

DOI: 10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2020.110601

## 管内填充磁性碳纳米管固相萃取-气相色谱/质谱法测定环境样品中多环芳烃

周婵媛\*, 蒙 眺, 杨春艳, 杨毅科  
(贵阳学院化学与材料工程学院, 贵阳 550005)

**摘要:** 采用原位反应法在碳纳米管 (CNTs) 的管内合成  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒, 制备了管内填充磁性碳纳米管 (IF-MCNTs), 建立了管内填充磁性碳纳米管/磁性固相萃取-气相色谱/质谱法 (IF-MCNTs/MSPE-GC/MS) 测定土壤和水藻样品中 7 种多环芳烃 (PAHs) 的分析方法。通过透射电镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 等研究了 IF-MCNTs 的结构性能。考察了萃取条件对萃取性能的影响。研究表明, 在最佳实验条件下, IF-MCNTs 能够有效富集萘 (NAP)、芘 (ANE)、芴 (FLU)、菲 (PHE)、荧蒽 (FLA)、芘 (PYR) 和苯并荧蒽 (B(b)FL), 对应饱和萃取容量分别为 197.2, 247.8, 293.5, 387.1, 488.5, 504.2 和 43.6 ng/mg。方法线性范围为 5.0 ~ 500 ng/L, 检出限在 1.7 ~ 3.1 ng/L 之间, 相对标准偏差 (RSD) 小于 6.8%。将所建方法应用于分析实际环境样品中 7 种 PAHs, 加标回收率在 73.5% ~ 97.2% 之间, RSDs 为 3.4% ~ 9.5%。方法可用于环境样品中多环芳烃的检测。

**关键词:** 磁性固相萃取; 碳纳米管; 多环芳烃; 环境样品

中图分类号: X132; O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2021)09-1015-06

## Solid-phase extraction based in tube filled-magnetic carbon nanotubes coupled with GC-MS for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples

ZHOU Chanyuan\*, MENG Tiao, YANG Chunyan, YANG Yike (School of Chemistry and Materials Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005)

**Abstract:** The in tube filled-magnetic carbon nanotubes (IF-MCNTs) were prepared by in-situ method. A method based on the magnetic solid-phase extraction (MSPE) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental soils and algae samples. Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy were used to characterized the IF-MCNTs. The effects of extraction solvent, desorption solvent, extraction time and desorption time on extraction performance were investigated. Under optimized conditions, IF-MCNTs showed high adsorption capacity towards naphthalene (NAP), acenaphthene (ANE), fluorine (FLU), phenanthrene (PHE), fluoranthene (FLA), pyrene (PYR) and benzo (b) fluoranthene (B (b) FL). The corresponding saturated extraction amounts of IF-MCNTs were 197.2, 247.8, 293.5, 387.1, 488.5, 504.2 and 43.6 ng/mg, respectively. The calibration curves for seven polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) all showed good linear relationships in the range of 5.0 - 500 ng/L. The detection limits were in the range of 1.7 - 3.1 ng/L, with the relative standard deviations (RSDs) less than 6.8%. This method was successfully applied in the determination of PAHs in environmental soil and algae

收稿日期: 2020-11-06

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合基础[2020]1Y041)、贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2018]293)、贵阳学院科研资金资助项目[GYU-YK-(2021)]、教学改革、教学建设及质量提升项目(0203023021)和一流课程培育建设项目(0201092007033)资助

\* 通信作者: 周婵媛, 女(1983-), 博士, 讲师。研究方向: 功能材料在色谱与光谱分析中的应用, chanchan\_jodi@126.com

samples with the recoveries of 73.5% – 97.2% and the RSDs of 3.4% – 9.5%. This method showed a great potential in the determination of PAHs in complex environmental samples.

