

基于共价有机骨架-MSPE-HPLC-UV 法 测定多环芳烃

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by
MSPE-HPLC-UV-based on covalent organic frameworks

胡碧清 叶佳 李倩莲 庞杰 严志明

HU Bi-qing YE Jia LI Qian-lian PANG Jie YAN Zhi-ming

(福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350000)

(College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350000, China)

摘要:通过一种简易的方法制备磁性共价有机骨架材料($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$),用于磁性固相萃取(MSPE)大红袍茶汤中 8 种多环芳烃,并结合高效液相色谱—紫外(HPLC-UV)法对其进行定性定量分析。采用电子扫描显微镜、电子透射显微镜、X 射线衍射、氮气等温吸附脱附、傅立叶变换红外光谱对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$ 进行表征。试验系统优化了 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$ 组成、MSPE 的吸附及洗脱条件,并建立多环芳烃的定性定量分析方法。在最佳操作条件下,8 种多环芳烃均得到良好的线性关系,相关系数 ≥ 0.9987 。方法的检出限(LODs, $S/N=3$)和定量限(LOQs, $S/N=10$)分别为 $0.10 \sim 0.40$, $0.33 \sim 1.34 \text{ ng/mL}$ 。用该方法对大红袍茶汤进行分析,加标回收率为 $74\% \sim 106\%$,相对标准偏差 RSD 为 $1.20\% \sim 8.50\%$ 。结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$ 可以简便快速地萃取分离痕量水平的多环芳烃。

关键词:共价有机骨架;磁性固相萃取;高效液相色谱—紫外;多环芳烃

Abstract: A novel magnetic covalent organic framework ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$) was prepared via a facile method, and was used for the magnetic solid phase extraction (MSPE) of eight polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from dahongpao tea soup, which were analyzed by high performance liquid chromatography-UV (HPLC-UV). $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$ was characterized by electron scanning microscope, electron transmission microscope, X-ray diffraction, nitrogen isothermal adsorption and desorption,

and Fourier transform infrared. In this experiment, the composition of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$, the adsorption and elution conditions of MSPE were systematically optimized, and the qualitative and quantitative analysis method of PAHs was established. Under the optimal conditions, all the 8 PAHs obtained a good linear relationship, and the correlation coefficients were larger than 0.9987. The detection limit (LODs, $S/N=3$) and quantitative limit (LOQs, $S/N=10$) were in the range of $0.10 \sim 0.40 \text{ ng/mL}$ and $0.33 \sim 1.34 \text{ ng/mL}$, respectively. The proposed method for analysis of PAHs was successfully applied to the analysis of dahongpao tea soup. The standard recovery and relative standard deviation were in the range of $74\% \sim 106\%$ and $1.20\% \sim 8.50\%$, respectively. The results showed that $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$ could be used for easily and rapidly extraction of trace PAHs.

Keywords: covalent organic framework; magnetic solid phase extraction; high performance liquid chromatography-UV; polycyclic aromatic hydrocarbons

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是重要的环境和食品污染物,通常来自有机物质的不完全燃烧,如煤、汽油、木材、肉类或其他有机食品^[1]。其具有潜在的生物蓄积性,致突变、致癌和致畸性,对人类健康和环境构成潜在威胁^[2-3]。广泛分布于环境和食品中的 PAHs 具有痕量水平的低浓度和低溶解性。因此,建立一种高效、灵敏的 PAHs 分析方法尤为重要。

目前,样品前处理技术主要包括固相萃取^[4-5]、搅拌棒吸附萃取^[6-7]、固相微萃取^[8-9]、磁性固相萃取^[10-12]等。磁性固相萃取是一种基于固相萃取的分散固相萃取技术,相比于其他前处理技术,只需使用少量的吸附剂和较短的平衡时间就能够实现低浓度的微量萃取,具有非常高的萃取能力和萃取效率。磁性固相萃取的核心是磁

基金项目:国家自然科学基金(编号:31801640);福建省自然科学基金(编号:2018J01695)

作者简介:胡碧清,女,福建农林大学在读硕士研究生。

通信作者:严志明(1983—),男,福建农林大学讲师,博士。

E-mail: 45765545@qq.com

收稿日期:2019-05-18

性纳米粒子,具有大的比表面积和独特的物理化学性质,特有的超顺磁性有助于通过磁铁方便地分离和收集。近年来,基于磁性纳米粒子的技术在分离领域中备受关注^[13-15]。石墨烯、碳纳米管、金属-有机框架材料、分子印迹聚合物、共价有机骨架等材料用于制备磁性复合材料并应用于磁性固相萃取。

