

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.015

基于改性石墨烯固相萃取-液相色谱法测定联苯菊酯*

王 欢 吕莎莎 魏丹毅 王 邃**

(宁波大学材料科学与化学工程学院,宁波市新型功能材料及其制备科学国家重点实验室培育基地,宁波,315211)

摘 要 以石墨粉末为原料通过 Hummers 法逐步合成磁性胺基化石墨烯 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$),分别用扫描电镜和 FTIR 对其表面形貌和化学结构进行表征,并对 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ 用于实际样品中联苯菊酯的吸附性能进行了研究.以高效液相色谱为检测手段,对洗脱液和淋洗液的选择、萃取时间和洗脱时间、离子强度、溶液 pH、吸附剂总量等相关参数进行优化.实验结果表明,用 1% 乙酸乙腈溶液做洗脱液,50% 甲醇水溶液作为淋洗液,吸附时间洗脱时间都是 20 min,溶液 pH 值为 7,不加 NaCl 时吸附效果最好.在 293 K 下改性石墨烯的平衡吸附量 $136 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.实验表明最优条件下检出限达到 $1.7 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$,线性范围为 $0.005\text{—}10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,方法对实际样品的加标回收率 91.8%—101.6%,可应用于痕量联苯菊酯的测定.该实验研究表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ 对联苯菊酯有很好的吸附能力.

关键词 磁性胺基化石墨烯,联苯菊酯,HPLC,固相萃取

Determination of bifenthrin by HPLC with solid-phase extraction using on modified graphene

WANG Huan LYU Shasha WEI Danyi WANG Sui**

(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, State Key Laboratory Base of Novel Functional Materials and Preparation Science, Ningbo University, Ningbo, 315211, China)

Abstract: Magnetic-amide graphene ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$) was prepared from graphite powder by a modified Hummers method. The surface topography and chemical structure of synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ were examined using SEM and FITR techniques. The influencing parameters of sample preparation process, such as eluent and leacheate, extraction time, desorption time, ionic strength, pH of sample solution, amount of adsorbent were systematically optimized prior to high performance liquid chromatography detection. The optimized experimental parameters are: eluent 1% acetic acid acetonitrile solution, leacheate 50% methanol-water solution, eluting and leaching time 20 min, solution pH 7, no added NaCl. The maximum adsorption capacity of bifenthrin on the modified graphene was $136 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at 293 K. Low detection limit ($1.7 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$) and good linear range ($0.005\text{—}10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) were obtained under the optimized conditions. The results indicate that $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ can be effectively used to extract trace bifenthrin from solution.

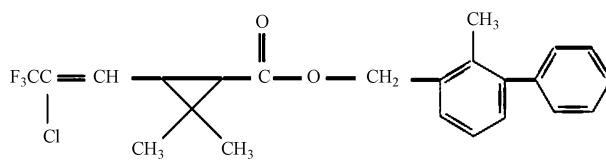
Keywords: magnetic amine-modified graphene, bifenthrin, HPLC, solid-phase extraction

联苯菊酯(Bifenthrin)是一种根据天然除虫菊素化学结构而仿生合成的含氟具有联苯结构和一定杀螨活性的杀虫剂,在土壤中具有很高的亲合作用,残效期长,化学结构如下:

2014 年 1 月 17 日收稿.

* 浙江省自然科学基金(LY13B070013);宁波市科技局农业与社会发展项目(2012C50043)资助.

** 通讯联系人: E-mail: wjdjy2011@163.com



由于其作用迅速、持效期长、杀虫谱广,在果蔬中应用广泛.通常食品和环境样品中联苯菊酯的检测主要有气相色谱法(GC)^[1-4]、酶联免疫法^[5]和高效液相色谱法(HPLC)^[6-9]等.谢湘云^[10]等将固相萃取与气相色谱联用测定土壤和沉积物中有机氯和拟除虫菊酯农药残留.夏会龙^[11]建立了用气相色谱法测定水中5种拟除虫菊酯农药.陈其煌^[12]等建立了采用正己烷提取样品、固相萃取柱进行净化测定水样中22种农药残留的气相色谱离子阱二级质谱方法,但将功能化石墨烯作为新颖固相萃取剂应用于农残吸附萃取研究的较少.

