

MGO@SiO₂ 的制备及其对丁香酚分离分析的研究

陈晓兵¹, 徐圆², 盛茜雯², 沙鸥^{2*}, 姚扬², 张凯旋³, 王滋文², 陈建煜²

(1. 徐州医科大学附属连云港医院(连云港市第一人民医院), 江苏连云港 222061; 2. 江苏海洋大学环境与化学工程学院, 江苏连云港 222005; 3. 江苏海洋大学药学院, 江苏连云港 222005)

摘要: 采用机械化学法制备 MGO@SiO₂ 的磁性复合材料, 用作磁性固相萃取剂, 对材料进行表征与吸附性能研究, 并与高效液相色谱法联用, 对环境水体中的痕量丁香酚开展分离分析研究。研究结果表明, 在最优实验条件下, 丁香酚浓度与峰面积之间呈现良好的线性关系, 线性范围为 $5.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-1}$ $\mu\text{g}/\text{mL}$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9997$, 检出限为 $2.55 \mu\text{g}/\text{L}$ 。取校园周边水体龙尾河河水作为实际样品进行加标回收验证, 加标回收率为 $86.9\% \sim 96.1\%$, 相对标准偏差在 $1.1\% \sim 7.3\%$ 。

关键词: 磁固相萃取; 丁香酚; 高效液相色谱法; 氧化石墨烯; 二氧化硅

中图分类号: O657.7; X832

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)05-0232-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.039

Preparation of MGO@SiO₂ and its application in the separation and analysis of eugenol

CHEN Xiao-bing¹, XU Yuan², SHENG Qian-wen², SHA Ou^{2*}, YAO Yang², ZHANG Kai-xuan³, WANG Zi-wen², CHEN Jian-yu²

(1. The Affiliated Lianyungang Hospital of Xuzhou Medical University (The First People's Hospital of Lianyungang), Lianyungang 222061, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China; 3. School of Pharmacy, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

Abstract: The magnetic composite material of silica-loaded magnetic graphene oxide was prepared by mechanochemical method, which was used as a magnetic solid-phase extractant and combined with high-performance liquid chromatography to separate and analyze trace eugenol in environmental water. The results showed that under the optimal experimental conditions, there was a good linear relationship between the concentration of eugenol and the peak area. The linear range was $5.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-1}$ $\mu\text{g}/\text{mL}$, the linear correlation coefficient $R^2 = 0.9997$, and the limit of detection was $2.55 \mu\text{g}/\text{L}$. The Longwei River water around the campus was taken as the actual sample for standard addition recovery verification. The standard addition recovery rate was $86.9\% \sim 96.1\%$, and the relative standard deviation was between $1.1\% \sim 7.3\%$.

Key words: magnetic solid-phase extraction; eugenol; high-performance liquid chromatography; graphene oxide; silica

丁香酚(Eugenol), 化学名为 4-烯丙基-2-甲氧基苯酚, 是一种广泛存在于丁香、月桂叶、肉豆蔻等植物中的半挥发性苯基丙烷类化合物^[1-2]。丁香酚具有麻醉、防腐等特性, 广泛应用于医药、食品及化妆品工业。尤其作为鱼用麻醉剂, 因效果显著且复苏迅速, 在水生生物麻醉领域应用广泛^[3]。然而, 丁香酚在渔业中的非法添加(尤其是鲜活水产品运输环节)导致其残留于环境水体, 并最终可能危害人体健康, 引发组织损伤、心律失常和肝功能衰竭等风险^[4-6]。因此, 开发高效、灵敏的分析方法监测环境水体中的丁香酚残留至关重要。

目前, 丁香酚的检测方法主要有气相色谱法

(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、化学发光酶免疫分析法、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)、液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)以及超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)^[7-13]等。由于丁香酚在环境中通常以痕量的水平存在, 并且样品基质较为复杂, 所含干扰物多, 所以在实验中为了保证测定结果的精确性和可信度, 使用仪器分析丁香酚前的样品前处理方法是整个分析过程中的关键瓶颈^[14]。目前在分析中常见的样品前处理技术主要有固相萃取技术(SPE)、液液萃取技术(LLE)、固相微萃取技术(SPME)、基质固相分散萃取技术(MSPD)以及磁固相萃取技术(MSPE)^[15-19]等。