共价有机骨架材料(covalent organic framework, COFs)是一类完全由C、H、O、N等轻元素组成并且通过强共价键连接的有机晶体材料。COFs作为晶体多孔材料,具有低密度、高比表面积、良好的化学及热稳定性等特点而备受关注和研究^[16-17]。在过去的10余年中,COFs在各个领域得到了广泛的应用,如气体存储与分离^[18-20]、催化^[21-23]、传感^[24-25]、吸附剂^[26-28]。近年来,COFs在样品前处理方面展现了巨大的应用潜力^[29-30],尤其是磁性COFs材料可以克服因COFs材料密度轻及粒径小所引起的使用不便的问题。目前,磁性COFs的制备及在磁性固相萃取应用仍存在发展阶段,磁性COFs的制备存在操作繁琐、过程冗长、制备条件苛刻等问题。

试验分别制备磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 及共价有机骨架材料COF-SCU1,再将酸化处理的 Fe_3O_4 与COF-SCU1通过静电吸附作用制备磁性共价有机骨架材料 Fe_3O_4 @COF-SCU1,并基于 Fe_3O_4 @COF-SCU1拟建立磁性固相萃取—高效液相色谱/紫外法分析大红袍茶汤中的8种PAHs,以期检测环境和食品中的PAHs提供相关的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

1,3,5-苯三甲酰氯:纯度 $\geq 98\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

甲醇、乙腈:色谱纯,国药集团上海化学试剂有限公司;

对苯二胺、三氯化铁、乙酸钠、乙酸乙酯、乙醇、乙二醇、丙酮、二氯甲烷:分析纯,国药集团上海化学试剂有限公司;

芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flt)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(a)芘(BaP)标准品:纯度 $\geq 99\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

茶叶:大红袍,福建省武夷山市。

1.1.2 主要仪器设备

高效液相色谱仪:LC-20A型,配有紫外检测器,岛津-GL(上海)商贸有限公司;

电子天平:ME204/02型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

超声波清洗器:KQ5200E型,昆明市超声仪器有限公司;

公司;

超纯水系统:Milli-Q IQ7000型,美国Merck公司;

氮吹仪:MG-2200型,上海虔钧科学仪器有限公司;

X射线粉末衍射(XRD):D8 Advance型,德国Bruker公司;

超导量子干涉装置磁力计(SQUID):PPMS-9型,美国Quantum Design公司;

物理吸附分析仪:ASAP 2020型,美国Micromeritics公司;

傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪:Nicolet 5700型,美国Nicolet公司;

透射电子显微镜(TEM):FEI Tecnai G20型,美国FEI公司;

扫描电子显微镜(SEM):FEI Inspect QUANTA 430型,美国FEI公司。

1.2 方法

1.2.1 Fe_3O_4 @COF-SCU1的制备

(1) Fe_3O_4 合成:根据文献^[31]。将2.7 g三氯化铁和7.2 g乙酸钠溶解在100 mL乙二醇中,并将混合液置于反应釜中在200 °C下反应8 h。反应结束后,用乙醇和超纯水清洗干净,于50 °C真空干燥箱中干燥备用。

(2) COF-SCU1合成:根据文献^[17]。将1.06 g 1,3,5-苯三甲酰氯溶解在30 mL乙酸乙酯中。将0.32 g对苯二胺溶解于15 mL乙酸乙酯,在0 °C冰水浴条件下逐滴滴入1,3,5-苯三甲酰氯溶液中并在室温下搅拌24 h,反应结束后将所得的产物用乙醇和超纯水清洗干净,于50 °C真空干燥箱中干燥备用。

(3) 制备 Fe_3O_4 @COF-SCU1:将2 g的 Fe_3O_4 溶解于0.1 mol/L的HCl溶液中,超声处理10 min,然后用超纯水清洗干净,并分散于20 mL超纯水中;将2 g的COF-SCU1分散于20 mL的超纯水中,超声处理10 min。将上述两种溶液混合,涡旋1 min,即可得 Fe_3O_4 @COF-SCU1。

1.2.2 色谱条件 色谱柱:Agilent C₁₈ (4.6 mm × 150 mm, 5 μm),柱温30 °C,进样体积20 μL,流速1 min/mL。流动相:A为水,B为乙腈;梯度洗脱程序:0~5 min,60% B;5~11 min,60%~100% B;11~16 min,100% B;16~21 min,100%~60% B;21~25 min,60% B。PAHs的检测波长:Flu 210 nm, Phe 251 nm, Ant 251 nm, Flt 232 nm, Pyr 238 nm, BaA 287 nm, BbF 258 nm, BaP 295 nm。

1.2.3 混合标准溶液的配制 分别称取Flu、Phe、Ant、Flt、Pyr、BaA、BbF、BaP标准品,精确至0.000 1 g,用乙腈配制成1 000 μg/mL的储备液。将8种标准储备液混合配制成200 μg/mL的混合标准溶液。用水逐级稀释质量浓度分别为4.00,2.00,1.00,0.50,0.25,0.10 μg/mL的标

