

## 基于场放大进样和石墨烯量子点双重富集毛细管电泳 分离检测三聚氰胺和双氰胺

李超, 王琪, 张召香\*

(光电传感与生命分析教育部重点实验室, 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

**摘要:**通过热解法制备了硫掺杂的石墨烯量子点(S-GQDs),同石墨烯量子点(GQDs)相比,S原子的引入有效改善了GQDs的表面状态和化学特性、增强其对正电荷的捕获能力,使其更易与阳离子相互作用。以S-GQDs为载体,结合电堆积富集技术,发展了一种基于场放大进样(FASI)和S-GQDs放大的双重富集毛细管电泳(CE)分离检测三聚氰胺和双氰胺的方法。三聚氰胺和双氰胺在酸性介质中带正电荷,电动进样时快速迁移到毛细管入口端进行FASI预富集;同时带负电荷的S-GQDs向阳极端迁移,在样品与缓冲溶液的界面处通过静电作用吸附样品离子,S-GQDs作为载体使检测信号进一步放大。实验考察了缓冲溶液中S-GQDs的体积分数、缓冲溶液的组成及pH、进样时间等因素对富集分离效果的影响。当缓冲溶液的pH为4.6时,进样时间可延长至450 s。同常规电动进样(10 kV×10 s)相比,采用FASI与S-GQDs双重放大技术可使检测灵敏度提高 $1.6\times 10^5$ 倍。该方法对三聚氰胺和双氰胺检测的线性范围是 $1.0\times 10^{-14}\sim 1.0\times 10^{-8}$  mol/L,相关系数( $r^2$ )大于0.999,检出限分别为 $2.6\times 10^{-15}$ 和 $5.7\times 10^{-15}$  mol/L。实现了对盐酸二甲双胍中三聚氰胺和双氰胺的高灵敏检测,回收率分别为95.9%~102.4%和92.0%~106.0%,相对标准偏差(RSD)小于5%。该方法操作简单,分离效果好,准确度高,重现性好,适用于分离检测不同盐酸二甲双胍制剂中的三聚氰胺和双氰胺。

**关键词:**硫掺杂石墨烯量子点;毛细管电泳;三聚氰胺;双氰胺

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2022)03-0289-07

## Field-amplified sample injection and graphene quantum dot dual preconcentration in the analysis of melamine and dicyandiamide by capillary electrophoresis

LI Chao, WANG Qi, ZHANG Zhaoxiang\*

(Key Laboratory of Optic-electric Sensing and Analytical Chemistry for Life Science, Ministry of Education; College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** Sulfur-doped graphene quantum dots (S-GQDs) were prepared by the pyrolysis of citric acid and mercaptopropionic acid. Compared with graphene quantum dots (GQDs), the S-GQDs have improved surface state and chemical reactivity, and thus, exhibited stronger interaction with cations. Based on its excellent affinity for cations, a dual preconcentration technique combining field-amplified sample injection (FASI) and S-GQDs as multianalyte carriers was developed for the determination of melamine and dicyandiamide by capillary electrophoresis (CE). During the FASI process, a large quantity of analytes was introduced into the capillary and accumulated at the capillary inlet. Concurrently, the S-GQDs migrated to the anode and captured the analytes on its surface at the boundary of the sample and buffer solution. The use of S-GQDs allows the capture of abundant analytes, which can amplify the detection signal.

收稿日期:2021-08-18

\* 通讯联系人.Tel:(0532)84022681,E-mail:qustzhzhx@126.com.

基金项目:国家自然科学基金项目(21105051).

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 21105051).