**Keywords:** magnetic solid phase extraction; carbon nanotubes; polycyclic; aromatic hydrocarbons; environmental samples

多环芳烃(PAHs)常用检测方法有气相色谱法<sup>[1]</sup>、高效液相色谱法<sup>[2]</sup>、质谱法<sup>[3]</sup>等。环境样品具有被测浓度低、组分复杂、干扰严重等特点,需经过有效的样品前处理技术对其进行净化、浓缩及富集。液-液萃取(LLE)<sup>[4]</sup>、液-固萃取(LSE)<sup>[5]</sup>、固相萃取(SPE)<sup>[6]</sup>、固相微萃取(SPME)<sup>[7]</sup>、磁性固相萃取(MSPE)<sup>[8]</sup>等被用于多环芳烃的分离富集。特别是MSPE具有操作简便、分离时间短,有机溶剂用量少等在样品前处理领域被广泛研究<sup>[9]</sup>,其中介质是前处理的关键,亟待发展高效的样品前处理介质。

碳纳米管(CNTs)<sup>[10]</sup>作为萃取介质已被用于有机物、金属离子等的分离分析<sup>[11-12]</sup>,利用CNTs独特的表面性质与结构,和磁性相结合,磁性碳纳米管有望成为高性能分离介质的理想候选材料<sup>[13]</sup>。本文采用原位聚合法制备了管内填充磁性CNTs,开展以多环芳烃为分析对象的磁性固相萃取方法研究。研究了磁性碳纳米管的结构性能和萃取性能,建立了基于IF-MCNTs/MSPE-GC/MS联用分析7种PAHs的方法,实现了土壤与水藻中7种PAHs的分析检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

MPMS5 磁性性质测量系统(美国量子设计公司);HGC-12 氮吹仪(天津恒奥拓塞恩斯公司);DB-5MS毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm I. D., 0.25 μm,美国安捷伦公司);IR-prespige-21 傅立叶红外光谱仪(日本岛津公司);Tecnaí F30 透射电镜(荷兰飞利浦公司)。

PAHs 标准品:萘(NAP)、苊(ANE)、芴(FLU)、菲(PHE)、荧蒽(FLA)、芘(PYR)和苯并荧蒽(B(b)FL)(阿拉丁试剂(上海)公司);多壁碳纳米管(MWCNTs,中国科学院成都有机化学公司);实验用水为Millipore 纯化系统制备的超纯水,试剂均为分析纯。

### 1.2 IF-MCNTs 的制备

以多壁碳纳米管为原料,用改进的文献报道的方法制备IF-MCNTs<sup>[14]</sup>。将1 g多壁碳纳米管粉末加入到80℃的80 mL HNO<sub>3</sub>(浓)进行预氧化处理4 h,混合物隔热冷却,用去离子水反复清洗,直至洗

出的滤液呈中性,得到的产物真空干燥过夜。将以上经过预氧化处理的多壁碳纳米管加入含有钴和铁硝酸盐(1:2, mol/mol)的20%乙醇填充溶液中混合,超声40 min,直到获得糊状混合物。随后,将混合物在60℃下干燥过夜,加热至100℃保持2 h。将得到的固体在Ar气氛下的管式炉中以550℃下退火2 h。最后将固体研磨成粉末并过筛,即为IF-MCNTs。

### 1.3 萃取条件

分别用正己烷和水为萃取剂,配制100 ng/L PAHs(NAP, ANE, FLU, PHE, FLA, PYR, B(b)FL)标准溶液,IF-MCNTs用量为10 mg,从解析溶剂、萃取时间、解吸时间考察IF-MCNTs对PAHs萃取的最优条件,其中萃取溶剂和解吸溶剂体积分别为10 mL和400 μL。

### 1.4 吸附容量

用正己烷(色谱纯)配制一系列0.5~16 mg/L PAHs混合标准溶液,对每种浓度标准溶液于最优条件下研究IF-MCNTs的饱和吸附容量。萃取条件如下:磁性CNTs用量为10 mg,PAHs混合标准溶液体积为10 mL,萃取时间为1 h。萃取量计算公式如下:

$$C_1 = (A - b) / a \quad (1)$$

$$N = [(C_2 - C_1) \times V] / N \quad (2)$$

根据公式(1)和(2),*N*为分析物以ng/mg为单位计算的萃取量,*A*为分析物经磁性CNTs萃取后萃取液进入GC-MS分析的色谱峰面积,*a*及*b*为分析物直接GC-MS分析进样量(mg/L)与峰面积线性方程的斜率及截距,*C*<sub>2</sub>及*C*<sub>1</sub>分别为分析物经磁性CNTs萃取前后萃取液PAHs的质量浓度(mg/L),*N*为材料磁性CNTs的用量(mg)。