石墨烯作为一种新型平面二维材料,最早由英国曼彻斯特大学的 Novoselov 等利用胶带剥离高定向石墨的方法获得^[13].与碳纳米管相比,石墨烯不仅更经济,在导热性和电学性能方面更有优势^[14-15].同时,石墨烯具有很大的比表面积,具有较强的离子交换性能和吸附性能.因此,石墨烯不仅可作为优异的吸附剂使用^[16],而且其表面易于化学修饰成功能化的石墨烯.2006年,Stankovich 等利用有机小分子实现了石墨烯的共价键功能化^[17].Shen 等采用共聚的方法制备了两亲性聚合物功能化的石墨烯^[18].Xu 等研究了强吸光基团卟啉对石墨烯的共价键功能化^[19].Yang 等制备了四氧化三铁(Fe_3O_4)共价键功能化的石墨烯杂化材料^[20].此外,石墨烯的离子键功能化,氢键功能化以及聚合物复合材料等方面均有深入研究^[21-27].改性石墨烯能够更有针对性,对进行相应的实验很有意义.

本实验首先合成了磁性胺基化石墨烯($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$),并结合高效液相色谱检测探讨了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ 对农药联苯菊酯的吸附性能,对检测实际样品中残留的痕量联苯菊酯具有一定的实际应用价值.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

SU70 扫描电镜(Hitachi, Toyko, Japan),高效液相色谱仪(LC-20AT pump SPD-20A UV-dectector, Japan),TGL-16G 型高速离心机(上海安亭科学仪器厂),旋转培养器(Kylin-Bell Lab Instruments Co., Ltd, Haimen),SK-1 型快速混匀器(金坛市顺华仪器有限公司),pHS-2C 型酸度计(杭州东星仪器设备有限公司),FTIR Nexus670 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)

87% 和 85% 乙腈水溶液(V/V),5% 和 1% 乙酸乙腈(V/V),HCl,NaCl,甲醇,丙酮,乙腈,联苯菊酯(购自阿拉丁试剂公司),2-(7-偶氮苯并三氮唑)-四甲基脒六氟磷酸酯(HATU,偶联剂),实验用水为去离子水.

1.2 吸附剂的制备

本研究所用吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ 为实验室自制.先用改进的 Hummers 法合成氧化石墨烯(GO)^[28].在 30 °C 下将 200 mg GO 边超声边搅拌溶解在 100 mL 二甲基甲酰胺(DMF)中 1 h,再加入 300 mL 乙二胺,继续搅拌 1 h,之后加入 10 mg 偶联剂 HATU.将混合物在 60 °C 水浴中搅拌回流 6 h,用乙醇清洗除去过量的反应物,在 50 °C 下真空干燥 12 h 得到胺基化石墨烯($\text{NH}_2\text{-G}$).室温下将 40 mg $\text{NH}_2\text{-G}$ 放入 40 mL 去离子水中,再加入 50 mL 溶有 110 mg FeCl_3 和 43 mg FeCl_2 溶液超声 30 min.在 85 °C 下,用 30% 的氨水溶液调节 pH 值至 10,快速搅拌溶液冷却至室温.离心得到黑色物质,用去离子水清洗后干燥得到均匀的片状物磁性胺基化石墨烯($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$).

1.3 萃取实验

采用静态吸附方法研究磁性胺基化石墨烯对联苯菊酯萃取行为.取 10 mL 一定浓度的联苯菊酯溶液,加入 2—10 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$,调节溶液的 pH,然后在摇床(120 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)上吸附.20 min 后,用磁石实现快速分离并用淋洗液淋洗,将上清液丢弃.用乙腈/乙酸(99:1,V/V)超声 1 min,静态洗脱 10 min,该过程重复 3 次,合并洗脱液.洗脱液用 N_2 吹干,流动相中溶解,进入 HPLC 检测联苯菊酯浓度.

1.4 色谱条件与分析

色谱柱: Eclipse XDB-C18 色谱柱 (5 μm , 150 mm \times 4.6 mm), 柱温 25 $^{\circ}\text{C}$, 进样量 10 μL , 紫外检测波长为 210 nm, 流动相为 87% 乙腈水溶液, 流动相流速为 1 mL \cdot min $^{-1}$. 用微量注射器吸取处理后的样品, 注入色谱仪中, 以保留时间定性, 以样品的峰面积定量.

2 结果与讨论

2.1 磁性胺基化石墨烯的表征

(1) SEM 表征

经 H_2SO_4 和 KMnO_4 处理过的石墨粉末生成的 GO 氨基化衍生得到胺基化石墨烯. 其表面有一 NH_2 、 OH 官能团, 使得金属离子 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 可以键合到表面形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$. 用扫描电镜 SEM 对其表面形貌进行表征, 将磁化前后进行对比 (图 1), 表明磁化前石墨烯为褶皱状的片层, 而磁化后的石墨烯表面布满颗粒状的微粒, 表明石墨烯被 Fe_3O_4 成功磁化.