This new protocol was evaluated by the quantitative determination of melamine and dicyandiamide in metformin hydrochloride preparations. The effect of volume fraction of the S-GQDs in the buffer solution, the composition and pH of the buffer, and the sample injection time on the preconcentration and separation were investigated. By controlling the pH at 4.6, the sample injection time was prolonged to 450 s. A very large amount of melamine and dicyandiamide, bearing positive electric charges, were injected into the capillary and were captured by S-GQDs. The assay using FASI preconcentration and S-GQDs as enhancer resulted in a  $1.6 \times 10^5$ -fold improved sensitivity compared with that obtained with traditional 10-kV electrokinetic injection for 10 s. The calibration curves of melamine and dicyandiamide were obtained in the concentration range from  $1.0 \times 10^{-14}$  to  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L, with correlation coefficients ( $r^2$ )  $> 0.999$ . The detection limits ( $S/N=3$ ) were  $2.6 \times 10^{-15}$  mol/L for melamine and  $5.7 \times 10^{-15}$  mol/L for dicyandiamide. The recoveries of the two analytes were 95.9%–102.4% and 92.0%–106.0%, respectively, with relative standard deviations (RSDs) of no more than 5%. The RSD values of peak height, peak area, and migration time were all less than 5.6%. This method is reliable, easy, and exhibits a good separation effect. This proves that the S-GQD-enhanced CE method could be developed into a new and sensitive technique for the determination of melamine and dicyandiamide in different preparations of metformin hydrochloride.

**Key words:** sulfur-doped graphene quantum dots (S-GQDs); capillary electrophoresis (CE); melamine; dicyandiamide

二甲双胍为口服类降血糖药,主要用于治疗 II 型糖尿病。三聚氰胺和双氰胺是合成二甲双胍的中间体和前驱体,在二甲双胍合成工艺中,不可避免地会引入三聚氰胺和双氰胺,二者毒性较大,必须严格控制其在药物中的含量。目前检测三聚氰胺和双氰胺的方法主要有液相色谱-质谱法<sup>[1-3]</sup>、磁性表面分子印迹-色谱法<sup>[4]</sup>、毛细管电泳法(CE)<sup>[5]</sup>等。CE 以其分离效率高、样品用量少等特点,在复杂样品的分离检测中有着不可替代的优势,但 CE-紫外(UV)检测的灵敏度受待测物浓度的限制。通过在线浓缩富集技术可以提高检测灵敏度<sup>[6-8]</sup>。

近年来,随着纳米技术的迅速发展,磁性纳米材料<sup>[9,10]</sup>、金纳米粒子<sup>[11-13]</sup>等作为标记、富集或分离介质,已广泛用于分析检测中。石墨烯量子点(graphene quantum dots, GQDs)是一类有独特光电子性能的纳米材料,具有优良的荧光特性,且有毒性低、易于化学修饰等特点,常被用于传感器、生物成像、光催化等领域<sup>[14-17]</sup>。Li 等<sup>[18]</sup>合成了硫掺杂的

GQDs 作为荧光探针高灵敏检测  $\text{Fe}^{3+}$ 。Chen 等<sup>[19]</sup>通过切割氮掺杂氧化石墨烯合成了具有双电位电化学发光响应的氮掺杂 GQDs,并通过对比不同激发电位下电化学发光强度的比值实现对  $\text{Co}^{2+}$  的定量检测。Chen 等<sup>[20]</sup>通过电解法合成了硼掺杂的 GQDs 作为荧光传感器高灵敏检测水中的  $\text{Fe}^{3+}$ 。Anh 等<sup>[21]</sup>合成了尺寸可调的金硫掺杂 GQDs 高灵敏检测硝基苯酚,检出限达 8.4 nmol/L。掺杂型 GQDs 富含多种官能团,水溶性好,比表面积大,可以与多种物质相互作用,但迄今为止,掺杂型 GQDs 主要用于光学分析,对其负载能力的研究还未见文献报道。

本文利用硫掺杂石墨烯量子点(sulfur-doped graphene quantum dots, S-GQDs)做载体,结合电堆积富集技术,发展了一种基于场放大进样(field-amplified sample injection, FASI)和 S-GQDs 放大的双重富集 CE 分离检测三聚氰胺和双氰胺。S-GQDs 表面富含羟基、羧基和磺酸基,通过静电作用

引用本文:李超,王琪,张召香. 基于场放大进样和石墨烯量子点双重富集毛细管电泳分离检测三聚氰胺和双氰胺. 色谱, 2022, 40(3): 289–295.