收稿日期: 2025-07-15; 修回日期: 2026-03-10

基金项目: 江苏海洋大学 2023 年校级本科教育教学改革项目(JGX2023001Z); 江苏海洋大学 2023 年党建与思想政治教育研究项目(DS202342); 2025 年大学生创新项目(2025464, 2025809)

作者简介: 陈晓兵(1981-), 男, 硕士, 副主任医师, 研究方向为急诊中毒、新污染物的分离分析; 沙鸥(1979-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为食品分析与环境监测分析, 通讯联系人, 7993259@163.com。

MSPE 是在固相萃取技术基础上衍生发展而产生的新型样品前处理技术。与其他样品前处理方法相比, MSPE 在操作过程中用到的有机溶剂数量不多, 而且多数萃取剂都能回收二次使用。正因 MSPE 具备操作便捷、萃取效果出色和环境友好等优点, 所以在分析检测领域得到了广泛的应用。

本研究采用 MGO@SiO₂ 作为磁固相萃取剂萃取水体中的丁香酚, 通过控制变量法对实验条件进行优化, 并与 HPLC-UV 联用以分离分析环境水体中的丁香酚。期望通过该实验为环境水体中的丁香酚的分离分析研究提供一种新思路, 同时为环境水体中丁香酚的有效监测与控制提供科学依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260 高效液相色谱仪 (HPLC, 美国安捷伦公司); 振动样品磁强计 (8604, 美国 Lake Shore Cryotronics 公司); Nicolet-iS10 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, 美国赛默飞公司); X 射线衍射仪 (ARL X TRA, 瑞士 ARL 有限公司); JEM-2100 透射电镜 (TEM, 日本电子株式会社); 快速混匀器 (XK80-A, 江苏新康医疗器械有限公司)。

二氧化硅 (SiO₂)、六水合氯化铁 (FeCl₃·6H₂O)、七水合氯化亚铁 (FeSO₄·7H₂O)、氨水 (NH₃·H₂O)、聚乙二醇 (PEG 6000)、乙醇 (C₂H₅OH) 等 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 氧化石墨烯 (北京北科新彩科技有限公司); 乙酸 (国药集团化学试剂公司); 乙腈 (色谱纯, 德国默克公司)。

丁香酚标准品 (纯度 98%, 上海马克林生化科技有限公司); 使用前配制成 1 000 μg/mL 储备溶液于冰箱中低温 (0~4℃) 保存, 使用时按照适当比例用超纯水稀释得到丁香酚标准工作溶液。Brilon-Robinson (B-R) 缓冲溶液: 由 0.04 mol/L 三酸溶液 (H₃PO₄-HAc-H₃BO₃) 和 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液混合配制而成。

1.2 色谱条件

色谱柱: Ultimate[®] XB-C18 柱 (300 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-超纯水 (体积比 7:3); 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 25℃; 进样量: 20 μL; 检测波长: 280 nm。

1.3 磁分散固相萃取剂的制备

将共沉淀法与机械化学法结合制备 MGO@SiO₂, 具体步骤如下: 首先, 采用共沉淀法制备磁性纳米粒子 Fe₃O₄, 通过改进 Hummers 法合成 GO。

采用机械化学法按照 $m_1(\text{Fe}_3\text{O}_4):m_2(\text{GO}):m_3(\text{SiO}_2)=1:1:0.25$, 称取适量 Fe₃O₄、GO 和 SiO₂ 于玛瑙研磨钵中研磨 20 min, 用去离子水洗涤干燥后得到磁性纳米复合材料 MGO@SiO₂。

1.4 磁固相萃取操作

如图 1 所示, 用移液枪移取 100 μL 配制好的浓度为 1 000 mg/L 的丁香酚溶液加入 10 mL 离心管中, 随后用电子天平称取 30.0 mg MGO@SiO₂ 并倒入该离心管中, 再用样品溶液定容至 10.0 mL, 在快速混匀器上振荡 30 min 使 MGO@SiO₂ 与丁香酚充分接触。随后将离心管置于磁力架上, 使磁性材料与溶液分离, 收集一定量上清液, 用紫外分光光度计测定吸光度。之后将离心管中剩余上清液完全去除, 加入 1.0 mL 乙酸-乙腈混合液 (体积比 1:9), 再在快速混匀器上振荡 10 min 进行洗脱。洗脱后将离心管置于磁力架上分离上清液, 收集上清液后进行吸收测定。