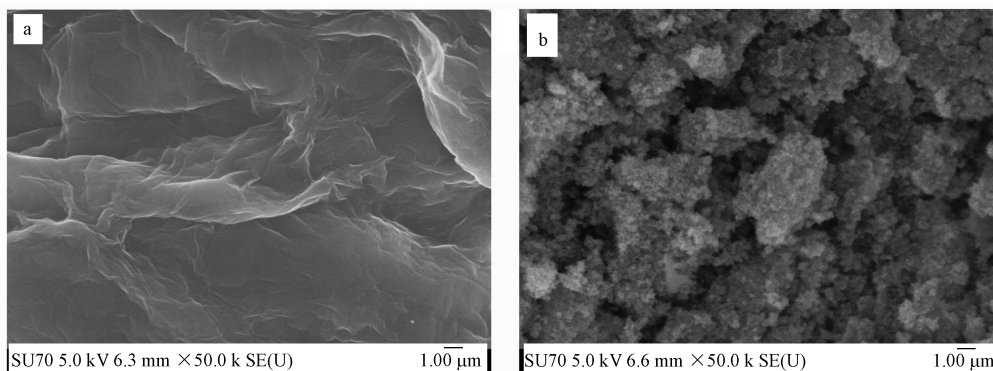


图 1 胺基化石墨烯(a)和磁性胺基化石墨烯的电镜图谱(b)

Fig.1 SEM images of the synthesized GO-NH_2 (a) and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ (b)

(2) FTIR 表征

对 Fe_3O_4 、胺基化石墨烯和磁性胺基化石墨烯分别进行红外吸收光谱测试, 图 2(a) 谱线为 $\text{NH}_2\text{-G}$ 红外光谱图, 有一 NH_2 (3402.84 cm^{-1})、 $\text{C}=\text{O}$ (1629.59 cm^{-1}). 图 2(c) 谱线为 Fe_3O_4 红外光谱图, Fe-O 特征峰为 569.35 cm^{-1} . 图 2(b) 谱线为 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ 红外谱图, 谱线上有一 NH_2 和 Fe-O 的特征峰, 说明石墨烯上的确存在氨基和 Fe_3O_4 .

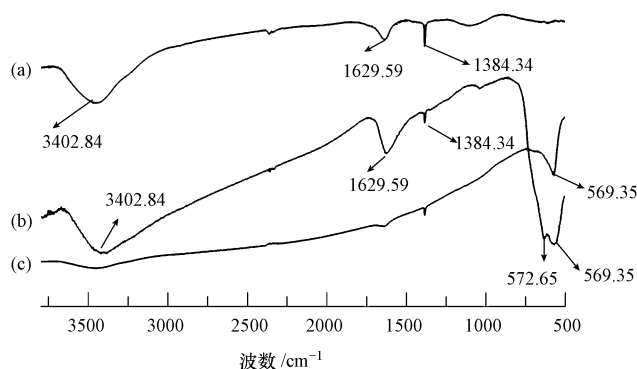


图 2 胺基化石墨烯(a)、磁性胺基化石墨烯(b)和 Fe_3O_4 的 FT-IR 图谱(c)

Fig.2 FTIR spectra of G-NH_2 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ (b) and Fe_3O_4 (c)

2.2 洗脱液和淋洗液的选择

实验中分别用甲醇、丙酮、乙腈、5% 乙酸乙腈、1% 乙酸乙腈溶液做洗脱液, 对应的回收率分别为 56.2%、75.5%、81.2%、85.6%、90.5%, 结果表明 1% 乙酸乙腈溶液洗脱效果最好. 实验采用 30%、40%、

50%和60% 甲醇水溶液作为淋洗液,结果表明,当甲醇水溶液超过60%时,联苯菊酯的复原率急速下降,为了洗去更多干扰物质及保留相对更多的目标物,选择50% 甲醇水溶液作为淋洗液,其复原率可达86%—93%.