LI Chao, WANG Qi, ZHANG Zhaoxiang. Field-amplified sample injection and graphene quantum dot dual preconcentration in the analysis of melamine and dicyandiamide by capillary electrophoresis. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(3): 289–295.

对正电荷有很强的捕获能力,结合 FASI 技术,使检测信号得到极大的提高。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

HP 毛细管电泳仪 (Agilent 公司); 熔融石英毛细管 (内径 50  $\mu\text{m}$ , 外径 365  $\mu\text{m}$ , 河北永年锐洋色谱器件有限公司); H7100 透射电子显微镜 (日本 Hitachi 公司); 紫外可见光谱仪 (美国 Perkin Elmer 公司); FT-IR 6600 傅里叶变换红外光谱仪 (江苏天瑞仪器有限公司); pHSJ-4A 型酸度计 (上海精密科学仪器有限公司)。

三聚氰胺和双氰胺标准品 (日本东京化成工业株式会社); 盐酸二甲双胍 (山东齐都药业有限公司); 柠檬酸、3-巯基丙酸 (阿拉丁试剂有限公司);

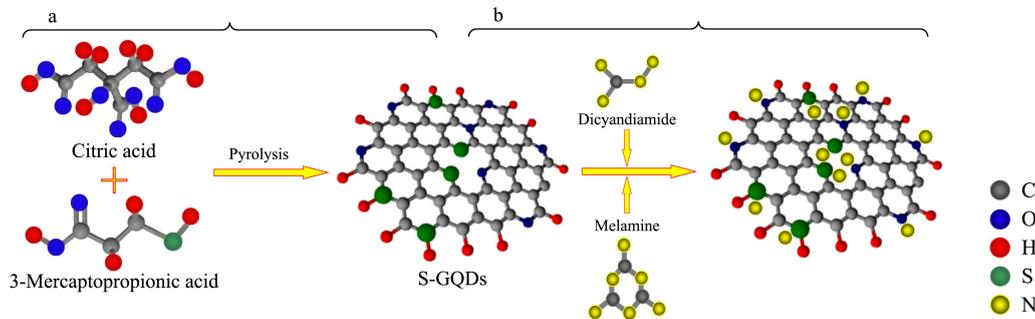


图 1 (a) S-GQDs 的制备和 (b) 三聚氰胺和双氰胺在 S-GQDs 上的吸附

Fig. 1 (a) Preparation of sulfur-doped graphene quantum dots (S-GQDs) and (b) adsorption of melamine and dicyandiamide on the S-GQDs

### 1.4 CE 分离条件及检测原理

基于 FASI 和 S-GQDs 的双重富集 CE 分离检测原理如图 2 和图 1b 所示,毛细管内充满 50 mmol/L pH 4.6 的磷酸盐缓冲溶液 (含 25% 的 S-GQDs), 10 kV 电动进样 450 s, 带正电荷的三聚氰胺和双氰胺快速向毛细管迁移, 并在毛细管入口端进行 FASI 预富集 (见图 2a); 同时缓冲溶液中带负电荷的 S-GQDs 向阳极迁移, 由于 S-GQDs 表面存在大量的羧基和磺酸基, 在毛细管入口端通过静电作用吸附样品离子 (见图 2b 和图 1b), 由于 S-GQDs 的表面积/体积比大, 其吸附容量很高, 能将大量样品粒子吸附到其表面, 低电渗流和 S-GQDs 的高吸附容量使进样时间达 450 s, 检测信号得到极大程度的放大; 吸附了样品离子的 S-GQDs 表面带上大量正电荷, 使其电泳淌度转向阴极端, 在电泳和电渗流的共同作用下, S-GQDs 载带着样品离子向阴极迁移, 进行分离检测 (见图 2c), 检测波长 210 nm。

磷酸二氢钠、NaOH、HCl (中国医药集团上海化学试剂公司)。所用试剂均为分析纯, 实验用水为去离子水。

### 1.2 标准溶液的配制

0.01 mol/L 三聚氰胺和双氰胺储备液: 分别称取 31.5 mg 三聚氰胺和 21.0 mg 双氰胺, 加入 5 mL 甲醇溶解, 然后加入去离子水使其完全溶解后转入 25 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。使用时用 50 mmol/L pH 4.6 的磷酸盐缓冲溶液稀释至所需浓度。