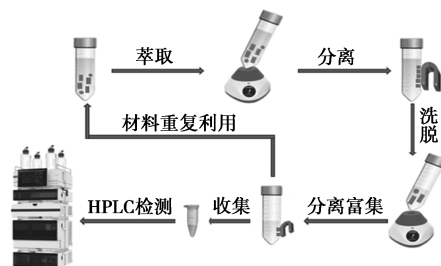


图 1 磁固相萃取过程

1.5 样品处理

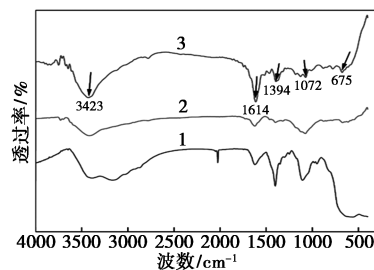
环境水样取江苏海洋大学附近河流龙尾河中地表水, 通过简单自然沉降去除水中大块颗粒和泥土。蒸馏水取自校内实验室, 无需进一步处理。

2 结果与讨论

2.1 MGO@SiO₂ 结构表征

2.1.1 红外光谱分析

图 2 为 Fe、GO 和 MGO@SiO₂ 的 FT-IR 谱图, 图中 MGO@SiO₂ 的 FT-IR 曲线在 3 423 cm⁻¹ 处的



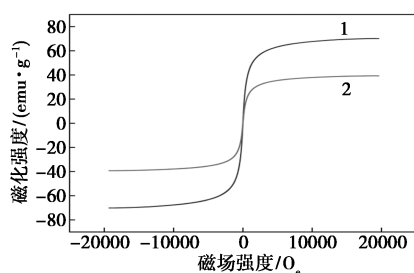
1—Fe; 2—GO; 3—MGO@SiO₂

图 2 Fe、GO 和 MGO@SiO₂ 的 FT-IR 谱图

强吸收峰是由—OH 基团的伸缩振动引起的,1 614 cm^{-1} 处的吸收峰对应于水分子的弯曲振动或表面吸附水的存在,1 394、1 072 cm^{-1} 处的吸收峰属于 Si—O—Si 键的不对称拉伸、对称振动和弯曲振动,675 cm^{-1} 处的吸收峰与 Fe—O 拉伸振动有关。以上结果表明 MGO@SiO₂ 成功制备^[20-21]。

2.1.2 磁度强化分析

利用振动样品磁强计于室温环境下对 Fe₃O₄ 和 MGO@SiO₂ 的磁场强度进行测定,所得磁滞回线如图 3 所示。



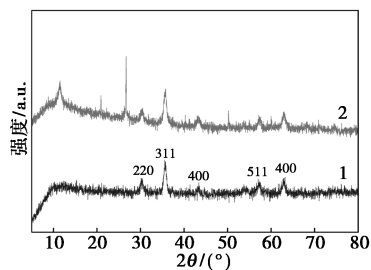
1—Fe₃O₄; 2—MGO@SiO₂

图 3 Fe₃O₄ 和 MGO@SiO₂ 的磁滞回线

由图 3 可知,2 条磁滞曲线通过原点并关于原点对称,表明 2 种材料具有超顺磁性^[22-23]。Fe₃O₄ 的饱和磁化强度为 70.16 emu/g, MGO@SiO₂ 的饱和磁化强度为 39.29 emu/g,虽然包覆后的磁性减弱,但在外加磁场作用下, MGO@SiO₂ 仍能在 10 s 内快速分离,具有较好的磁响应特性,可满足磁分离的需求。

2.1.3 X 射线衍射分析

为了进一步验证 MGO@SiO₂ 是否成功合成,对 Fe₃O₄ 和 MGO@SiO₂ 进行 XRD 测试,图 4 为二者的 XRD 谱图。



1—Fe₃O₄; 2—MGO@SiO₂

图 4 Fe₃O₄ 和 MGO@SiO₂ 的 XRD 谱图

从图 4 中可以看出, MGO@SiO₂ 在 2θ 的 30.0° (220)、35.7° (311)、43.3° (400)、57.0° (511) 和 63.2° (440) 处的特征衍射峰与 Fe₃O₄ 的 XRD 图谱一致,表明 MGO@SiO₂ 的成功合成。