2.3 萃取时间和洗脱时间对吸附效果的影响

在10 mL 初始浓度为 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的联苯菊酯溶液加入5 mg 磁性胺基化石墨烯,按“1.3节”所述实验方法萃取5—30 min.结果如图3(a)所示,吸附量在一定范围内随吸附时间的延长而增加,但超过20 min后延长时间萃取效果增加不明显.因此,选取20 min 作为吸附时间.按照同样方法,选取1% 乙酸乙腈溶液来洗脱吸附了联苯菊酯胺基化石墨烯2—30 min,考察洗脱时间对洗脱效果的影响.结果如图3(b)所示,洗脱在20 min 基本完成,因此将洗脱时间定为20 min.

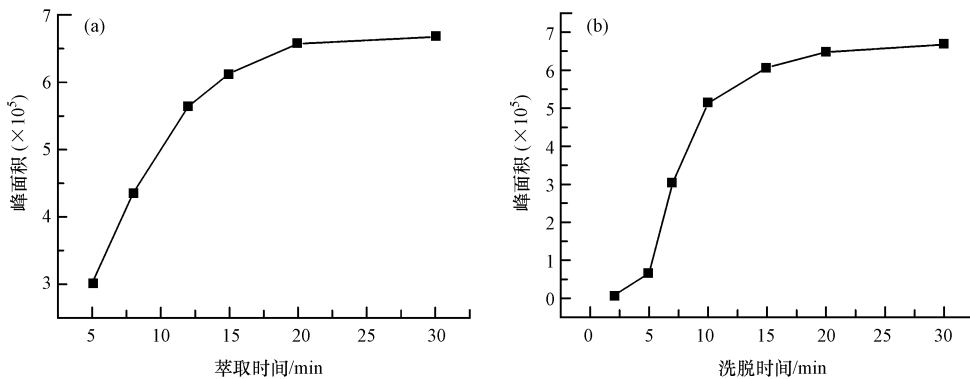


图3 萃取时间(a)和洗脱时间(b)对吸附效果的影响

Fig.3 Effect of extraction time (a) and desorption time (b) on the extraction efficiency

2.4 离子强度和溶液 pH 对吸附效果的影响

一般来说,在萃取过程中,离子强度的增加通常有利于降低目标物与水分子之间的结合力,从而有利于目标物在吸附剂上的吸附.因此,为了考察盐效应的影响,在标样中加入 NaCl ($0-0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 测试吸附效果.结果表明,NaCl 的加入仅能轻微增加联苯菊酯在吸附剂上的吸附量,可能是由于联苯菊酯本身的水溶性就很小,所以影响效果不大,故实际操作中未加入 NaCl.

用 HCl 和 NaOH 对标样进行 pH 调节后探讨介质酸碱性和对吸附效果的影响,结果如图4所示,当溶液 pH=7 时吸附效果最好,其可能的原因在“2.9节”中进行分析.

2.5 吸附剂总量对吸附效果的影响

将2、3、5、7、8、10 mg 的吸附剂加入到10 mL 初始浓度为 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的联苯菊酯溶液中,探索最小吸附剂需要量.结果如图5所示,当吸附剂量达到8 mg 时能够基本完全吸附目标物联苯菊酯.实验时发现,磁性胺基化石墨烯能够反复使用,3次吸附试验后,回收率可以达到80%以上,是能够循环使用的吸附剂.

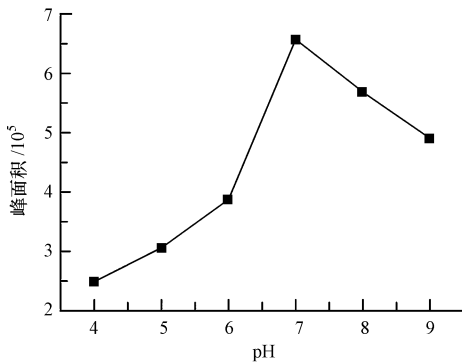


图4 pH 对吸附效果的影响

Fig.4 Effect of pH on the adsorption efficiency

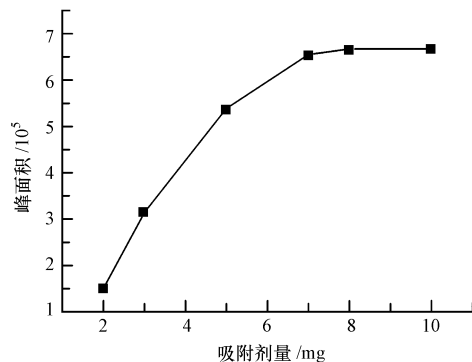


图5 吸附剂总量对吸附效果的影响

Fig.5 Effect of adsorbent amount on the adsorption efficiency

2.6 校正曲线的绘制

用流动相(87%乙腈)配制联苯菊酯的标准溶液 pH 7, 浓度范围 $0.005\text{--}10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准系列, 进液相, 进样量 $10\ \mu\text{L}$, 依据标准系列的浓度和对应响应值的峰面积绘制标准曲线, 检出限可达 $1.7\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($S/N=3$), 其回归方程为 $y=146261.22x+609.55$, $R^2=0.99925$ (图 6).