### 1.5 实际样品前处理与分析方法研究

**1.5.1 样品溶液制备** 土壤样品的处理:将泥土在室温下自然风干,用研钵研细,过0.5 μm筛网。取1.0 g土壤于锥形瓶中,加入10 mL丙酮作为提取剂。常温条件下,150 r/min,振荡1 h。振荡完全后,将溶液转至离心试管中,3500 r/min离心10 min,取上清液过滤,在40℃~45℃和70 Pa的条件下减压挥干,用10 mL正己烷重溶获得萃取液用于磁性材料分离富集。

水藻样品处理:称取0.5 g样品,加入正己烷-丙酮(1:1, V/V)混合溶剂,超声提取1 h。振荡静止分层,去除下层水相,重复2次。将有机相放入装有10 mL KOH-乙醇溶液中,于80℃水浴加热2 h。待冷却后,加入2% (w/V)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液10 mL,去除下层水相,重复直到溶液为中性,加入无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 除去水份,将有机层用  $\text{N}_2$ 吹干,用10 mL正己烷重溶得到萃取液用于磁性材料分离与富集。

1.5.2 磁性固相萃取多环芳烃 称取10 mg IF-MCNTs于100 mL锥形瓶中,加入10 mL多环芳烃实际样品提取液或加标样品提取液,使IF-MCNTs充分浸润,在90 r/min频率下振荡30 min,萃取后磁性分离弃去萃取溶剂,再加入400  $\mu\text{L}$ 丙酮解吸15 min。解吸液经  $\text{N}_2$ 吹干,加入50  $\mu\text{L}$ 正己烷重溶,进样1  $\mu\text{L}$  GS-MS测定。

1.5.3 色谱条件 He流量1 mL/min,进样口温度290℃,进样方式为不分流进样,离子源温度200℃,接口温度280℃,电子能量70 eV。采用程序升温:初温40℃保留1.5 min,以25℃/min升至200℃,保留1 min,再以15℃/min升温至255℃,保留18 min。以提取离子流(SIM)模式进行检测,各分析物定量离子如表1所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固相萃取柱结构性能

通过透射电镜(TEM)研究了磁性CNTs形貌,如图1A所示。从TEM表明IF-MCNTs管内呈现

表1 7种多环芳烃GS-MS检测SIM模式定量离子  
Table 1 Quantification ions for the determination of 7 kind of PAHs in SIM model

Analyte	Retention time/min	Time/min	Quantification ion ( $m/z$ )
NAP	6.13	5.02 - 8.00	128
ANE	9.34	8.01 - 10.00	153
FLU	10.55	10.01 - 12.00	166
PHE	13.02	12.01 - 14.00	178
FLA	16.33	14.01 - 17.00	202
PYR	16.78	16.01 - 20.00	202
B(b) FL	21.07	20.01 - 23.00	252

黑色斑点,表明磁性粒子( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )已经成功填充于直径约为50 nm的多壁碳纳米管中。IF-MCNTs的X射线衍射图谱如图1B所示,从图中可以看到立方结构的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 的(220),(311),(400),(422),(511)和(440)晶面衍射峰。磁性CNTs在 $2\theta = 26^\circ$ 处的峰相对应的是CNTs的(002)晶面,对于CNTs的特征衍射峰在填充过程后仍然存在,表明磁性粒子的填充并没有破坏CNTs的结构。红外光如图1C所示,氧化处理的CNTs在3300~2500  $\text{cm}^{-1}$ 处出现宽、强的吸收峰,为-COOH的-OH伸缩振动吸收峰,1710  $\text{cm}^{-1}$ 为-COOH的-C=O吸收峰,与氧化处理的CNTs相比,IF-MCNTs的红外谱图表现出细微的差异,IF-MCNTs在582  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰明显增强,此处的吸收峰是由-Fe-O伸缩振动引