2.1.4 透射电镜

借助透射电镜 (TEM) 对所制备的 MGO@SiO₂ 纳米材料形貌进行表征,结果如图 5。从图中可以看出, SiO₂ 呈现层状结构, MGO 纳米粒子以球形形态分布,且颗粒尺寸较为均匀,从图中可以清晰观察到球形材料附着在片层表面,这表明 MGO 颗粒已成功负载于 SiO₂ 表面。

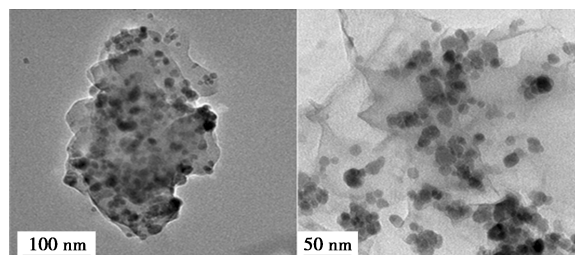


图 5 MGO@SiO₂ 的 TEM 图

2.2 磁固相萃取条件的优化

2.2.1 样品溶液 pH 对 MGO@SiO₂ 萃取效率的影响

样品溶液的 pH 对萃取效率有很大影响,本实验配制 7 组体积为 10 mL、浓度为 10 mg/L 的丁香酚溶液,调节 pH 分别为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0,并加入 30.0 mg MGO@SiO₂,振荡 30 min 后取上清液进行测定,测定结果如图 6 所示。

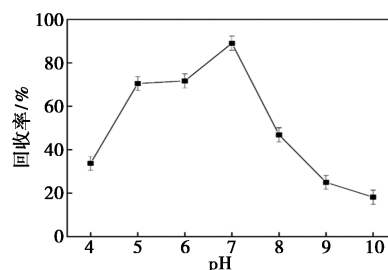


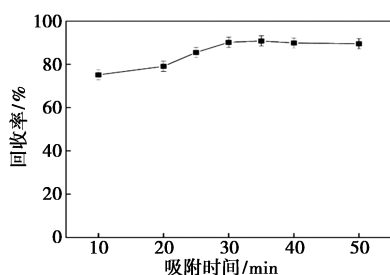
图 6 pH 对回收率的影响 ($n=3$)

由图 6 可知,丁香酚的回收率随着 pH 的变化而变化,当萃取体系的 pH 为 7.0 时,丁香酚的回收率达到最大值。为了提高实验的萃取效率并接近实际样品条件,选择 pH 7.0 作为最佳 pH。

2.2.2 吸附时间对 MGO@SiO₂ 萃取效率的影响

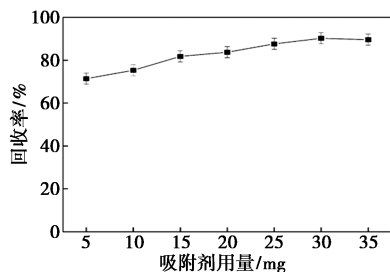
吸附时间是研究吸附材料性质的重要因素之一。实验中固定 pH = 7.0,配制 7 组体积为 10 mL、浓度为 10 mg/L 的丁香酚溶液,加入 30.0 mg MGO@SiO₂ 后,分别振荡 10、20、25、30、35、40、50 min,得到的结果如图 7 所示。

由图 7 可知,振荡时间为 10 min 时,回收率为 75.16%,随着时间的延长,回收率显著增加,到 30 min 时回收率达到 90.20%,进一步增加吸附时间对回收率没有明显影响,因此实验的最佳吸附时间为 30 min。

图7 吸附时间对回收率的影响($n=3$)