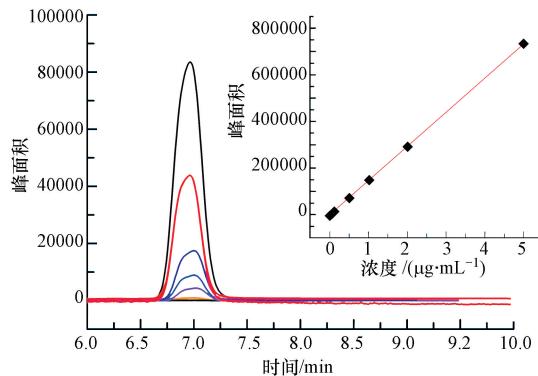


图 6 联苯菊酯的校正曲线

Fig.6 Calibration curve of bifenthrin

2.7 实际样品的分析

实际样品有校内河水和枸杞组织液. 河水试样经 $0.22\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 枸杞试样经粉碎、浸泡、离心、过滤提取组织液, 然后加入磁性胺基化石墨烯按“1.3 节”进行萃取实验以及 HPLC 检测. 两种空白样品中均未检测到联苯菊酯. 图 7 为空白样品和加标样品的 HPLC 谱图. 时间 $t=7\ \text{min}$ 时为目标分析物联苯菊酯的特征峰. 在优化的实验条件下进行加标回收实验, 结果(表 1)表明, 回收率为 $91.8\%\text{--}101.6\%$, 相对标准偏差 RSD 为 $3.7\%\text{--}6.2\%$. 本方法萃取效果好、操作较简便、结果满意, 可用于实际样品中联苯菊酯残留检测.

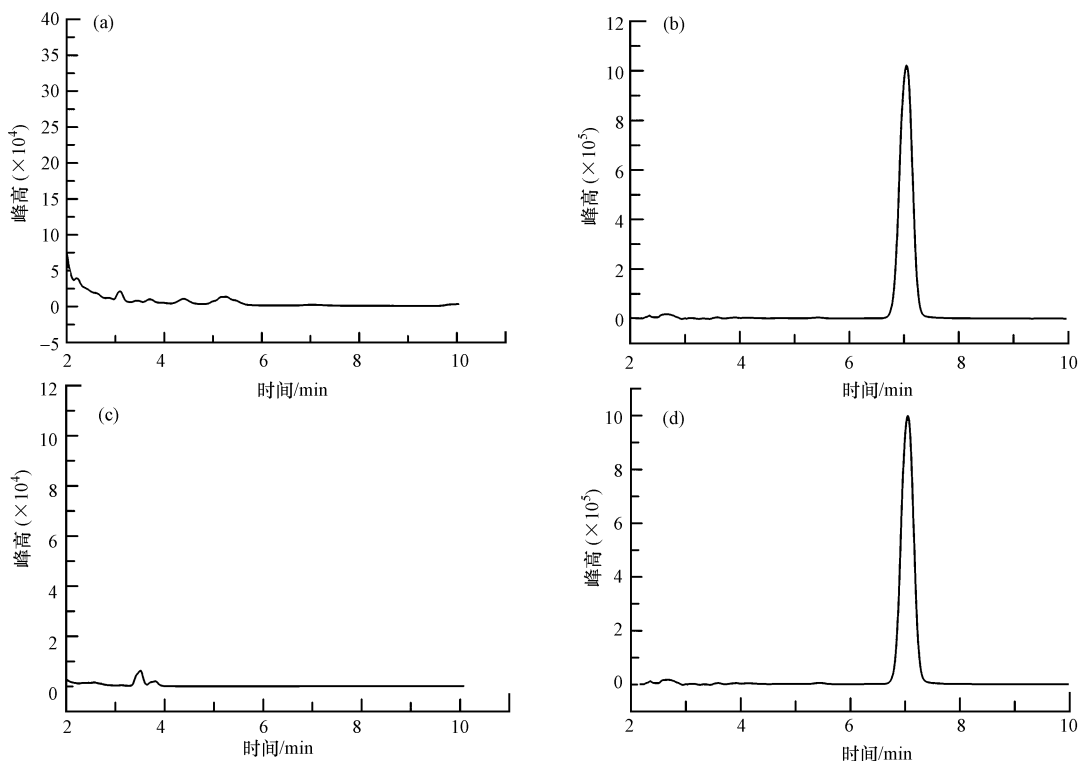


图 7 HPLC (UV 210 nm) 图谱

(a) 空白样品, (b) 枸杞样品加标 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, (c) 河水, (d) 河水加标 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Fig.7 HPLC (UV 210 nm) chromatographs

