

磁性固相萃取技术在邻苯二甲酸酯检测中的应用进展

杨艳红¹, 孙利东², 曹旭¹, 肖尧¹, 潘静¹, 赵敏¹, 姜兆兴^{3*}

(1. 赤峰海关综合技术服务中心, 赤峰 024000; 2. 满洲里海关技术中心, 满洲里 021400;
3. 内蒙古中普检验检测有限公司, 赤峰 024000)

摘要: 随着塑料制品的广泛使用, 改善其性能的增塑剂, 如邻苯二甲酸酯引起的安全问题也日益受到关注。在增塑剂残留检测中, 灵敏、简单、快速的前处理技术是至关重要的一步。本文简单介绍了磁性固相萃取技术的基本原理和磁性固相萃取吸附剂的制备修饰, 详细综述了功能化修饰磁性固相萃取吸附剂在邻苯二甲酸酯分析的国内外研究成果。其中包括基于有机材料、无机材料、其他材料功能化修饰磁性固相萃取吸附剂。旨在阐明各种功能化修饰磁性固相萃取吸附剂在邻苯二甲酸酯检测中具体应用方法, 比较分析了各种功能化修饰方法的优缺点。最后展望了磁性固相萃取技术在邻苯二甲酸酯测定的发展趋势。

关键词: 磁性固相萃取技术; 前处理; 邻苯二甲酸酯

Advances on applications of magnetic solid phase extraction technology in the determination of phthalate esters

YANG Yan-Hong¹, SUN Li-Dong², CAO Xu¹, XIAO Yao¹, PAN Jing¹,
ZHAO Min¹, JIANG Zhao-Xing^{3*}

(1. *Comprehensive Technology Services Center of Chifeng Customs, Chifeng 024000, China;*
2. *Manzhouli Customs Technology Center, Manzhouli 021400, China;* 3. *Zhongpu Inspection and Testing Company Limited of Inner Mongolia, Chifeng 024000, China*)

ABSTRACT: With the widespread usage of plastics, more and more attention is paid to plasticizers used to improve its properties, such as phthalate esters. In the determination of the residual of phthalate esters, sensitive, simple and quick pre-treatment technology has become a crucial step. This paper briefly introduced the basic principle of magnetic solid phase extraction technology and the preparation and modification of magnetic solid phase extraction adsorbents, reviewed the research achievements of magnetic solid phase extraction adsorbents for the determination of phthalate esters in detail, including magnetic solid phase extraction adsorbents based on functional modification of organic materials, inorganic materials and other materials, so as to clarify the application method of magnetic solid phase extraction adsorbents in the analysis of phthalate esters, and analyze as well as compare the advantages and disadvantages of different modification. Finally, the application prospect of magnetic solid phase extraction technology in the determination of phthalate esters is prospected.

KEY WORDS: magnetic solid phase extraction technology; pre-treatment; phthalate esters

*通信作者: 姜兆兴, 高级工程师, 主要研究方向为产品质量研究及管理。E-mail: 1384899985@163.com

*Corresponding author: JIANG Zhao-Xing, Senior Engineer, Zhongpu Inspection and Testing Company Limited of Inner Mongolia, Chifeng Polytechnic College, Songshan District, Chifeng 024000, China. E-mail: 1384899985@163.com

0 引言

邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)是一类普遍应用于塑料工业的增塑剂,主要用于改善塑料产品的柔韧性、延展性、透明性、耐久性以及寿命等。这些塑料制品,如聚氯乙烯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等广泛应用于医药、食品和化妆品等各个领域的生产、加工、包装、存储等环节中。通常,PAEs 在这些塑料制品中的质量含量在 20%~40%,最高可达到 50%,它们基本上都是通过范德华力和氢键与聚合物结合,并不是以化学键合的形式存在的,从而使得 PAEs 更易于迁移到空气、土壤、地下水,或者作为食品接触材料进入到食物链中^[1-3]。目前为止,由于塑料制品的广泛使用,PAEs 已成为人们接触最多的芳烃化合物之一。已经证明一些 PAEs 具有生殖毒性和致癌性、有可能影响内脏等器官发育、且会在生物体内累积,对人体神经和生殖系统都能造成危害。已有研究报道在奶制品、蒸馏酒、饮料、谷物、肉制品、食用油等中检出邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP],含量范围为 0.02~2685 mg/kg^[4]。因而一些国家和地区已经将部分 PAEs 划分为优先控制污染物。我国规定,DEHP、邻苯二甲酸二丁酯(di-n-butyl phthalate, DBP)和邻苯二甲酸二丙酯(diallyl phthalate, DAP)在食品接触材料及制品中特定迁移限量(specific migration limits, SML)分别是 1.5、0.3 mg/kg 和未检出(<0.01 mg/kg)。因此,建立灵敏、可靠、准确、高效的邻苯二甲酸酯检测方法就尤为重要。

目前邻苯二甲酸酯的检测方法主要有高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)、超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)、气相色谱法(gas chromatography, GC)、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)以及气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)等。为了提高仪器灵敏度以及降低基质影响,以上方法的样品的前处理过程都是至关重要且必不可少的。磁性固相萃取方法(magnetic solid phase extraction, MSPE)作为一种新兴的前处理技术,其原理和传统固相萃取技术相似,只是吸附剂具有独特磁性,使其仅通过外部磁场就可以快速地实现分离。该技术简单快捷、省时省力、吸附剂重复率高,也能极大地减少样品处理过程的人为误差,已广泛应用于食品、环境、医疗等各个领域。

以往 MSPE 技术的综述,着重总结了不同类型的功能化磁性材料在农、兽药残留检测^[5-7]、食品分析^[8-9]、药物分析^[10]、法庭物证分析^[11-13]等领域的应用进展,但尚缺少

不同性质 MSPE 吸附剂在增塑剂检测方面的综述。本文从功能化磁性材料的特点出发,归纳总结了 MSPE 技术在检测食品及相关领域中邻苯二甲酸酯的应用,对比了不同磁性萃取剂的功能化修饰技术的优缺点及在实际应用过程中的不足,重点分析和讨论了在 PAEs 检测中应用较为广泛的多孔有机聚合物和无机碳基修饰磁性吸附剂,并对今后该技术在 PAEs 检测的发展趋势进行展望,以期为相关研究的进一步发展提供参考。

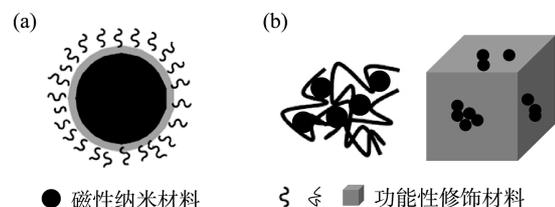
1 磁性固相萃取技术

1.1 基本技术原理

与传统固相萃取技术相比,MSPE 技术只是将磁性吸附剂直接分散于样品提取液中,充分反应后,仅利用磁铁,而不需经过费时费力的过滤或离心就轻易将吸附剂分离出来,然后淋洗,洗脱后成功将目标物净化。磁性吸附剂的磁性多来自于铁、钴和镍等过渡金属或其氧化物,其中纳米氧化铁因其直径小、比表面积大,分散性能好,一直是最受欢迎的磁性吸附剂之一,然而纯纳米氧化铁易于聚集、氧化,从而失去磁性,此外在强酸环境下易降解、表面也缺乏选择性,因而非常有必要对纳米氧化铁进行功能性修饰,不仅能够保持其特有磁性、提高吸附剂稳定性,也可以通过修饰不同的功能性材料,增加其灵敏性、选择性、可重复利用性,扩展其应用范围,满足不同的检测需求^[14]。