2.2.3 MGO@SiO₂ 用量对萃取效率的影响

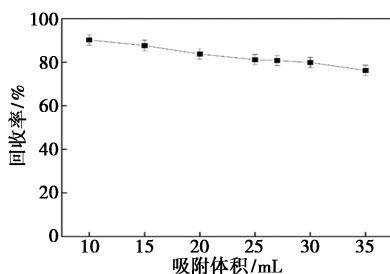
吸附剂的用量是影响目标分子回收率的关键因素之一。在实验中固定 pH = 7.0、吸附时间为 30 min, 探究 MGO@SiO₂ 用量在 5.0~35.0 mg 对丁香酚萃取效率的影响, 结果如图 8 所示。

图8 MGO@SiO₂ 用量对回收率的影响($n=3$)

由图 8 可知, 随着 MGO@SiO₂ 用量的增多, 丁香酚的回收率逐步上升, 当吸附剂用量达到 30.0 mg 后, 即便继续增加用量, 回收率也基本保持稳定, 这一现象表明, 在 30.0 mg 之后, MGO@SiO₂ 对丁香酚的吸附已达到饱和。因此, 在后续研究中选择 30.0 mg 的 MGO@SiO₂ 作为吸附剂的最佳用量。

2.2.4 样品吸附体积对萃取效率的影响

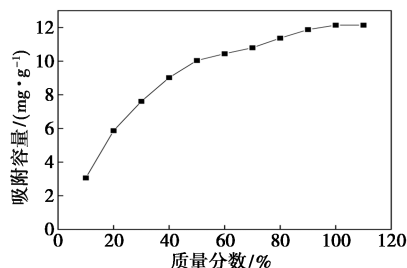
实验中固定 pH = 7.0、吸附时间为 30 min、MGO@SiO₂ 用量为 30 mg, 研究吸附体积分别在 10.0、15.0、20.0、25.0、27.0、30.0、35.0 mL 时对丁香酚萃取效率的影响, 实验结果如图 9 所示。

图9 样品吸附体积对回收率的影响($n=3$)

由图 9 可知, 当进样量为 10.0 mL 时, 回收率达到 90.26%, 而随着样品吸附体积的不断增大, 回收率逐步呈现出下降趋势, 当进样量在 35.0 mL 时, 回收率降至 76.23%。因此, 后续实验将 10.0 mL 确定为最佳样品进样体积。

2.2.5 吸附容量对 MGO@SiO₂ 萃取效率的影响

吸附剂的萃取成效在很大程度上受吸附容量大小的影响, 实验中通过改变样品溶液中丁香酚的浓度来探究 MGO@SiO₂ 对丁香酚吸附量的影响, 实验结果如图 10 所示。

图10 吸附容量对回收率的影响($n=3$)

由图 10 可知, 当丁香酚浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, MGO@SiO₂ 对丁香酚的吸附量到达饱和状态并且不再增加, 所以 MGO@SiO₂ 吸附容量为 12.141 mg/g 。

2.2.6 洗脱剂的种类对回收率的影响

为了实现目标物质的快速分离富集并获得较好的回收效果, 选择合适的洗脱剂尤为重要。本实验中研究了 4 种不同洗脱剂[甲醇、乙醇、乙腈和乙酸:乙腈(体积比 1:9)]对丁香酚回收率的影响, 实验结果如表 1 所示。

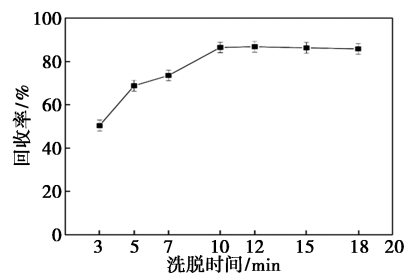
表1 洗脱剂种类对回收率的影响($n=3$)

洗脱剂种类	甲醇	乙醇	乙腈	乙酸:乙腈(1:9)
回收率/%	63.30	75.17	56.31	86.47

由表 1 可知, 乙酸:乙腈(体积比 1:9)对丁香酚溶液的洗脱效果最为理想。因此, 将乙酸:乙腈(体积比 1:9)确定为最佳洗脱剂。

2.2.7 洗脱时间对回收率的影响

合适的洗脱时间是保证目标物质高回收率的关键因素之一。实验中选取乙酸:乙腈(体积比 1:9)作为洗脱剂, 考察洗脱时间在 3、5、7、10、12、15、18 min 时对丁香酚回收率的影响, 实验结果如图 11 所示。

图11 洗脱时间对回收率的影响($n=3$)