(a) blank sample, (b) $10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ analyte added in medlar, (c) river water, (d) $10\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ analyte added in river water

表 1 河水和枸杞组织液中联苯菊酯检测

Table 1 Determination of bifenthrin in river water and medlar samples

样品	编号	加标量/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	检测值/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率/($n=5$)
过滤河水	1	0	—	
	2	5	4.65	93.0 \pm 5.1
	3	10	9.27	92.7 \pm 4.3
枸杞样品	1	0	—	
	2	5	5.08	101.6 \pm 3.7
	3	10	9.18	91.8 \pm 6.2

—: 未检出

2.8 方法实用性

表 2 列出了本方法与液液萃取、固相微萃取、中空纤维液相微萃取、分散液相微萃取、表面活性剂辅助的超声乳化微萃取的比较结果.从表中可以看出,本方法的检出限,线性范围和回收率优于其他方法.

表 2 不同检测联苯菊酯的方法比较

Table 2 Comparison of different methods for bifenthrin analysis

方法	样品	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	回收率/ %	参考文献
UPLC-MS	茶叶	0.05—0.5	0.009	76.1—96.4	[29]
GC-MS	茶叶	0.01—2.5	0.010—0.018	59.7—120.9	[30]
HPLC-UV	茶叶	0.05—25	0.017	82.2—94.4	[31]
SPME-HPLC-UV	水样	0.1—5	0.01—0.15	70—83	[32]
HPLC	蔬菜	1—100	0.108	77.8—107.8	[33]
SPE-HPLC	枸杞、河水	0.005—10	0.0017	91.8—101.6	本工作

2.9 吸附机理讨论

(1) π 键作用普遍存在于拥有苯环结构的有机物之间的相互作用中,在有关的芳香化合物吸附去除的研究中, π 键作用被认为是一种重要的吸附机理^[34].因此,在联苯菊酯与 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ 的作用过程中,联苯菊酯的芳香结构、酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{ClF}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-$ 中 $p-\pi$ 共轭体系可以与 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ 吸附剂中石墨烯表面富含的 π 电子结构形成强烈的 $\pi-\pi$ 堆积作用.

(2) 氢键作用也是 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ 吸附联苯菊酯的重要作用力.联苯菊酯分子中含有易形成氢键的基团($-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}=\text{O}$), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-G}$ 表面富含大量氧和 $-\text{NH}_2$.因此吸附剂与农药之间亦可通过氢键结合.

结合“2.4 节”中介质酸碱性(pH)对吸附效果实验的结果,进一步探讨 pH 对吸附效果影响的可能机理:由于联苯菊酯的水溶性差,并且含有芳环、酯基、 $p-\pi$ 共轭体系,与改性石墨烯吸附主要是依靠 $\pi-\pi$ 堆积作用和氢键作用.在较强的酸度下,改性石墨烯的胺基将会质子化,削弱石墨烯中的 π 电子云密度,从而减弱 $\pi-\pi$ 堆积作用和氢键作用,导致吸附效果降低.在碱性介质中,氢氧根浓度增加,使得体系中正负离子之间的静电作用增强,从而相对削弱了非静电作用,同样导致了 $\pi-\pi$ 堆积作用和氢键作用的减弱和吸附效果的降低.然而,这种变化与酸性环境中胺基质子化相比要弱一些,所以同样改变 1—2 个 pH 单位的情况下,酸性环境比碱性环境影响更大.

2.10 吸附量测定

将 50 mL 不同初始质量浓度的联苯菊酯溶液经 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值后,加入 5.0 mg 胺基化石墨稀样品,充分混合均匀置于振荡器中振荡 2 h,以确保到达吸附平衡.然后经淋洗、洗脱后用 HPLC 测定,计算吸附剂对联苯菊酯的吸附数据,结果见表 3.