1.2 功能化修饰的磁性吸附剂及常见结构

磁性吸附剂是 MSPE 技术的核心。近年来,研制高效灵敏、绿色环保、易于分散、热稳定性和化学稳定性好的磁性吸附剂已成为研究热点。常见的制备方法主要有微乳液法、溶剂热法、高温热解法、声化学法、水热合成法及化学共沉淀法等。当前磁性吸附剂多以纳米氧化铁为内核,表面修饰不同的官能团,如无机材料氧化铝、氧化硅或者金属有机配合物、分子印迹聚合物或者离子液体等,形成经典的核-壳结构。随着各种多孔、多维、大比表面积等新型材料的发展,如碳纳米管、石墨烯、金属有机框架化合物等,磁性纳米粒子杂化或者掺杂于这些材料中,形成了多维结构(见图 1),即保留了新型材料的独有性能,又带有磁性,越来越引起人们的关注^[15]。



注:(a)为核-壳结构;(b)为其他多维结构。

图 1 MSPE 吸附剂结构示意图

Fig.1 Schematic diagrams of MSPE adsorbents

2 磁性固相萃取技术在邻苯二甲酸酯分析中的应用

MSPE 技术主要是利用磁性吸附剂与目标物和干扰物分子间各种相互作用, 以达到净化的目的。充分了解目标物的性质, 对选取磁性吸附剂有很好的指导意义。从化学结构上看, PAEs 是由苯环、酯基以及不同长度或结构的烷基链组成。为了提高磁性吸附剂的灵敏度和特异性, 进行功能化修饰时, 多选用易于和 PAEs 间形成氢键、疏水作用以及 π - π 相互作用等的功能化材料, 已成为磁性吸附剂的关注热点。目前常用的功能化材料包括有机材料, 如有机高分子、多孔有机聚合物、有机小分子和分子印迹化合物等, 无机材料如石墨烯、碳纳米管以及其他类型或者复合材料等。

2.1 有机材料修饰的磁性吸附剂及其应用

2.1.1 多孔有机聚合物修饰磁性吸附剂

多孔有机聚合物(porous organic polymers, POPs)是一类由 C、H、O、N、B 等轻质元素通过共价键将有机结构单元连接而成的微孔/介孔结构的新型高分子材料, 具有高孔隙率、大比表面积、良好的环境稳定性及易于功能化修饰的特点, 已在环境、能源、催化及污染物检测等领域广泛应用。

作为其中重要的一员, 共价有机框架聚合物(covalent organic frameworks, COFs)是由强共价键连接刚性分子而成的多孔晶体材料, 兼具有序的孔结构和良好的结晶性, 且本身具有功能可调、稳定性高、比表面积大和结构多样性等优异性质。硼酸酯、脘和吡嗪、亚胺、酮烯胺以及三嗪等是 COFs 材料中常见的共价键, 其中后 3 种共价键多见于 PAEs 的检测方法中。

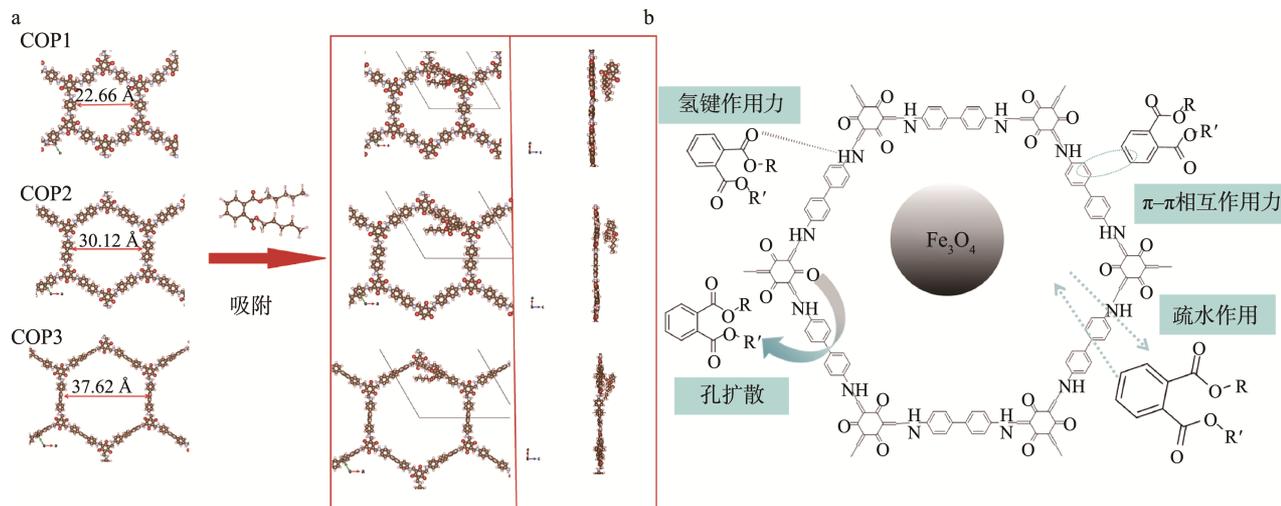
亚胺基 COFs 一般是在有机酸/路易斯酸催化下缩合芳香胺和芳香醛而成。亚胺基化学稳定性高于硼酸酯基, 而反应活性高于脘键, 晶体结构种类丰富, 是目前应用最广的 COFs 之一。ZHAO 等^[16]在乙酸催化下超声缩合联苯胺(benzidine, BD)和均苯三甲醛(1,3,5-triformylbenzene, Tb), 将纳米氧化铁均匀包裹其中, 形成经典核-壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@COF(\text{TbBD})$, 建立了用于检测食用植物油中 7 种 PAEs 的高效液相色谱检测方法, 检出限和定量限分别为 0.55~0.95 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.80~3.10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率在 80.2%~102.9%。YAN 等^[17]为了改善磁性吸附剂在提取液中的分散性, 在纳米氧化铁和 $COF(\text{TbBD})$ 间加入了亲水性的聚多巴胺(polydopamine, PDA)中间层, 制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA@COF(\text{TbBD})$, 建立了检测人血清样品中 9 种 PAEs 的气相色谱-质谱方法, 该方法可靠、灵敏和选择性高, 克服了复杂样品传统前处理方法中成本高、操作烦琐等缺点。为了充分发挥磁性吸附剂的可调控和可设计性, LU 等^[18]研制了一种 $COF(\text{TbBD})$ 表面修饰的亲水性磁性石墨烯(graphene, G)材料 $\text{magG}@PDA@COF(\text{TbBD})$ 。PDA 修饰的

磁性石墨烯提供了大比表面积、良好水分散性, 强磁性效应以及 π - π 相互作用, 而 $COF(\text{TbBD})$ 形成的有序孔结构则有利于排除大分子干扰物, 都将大大提高对 PAEs 的提取净化效果。该磁性吸附剂成功地兼具了无机和有机材料的优点, 已应用于气相色谱-质谱法检测包装牛奶中 9 种 PAEs 的前处理过程, 检出限为 0.004~0.02 ng/mL , 回收率在 91.4%~105.2%, 日内和日间的相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)都分别小于 4.4%和 6.7%。