准溶液。将上述溶液置于 4 °C 的冰箱中保存。

1.2.4 样品前处理 0.5 g 大红袍茶叶加入 120 mL 开水冲泡 3 min, 茶汤用 0.45 μm 滤膜过滤, 冷却至室温备用。

1.2.5 磁性固相萃取过程 萃取试验过程具体步骤如图 1 所示, 将 10 mg 磁性吸附剂材料加入 40 mL PAHs 加标水样中, 涡旋 3 min 使分析物与磁性材料充分接触。通过磁铁使吸附剂从水样中分离并去除上清液。加入 2 mL 二氯甲烷—乙腈(体积比 1:4)涡旋 4 min, 收集洗脱液并用温和的氮气吹至 200 μL, 用流动相定容至 500 μL, 经 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 取 20 μL 于 HPLC 分析。

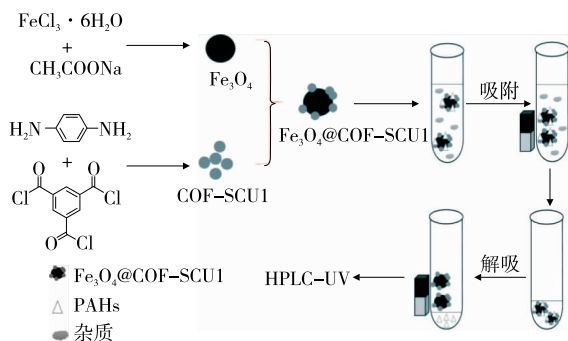


图 1 Fe_3O_4 @COF-SCU1 的制备及 MSPE-HPLC-UV 法检测 PAHs 示意图

Figure 1 Schematic diagram of the preparation of Fe_3O_4 @COF-SCU1 and the detection of PAHs by MSPE-HPLC-UV

2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 @COF-SCU1 的表征

2.1.1 形貌表征 图 2 为 SEM 和 TEM 表征结果, 揭示了材料的微观形态。如图 2(a) 所示, COF-SCU1 为聚集状态, 是由于大量的 COF-SCU1 团聚形成粒径约为 200 nm 的小球形颗粒。从图 2(b) 可以观察到 COF-SCU1 黏附在 Fe_3O_4 周围和表面。从图 2(d) 可以观察到 Fe_3O_4 周围分布的 COF-SCU1, 进一步说明了 COF-SCU1 已经成功修饰在 Fe_3O_4 表面。

2.1.2 磁性能(VSM)分析 从磁滞曲线(图 3)可知, Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @COF-SCU1 具有超顺磁性, Fe_3O_4 饱和磁化值高达 79.8 emu/g, Fe_3O_4 @COF-SCU1 饱和磁化值为 55.4 emu/g, 这种高饱和磁性可赋予其对磁铁的快速响应, 利于收集和分离。

2.1.3 红外光谱(FTIR)分析 为了考察所制备材料的化学基团, 分别对 Fe_3O_4 、COF-SCU1 和 Fe_3O_4 @COF-SCU1 进行了 FTIR 表征见图 4。从 COF-SCU1 谱图可以观察到在 3 378 cm^{-1} 处有很强的吸收峰, 归属于—OH 或—NH 键的伸缩振动; 在 2 923 cm^{-1} 的峰为苯环 C—H 的伸缩振动峰; 在 1 713 cm^{-1} 的峰为苯环的特征吸收峰; 在 1 658 cm^{-1} 的峰为羧酸和酰胺 C=O 键的吸收峰; 从