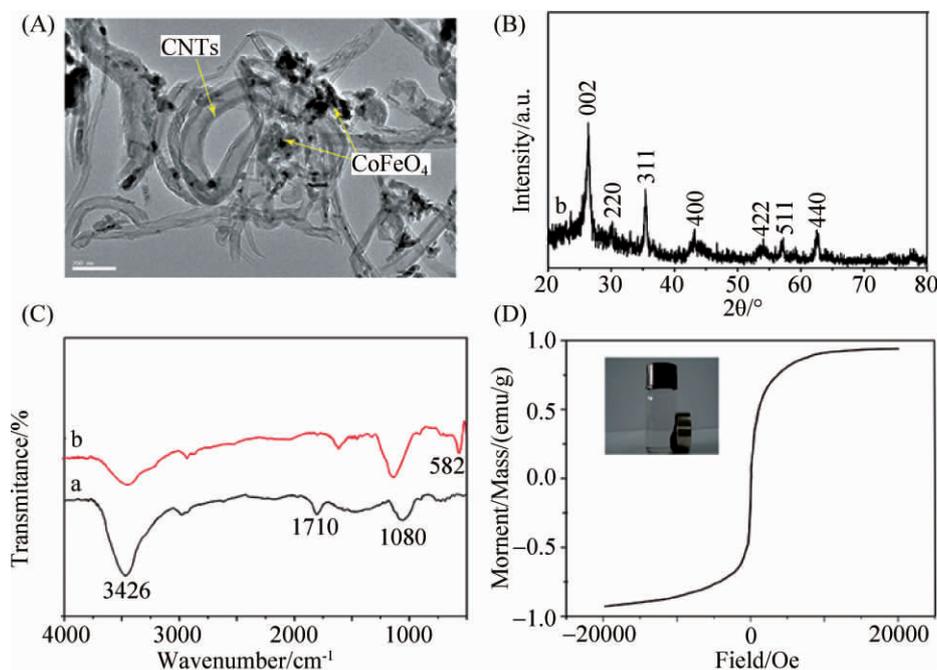


图1 IF-MCNTs的透射电镜(A)、X射线衍射图(B)、红外吸收光谱(C)及磁滞曲线(D)

Fig. 1 TEM image (A), XRD pattern (B), FT-IR spectra (C) and magnetization curve (D) of magnetic CNTs

起。图 1D 中显示,IF-MCNTs 具有典型的磁滞回线,说明磁性 CNTs 具有超顺磁性,IF-MCNTs 的磁场强度为 0.86 emu/g。在外部磁铁的作用下,加入 50 mg 分散好的磁性 CNTs 可以很快地从水溶液中分离出来,液体溶液立即变得清澈透明,说明 IF-MCNTs 能够通过外加磁场轻易地控制磁性,有利于用于磁吸附的实际应用。

### 2.2 萃取条件

考察了萃取溶剂正己烷、二氯甲烷、DMF 对 7 种 PAHs 的萃取效果。实验结果表明,正己烷萃取效果较好。然后,分别优化了解析溶剂、萃取时间、和解吸时间,从而确定了丙酮为解吸溶剂、萃取时间为 30 min、解吸时间为 15 min。

### 2.3 吸附容量

配制一系列浓度(0.5 ~ 16.0 mg/L)的 PAHs 混合标溶液,研究磁性 CNTs 的饱和和吸附容量,分别保持吸附剂用量为 10 mg,萃取溶剂为正己烷,萃取时间为 50 min,用 GC-MS 检测溶液中 PAHs 的残留浓度,得到萃取容量曲线。由图 2 可以看出,随着 PAHs 萃取溶液浓度的增加,IF-MCNTs 萃取量也随之增加,当 PAHs 标准溶液浓度增加至 14.0 mg/L,IF-MCNTs 萃取达到平衡。NAP, ANE, FLU, PHE, FLA, PYR, B(b) FL 的饱和萃取容量分别为 197.2, 247.8, 293.5, 387.1, 488.5, 504.2 和 43.6 ng/mg。