三醛基间苯三酚(1,3,5-triformylphloroglucinol, Tp)借助氨基化合物, 可形成酮烯胺基 COFs, 不仅具有良好的化学稳定性, 而且其优异独特的化学结构, 能提供多重作用力, 如氢键、疏水、位阻效应以及 π - π 相互作用, 基本上与 PAEs 需要的磁性吸附剂性能完美匹配, 在 PAEs 检测前处理中应用也较为广泛。PANG 等^[19]利用 Tp 和 BD 制备了嵌有纳米氧化铁的二维层状结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@COF(\text{TpBD})$, 建立了 MSPE-GC-MS/MS 方法用于检测饮料中 15 种 PAEs, 在优化条件下, 发现检出限为 0.005~2.748 $\mu\text{g}/\text{L}$, 回收率为 79.3%~121.8%, 日内和日间的 RSDs 都分别小于 8.8%和 9.9%。WEI 等^[20]则研究了含有不同苯环数目的氨基化合物对于磁性 Tp-COFs 提取效果的影响, 并且以邻苯二甲酸二异癸酯(di-isodecyl phthalate, DIDP)为例探讨了 COFs 吸附 PAEs 后形成的几何构型(见图 2a), 以及 PAEs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@COF(\text{TpBD})$ 间可能的吸附机制(见图 2b)。

三嗪基 COFs, 又称为 covalent triazine frameworks (CTFs), 是一类通过芳香腈自聚成三嗪键的新型 COFs, 具有大比表面积、有序的孔结构、良好环境适用性以及高氮含量。YAN 等^[21]利用对苯二腈在熔融氯化锌条件下自聚成 CTFs, 再通过还原反应合成了 $\text{Ni}@CTF$, 并以此作为磁性吸附剂结合气相色谱法应用于检测塑料瓶/杯中 6 种 PAEs, 富集倍数达到 59~88, 检出限为 0.024~0.085 mg/kg , 回收率 70.6%~119%, 满足欧盟对塑料制品中 PAEs 的监测要求。

虽然这些 POPs 作为磁性吸附剂在样品前处理中表现优异, 但是它们制备时都需要大量的有机试剂或者高温等苛刻的条件, 而对羟基偶氮苯(hydroxyazo-benzene, HAzo)多孔有机聚合物(HAzo-POPs)合成方法绿色环保, 近年来已逐渐作为吸附剂应用于农药和颜料等方面的检测。HAzo-POPs 是通过芳香胺和酚类化合物在水溶液中发生重氮偶联反应制得的, 拥有大量的酚羟基和芳基, 能与 PAEs 间形成强氢键和 π - π 相互作用。WU 等^[22]采用该方法研制了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@HAzo-POP$ 磁性吸附剂, 并对吸附剂组成、提取时间、离子强度、样品 pH 以及解吸条件等进行了优化, 在最佳条件下, 结合液相色谱法, 对塑料瓶装果汁中 4 种 PAEs 进行了检测, 结果表明该方法操作简单、灵敏度和选择性优异。



注: COP1 为 COF(TpPDA); COP2 为 COF(TpBD); COP3 为 COF(TpDT); PDA 为对苯二胺(p-phenylenediamine); DT 为 4,4'-二氨基三连苯(4,4'-diamino-pterphenyl)。

图 2 Tp-COFs 吸附 DIDP 后形成的几何构型(a)以及 PAEs 和 Fe_3O_4 @COF(TpBD)间可能的吸附机制(b)^[20]

Fig.2 Geometrical configuration for the adsorption of DIDP on the Tp-COFs (a) and possible adsorption mechanism of the PAEs by Fe_3O_4 @COF(TpBD)^[20]

2.1.1.2 有机高分子修饰磁性吸附剂

有机高分子材料化学稳定性高、生物相容性好、耐酸碱腐蚀,因此对其进行磁性修饰后,可以很好地克服磁性纳米粒子易氧化、易聚集等缺点。

聚吡咯是一类杂环共轭型高分子材料,具有优异的生物相容性,其 π 电子和氨基官能团都易于和目标物间形成 π - π 相互作用和/或氢键,因而对于有机金属化合物、阴离子化合物及芳香族化合物,比如 PAEs 的萃取效果都很好,这也是其使用比较广泛的原因之一。已有报道通过化学氧化法制备了聚吡咯(polypyrrole, PPy)磁性吸附剂(Fe_3O_4 @PPy),结合 GC-MS 或 GC-MS/MS,成功检测了水、黄酒和市售酒中的 PAEs^[23-25]。随着技术进步,拥有不同性质材料的复合功能化磁性吸附剂也越来越受到关注。PINSRITHONG 等^[26]研制了含有 PPy 和还原石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)的磁性海藻盐水凝胶微球(Fe_3O_4 @rGO@PPy),和单一功能化修饰的磁性微球相比,复合磁性微球不仅拥有更大的比表面积,而且还还原石墨烯的加入,提供了更多 π 电子,从而增加了和目标物间的作用,使得其对 6 种 PAEs 的萃取效率接近 100%,此外,复合磁性微球在 18 次重复使用下,萃取率仍能保持在 80%以上,为今后磁性吸附剂的研制提供了很好的思路。

聚乙二醇(polyamidoamine, PAMAM)树枝状聚合物(PAMAM dendrimer)是一种由乙二胺合成的三维有序高分子树枝状聚合物,具有单一分散性、生物可降解等性质。最重要的是随着合成次数[即代数(generation, G)]的增加,其表面氨基官能团数目和内部孔径随之呈指数变化,从而可以用来接合或包覆不同种类物质,如纳米氧化铁。WU

等^[27]发现 1.5 代(G1.5)的 Fe_3O_4 @PAMAM 的回收效果最佳,这可能是因为代数小的 PAMAM 表面无法提供足够的活性位点,而代数大的 PAMAM 因表面位阻效应无法达到最优效果。以 Fe_3O_4 @G1.5-PAMAM 为磁性吸附剂,建立了用于分析环境水中 3 种 PAEs 的 HPLC,富集倍数达到了 130。

2.1.1.3 分子印迹聚合物修饰磁性吸附剂

分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs)是一类源于免疫学领域模拟抗体识别抗原的高分子合成材料。当印迹分子(模板分子)与聚合物单体接触时会形成作用点,聚合过程中这些作用点会被记忆,除去印迹分子后,聚合物中就形成了能与印迹分子及其类似物相匹配的空穴,从而对印迹分子具有优秀的特异选择性。虽然分子印迹聚合物选择性强,但是其作用位点分布不均匀,还易于被聚合物本身遮挡,不利于接近模板分子。此外,传统 MIPs 基本上都是以一种化合物为模板合成而来,确实对模板分子选择性高,但有可能无法满足当前多组分、高通量、同时检测技术的需求,这也很大程度上限制了传统 MIPs 磁性吸附剂的应用。为了解决上述难题,新型分子表面印迹技术应运而生。LIU 等^[28]以邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl phthalate, DINP)为模板,通过 γ -氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷[3-(2-aminoethyl)-aminopropyl trimethoxymethylsilane, TSD]为媒介,合成了核-壳结构的磁性吸附剂(Fe_3O_4 @ SiO_2 @m SiO_2 -MIPs),建立了 GC-MS 检测液体饮料中 6 种 PAEs,并且发现待测物和模板分子结构越相似[如邻苯二甲酸二戊酯(di-n-pentyl phthalate, DPP)和 DEHP],吸附量越大,印迹因子越高,这说明单模板技术仍然存在一定局限性。DENG 等^[29]充分利用分子表面印迹法和多模板印迹