结果表明, 当洗脱时间为 10 min 时, 丁香酚的回收率达到峰值, 为 86.47%, 随着洗脱时间进一步延长, 回收率基本保持稳定, 没有明显变化。基于

此,后续实验将 10 min 确定为最佳洗脱时间。

2.2.8 洗脱液体积对回收率的影响

洗脱液体积对方法的富集倍数起着关键作用,实验中选取乙酸:乙腈(体积比 1:9)作为洗脱剂,固定洗脱时间为 10 min,探究洗脱液体积在 0.5、0.7、1.0、1.2、1.5、1.8、2.0 mL 条件下对丁香酚回收率的影响,实验结果如图 12 所示。

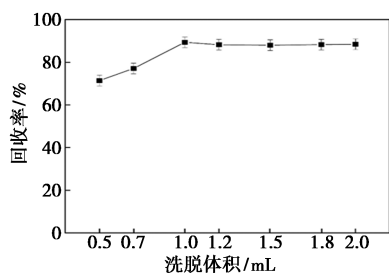


图 12 洗脱体积对回收率的影响 ($n=3$)

结果表明,当洗脱液体积在 0.5~1.0 mL 范围内,回收率不断升高,并在 1.0 mL 时达到最大,为 89.35%,但是随着洗脱液体积继续增加,回收率基本不变。因此,在后续实验中选择乙酸:乙腈(体积比 1:9)1.0 mL 作为最佳洗脱液体积。

2.2.9 重复使用性能

材料的可重复使用性是评估稳定性和耐用性的重要参数。实验中考察了 MGO@SiO₂ 的重复使用性能与吸附率的关系。从表 2 可以看出,随着使用次数的增加,MGO@SiO₂ 对丁香酚的吸附率逐渐降低,但 MGO@SiO₂ 重复使用 5 次后,丁香酚的回收率仍达到 80% 左右,说明 MGO@SiO₂ 可以回收利用,具有良好的重复使用能力。

表 2 MGO@SiO₂ 的重复利用次数 ($n=3$)

重复使用次数	1	2	3	4	5
回收率/%	91.77	89.31	86.01	84.30	80.10

2.3 方法评估

2.3.1 性能分析

配制一系列质量浓度在 5~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内丁香酚的标准溶液,按照 1.4 所述的操作过程进行分离分析实验。试验结果表明(表 3),丁香酚的质量浓度在 5~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈现良好的线性关系,线性方程为 $Y=22\ 900x+118.06$ ($R^2=0.999\ 7$),丁香酚的检

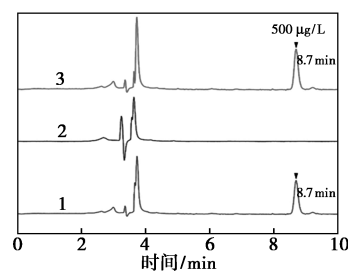
出限为 2.547×10^{-3} mg/L,富集倍数为 26.2 倍。

表 3 萃取检测丁香酚的性能分析

待测物	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性方程	R^2	LOD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	EF
丁香酚	5~500	$Y=22900x+118.06$	0.9997	2.547×10^{-3}	2.052×10^{-2}	26.2

2.3.2 实际样品测定

为进一步验证所建立的方法在实际应用中的实用性和可靠性,本实验以校园周边水体龙尾河中的河水作为实际样品进行加标实验,实验中同时进行了 5.0、50.0、500.0 $\mu\text{g/L}$ 3 个水平的加标回收实验,每个加标浓度平行进行 3 次,丁香酚加标样品溶液经 MSPE 萃取前后的液相色谱图见图 13,检测结果见表 4,在河水的回收试验中,平均回收率为 86.9%~96.1%,RSD 为 1.1%~7.3%。该方法准确度高,可用于实际样品中丁香酚的含量测定。



1—加标样品;2—空白样品;3—标准样品

图 13 空白样品、标准样品与加标样品的液相色谱图 ($n=3$)

表 4 实际样品中丁香酚的回收率测定结果

样品	本底值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
河水	ND	5	4.345	86.900	1.1
		50	48.050	96.100	3.6
		500	457.635	91.527	7.3