最为普遍用来描述化学吸附行为吸附等温线模型 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等温吸附方程.Langmuir 等温线是应用最为广泛的吸附模型,可以在较宽的浓度范围内很好地描述实验数据.方程的线性形式为: $1/q_e = 1/q_{\max} + k_L/(c_e q_{\max})$,式中, q_{\max} 为最大吸附容量; c_e 为吸附达到平衡时联苯菊酯在溶

液的浓度; q_e 为吸附达到平衡时吸附剂上吸附的联苯菊酯含量; k_L 是与吸附能相关的平衡常数. 以 $1/q_e$ 对 $1/c_e$ 作图得到直线, 通过斜率和截距可以计算得到 q_{\max} 和 k_L . 将表 3 中数据分别用 Langmuir 等温吸附方程拟合(图 8), 得到等温吸附方程为 $1/q_e = 0.00731 + 0.00346/c_e$, $R^2 = 0.9897$, $q_{\max} = 136 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 吴艳^[35]等人报道的改性石墨烯对亚甲基蓝最大吸附量为 $86.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吕莎莎^[36]等人报道的羧基化石墨烯对亮蓝最大吸附量为 $86.20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 与之相比, 胺基化石墨烯对联苯菊酯吸附量表现出一定的优越性.

表 3 联苯菊酯初始浓度对吸附效果的影响

Table 3 The effect of initial bifenthrin concentration on adsorption

原始浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	去除率/%	平衡浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	吸附量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$
1	96.44	0.036	9.64
1.5	97.53	0.14	13.6
2.5	96.42	0.089	23.36
5	92.51	0.375	47.76
10	91.5	0.25	97.5
15	88.1	1.79	132

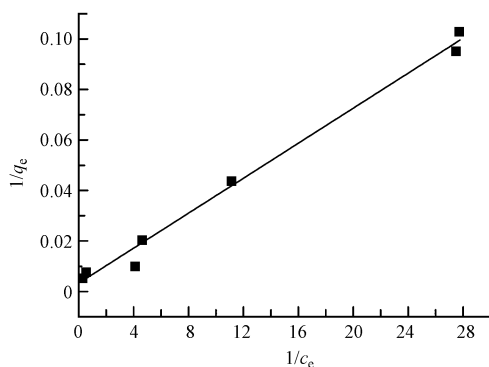


图 8 Langmuir 等温线的线性方程拟合

Fig.8 The fitting result of Langmuir adsorption isotherm data using linear equation model

3 结论

本研究工作制备了磁性胺基化石墨烯, 用扫描电镜和红外光谱进行了表征, 并考察了该功能化石墨烯吸附剂萃取联苯菊酯的实验条件. 优化后的实验条件: 吸附剂量为 8 mg , 1% 乙酸乙腈为洗脱液, 50% 甲醇为淋洗液, 萃取和洗脱时间均为 20 min , 溶液 pH 值为 7 , 不加 NaCl . 其最大吸附容量为 $136 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 回收率达 90% 以上, 而且该吸附剂经 3 次循环使用后其回收率仍可达到 80% 以上.

参 考 文 献

- [1] 王兆基, 李伟安. 快速气相色谱法测定蔬菜中菊酯类农药残留量[J]. 分析化学, 1998, 26(10): 1247-1250
- [2] 李胜清, 田华, 柳训才, 等. 固相萃取-气相色谱法用于蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留的检测研究[J]. 分析科学学报, 2005, 21(3): 289-291
- [3] 刘振坤, 蔡继红. 气相色谱法测定蔬菜中菊酯类农药[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(3): 31-35
- [4] 王龙根. 蔬菜中 6 种菊酯农药残留的检测[J]. 安徽农业科学, 2004, 32(1): 91-108
- [5] 骆爱兰, 余向阳, 张存政, 等. 拟除虫菊酯类农药多残留酶免疫分析方法的建立[J]. 中国农业学, 2005, 38(2): 308-312
- [6] Galera M M, Garcia M D G, Valverde R S. Determination of nine pyrethroid insecticides by high-performance liquid chromatography with post-column photoderivatization and detection based on acetonitrile chemiluminescence[J]. J Chromatogr A, 2006, 1113: 191-197
- [7] Rivas I P, Gil-Alegre M E, Torres-Suarez A. I. Development and validation of a fast high-performance liquid chromatography method for the determination of microencapsulated pyrethroid pesticides[J]. Anal Chim Acta, 2006, 557: 245-251
- [8] Lopez T L, Garcia M D G, Vidal J L M, et al. Determination of pyrethroids in vegetables by HPLC using continuous on-line post-elution photoirradiation with fluorescence detection[J]. Anal Chim Acta, 2001, 447(1/2): 101-111