技术, 以邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP), 邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)和 DBP 为模板, 通过多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)为载体, 制备了磁性吸附剂(MWCNTs@Fe₃O₄@ SiO₂@ MMIP), 成功消除了环境水样中 3 种 PAEs, 为基于 MIPs 修饰的 MSPE 技术在食品检测前处理方面的应用扩展了思路及提供了改进方向。该方法中 3 种模板分子结构比较相近, 在今后的研究中, 可以选择结构差异较大的 PAEs 作为模板, 尽可能满足同时检测绝大多数 PAEs 的要求。

2.2 无机材料修饰的磁性吸附剂及其应用

2.2.1 碳基修饰磁性吸附剂

碳基材料主要是指以碳为主体的材料, 比如碳纤维、碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、炭黑、石墨烯及多孔碳等, 具有比表面积大、表面形态较为均一、孔隙结构发达的特点, 广泛应用于电子、冶金、化工和机械等领域, 也是 PAEs 分析中应用较为广泛的磁性吸附剂之一。

碳纳米管可以看做由石墨烯片层卷曲而成, 可分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)和 MWCNTs, 两者在性能上各有优异。MWCNTs 间的类石墨层隙, 使其对于芳香族化合物具有更好的吸附能力, 也有利于分散和稳定更多的纳米级的金属小颗粒, 如纳米氧化铁, 这可能也是其在 PAEs 前处理中应用地更多的原因。已有文献报道 Fe₃O₄@MWCNTs 结合 GC-MS 或 GC-MS/MS 用于检测水、麦芽饮料和杜格酸奶中 PAEs, 均取得了满意结果, 缩短了前处理时间, 简化了操作步骤, 解决了样品干扰大、难于处理的问题^[30-32]。MWCNTs 能掺杂多种金属粒子, 因而在纳米氧化铁基础上, 可以利用一些活性较高的金属, 如银、镍、铜和铅等, 增加吸附剂的催化能力、比表面积和改善材料内部结构。MOAZZEN 等^[33-34]利用大比表面积的纳米银颗粒, 采用沉积-沉淀法制备了同时含有银和氧化铁的多壁碳纳米管 Fe₃O₄/Ag@MWCNTs, 结果发现比表面积、孔总体积和平均孔径都随着银颗粒的加入而逐步提高, 直至氧化铁和银的比例为 2:1 时达到峰值。透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)图像显示纳米银和氧化铁并不是独自存在的, 银颗粒分布在氧化铁颗粒的表面形成了双金属(bimetal)纳米颗粒, 而这些纳米颗粒聚集又形成了纳米簇(见图 3)。正是这有序晶体结构改善了 Fe₃O₄/Ag@MWCNTs 的萃取能力。采用这些磁性吸附剂结合气相色谱-质谱法, 成功地分析了碳酸饮料中 6 种 PAEs, 检出限和定量限分别为 10.8~22.5 ng/L 和 36~75 ng/L, 回收率为 96.60%~109.22%, RSDs 低于 8%。除了高活性金属粒子, 人们还尝试了一些其他 MWCNTs 复合纳米磁性吸附剂, 比如氢氧根端基化的聚二甲氧基硅烷(polydimethylsiloxane, PDMS), 氢氧根的加入解决

了磁性吸附剂的水分散性问题, 联合 GC-MS/MS, 建立了瓶装水中 6 种 PAEs 的分析方法, 灵敏度高和选择性很好^[35]。

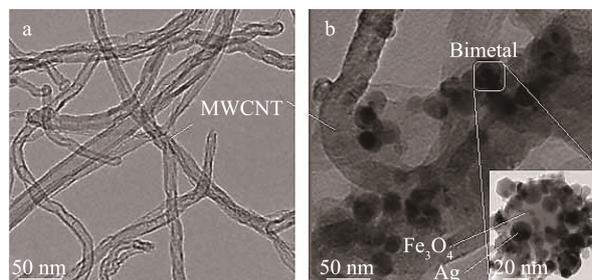
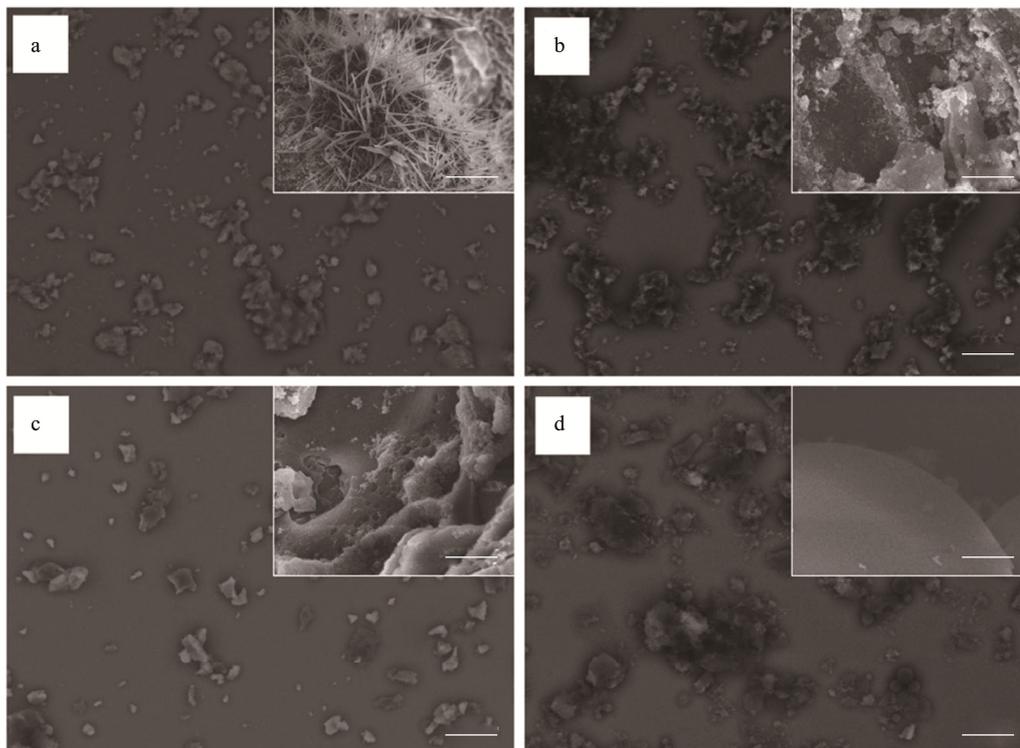


图 3 多壁碳纳米管(a)和氧化铁与银修饰的多壁碳纳米管(b)的透射电子显微镜图像^[33]

Fig.3 TEM images of MWCNTs (a), and modified MWCNTs with iron oxide and silver (Fe₃O₄/Ag@MWCNTs) (b)^[33]