2.3.3 与其他方法比较

由表 5 可知,本研究建立的检测方法与文献报道的其他方法相比,具有前处理简单,有机试剂用量少等优点,并且本方法使用的材料可以在磁铁的作用下快速回收,而无需过滤和离心,实验结果重现性好,能够满足实际样品的检测要求。

表 5 与其他方法的对比

待测物质	检测样品	方法	样品前处理方法	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限	回收率/%
丁香酚	水产品	UHPLC-MS/MS	HLB 固相萃取柱	2.0~200	1.0 $\mu\text{g/kg}$	98.0~107.0
丁香酚	淡水鱼	UHPLC-MS/MS ^[24]	HRM 固相萃取柱	1.0~200	1.0 $\mu\text{g/kg}$	87.9~103.0
丁香酚	水产品	UHPLC-MS/MS ^[25]	分散固相萃取	—	1.47 $\mu\text{g/kg}$	95.3~103.4
丁香酚	鲤鱼	GC-MS/MS ^[26]	C18 固相萃取	1.0~500.0	2.5 $\mu\text{g/kg}$	94.8~103.6

续表

待测物质	检测样品	方法	样品前处理方法	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限	回收率/%
丁香酚	模拟葡萄汁与葡萄酒	GC-MS/MS	固相萃取	0.62~250	0.19 $\mu\text{g}/\text{L}$	81.9~107.2
丁香酚	水产品	HPLC-UV	固相微萃取	10~1000	2.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$	76.7~86.6
丁香酚	水产品	HPLC-UV	磁固相萃取	5.0~500.0	2.4~3.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$	80.0~118.8
丁香酚	鱼虾	HPLC-UV	分散固相萃取	100~104	33~34 $\mu\text{g}/\text{kg}$	78.0~109.0
丁香酚	番石榴	HPTLC	—	200~1000	—	99.9~100.0
丁香酚	河水	HPLC(本法)	磁固相萃取	5~500	2.547 $\mu\text{g}/\text{L}$	86.9~96.1

3 结论

本研究采用机械化学法制备了 MGO@SiO₂, 将其作为磁固相萃取剂, 并在此基础上成功建立了磁性固相萃取结合高效液相色谱的方法, 用于测定实际水样中丁香酚含量。试验结果表明, MGO@SiO₂ 对丁香酚具有良好的选择性, 可回收利用, 在复杂基质样品的前处理中具有良好的应用前景且该方法回收率高, 相对标准偏差小, 重现性好, 可用于实际水样中丁香酚的测定。