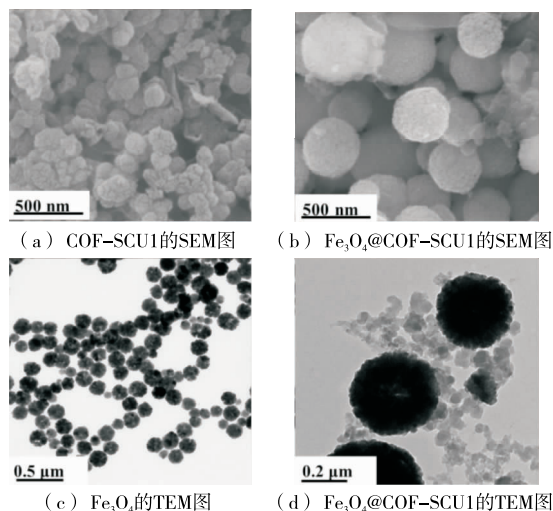


图 2 Fe_3O_4 、COF-SCU1 和 Fe_3O_4 @COF-SCU1 的 SEM 图和 TEM 图

Figure 2 SEM images and TEM images of Fe_3O_4 , COF-SCU1 and Fe_3O_4 @COF-SCU1

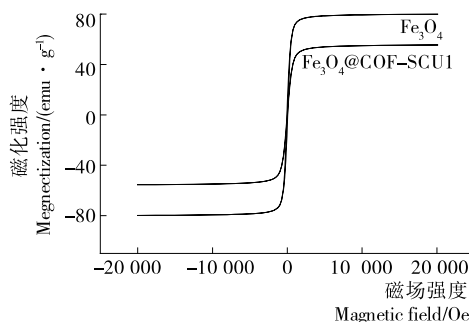


图 3 Fe_3O_4 和 Fe_3O_4 @COF-SCU1 的磁滞曲线

Figure 3 Magnetic hysteresis loops of Fe_3O_4 and Fe_3O_4 @COF-SCU1

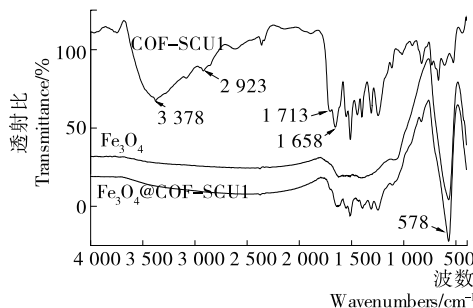


图 4 Fe_3O_4 、COF-SCU1 和 Fe_3O_4 @COF-SCU1 的 FTIR 图

Figure 4 FTIR spectra of Fe_3O_4 , COF-SCU1 and Fe_3O_4 @COF-SCU1

Fe_3O_4 谱图可以观察到 578 cm^{-1} 处有强吸收峰, 归属于 Fe—O 键伸缩振动引起的特征吸收峰, 说明存在 Fe_3O_4 。从 Fe_3O_4 @COF-SCU1 的 FTIR 图中清晰可见 Fe_3O_4 和 COF-SCU1 的特征峰, 结果表明了 Fe_3O_4 @COF-SCU1

为 Fe_3O_4 和 COF-SCU1 组成的复合材料。

2.1.4 X 射线衍射 (XRD) 分析 采用 XRD 考察了 Fe_3O_4 、COF-SCU1 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$ 的晶体结构, 结果见图 5。 Fe_3O_4 分别在 $30.24^\circ, 35.48^\circ, 43.11^\circ, 57.00^\circ, 62.66^\circ$ 处有明显的特征衍射峰, 与文献[31]相一致。 COF-SCU1 在 26° 处有较宽的衍射峰, 说明其为无定型结构。 从 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$ 的 XRD 图可以观察到 Fe_3O_4 和 COF-SCU1 的特征峰均有出现, 再次表明了 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$ 为 Fe_3O_4 和 COF-SCU1 组成的复合材料。

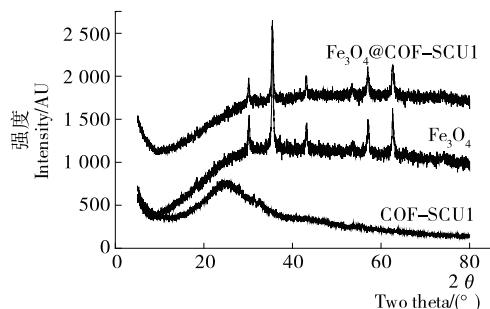


图 5 Fe_3O_4 、COF-SCU1 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$ 的 XRD 图

Figure 5 XRD patterns of Fe_3O_4 , COF-SCU1 and $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$

2.1.5 比表面积(BET)氮气吸附脱附表征 通过氮气等温吸脱附, 得 Fe_3O_4 的 BET 比表面积和孔体积分别为 $25.44 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.077 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。 COF-SCU1 的 BET 比表面积和孔体积分别为 $60.59 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.47 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

2.2 MSPE 条件优化

2.2.1 Fe_3O_4 与 COF-SCU1 配比的影响 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{COF-SCU1}$ 主要通过疏水相互作用, $\pi-\pi$ 堆积作用力来萃取分析物, 为获得最佳的萃取效果, 分别制备了 Fe_3O_4 和 COF-SCU1 的质量比为 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 的吸附剂。 如图 6(a) 所示, 当质量比为 5:5 时, 观察到 8 种 PAHs 有较佳的回收率, 且均在 61% 以上, 其中 BbF 和 BaP 的回收率超过了 90%。 因此, 后续试验使用的是基于 Fe_3O_4 和 COF-SCU1 的质量比为 5:5 的吸附剂。

2.2.2 离子强度的影响 为了研究离子强度对萃取分析物的影响, 使用 NaCl 来调节溶液的盐溶度。 如图 6(b) 所示, 当 NaCl 浓度从 0.02 mol/L 增加到 0.06 mol/L 时, 分析物的回收率基本保持不变。 而继续添加盐时, 回收率均有所下降。 这可能是添加的盐增加了溶液的黏度, 影响了 PAHs 在吸附剂上的吸附动力学, 因此后续试验中不添加 NaCl。