石墨烯是一类二维碳基材料, 具有大量 π 电子, 易与苯环等形成相互作用, 是很好的吸附剂材料。然而石墨烯修饰的磁性吸附剂无法覆盖纳米氧化铁全部表面, 易于氧化, 使其失去磁性。另外, 石墨烯表面的部分吸附位点被纳米氧化铁占据, 也会降低萃取能力。为了克服这些问题, 已研发了各种不同的修饰方法来提高吸附能力, 比如在石墨烯和纳米氧化铁间加入了一个 SiO₂ 层, 利用泡沫状三维石墨烯或者氧化石墨烯(graphene oxide, GO)等进行修饰。GO 具有大量的含氧基团, 可能会增加其亲水性, 因此为了增加其与目标物 PAEs 间的疏水作用, WANG 等^[36]对其进行了 C8 烷基链修饰, 结果发现修饰后的磁性吸附剂回收率大于 89%, 优于未修饰的磁性吸附剂(<75%)。该吸附剂用于环境水样的前处理, 建立了 3 种 PAEs 的 GC-MS, 检出限为 0.5~1.0 ng/L, 回收率为 89.5%~112.3%, RSDs 范围在 4.8%~7.5%。

其他的碳基材料, 人们也不断地进行探索和开发其在磁性固相萃取技术方法的应用。HAO 等^[37]通过热解含镍的金属有机框架化合物合成了 Ni-C 微球的磁性吸附剂, 建立了果汁和水中 PAEs 的 HPLC, 检出限分别为 0.2~0.3 ng/mL(果汁)和 0.02~0.03 ng/mL(水), 回收率范围为 90.0%~100.6%。WU 等^[38]则利用成本低的原料葡萄糖通过水热碳化法制备了碳微球修饰的磁性吸附剂(magnetic spherical carbon, MSC), 结合 HPLC, 检测了湖水和牛奶中 PAEs 的含量, 取得了满意结果。随着人们越来越关注 MPSE 可能引起的环境影响, 更多的生物质天然产品, 如食物残渣作为新原料进入了人们视野。SONG 等^[39]考察了 4 种不同碳原料合成的碳微球修饰的磁性吸附剂, 分别为 GO、炭、葡萄糖和咖啡渣, 结果发现采用 GC-MS/MS 检测塑料瓶装水中 8 种 PAEs 时, 咖啡渣来源的吸附剂表现优异, 回收率达到 77%~120%, 这可能是不同原料制备的碳微球的孔径大小、形态及其上的官能团不同而导致的, 扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像也证实了这一推论(见图 4)。



注: a 氧化石墨烯; b 炭; c 咖啡渣; d 葡萄糖。

图 4 不同来源的碳原料制备的磁性碳纳米粒子的扫描电子显微镜图像^[39]

Fig.4 SEM images of magnetic carbon nanoparticles prepared from carbon raw materials of different sources^[39]

此外,像一些纳米孔/微孔/介孔碳^[40-42]、层状碳^[43]、多层框架碳^[44]以及氮化碳^[45-46]等材料也用于合成磁性吸附剂,结合各种检测技术,用于分析不同基质中 PAEs,这些材料都具有不同的优点,如大比表面积、适宜的孔径或结构、氮的引入增强了疏水性和 π 键的形成。

2.2.2 其他无机材料修饰磁性吸附剂

目前有孔的无机材料虽然种类很多,具有不同的结构和性质,却无法提供吸附 PAEs 所需要的作用位点,缺少选择性,因而进行相应的改性或修饰是必要的。层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs),是一类特殊的层状物质,这种层状材料是由数层带正电荷的层与存在其中间平衡电荷的阴离子组成,通常情况下,正电荷一般由 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Al^{3+} 组成,中间的阴离子和层与层间作用力弱,是可以被交换的,因而在其层间可以嵌入其他物质,这也是人们关注的焦点。ZHAO 等^[47]通过超声波法合成了 Mg-Al LDH 修饰的 SiO_2 包裹的纳米氧化铁吸附剂,LDH 在吸附剂表面呈花菜形,LDH 的层中间又嵌入了表面活性剂,该类吸附剂不仅利用了 LDH 的三维结构、大比表面积、有序吸附通道,而且十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)的嵌入,也提高了其水分散性,成功建立了 HPLC 检测环境水中 PAEs,成本低、操作简单、选择性好。羟基磷灰石是一类由钙和磷组成的生物陶瓷,无毒、成本低、吸附能力强、生物相容性好,而且钙可由不

同金属取代,如钾和铜等,是优异的 MSPE 吸附剂的修饰材料。CHAHKANDI 等^[48]制备了钾取代的羟基磷灰石(potassium substituted hydroxyapatite, KHA)修饰磁性吸附剂,利用 GC 分析水中 5 种 PAEs,检出限为 0.005~0.03 ng/mL, RSDs 为 5.3%~9.3%,加标回收率为 86.3%~99.2%。ZHOU 等^[49]在研究介孔二氧化硅纤维(KCC-1)修饰的磁性吸附剂时,为了增加吸附剂中 π 电子数量,提高与 PAEs 间的作用力,在其 SiO_2 端基修饰了苯环,建立了 HPLC 检测环境水样中 4 种 PAEs,结果也令人满意。

在 PAEs 的分析中,无机材料修饰的磁性吸附剂主要集中于碳基材料,这可能是由于碳基材料来源丰富、结构多样、成本低廉,本身具有疏水性和 π 电子,易于吸附含有苯环的 PAEs。虽然其他无机材料修饰的磁性吸附剂研究不多,但是它们具有的化学稳定性、环境友好性和生物兼容性,也逐步引起人们的关注。

2.3 其他材料修饰的磁性吸附剂及其应用

金属有机框架材料(metal organic frameworks, MOFs)是近年来发展迅速的一种配位聚合物,一般以金属离子为连接点,有机配位体支撑构成的新型多孔材料,具有低密度、高孔隙率、大比表面积、孔径可调、孔结构规则,稳定性好等优点。在前处理过程中,常用的 MOFs 有类沸石咪唑酯骨架材料(zeolite imidazolate framework, ZIF)和利用

不同的过渡金属和琥珀酸、戊二酸等二羧酸合成的拉瓦希尔骨架(material of the Institute Lavoisier, MIL)系列等材料。ZIF-8 因其高孔隙率、大比表面积和优异的热和化学稳定性,是当前研究较多的材料。LIU 等^[50]利用 ZIF-8 修饰的纳米氧化铁作为磁性吸附剂,萃取了水中 5 种 PAEs,建立了 HPLC 进行检测,检出限和定量限分别为 0.08~0.24 $\mu\text{g/L}$ 和 0.3~0.8 $\mu\text{g/L}$,回收率在 85.6%~103.6%,RSDs 小于 5.5%。MIL 系列材料中应用较为广泛的是 MIL-101,其具有类沸石的立方结构,能提供大的孔容积和尺寸,JALILIAN 等^[51]利用 MIL-101(Cr)、MWCNTs 和磁性纳米粒子的优点,制备了表面积大、吸附力强、操作简单的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ 磁性吸附剂,萃取能力都高于 Fe_3O_4 , MIL-101(Cr) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{MIL-101}(\text{Cr})$ 等吸附剂,结合 HPLC,用于检测自来水和瓶装水中 PAEs,获得了满意结果。ORACHORN 等^[52]以藻酸盐水凝胶纤维(alginate hydrogel fiber, AHF)为 MSPE 吸附剂主体,掺杂了 MIL-101 和 GO,该复合材料修饰的磁性吸附剂对 4 种 PAEs 的回收率接近 100%,远优于单独修饰磁性吸附剂($\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{MIL-101}$: ~50%而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{GO}$: ~70%),这说明集合了多种性能的复合材料修饰的磁性吸附剂会在将来具有良好的发展趋势。随着越来越多新型 MOFs 的出现,如多孔氢键有机骨架材料是一类晶态的多孔聚合物,主要是由有机小分子构筑单元通过氢键, π - π 堆积以及范德华相互作用自组装而成,兼备了 MOFs 和 COFs 的优点。MOF-74 是由 2,5-二羟基对苯二甲酸(2,5-dihydroxyterephthalic acid, DOBDC)和 Ni^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} 及 Zn^{2+} 组成,既具有 MOF 独特性能,其配体 DOBDC 又能提供净化 PAEs 所需的 π - π , 疏水以及氢键所需的活性基团^[53]。WANG 等^[54]建立了基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{MOF-74}(\text{Ni})$ 的液相色谱法,用于检测中国白酒中 4 种 PAEs,回收率为 74.4%~104.8%,远优于传统 C18 柱进行处理的回收率(65.9%~82.1%)。