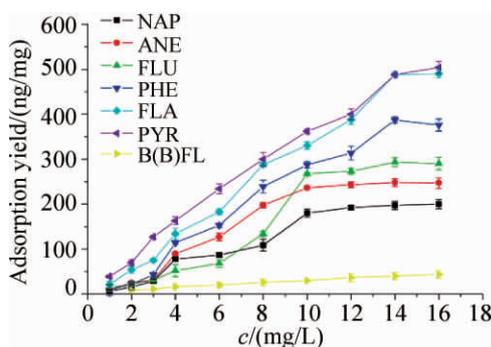


图 2 IF-MCNTs 萃取容量曲线

Fig. 2 Extraction amounts curves of IF-MCNTs

### 2.4 材料萃取性能对比

对比管内填充磁性碳纳米管(IF-MCNTs)与表面磁性碳纳米管(MCNTs)、碳纳米管(CNTs)对 7 种 PAHs 的萃取性能。结果如图 3 所示,IF-MCNTs 与 CNTs 对 PAHs 的萃取能力无明显差异,但均强于 MCNTs。可能是由于表面磁性碳纳米管不稳定,在碳纳米管在与磁性纳米粒子复合时,不能充分均匀的结合,使得部分碳纳米管在清洗过程中被除去,碳纳米管不断损失。而且将磁性纳米粒子修饰在碳纳

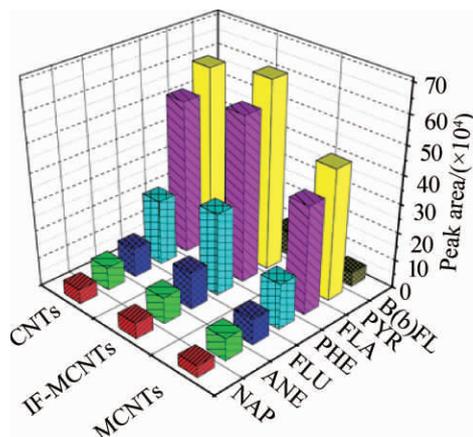


图 3 其它材料萃取性能比较

Fig. 3 Comparison of the extraction performance of IF-MCNTs with other materials

米管表面,其对碳纳米管表面吸附的影响也是不可避免的,因此萃取性能最低。但通过在碳纳米管的管内填充磁性纳米粒子,避免了磁性纳米粒子对碳纳米管表面吸附的影响,IF-MCNTs 由于其内在的稳定性,在重复使用过程中,萃取能力无明显变化。

### 2.5 分析方法的建立

配制一系列不同浓度 PAHs(NAP, ANE, FLU, PHE, FLA, PYR, B(b) FL) 混合标准溶液,按实验方法计算其线性方程、相关系数、检出限和精密度等。结果如表 2 所示,7 种 PAHs 质量浓度均在 5.0 ~ 500 ng/L 范围内具有良好的线性关系,相关系数  $R^2$  大于 0.9874,以信噪比( $S/N = 3$ ) 计算得到检出限在 1.7 ~ 3.1 ng/L 之间。采用 500 ng/L 标准溶液考察精密度,  $RSD < 6.8\%$ 。

将本文建立的 IF-MCNTs/MSPE-GC-MS 联用检测 PAHs 的方法与文献报道的方法进行比较(表 3),虽然 SPEM 很少使用或不使用有机溶剂,但成本高、纤维易折断。与 LLE, ASE/SPE, Online SPE 相比,该方法具有更低的检测限,且样品用量少,操作简便,因此在实际检测中具有更高的灵敏度。

### 2.6 实际样品分析

采用 IF-MCNTs-GC-MS 联用方法对土壤、水藻实际样品中 7 种 PAHs 进行分析,结果见表 4。土壤样品中可以检测到 FLU, PHE, FLA 和 PYR 4 种 PAHs,浓度范围为 0.6 ~ 2.3 ng/g, NAP 和 B(b) FL 不能被检出, ANE 能检测出但不能定量。水藻中未检测到 PAHs,可能是由于 PAHs 几乎不溶于水,水中的 PAHs 主要漂浮在水面,而河底的水被污染程度低,所以在水藻的分析检测中可能其所含的 PAHs 的浓度较低或是不存在而无法检出。

表2 IF-MCNTs-GS-MS法测定7种PAHs的线性范围、检出限和精确度

Table 2 Liner ranges, detection limits and precisions of IF-MCNTs enrichment based GS-MS method for the determination of PAHs