### 1.3 S-GQDs 的制备

如图 1a 所示, 通过热解法制备 S-GQDs<sup>[21]</sup>: 将 2.0 g 柠檬酸和 0.3 mL 3 mmol/L 3-巯基丙酸置于 5 mL 四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜中, 密封后置于烘箱, 于 200  $^{\circ}\text{C}$  反应 45 min, 取上清液用 1 000 Da 的透析袋纯化处理 1 天, 即得纯化的 S-GQDs。

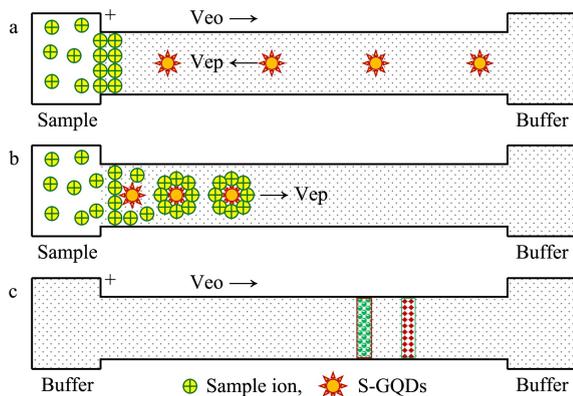


图 2 基于场放大进样和石墨烯量子点双重富集的 CE 分离检测示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of CE separation based on field-amplified sample injection and graphene quantum dot dual pre-concentration

a. field-amplified sample injection pre-concentration; b. pre-concentration of S-GQDs as multianalyte carriers; c. CE separation. Veo: velocity of electroosmotic flow; Vep: velocity of electrophoresis.

### 1.5 样品处理

将二甲双胍药片研磨,过 60 目(0.25 mm)筛,称取 0.05 g 药品粉末置于 10 mL 具塞塑料管中,加入 5 mL 乙醇溶解,超声 30 min 后,13 000 r/min 离心 10 min,取上清液,置于 100 mL 容量瓶中,定容,备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 S-GQDs 的表征

S-GQDs 的透射电镜(TEM)图(见图 3a)和粒径分布图(见图 3b)表明,所制备的 S-GQDs 呈球形,分散度好,粒径均匀,平均粒径 4.7 nm;X 射线衍射谱(XRD)图(见图 3c)中  $2\theta$  在  $23.3^\circ$  附近的衍射峰对应于石墨烯结构<sup>[22]</sup>。

图 4a 为 S-GQDs 的 X 射线光电子能谱(XPS)图,在 160、225、290 和 540 eV 处观测到 4 个初级峰,分别对应于 S 2p、S 2s、C 1s 和 O 1s, S 2s 峰和 S 2p 峰表明硫原子成功掺杂到 GQDs 中。图 4b 为 S 2p 的高分辨 XPS 谱,162.4 eV 的峰值表明存在 C-S(O<sub>2</sub>)-C 单元。对 XPS 能谱分析可得 S-GQDs

中各元素含量百分比,S 元素的含量达到 16.25%,说明该制备方法能高效掺杂硫。XPS 结果表明,S-GQDs 富含磺酸基、羧基和羰基等官能团,这不仅使 S-GQDs 水溶性好,也为其作为载体通过静电作用吸附阳离子提供可能。

### 2.2 S-GQDs 富集

S-GQDs 比表面积大,含有大量的羧基、磺酸基等官能团,可通过静电作用与阳离子结合,是阳离子的优良载体,本文将制备的 S-GQDs 加入到缓冲溶液中,使大量待测离子吸附到 S-GQDs 表面,对检测信号起到极大的放大作用。将不同体积的 S-GQDs 加入到缓冲溶液中,使 S-GQDs 所占的体积分数为 0%~50%,如图 5 所示,随着 S-GQDs 所占体积分数增大,三聚氰胺和双氰胺的峰高、分离度和分离效率( $N=16\times t_R^2/W$ ,  $N$  为理论塔板数; $t_R$  为保留时间; $W$  为峰宽)都增大,说明 S-GQDs 可以作为载体吸附三聚氰胺和双氰胺。然而,当 S-GQDs 的体积分数大于 30%时,三聚氰胺和双氰胺的分离效率减小,峰高和迁移时间的重现性变差,这可能是由于 S-GQDs 在缓冲溶液中的体积分数太高影响了后续的