- [9] 林子庵, 龚巧燕, 谢增鸿. 高效液相色谱测定蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2008, 36(1): 122-125
- [10] 谢湘云, 沈爱斯, 叶江雷, 等. 固相萃取小柱净化-气相色谱法测定土壤和沉积物中有机氯和拟除虫菊酯类农药残留[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 347-350
- [11] 夏会龙. 水中拟除虫菊酯类农药的分析[J]. 环境化学, 1991, 10(4): 60-62
- [12] 陈其煌, 朱曼洁, 黄和勇, 等. 气相色谱-离子阱-多级质谱法(GC-IT-MSn)法测定水中 22 种有机氯和拟除虫菊酯类农药残留[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1665-1666
- [13] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306: 666-669
- [14] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442: 282-286
- [15] 杨全红. “梦想照进现实”-从富勒烯、碳纳米管到石墨烯[J]. 新型炭材料, 2011, 26(1): 1-4
- [16] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nat Mater, 2007, 6(3): 183-191
- [17] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets[J]. Carbon, 2006, 44: 3342-3347
- [18] Shen J F, Hu Y Z, Li C, et al. Synthesis of amphiphilic graphene nanoplatelets[J]. Small, 2009, 5: 82-85
- [19] Xu Y F, Liu Z B, Zhang X L, et al. A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: Synthesis and optical limiting property[J]. Adv Mater, 2009, 21: 1275-1279
- [20] Yang X Y, Zhang X Y, Ma Y F, et al. Superparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles hybrid for controlled targeted biological applications[J]. J Mater Chem, 2009, 19: 2710-2714
- [21] Valles C, Drummond C, Saadaoui H, et al. Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 15802-15804
- [22] Li D, Muller M B, Gilje S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nat Nanotechnol, 2008, 3: 101-105
- [23] Liang Y Y, Wu D Q, Feng X L, et al. Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions[J]. Adv Mater, 2009, 21: 1679-1683
- [24] Yang X Y, Zhang Z Y, Liu Z F, et al. High efficiency loading and controlled release of doxorubicin hydrochloride on graphene oxide[J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 17554-17558
- [25] Patil A J, Vickery J L, Scott T B, et al. Aqueous stabilization and self-assembly of graphene sheets into layered bio-nanocomposites using DNA[J]. Adv Mater ASAP, 2009, 21(31): 3159-3164
- [26] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J]. Nat Nanotechnol, 2008, 3: 327-331
- [27] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442: 282-286
- [28] Hummers Jr. W S, Offeman R E. Preparation of graphite oxide[J]. J Am Chem Soc, 1958, 80: 1339-1339
- [29] Lu C, Liu X, Dong F, et al. Simultaneous determination of pyrethrin residues in teas by ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2010, 678: 56-62
- [30] Huang Z, Li Y, Chen B, et al. Simultaneous determination of 102 pesticide residues in Chinese teas by gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr B, 2007, 853: 154-162
- [31] Lei Gao, Ligang Chen. Preparation of magnetic carbon nanotubes for separation of pyrethroids from tea samples[J]. J Microchim Acta, 2013, 180: 423-430
- [32] Luis Fabrício Santana Santos, Nicaellen Roberta da Silva Souza, Jordana Alves Ferreira, et al. A reversed-phase high-performance liquid chromatography method combined with matrix solid-phase dispersion extraction for the determination of teflubenzuron, lufenuron and bifenthrin residues in lyophilized coconut water.[J] Journal of Food Composition and Analysis. 2012, 26: 183-188
- [33] 魏朝俊, 史亚俊, 赵建庄, 等. HPLC 法检测蔬菜中拟除虫菊酯类杀虫剂方法的改进[J]. 中国农学通报, 2009, 25(07): 89-93
- [34] Zhao G, Jiang I, He Y, et al. Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management[J]. Adv Mater, 2011, 23(34): 3959-3963
- [35] 吴艳, 罗汉金, 王侯, 等. 改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究[J]. 环境化学, 2013, 32(11): 4333-4340
- [36] 吕莎莎, 危晶, 江峰, 等. 羧基化石墨烯对 4 种离子型染料的吸附脱色.[J]. 应用化学, 2013, 10: 1215-1221