Analytes	Regression equation	$R^2$	Linear range/(ng/L)	LOD/(ng/L)	RSD/(% (n=3))
NAP	$y = 1008x + 819$	0.9946	5.0 - 500	3.1	6.1
ANE	$y = 3078x + 1913$	0.9975	5.0 - 500	2.2	5.3
FLU	$y = 7124x + 1532$	0.9973	5.0 - 500	1.8	5.8
PHE	$y = 8419x + 13425$	0.9991	5.0 - 500	2.3	6.4
FLA	$y = 20414x + 8045$	0.9983	5.0 - 500	1.7	3.7
PYR	$y = 13840x - 15674$	0.9976	5.0 - 500	2.3	4.9
B(b) FL	$y = 1315x - 923$	0.9874	5.0 - 500	2.8	6.8

表3 环境样品中目标多环芳烃不同分析方法的比较

Table 3 Comparison of different methods for the analysis of target PAHs in environment samples

Sample pretreatment method	Detection method	Matrix	Consumption of sample	Consumption of elution solvent/mL	LOD/(ng/L)	Recovery/%	References
LLE	HPLC-FLD	Milk	2 g	0.1 mL ACN + 4 mL cyclohexane	30 - 1660	70 - 115	[15]
Online SPE	HPLC-FLD	Water	100 mL	10 mL ethanol	0.002 - 0.5	-	[16]
IT-SPME	HPLC-FLD	Water	5 mL	0.76 mL ACN	2.3 - 28	72 - 110	[17]
LSE	HPLC-FLD	Milk power	1 g	33 mL hexane	0.4 - 4900	79 - 105	[18]
HS-SPME	GC-MS	Soil	10 g	-	1.5 - 2.7	84 - 102	[7]
Grapheme/SPME	GC-FID	Water	10 mL	-	7 - 9	92.8 - 110	[19]
ASE/SPE	GC-MS	Soil	20 g	20 mL CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4.8 - 25	55.4 - 123	[20]
CNTs/MSPE	GC-MS	Algae	0.5 g	0.4 mL acetone	1.7 - 3.1	88.1 - 97.2	This work
		Soil	1 g	0.4 mL acetone	1.7 - 3.1	73.5 - 92.5	

由于采用 GC-MS 进行样品分析时,基质效应会严重影响待测物的准确定量。为了进一步评价基质效应的影响,本实验在纯溶剂和土壤和水藻样品中分别添加相同浓度的 PAHs 标样(加标水平为 5.0 ng/g),比较 7 种 PAHs 在纯溶剂中的响应值(A)和在基质试样提取液中的响应值(B),得到基质响应相对强度(ME), $ME = (B/A) \times 100\%$ 。7 种 PAHs 的

ME 值范围为 98.6% ~ 145.1% 之间,说明用 GC-MS 法检测 PAHs 表现出明显的基质增强效应。为了进一步评价 IF-MCNTs 消除基质效应的效果,通过加标回收率实验,考察方法的可靠性和准确性。表 4 可知,土壤与水藻样品中的加标回收率分别为 73.5% ~ 92.5%, 88.1% ~ 97.2%,说明采用 IF-MCNTs 对样品进行前处理,可有效屏蔽基质效应的影响。

表4 土壤与水藻样品中 PAHs 的检测及加标回收率结果(n=5)

Table 4 Results for the determination and spike-and-recovery of PAHs in soil and algae samples(n=5)

Samples	Analytes	Original/(ng/g)	RSD/%	Added/(ng/g)	Measured/(ng/g)	Recovery/%	RSD/%
Soil sample	NAP	N. D.	—	5	3.675	73.5	9.5
	ANE	N. Q.	—	5	4.2	84	7.8
	FLU	1.3	7.6	5	3.012	75.3	7.3
	PHE	4.8	8.1	5	3.3	82.5	3.5
	FLA	0.6	8.6	5	4.505	90.1	5.6
	PYR	2.6	8.5	5	4.265	85.3	5.9
	B(b) FL	N. D.	—	5	4.625	92.5	6.3

续表4(Continued Table 4)

Samples	Analytes	Original/ (ng/g)	RSD/%	Added/(ng/g)	Measured/ (ng/g)	Recovery/%	RSD/%
Algae	NAP	N. D.	—	5	4.785	95.7	5.2
	ANE	N. D.	—	5	4.405	88.1	3.8
	FLU	N. D.	—	5	4.82	96.4	4.8
	PHE	N. D.	—	5	4.86	97.2	6.1
	FLA	N. D.	—	5	4.58	91.6	3.4
	PYR	N. D.	—	5	4.76	95.2	2.3
	B(b) FL	N. D.	—	5	4.615	92.3	5.6