参考文献

- [1] 王强, 王旭峰, 赵东豪, 等. 化学发光酶免疫分析法检测水产品中残留的麻醉剂丁香酚[J]. 分析测试学报, 2022, 41(3): 354-360.
- [2] Ahmed F, Faiyaz S, Mohammed A, et al. Simultaneous estimation of cinnamaldehyde and eugenol in essential oils and traditional and ultrasound-assisted extracts of different species of cinnamon using a sustainable/green HPTLC technique[J]. Molecules, 2021, 26(7): 2054.
- [3] Akbari S, Khoshnod M J, Rajaiian H, et al. The use of eugenol as an anesthetic in transportation of with Indian shrimp (*Fenneropenaeus indicus*) post larvae[J]. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 2010, 10(3): 423-429.
- [4] Sha O, Wu Y, Dai X, et al. Reusable magnetic molecular imprinted polymers based on magnetic graphene oxide for selective identification and detection of eugenol in environmental water samples[J]. Analytical Sciences: the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry, 2024, 40(9): 1629-1639.
- [5] Xuan M, Yue W, Wang W T, et al. Strategic preparation of porous magnetic molecularly imprinted polymers via a simple and green method for high-performance adsorption and removal of meropenem[J]. Talanta, 2023, 258: 124419.
- [6] Sricharoen P, Chanthai S, Lamaiphan N, et al. Sono-synthesized Fe₃O₄-GO-NH₂ nanocomposite for highly efficient ultrasound-assisted magnetic dispersive solid-phase microextraction of hazardous dye Congo red from water samples[J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2020, (prepublish): 1-11.
- [7] Siano F, Ghizzoni C, Gionfriddo F, et al. Determination of estragole, safrole and eugenol methyl ether in food products[J]. Food Chemistry, 2003, 81(3): 469-475.
- [8] Huynh Dang N P, Quirino Joselito P. High performance liquid chromatography versus stacking-micellar electrokinetic chromatography for the determination of potentially toxic alkenylbenzenes in food flavouring ingredients[J]. Molecules, 2021, 27(1): 13.
- [9] Xu Y D, Jiang Y Q, Yang J, et al. The pharmacokinetic and residue depletion study of eugenol in carp (*Cyprinus carpio*) [J]. Frontiers in Veterinary Science, 2023, 9: 1097812.
- [10] 吴运莉, 舒阳, 孟小夏, 等. HPLC 法测定香青百草油中丁香酚的含量[J]. 贵阳医学院学报, 2011, 36(5): 488-490.
- [11] 陈焕, 黄和, 高平, 等. GC-MS 法同时测定水产品中 6 种丁香酚类麻醉剂的残留量[J]. 食品工业, 2017, 38(7): 305-309.
- [12] 钱振杰, 何咏欣, 龚海锟, 等. 液相色谱-串联质谱法测定水产品中 6 种丁香酚类化合物残留量[J]. 现代食品, 2022, 28(21): 177-182, 187.
- [13] 陈源. UPLC-MS/MS 同时测定水产品中 7 种丁香酚类麻醉剂残留量[J]. 食品工业, 2024, 45(1): 280-283.
- [14] Mahshid M, Mina Y, Reza M B, et al. Recent advances and applications of cyclodextrins in magnetic solid phase extraction[J]. Talanta, 2021, 229: 122296.
- [15] Hu Y C, Zhang W, Wang X, et al. Carboxyl-based deep eutectic solvent modified magnetic graphene oxide as a novel adsorbent for fast enrichment and extraction of estrogens in milk prior to HPLC-UV analysis[J]. Microchemical Journal, 2023, 193: 109050.
- [16] Markina N E, Markin A V, Weber K, et al. Liquid-liquid extraction-assisted SERS-based determination of sulfamethoxazole in spiked human urine[J]. Anal Chim Acta, 2020, 1109: 61-68.
- [17] Tian Y, Feng X, Zhang Y, et al. Determination of volatile water pollutants using cross-linked polymeric ionic liquid as solid phase micro-extraction coatings[J]. Polymers, 2020, 12(2): 292-305.
- [18] Cañadas R, Garrido Gamero E, Garcinuño Martínez R M, et al. Occurrence of common plastic additives and contaminants in mussel samples: Validation of analytical method based on matrix solid-phase dispersion[J]. Food Chemistry, 2021, 349: 129169-129176.
- [19] 赵腾雯, 金阳, 李佳琦, 等. Fe₃O₄/g-C₃N₄ 磁性固相萃取湖水中的 3 种苯甲酰胺杀虫剂[J]. 分析科学学报, 2022, 38(1): 37-42.
- [20] Wang P, Luo M, Liu D H, et al. Application of a magnetic graphene nanocomposite for organophosphorus pesticide extraction in environmental water samples [J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1535: 9-16.
- [21] Mahpishanian S, Sereshti H, Baghdadi M. Superparamagnetic core-shells anchored onto graphene oxide grafted with phenylethyl amine as a nano-adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from fruit, vegetable and water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1406: 48-58.
- [22] Susana M, Sagrario T, Carmen G, et al. Magnetic molecularly imprinted polymer for the simultaneous selective extraction of phenoxy acid herbicides from environmental water samples [J]. Talanta, 2022, 239: 123082.
- [23] Poliana C D, Gomes A N S D, Sabir K, et al. Extraction-assisted voltammetric determination of homocysteine using magnetic nanoparticles modified with molecularly imprinted polymer[J]. Mikrochimica Acta, 2023, 190(4): 159.
- [24] 黄顺利, 洪艺. 超高效液相色谱-串联质谱测定淡水鱼中三卡因和丁香酚[J]. 食品科技, 2024, 49(11): 327-333.
- [25] Sun P, Gao Y, Lian Y. Determination of eugenol in aquatic products by dispersive solid-phase extraction and ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(10): 3217-3224.
- [26] Li J C, Zhang J, Liu Y. Optimization of solid-phase-extraction cleanup and validation of quantitative determination of eugenol in fish samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(21): 6563-6568. ■