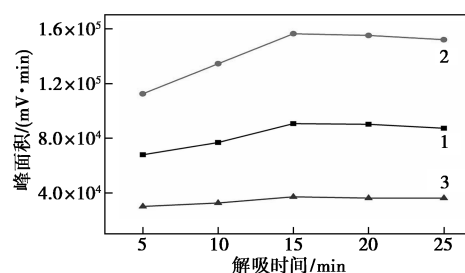
考察了 3 种解吸剂(乙腈、甲醇、丙酮)对 FQs 萃取量的影响。实验发现,在相同的萃取和洗脱条件下,乙腈对目标物的解吸效果更好。此外,研究了乙腈体积为 0.3~0.8 mL 时对 FQs 萃取量的影响,结果如图 4(a) 所示。当使用 0.5 mL 乙腈时,FQs 萃取量最高,而解吸剂体积较小时,涂层中 FQs 不能完全被解吸。因此,0.5 mL 乙腈为最佳解吸剂体积。

最后,考察了解吸时间对 FQs 萃取量的影响,结果如图 4(b) 所示。当解吸时间在 5~15 min 时,FQs 萃取量急剧增加并且当 15 min 时达到最大,而

当解吸时间从 15 min 增加到 25 min 时,FQs 萃取量却有所下降,这可能归因于这样一个事实:解吸时间太短导致 FQs 解吸不充分,而解吸时间过长会使已经解吸的 FQs 再次被涂层所吸附,同时还会缩短 SPME 涂层的使用寿命。因此,15 min 为 SPME 最佳解吸时间。



(a) 解吸剂用量



(b) 解吸时间

1—LVX;2—ENR;3—SPA

图 4 解吸剂用量和解吸时间对 FQs 萃取量影响

2.3 萃取机理

根据 POP 材料的表面形貌可知,其具有多孔结构,可为目标分析物提供多个吸附位点。经吸附实验验证,POP 材料对恩诺沙星、司帕沙星与左氧氟沙星具有较强的吸附能力,吸附量最高可达到 16.4 mg/g。此外,该材料具有富苯环和羟基结构,可吸附含有苯环以及极性基团的有机污染物。通过文献可知,恩诺沙星、司帕沙星与左氧氟沙星的辛醇-水分配系数 ($\log K_{ow}$) 值分别为 4.45、6.61、5.75,说明 3 种 FQs 具有较强的亲脂性,因此 FQs 与 POP 之间具有疏水作用。考虑到 POP 的苯环骨架, π - π 堆积作用在吸附过程中也起着重要作用。另外,POP 结构中的羟基可与 FQs 化合物结构中的氟、羧基氧官能团之间形成氢键,可进一步提高对目标分析物的吸附能力,POP 的这些特性能使其成为良好的 SPME 涂层介质。

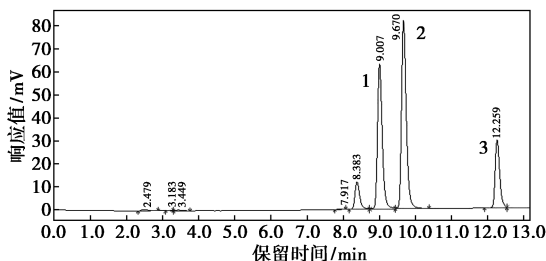
2.4 方法性能验证

在上述优化的条件下,考察了该方法的分析性能,性能参数如表 1 所示。结果表明,3 种 FQs 在

表1 方法性能评价

分析物	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	富集 倍数	回收率/%		$RSD(n=5)/\%$	
						1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	10 $\mu\text{g}/\text{L}$	1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$	10 $\mu\text{g}/\text{L}$
左氧氟沙星	0.5~200	0.9988	0.50	1.74	108	91.4	92.4	3.2	2.7
恩诺沙星	0.5~200	0.9992	0.22	0.76	115	96.5	97.8	2.9	3.5
司帕沙星	0.5~200	0.9995	0.25	0.82	152	96.7	94.6	4.6	3.8