N. D. : not detected; N. Q. : not quantified

### 3 结论

采用原位聚合法制备了 IF-MCNTs 固相萃取材料。对磁性碳纳米管进行结构性能表征。研究了 IF-MCNTs 萃取性能,结果表明 IF-MCNTs 对萘、蒽、芘、菲、荧蒽、芘和苯并荧蒽的饱和萃取容量分别为 197.2, 247.8, 293.5, 387.1, 488.5, 504.2 和 43.6 ng/mg, 基于 IF-MCNTs 复合材料建立了

MSPE-GC-MS 联用测定 PAHs 的分析方法,该方法的线性范围为 5.0 ~ 500.0 ng/L,检出限为 1.7 ~ 3.1 ng/L, RSD 小于 6.8%。将所建分析方法应用于环境样品中 7 种 PAHs 检测,加标回收率为 73.5% ~ 97.2% 之间, RSDs 为 3.4% ~ 9.5%。结果表明该方法灵敏、准确,能满足复杂样品中痕量 PAHs 的分析检测。

### 参考文献

- [1] Domínguez I, Arrebola F J, Romero-González R, Nieto-García A, Martínez Vidal J L, Garrido Frenich A. *J Chromatogr A*, 2017, 1518: 15.
- [2] Pang J, Yuan D, Huang X. *J Chromatogr A*, 2018, 1571: 29.
- [3] Shahriman M S, Ramachandran M R, Zain N N M, Mohamad S, Manan N S A, Yaman S M. *Talanta*, 2018, 178: 211.
- [4] Jeffrey Y, Marcus K, Maxine H, Honoria K, Pamela B, Ceara M, Graham V A, Dayue S. *Anal Methods*, 2018, 10: 405.
- [5] Xi Y, Duford D A, Salin E D. *Talanta*, 2010, 82 (3): 1072.
- [6] Wang W D, Huang Y M, Shu W Q, Cao J. *J Chromatogr A*, 2007, 1173 (1): 27.
- [7] Zhang S L, Du Z, Li G K. *Anal Chem*, 2011, 83 (19): 7531.
- [8] Zhang X L, Niu H Y, Li W H, Shi Y L, Cai Y Q. *Chem Commun*, 2011, 47 (15): 4454.
- [9] Filik H, Avan A A. *Talanta*, 2019, 203: 168.
- [10] Iijima S. *Nature*, 1991, 354 (6348): 56.
- [11] Yuan Y, Wang M W, Jia N, Zhai C C, Han Y H, Yan H Y. *J Chromatogr A*, 2019, 1600: 73.
- [12] Menghwar P, Yilmaz E, Soyak M. *Microchim Acta*, 2019, 186 (10): 666.
- [13] Zhang S L, Cui Y H, Sun J C, Xi Y Q, Zhang C X, Tang J H. *Anal Methods*, 2015, 7 (10): 4209.
- [14] Keller N, Pham-Huu C, Shiga T, Estournes C, Greneche J M, Ledoux M J. *J Magn Magn Mater*, 2004, 272: 1642.
- [15] Naoya K, Mitsuhiro W, Naotaka K, Syuzo A, Kenichiro N. *J Chromatogr B*, 2003, 789: 257.
- [16] Li Y, Yoshida S, Chondo Y, Nassar H, Tang N, Araki Y, Toriba A, Kameda T, Hayakawa K. *Chem Pharm Bull*, 2012, 60 (4): 531.
- [17] Zhao W J, Yang L, He L J, Zhang S S. *J Agric Food Chem*, 2016, 64 (31): 6233.
- [18] García Londoño V A, Reynoso C M, Resnik S. *Food Addit Contam B*, 2017, 10 (4): 284.
- [19] Yi Q, Liu X T, Li H. *Chin J Anal Lab*, 2020, 39(3): 298.  
尹起, 刘晓滕, 李辉. *分析实验室*, 2020, 39(3): 298.
- [20] Dong X L, Liu L L, Zhao C M. *Chin J Anal Lab*, 2021, 40(2): 140.  
董希良, 刘玲玲, 赵传明. *分析实验室*, 2021, 40(2): 140.