2.2.3 吸附程序的优化

(1) 吸附剂用量对萃取效果的影响: 考察了不同用量 (5, 10, 15, 20, 25 mg) 的吸附剂对萃取效率的影响。 如图 6(c) 所示, 当吸附剂从 5 mg 增加到 10 mg, PAHs 回

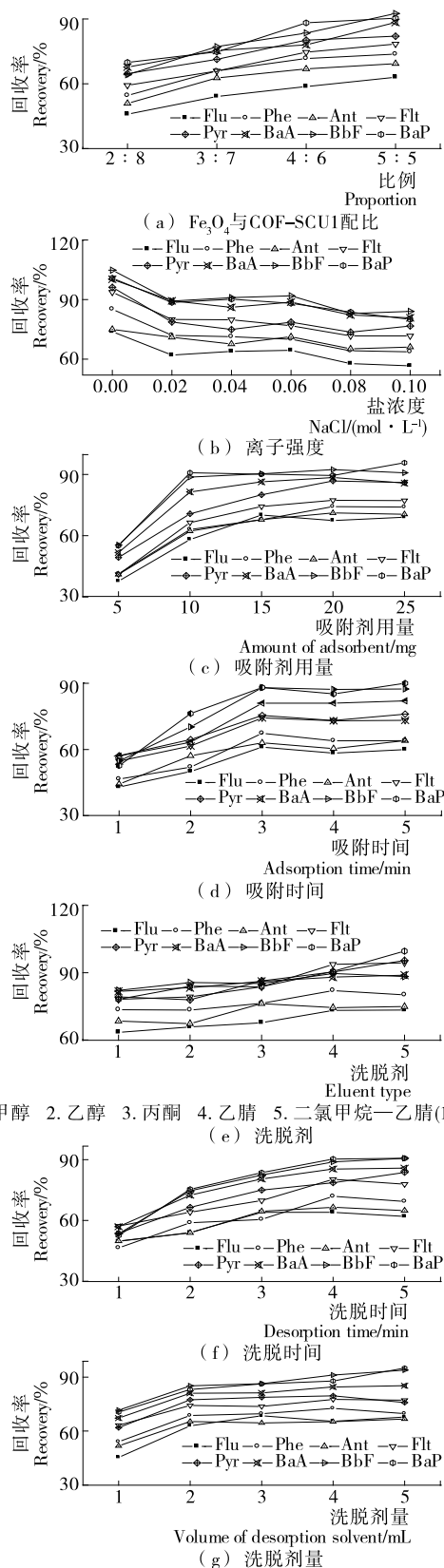


图 6 磁性固相萃取条件优化
Figure 6 Magnetic solid phase extraction condition optimization

收率均有着显著的提高。其后随着吸附剂用量的增加,回收率基本保持恒定。因此,后续试验中吸附剂用量选择 10 mg。

(2) 萃取时间对萃取效果的影响:如图 6(d)所示,萃取 3 min 时 8 种 PAHs 即可达到吸附平衡。因此,在后续试验中萃取时间选择 3 min。

2.2.4 洗脱程序的优化 选取甲醇、乙醇、丙酮、乙腈以及二氯甲烷—乙腈(体积比 1:4)5 种洗脱剂进行了探索。从图 6(e)可以观察到,二氯甲烷—乙腈(体积比 1:4)解析效果最好。因此,进一步优化了洗脱时间和二氯甲烷—乙腈(体积比 1:4)的用量,结果如图 6(f)和(g)所示。最终选择 2 mL 的二氯甲烷—乙腈(体积比 1:4)作为洗脱溶剂,洗脱时间为 4 min。

2.3 重复利用性

为考察材料的重复利用性,每次 MSPE 过程后,分别用 1 mL 的甲醇和水清洗吸附剂,再进行试验。经过 5 次试验,PAHs 的回收率没有明显变化,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SCU1}$ 具有良好的稳定性。

2.4 方法的线性范围与检出限

通过使用优化的 MSPE 条件确定方法的线性范围,

灵敏度,验证方法的分析性能。配制一系列浓度的标准溶液,在最佳萃取条件下,经 MSPE 后进行 HPLC-UV 分析,如表 1 所示,8 种 PAHs 均得到良好的线性关系,相关系数 $\geq 0.998\ 7$ 。检测限(LODs, $S/N=3$)和定量限(LOQs, $S/N=10$)分别为 0.10~0.40,0.33~1.34 ng/mL。