离子液体(ionic liquids, ILs)是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成,大多数在室温或者其附近呈液态的一类材料。常见的阳离子有季铵盐、季磷盐、咪唑盐和吡咯盐等,阴离子有卤素、四氟硼酸根和六氟磷酸根等。离子液体几乎没有挥发性、溶解能力强、热稳定性和化学稳定性好,是环境友好的绿色溶剂,且结构可设计性强,通过调解阴阳离子,可按需合成。ILs 在室温下多以液态存在,因而为了提高其修饰的磁性吸附剂的稳定性,通过由聚合的主干网和离子液体在单元结构上不断重复的溶液体系聚离子液体[(poly(ionic liquids), PILs)]修饰磁性纳米粒子,不仅保留了 ILs 的优点,也增加了吸附剂的环境适应性,已成为非常有潜力的绿色化学研究方向^[55]。LIU 等^[56]以 1-乙基-3-丁基咪唑溴盐为离子液体,苯乙烯为单体,二乙烯基苯为交联剂合成了功能化的聚离子

液体磁性吸附剂,和仅有聚苯乙烯修饰的磁性吸附剂相比,在利用液相色谱法检测饮料中 4 种 PAEs 时,前者回收率范围为 77.8%~102.1%,优于后者(57.5%~77.2%),这可能是因为聚离子液体具有优异的亲水性和良好的提取能力,能提高 PAEs 的萃取效果。FARD 等^[57]通过将 1-苄基-3-乙基咪唑氯盐修饰到氧化硅表面改性的磁性纳米颗粒上合成了磁性吸附剂,建立了 UPLC-MS/MS 检测瓶装水中 6 种 PAEs,富集因子都超过了 500,且和其他前处理方法相比,该方法无论是磁性吸附剂还是有机溶剂用量都少,更加绿色环保。总之,结合离子液体结构的可设计性和聚合物单体的可选择性,再加上磁性纳米粒子的操作便捷性,是食品中 PAEs 检测的潜在发展方向之一。

基于 MOFs 和 ILs 修饰的磁性吸附剂的研究虽然不多,但是其高孔隙率、大比表面积、结构可控、环境友好、易功能化等特性仍不失为好的选择,因此拓宽其修饰的磁性吸附剂在 PAEs 前处理中的应用值得进一步研究。

3 结束语

随着塑料工业的不断发展、塑料产品的普遍使用,PAEs 在人们生活中无处不在,其安全问题也引起广泛关注。样品前处理基本占据检测流程的 2/3,是决定检测方法优异的关键一步。MSPE 技术简单快捷、省时省力、绿色环保、吸附剂可重复使用,避免传统技术烦琐步骤,已成为新兴的前处理方法。本文主要介绍了 MSPE 在 PAEs 检测方法的一些应用。重点阐述了 MSPE 技术的核心部分-磁性吸附剂的修饰。为了提高吸附剂的提取能力,当前修饰材料主要集中在性质稳定及比表面积大的多孔材料。根据修饰材料的性质,主要分为有机材料、无机材料和其他材料。有机材料中,以 COFs 为代表的 POPs 应用较为广泛,这可能是 COFs 兼具有序的孔隙结构和良好的结晶性能,且本身具有功能可调、稳定性高、比表面积大和结构多样性等优点,其次是具有优秀的化学稳定性和生物相容性的有机高分子材料,能很好地克服磁性纳米离子易氧化、易聚集等缺点。近年来随着表面印迹和多模板技术的发展, MIPs 修饰的磁性吸附剂也越来越引起关注。无机材料中,具有比表面积大、表面形态均一、孔隙结构发达特点的碳基修饰材料占据了主导地位,这可能是因为碳基材料来源丰富、结构多样、成本低廉,而且开发利用来源于生物质天然产物,如食物残渣中的碳基材料,也成为了一个新的研究方向。以 MOFs 和离子液体为代表的其他修饰材料,虽然目前报道不多,但是其孔隙率高、大比表面积、结构可控,易功能化和环境友好等特性也值得研究。总之,随着新型材料和修饰技术的不断发展,合成新型、高灵敏度、生物相容、性能优异的修饰材料或复合材料仍会是今后的研发热点。从普适性角度

来看,当前一个巨大挑战是从烦琐的实验室制备转移到磁性吸附剂的商品化,以便于拓展其使用范围和便利性。此外,随着高通量、多组分同时检测需求的增加,基于磁性吸附剂的在线萃取自动化体系的研发也有着广阔的应用潜力。