0.5~200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内线性关系良好,线性相关系数大于0.9988。以3倍信噪比($S/N=3$)和10倍信噪比($S/N=10$)得出3种FQs的检出限和定量限分别为0.22~0.50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和0.76~1.74 $\mu\text{g}/\text{L}$,富集因子为108~152倍。此外,为了分析方法的回收率和精密度,实验分别对1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的加标河流水样进行测定,在最优实验条件下平行测定5次。结果表明,3种FQs的回收率为91.4%~97.8%,相对标准偏差(RSD)小于4.6%。加标液相色谱图如图5所示。最后,将本方法与文献报道中FQs的检测方法进行对比(见表2)。结果表明,本研究建立的方法与文献方法对比具有可竞争、甚至更好的回收率或较低的检出限,可满足环境水样中恩诺沙星、司帕沙星与左氧氟沙星3种FQs残留的同时检测。



峰1—左氧氟沙星;峰2—恩诺沙星;峰3—司帕沙星

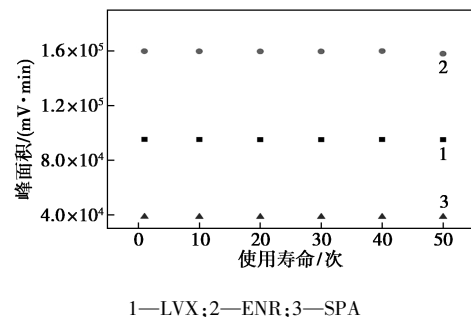
图5 污水加标样中的高效液相色谱图

表2 不同检测方法的性能参数比较

分析物	前处理 技术	分析 方法	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
恩诺沙星 ^[16]	SPE	HPLC-UV	5~120	2.0	96
恩诺沙星 ^[17]	MSPE	HPLC-UV	50~1000	9.2	90.7
司帕沙星 ^[18]	LLE ^a	HPTLC ^b	—	50	94.9
司帕沙星 ^[19]	SPE	HPLC-UV	0.2~500	0.1	75
左氧氟沙星 ^[20]	SPE	HPLC-UV	0.5~10	0.05	90.8
恩诺沙星、司帕沙星、左氧氟沙星(本研究)	POP-SPE	HPLC-UV	0.5~200	0.22~0.50	91.4~97.8

注:液液萃取(LLE),液相薄层色谱(HPTLC)。

此外,考察了制备的POP-SPME使用寿命,结果如图6所示。经过50次SPME循环后,POP-SPME涂层对分析物的萃取量没有明显的降低,表明该制备的POP-SPME涂层使用寿命较好且重现性良好。



1—LVX;2—ENR;3—SPA

图6 POP-SPME涂层的使用寿命

3 结论

采用微波合成技术制备了具有羟基基团的POP材料,作为SPME涂层吸附剂,结合HPLC-UV建立了富集和测定环境水样中3种FQs的分析方法。结果表明,该方法操作简单、回收率高、灵敏度高、成本低,适用于环境水样中FQs残留的分析测定。

参考文献

- [1] Adachi F, Yamamoto A, Takakura K, et al. Occurrence of fluoroquinolones and fluoroquinolone-resistance genes in the aquatic environment[J]. Science of the Total Environment, 2013, 444: 508-514.
- [2] 刘鹏霄,王旭,冯玲.自然水环境中抗生素的污染现状、来源及危害研究进展[J].环境工程,2020,38(5):36-42.
- [3] Sarmah A K, Meyer M T, Alistair B A B. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. Chemosphere, 2006, 65(5): 725-759.
- [4] 郭亚文,卜晓娜,刘楚君,等.动物源性食品中氟喹诺酮类药物残留色谱质谱检测技术研究进展[J].中国兽药杂志,2019,53(1):64-76.
- [5] 柴佩君,宋志花,刘万卉,等.碳点在抗生素分析检测中的应用

- 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 CO₂ 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微萃取-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 γ -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 α -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⁺ and Sr²⁺ 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 Sr²⁺ and 137 Cs⁺ 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.* Fe₃O₄@ 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-Fe₃O₄ 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. ■