2.5 实际样品的分析

将建立的方法应用于大红袍茶汤中 8 种 PAHs 的分析检测。结果表明,大红袍茶汤中的 Ant 的含量为 0.471 2 ng/mL,其余的 PAHs 未检出。分别添加浓度为 2,10,20 ng/mL 的 PAHs 混合标准溶液进行加标回收试验,重复 3 次。如表 2 所示,8 种 PAHs 的平均回收率在 74%~106%,相对标准偏差为 1.20%~8.50%。图 7 为大红袍茶汤中分别加入浓度为 2,10 ng/mL 的 PAHs 混合标准溶液前后对比的色谱图。上述试验结果表明:该方法满足分析检测的要求,可用于检测低浓度的 PAHs。

3 结论

通过简易的方法成功制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF-SCU1}$ 并将其作为吸附剂,建立 MSPE-HPLC-UV 法检测大红袍茶汤中 PAHs 的分析方法。该方法操作简单,快速准确,

表 1 方法的线性方程、线性范围、相关系数、检出限和定量限

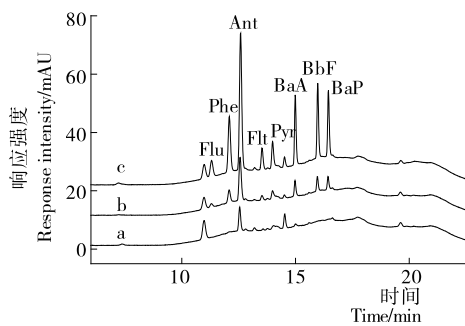
Table 1 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients, detection limits, and limits of quantitation

分析物	线性方程	线性范围/ (ng · mL ⁻¹)	相关系数	检出限/ (ng · mL ⁻¹)	定量限/ (ng · mL ⁻¹)
Flu	$y=215\ 666x+1\ 182.6$	2.50~450.00	0.999 4	0.40	1.34
Phe	$y=432\ 117x+2\ 032$	0.45~450.00	0.999 7	0.10	0.33
Ant	$y=972\ 257x+16\ 572$	0.45~450.00	0.999 8	0.10	0.33
Flt	$y=380\ 805x+2\ 786.1$	1.05~450.00	0.999 8	0.15	0.51
Pyr	$y=661\ 449x-1\ 347.4$	1.05~450.00	0.999 4	0.13	0.45
BaA	$y=643\ 894x-3\ 860.3$	1.05~450.00	0.999 2	0.15	0.51
BbF	$y=384\ 824x-2\ 530.1$	0.75~450.00	0.998 7	0.11	0.36
BaP	$y=389\ 549x-2\ 594.9$	0.75~450.00	0.998 9	0.17	0.56

表 2 大红袍样品中 8 种 PAHs 的加标回收率和相对标准偏差

Table 2 Spiked recoveries and RSD of eight PAHs in dahongpao samples %

分析物	2 ng/mL		10 ng/mL		20 ng/mL	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
Flu	77	7.79	82	3.57	74	2.21
Phe	76	2.18	77	5.87	83	7.85
Ant	88	6.95	81	5.57	87	8.50
Flt	94	3.73	80	2.08	83	5.33
Pyr	106	4.78	89	1.20	82	4.20
BaA	105	7.03	82	6.69	78	5.29
BbF	97	6.81	80	5.48	79	2.23
BaP	87	3.00	82	5.00	84	4.77



a. 没有加标 b. 加标 2 ng/mL c. 加标 10 ng/mL

图 7 大红袍茶汤加入不同浓度 PAHs 的色谱图

Figure 7 Chromatogram of dahongpao samples with PAHs of different solubility

充分利用了 COF-SCU1 的吸附能力以及 MSPE 的优势,避免了过滤等繁琐操作,且吸附剂可以快速方便地回收再利用,在同时富集萃取多种 PAHs 方面具有很好的应用前景。此外,研究出该技术的自动化萃取装置,实现在线磁性萃取进行实时检测分析,是该技术的进一步发展方向。