参考文献

- [1] 胡红美,李铁军,朱颖杰,等.邻苯二甲酸酯类化合物的污染现状及检测方法研究进展[J].食品安全质量检测学报,2021,12(21):8573-8581.
HU HM, LI TJ, ZHU YJ, *et al.* Research progress on pollution status and detection methods of phthalates [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(21): 8573-8581.
- [2] JIANG N, SONG P, LI X, *et al.* Dibutyl phthalate induced oxidative stress and genotoxicity on adult zebrafish (*Danio rerio*) brain [J]. *J Hazard Mater*, 2022, 424(D): 127749.
- [3] WANG Z, MA J, WANG T, *et al.* Environmental health risks induced by interaction between phthalic acid esters (PAEs) and biological macromolecules: A review [J]. *Chemosphere*, 2023, 328: 138578.
- [4] XU D, DENG X, FANG E, *et al.* Determination of 23 phthalic acid esters in food by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1324: 49-56.
- [5] 秦铭杉,杨琳燕,刘欢,等.功能化磁性纳米材料在农兽药残留检测中的研究进展[J].中国畜牧杂志,2022,58(3):43-47.
QIN MS, YANG LY, LIU H, *et al.* Research progress of functional magnetic nanomaterials in detection of residue of agricultural veterinary drugs [J]. *Chin J Anim Sci*, 2022, 58(3): 43-47.
- [6] 陆彦蓉,杨娅林,殷晓阳,等.磁性纳米材料在兽药残留检测应用中的研究进展[J].中国兽药杂志,2022,56(2):88-93.
LU YR, YANG YL, YIN XY, *et al.* Research progress of magnetic nanomaterials in veterinary drug residue detection [J]. *Chin J Vet Drug*, 2022, 56(2): 88-93.
- [7] 刘畅,杨琳燕,王艺霞,等.磁性固相萃取技术在兽药残留检测中的研究进展[J].中国畜牧杂志,2020,56(12):8-12.
LIU C, YANG LY, WANG YX, *et al.* Magnetic solid phase extraction and its application in veterinary drug residue detection [J]. *Chin J Anim Sci*, 2020, 56(12): 8-12.
- [8] 廖颖敏,黄晓佳,王卓卓,等.基于碳基磁性材料的磁性固相萃取技术在食品分析应用中的研究进展[J].色谱,2021,39(4):368-375.
LIAO YM, HUANG XJ, WANG ZZ, *et al.* Research progress in the application of magnetic solid phase extraction based on carbon based Magnetic materials in food analysis [J]. *Chin J Chromatogr*, 2021, 39(4): 368-375.
- [9] 李亚丽,朴向民,曲正义,等.磁性固相萃取技术在食品和中药材分析前处理中的应用进展[J].色谱,2020,11(2):443-448.
LI YL, PIAO XM, QU ZY, *et al.* Advance in the application of magnetic solid-phase extraction in pre-treatment of foods and traditional Chinese medicinal materials [J]. *Chin J Chromatogr*, 2020, 11(2): 443-448.
- [10] 张俊伟,金瑛,姜英子.磁性固相萃取技术在药物分析中的应用研究进展[J].延边大学医学学报,2020,43(1):70-73.
ZHANG JW, JIN Y, JIANG YZ. Research progress in the application of magnetic solid phase extraction based on carbon based magnetic materials in food analysis [J]. *J Med Sci Yanbian Univ*, 2020, 43(1): 70-73.
- [11] 赵凌艺,杨瑞琴.磁性固相萃取在检测抗抑郁药中的应用进展[J].化学研究与应用,2021,33(4):585-592.
ZHAO LY, YANG RQ. Application of magnetic solid phase extraction in the detection of antidepressants [J]. *Chem Res Appl*, 2021, 33(4): 585-592.
- [12] 张婷,李跃龙,靳文.磁性固相萃取技术用于物证样品前处理的研究进展[J].刑事技术,2020,45(3):284-288.
ZHANG T, LI YL, JIN W. Evolution of magnetic solid-phase extraction for pretreatment of evidential samples [J]. *Forensic Sci Technol*, 2020, 45(3): 284-288.
- [13] 滕姣,陈学国,高原,等.药毒物分析中磁性固相萃取技术的应用进展[J].分析测试技术与仪器,2019,25(4):252-259.
TENG J, CHEN XG, GAO Y, *et al.* Application of magnetic solid-phase extraction in toxicological analysis [J]. *Anal Test Technol Instrum*, 2019, 25(4): 252-259.
- [14] YU M, WANG L, HU L, *et al.* Recent applications of magnetic composites as extraction adsorbents for determination of environmental pollutants [J]. *Trend Anal Chem*, 2019, 119: 115611.
- [15] YANG X, ZHAO J, MA T, *et al.* Magnetic covalent organic framework for effective solid-phase extraction and HPLC determination of ochratoxin A in food [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2023, 179: 114639.
- [16] ZHAO YL, ZHU ZB, LIU JH, *et al.* Magnetic solid-phase extraction followed by HPLC-DAD for highly sensitive determination of phthalate esters in edible vegetable oils [J]. *Food Anal Meth*, 2021, 14(11): 2375-2385.
- [17] YAN Y, LU Y, WANG B, *et al.* Self-assembling hydrophilic magnetic covalent organic framework nanospheres as a novel matrix for phthalate ester recognition [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2018, 10(31): 26539-26545.
- [18] LU Y, WANG B, WANG C, *et al.* A covalent organic framework-derived hydrophilic magnetic graphene composite as a unique platform for detection of phthalate esters from packaged milk samples [J]. *Chromatographia*, 2019, 82(7): 1089-1099.
- [19] PANG Y, YUE Q, HUANG Y, *et al.* Facile magnetization of covalent organic framework for solid-phase extraction of 15 phthalate esters in beverage samples [J]. *Talanta*, 2020, 206: 120194.
- [20] WEI D, ZHANG C, PAN A, *et al.* Facile synthesis and evaluation of three magnetic 1,3,5-triformylphloroglucinol based covalent organic polymers as adsorbents for high efficient extraction of phthalate esters from plastic packaged foods [J]. *Food Chem: X*, 2022, 14: 100346.
- [21] YAN Z, HE M, CHEN B, *et al.* Magnetic covalent triazine framework for rapid extraction of phthalate esters in plastic packaging materials followed