参考文献

- [1] ABDEL-SHAIFY H I, MANSOUR M S M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation [J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2016, 25(1): 107-123.
- [2] 贾鸿宁, 戴红. 多环芳烃的致癌性及其机制研究进展[J]. 大连医科大学学报, 2009, 31(5): 604-607.
- [3] RICHTER H, HOWARD J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot: A review of chemical reaction pathways[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2000, 26(4/5/6): 565-608.
- [4] 王雪梅, 王娟, 杜彤彤, 等. 基于石墨烯海绵的固相萃取—液相色谱法测定化妆品中 6 种紫外吸收剂[J]. 色谱, 2018, 36(3): 190-194.
- [5] YANG Jia-jia, LI Yun, WANG Jin-cheng, et al. Molecularly imprinted polymer microspheres prepared by Pickering emulsion polymerization for selective solid-phase extraction of eight bisphenols from human urine samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 872: 35-45.
- [6] 倪永付, 闫秋成, 朱莉萍, 等. 搅拌棒吸附萃取用于有机磷农药检测的前处理条件优化[J]. 食品与发酵科技, 2016, 52(2): 91-95.
- [7] ZHONG Cheng, HE Man, LIAO Hua-ping, et al. Polydimethylsiloxane/covalent triazine frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled with high performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of phenols in environmental water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1441: 8-15.
- [8] 傅若农. 固相微萃取 (SPME) 近几年的发展[J]. 分析试验室, 2015, 34(5): 602-620.
- [9] BU Ya-nan, FENG Juan-juan, SUN Min, et al. Facile and efficient poly (ethylene terephthalate) fibers-in-tube for online solid-phase microextraction towards polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(18): 4 871-4 882.
- [10] ZHOU Qing-xiang, LEI Man, LI Jing, et al. Magnetic solid phase extraction of N- and S-containing polycyclic aromatic hydrocarbons at ppb levels by using a zerovalent iron nanoscale material modified with a metal organic framework of type Fe@MOF-5, and their determination by HPLC[J]. Microchimica Acta, 2017, 184(4): 1 029-1 036.
- [11] SHI Ya-ting, WU Hao, WANG Chao-qiong, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee and tea samples by magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC-FLD[J]. Food Chemistry, 2016, 199: 75-80.
- [12] CHEN Zhu, WU Yan-qi, KANG Miao, et al. Research on automated nucleic acid extraction instrument based on magnetic nanoparticles separation[J]. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2018, 10(1): 60-68.
- [13] 魏宗戔, 阮贵华, 杜甫佑. 磁性复合材料在分离分析中的应用研究进展[J]. 分析试验室, 2017, 36(8): 979-987.
- [14] ABOLHASANI J, KHANMIRI R H, GHORBANI-KALHOR E, et al. An Fe₃O₄@ SiO₂@ polypyrrole magnetic nanocomposite for the extraction and preconcentration of Cd (II) and Ni (II) [J]. Analytical Methods, 2015, 7(1): 313-320.
- [15] ASFARAM A, GHAEDI M, ABIDI H, et al. Synthesis of Fe₃O₄@ CuS@ Ni₂P-CNTs magnetic nanocomposite for sonochemical-assisted sorption and pre-concentration of trace Allura Red from aqueous samples prior to HPLC-UV detection: CCD-RSM design[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 44: 240-250.
- [16] DIERCKX C S, YAGHI O M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework [J]. Science, 2017, 355(6 328): eaal1585.
- [17] LI Juan, YANG Xiao-dan, BAI Chi-yao, et al. A novel benzimidazole-functionalized 2-D COF material: Synthesis and application as a selective solid-phase extractant for separation of uranium[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 437: 211-218.
- [18] FAN Hong-wei, MUNDSTOCK A, FELDHOFF A, et al. Covalent organic framework-covalent organic framework bilayer membranes for highly selective gas separation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(32): 10 094-10 098.
- [19] LI Zhong-ping, FENG Xiao, ZOU Yong-cun, et al. A 2D azine-linked covalent organic framework for gas storage applications[J]. Chemical Communications, 2014, 50(89): 13 825-13 828.
- [20] 刘秀英, 孟令广, 于景新, 等. 共价有机骨架材料的 CO₂ 捕获性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 235-238.

(下转第 197 页)

- [4] 相美容, 王朋展, 蒋海强, 等. 星点设计: 响应面法优化热水浸提北沙参多糖的工艺研究[J]. 山东中医杂志, 2017, 36(1): 66-71.
- [5] 申玉香, 刘红霞, 李洪山, 等. 北沙参粗多糖水提工艺优化研究[J]. 食品安全导刊, 2016(3): 123-125.
- [6] 景永帅, 苏蕾, 韩钰, 等. 北沙参多糖的提取工艺、理化性质及生物活性研究[J]. 食品与机械, 2018, 34(6): 152-157.
- [7] 景永帅, 张丹参, 张瑞娟, 等. 提取方法对北沙参多糖性质及生物活性的影响[J]. 食品与机械, 2017, 33(10): 149-153.
- [8] ZHANG Jiao, JIA Shao-yi, LIU Yong, et al. Optimization of enzyme-assisted extraction of the *Lycium barbarum* polysaccharides using response surface methodology[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(2): 1 089-1 092.
- [9] YOU Qing-hong, YIN Xiu-lian, ZHAO Yu-ping, et al. Enzyme assisted extraction of polysaccharides from the fruit of *Cornus officinalis*[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 607-610.
- [10] 董丽辉, 范三辉, 凌庆枝, 等. 酶法提取亮菌多糖的研究[J]. 中国酿造, 2012, 31(4): 51-54.
- [11] 熊欣, 李楠, 姜晓野, 等. 木瓜蛋白酶辅助提取裙带菜孢子叶多糖的工艺[J]. 食品工业, 2017, 38(11): 108-113.
- [12] 苑璐, 冷凯良, 周余航, 等. 复合酶解法优化黄精多糖提取工艺[J]. 食品与生物技术学报, 2017, 36(9): 996-1 001.
- [13] JING Yong-shuai, CUI Xin-lu, CHEN Zhi-yan, et al. Elucidation and biological activities of a new polysaccharide from cultured *Cordyceps militaris*[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 102: 288-296.
- [14] 王少杰, 巴娟, 张勇军, 等. 白术多糖的分子量及其单糖组成分析[J]. 中国兽药杂志, 2019, 53(5): 26-32.
- [15] 周彦强, 吴光斌, 陈发河. PMP 柱前衍生化 HPLC 法测定黄秋葵多糖的单糖组成[J]. 食品科学, 2019, 40(4): 266-271.
- [16] JING Yong-shuai, ZHU Jian-hua, LIU Ting, et al. Structural characterization and biological activities of a novel polysaccharide from cultured *Cordyceps militaris* and its sulfated derivative[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(13): 3 464-3 471.
- [17] 潘莹, 许经纬. 冬枣多糖的分离纯化及抗氧化活性研究[J]. 食品科学, 2016, 37(13): 89-94.
- [18] 李莉, 张赛, 何强, 等. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(8): 41-45.
- [19] 景永帅, 吴兰芳, 王乾, 等. 远志多糖提取工艺优化及其抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2016, 32(5): 152-156, 193.
- [20] JING Yong-shuai, HUANG Li-jiao, LV Wen-jie, et al. Structure characterization of a novel polysaccharide from pulp tissues of *Litchi chinensis* and its immunomodulatory activity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(4): 902-911.
- [21] 陈义勇, 黄友如, 刘晶晶, 等. 桦褐孔菌多糖 IOP3a 的性质及其构象研究[J]. 食品工业, 2013, 34(6): 134-137.
- [22] 张水花, 李本鸿. 微波辅助提取油黄口蘑多糖工艺及其体外抗氧化性研究[J]. 北方园艺, 2018, 42(20): 120-124.
- (上接第 69 页)
- [21] HU Xi-wei, LONG Yu, FAN Meng-ying, et al. Two-dimensional covalent organic frameworks as self-template derived nitrogen-doped carbon nanosheets for eco-friendly metal-free catalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 25-35.
- [22] MU Zhen-jie, DING Xue-song, CHEN Zhi-yan, et al. Zwitterionic covalent organic frameworks as catalysts for hierarchical reduction of CO₂ with amine and hydrosilane[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(48): 41 350-41 358.
- [23] PACHFULE P, ACHARJYA A, ROESER J, et al. Diacetylene functionalized covalent organic framework (COF) for photocatalytic hydrogen generation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(4): 1 423-1 427.
- [24] GAO Qiang, LI Xing, NING Guo-hong, et al. Highly photoluminescent two-dimensional imine-based covalent organic frameworks for chemical sensing[J]. Chemical Communications, 2018, 54(19): 2 349-2 352.
- [25] SINGH H, TOMER V K, JENA N, et al. A porous, crystalline truxene-based covalent organic framework and its application in humidity sensing[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(41): 21 820-21 827.
- [26] GUO Xing-hua, TIAN Yin, ZHANG Mei-cheng, et al. Mechanistic insight into hydrogen-bond-controlled crystallinity and adsorption property of covalent organic frameworks from flexible building blocks[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(7): 2 299-2 308.
- [27] LI Yang, YANG Cheng-xiong, YAN Xiu-ping. Controllable preparation of core-shell magnetic covalent-organic framework nanospheres for efficient adsorption and removal of bisphenols in aqueous solution[J]. Chemical Communications, 2017, 53(16): 2 511-2 514.
- [28] TAN Wang, GUO Xing-hua, ZHANG Shun, et al. Synthesis of nitrogen-rich covalent organic framework and its adsorption property for volatile iodine[J]. Scientia Sinica Chimica, 2018, 49(1): 207-214.
- [29] LI Na, DU Jun-jie, WU Di, et al. Recent advances in facile synthesis and applications of covalent organic framework materials as superior adsorbents in sample pretreatment[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, 108: 154-166.
- [30] 明美廷, 王轩, 叶能胜. 共价有机骨架材料在样品前处理中的应用[J]. 分析仪器, 2018(3): 1-10.
- [31] DENG Yong-hui, CAI Yue, SUN Zhen-kun, et al. Multifunctional mesoporous composite microspheres with well-designed nanostructure: A highly integrated catalyst system[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(24): 8 466-8 473.