- by gas chromatography-flame ionization detection [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1525: 32–41.
- [22] WU Q, SONG Y, WANG Q, *et al.* Combination of magnetic solid-phase extraction and HPLC-UV for simultaneous determination of four phthalate esters in plastic bottled juice [J]. *Food Chem*, 2021, 339: 127855.
- [23] ZHAO H, HUANG M, WU J, *et al.* Preparation of Fe₃O₄@PPy magnetic nanoparticles as solid-phase extraction sorbents for preconcentration and separation of phthalic acid esters in water by gas chromatography–mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2016, 1011: 33–44.
- [24] 王芳, 胡明友, 杨风华, 等. 磁性固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定黄酒中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. *中国卫生检验杂志*, 2022, 32(17): 2072–2076.
- WANG F, HU MY, YANG FH, *et al.* Determination of 16 phthalate esters in yellow rice wine by magnetic solid-phase extraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2022, 32(17): 2072–2076.
- [25] 王芳, 杨风华, 邵国健, 等. 磁性固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定市售酒中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. *预防医学*, 2022, 34(8): 855–860.
- WANG F, YANG FH, SHAO GJ, *et al.* Determination of 16 types of phthalic acid esters in commercial liquors by magnetic nanoparticles solid-phase extraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Prev Med*, 2022, 34(8): 855–860.
- [26] PINSRITHONG S, BUNKOED O. Hierarchical porous nanostructured polypyrrole-coated hydrogel beads containing reduced graphene oxide and magnetite nanoparticles for extraction of phthalates in bottled drinks [J]. *J Chromatogr A*, 2018, 1570: 19–27.
- [27] WU Y, ZHOU Q, YUAN Y, *et al.* Enrichment and sensitive determination of phthalate esters in environmental water samples: A novel approach of MSPE-HPLC based on PAMAM dendrimers-functionalized magnetic-nanoparticles [J]. *Talanta*, 2020, 206: 120213.
- [28] LIU Y, SONG W, ZHOU D, *et al.* A new core-shell magnetic mesoporous surface molecularly imprinted composite and its application as an MSPE sorbent for determination of phthalate esters [J]. *Rsc Adv*, 2022, 12(12): 7253–7261.
- [29] DENG D, HE Y, LI M, *et al.* Preparation of multi-walled carbon nanotubes based magnetic multi-template molecularly imprinted polymer for the adsorption of phthalate esters in water samples [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2021, 28(5): 5966–5977.
- [30] 谢婧. 辣椒及其种植环境中邻苯二甲酸酯类检测新方法研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2021.
- XIE J. Study on a new method for detecting phthalate esters in pepper and its planting environment [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2021.
- [31] REZAEI H, MOAZZEN M, SHARIATIFAR N, *et al.* Measurement of phthalate acid esters in non-alcoholic malt beverages by MSPE-GC/MS method in Tehran city: Chemometrics [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2021, 28: 51897–51907.
- [32] AMIN K, AHMADLOO M, SHARIATIFAR N, *et al.* Method development for determination of migrated phthalate acid esters from polyethylene terephthalate (PET) packaging into traditional Iranian drinking beverage (Doogh) samples: A novel approach of MSPE-GC/MS technique [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2018, 25: 12728–12738.
- [33] MOAZZEN M, KHANEGHAH A, SHARIATIFAR N, *et al.* Multi-walled carbon nanotubes modified with iron oxide and silver nanoparticles (MWCNT-Fe₃O₄/Ag) as a novel adsorbent for determining PAEs in carbonated soft drinks using magnetic SPE-GC/MS method [J]. *Arab J Chem*, 2019, 12(4): 476–488.
- [34] MOAZZEN M, MAHVI A, SHARIATIFAR N, *et al.* Determination of phthalate acid esters (PAEs) in carbonated soft drinks with MSPE/GC–MS method [J]. *Toxin Rev*, 2018, 37(4): 319–326.
- [35] JEDDI M, AHMADKHANIHA R, YUNESIAN M, *et al.* Magnetic solid-phase extraction based on modified magnetic nanoparticles for the determination of phthalate diesters in water samples [J]. *J Chromatogr Sci*, 2015, 53(2): 385–391.
- [36] WANG R, MA X, ZHANG X, *et al.* C8-modified magnetic graphene oxide based solid-phase extraction coupled with dispersive liquid-liquid microextraction for detection of trace phthalate acid esters in water samples [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2019, 170: 789–795.
- [37] HAO L, MENG X, WANG C, *et al.* Preparation of nickel-doped nanoporous carbon microspheres from metal-organic framework as a recyclable magnetic adsorbent for phthalate esters [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1605: 460364.
- [38] WU J, WANG C, LIANG X, *et al.* Magnetic spherical carbon as an efficient adsorbent for the magnetic extraction of phthalate esters from lake water and milk samples [J]. *J Sep Sci*, 2017, 40(10): 2207–2213.
- [39] SONG N, LIM M, CHOI S, *et al.* Magnetic solid-phase extraction based on magnetic carbon particles from coffee grounds for determining phthalic acid esters in plastic bottled water [J]. *J Food Sci*, 2020, 85(4): 1098–1104.
- [40] LIU L, HAO Y, REN Y, *et al.* Magnetic nanoporous carbon as an adsorbent for the extraction of phthalate esters in environmental water and aloe juice samples [J]. *J Sep Sci*, 2015, 38(8): 1411–1418.
- [41] LI M, JIAO C, YANG X, *et al.* Magnetic N-doped mesoporous carbon as an adsorbent for the magnetic solid-phase extraction of phthalate esters from soft drinks [J]. *J Sep Sci*, 2017, 40(8): 1637–1643.
- [42] WU Q, ZHOU X, SUN M, *et al.* Preparation of magnetic ordered microporous carbon for the preconcentration of some phthalate esters followed by their determination by HPLC [J]. *Microchim Acta*, 2015, 182(3–4): 879–885.
- [43] WANG W, WU Q, ZHANG X, *et al.* Extraction of phthalate esters in environmental water samples using layered-carbon magnetic hybrid material as adsorbent followed by their determination with HPLC [J]. *B Korean Chem Soc*, 2012, 33(10): 3311–3316.

- [44] WANG Y, TONG Y, XU X, *et al.* Developed magnetic multiporous 3D N-Co@C/HCF as efficient sorbent for the extraction of five trace phthalate esters [J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1054: 176–183.
- [45] WANG M, YANG X, BI W. Application of magnetic graphitic carbon nitride nanocomposites for the solid-phase extraction of phthalate esters in water samples [J]. *J Sep Sci*, 2015, 38(3): 445–452.
- [46] JIAO C, MA R, LI M, *et al.* Magnetic cobalt-nitrogen-doped carbon microspheres for the preconcentration of phthalate esters from beverage and milk samples [J]. *Microchim Acta*, 2017, 184(8): 2551–2559.
- [47] ZHAO X, LIU S, WANG P, *et al.* Surfactant-modified flowerlike layered double hydroxide-coated magnetic nanoparticles for preconcentration of phthalate esters from environmental water samples [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1414: 22–30.
- [48] CHAHKANDI M, AMIRI A. Hydroxyapatite/Fe₃O₄ nanocomposite as efficient sorbent for the extraction of phthalate esters from water samples [J]. *Inorg Chem Res*, 2019, 2(1): 50–64.
- [49] ZHOU X, YAN X, ZHU L, *et al.* Magnetic solid-phase extraction of phthalate esters from environmental water samples using fibrous phenyl-functionalized Fe₃O₄@SiO₂@KCC-1 [J]. *Chin J Chem Phys*, 2020, 33(6): 749–756.
- [50] LIU X, SUN Z, CHEN G, *et al.* Determination of phthalate esters in environmental water by magnetic zeolitic imidazolate framework-8 solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1409: 46–52.
- [51] JALILIAN N, EBRAHIMZADEH H, ASGHARINEZHAD A. Preparation of magnetite/multiwalled carbon nanotubes/metal-organic framework composite for dispersive magnetic micro solid phase extraction of parabens and phthalate esters from water samples and various types of cream for their determination with liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2019, 1608: 460426.
- [52] ORACHORN N, KLONGKLAEW P, BUNKOED O. A composite of magnetic GOx@MOF incorporated in alginate hydrogel fiber adsorbent for the extraction of phthalate esters [J]. *Microchem J*, 2021, 171: 106827.
- [53] 耿莹, 张默贺, 付锦, 等. MOF-74 及其复合物: 多样合成与广泛应用[J]. *化学进展*, 2021, 33(12): 2283–2308.
- GENG Y, ZHANG MH, FU J, *et al.* MOF-74 and its compound: Diverse synthesis and broad application [J]. *Prog Chem*, 2021, 33(12): 2283–2308.
- [54] WANG T, ZHANG R, LI D, *et al.* Application of magnetized MOF-74 to phthalate esters extraction from Chinese liquor [J]. *J Sep Sci*, 2019, 42(8): 1600–1609.
- [55] SADJADI S. Facile magnetic (poly) ionic liquids: A promising platform for green chemistry [J]. *J Mol Liq*, 2021, 323: 114994.
- [56] LIU G, SU P, ZHOU L, *et al.* Microwave-assisted preparation of poly(ionic liquids)-modified polystyrene magnetic nanospheres for phthalate esters extraction from beverages [J]. *J Sep Sci*, 2017, 40(12): 2603–2611.
- [57] FARD S, AHMADI S, HAJIMAHMODI M, *et al.* Simultaneous extraction of six phthalic acid esters from polyethylene terephthalate (PET) bottled water using poly (ionic liquid) functionalised silica coated-iron oxide nanoparticles: A risk assessment study [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2021. DOI: 10.1080/03067319.2021.1912335.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介

杨艳红, 高级工程师, 主要研究方向为产品质量安全及检测。

E-mail: 1361603065@qq.com

姜兆兴, 高级工程师, 主要研究方向为产品质量研究及管理。

E-mail: 1384899985@163.com