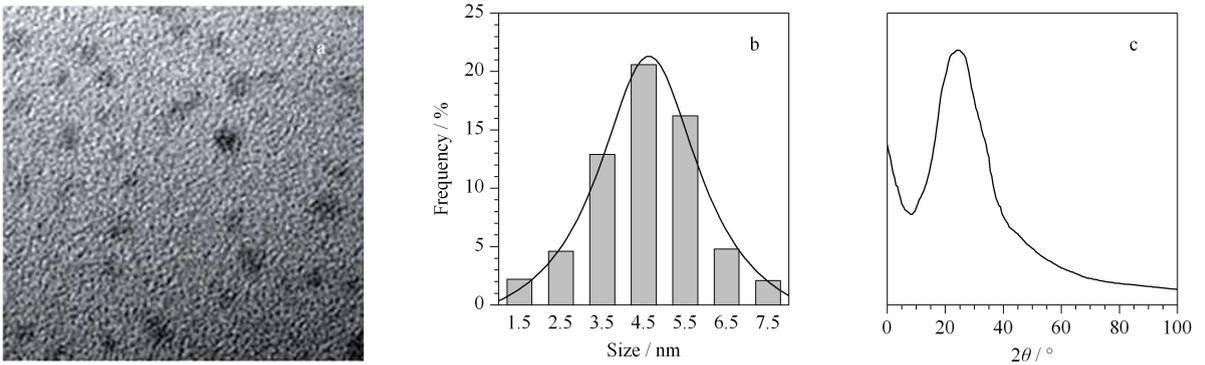


图 3 S-GQDs 的 (a) TEM 图、(b) 粒径分布图和 (c) XRD 谱图

Fig. 3 (a) Transmission electron microscopy (TEM) image, (b) particle size distribution, and (c) X-ray diffraction (XRD) pattern of the as-prepared S-GQDs

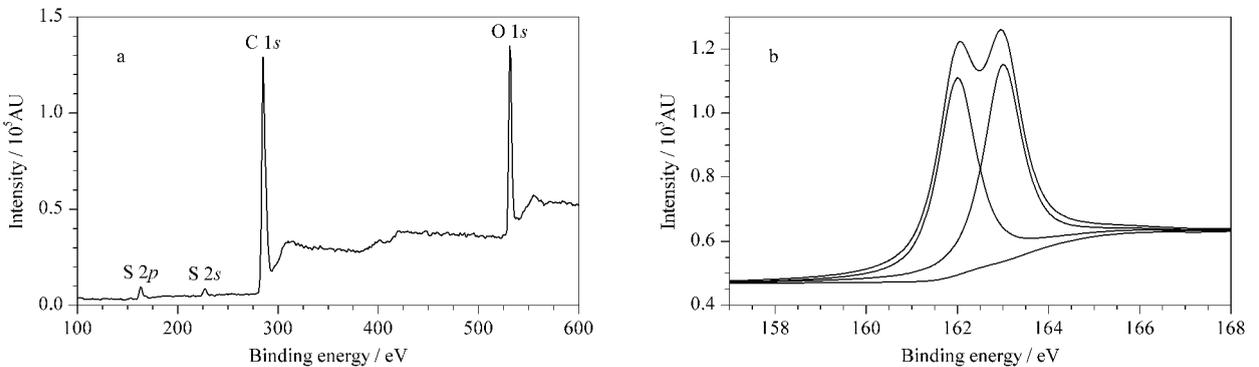


图 4 (a) S-GQDs 的 XPS 全谱图和 (b) S 2p 的高分辨 XPS 谱图

Fig. 4 (a) Full-range X-ray photoelectron spectrum (XPS) of S-GQDs and (b) high resolution XPS of S 2p

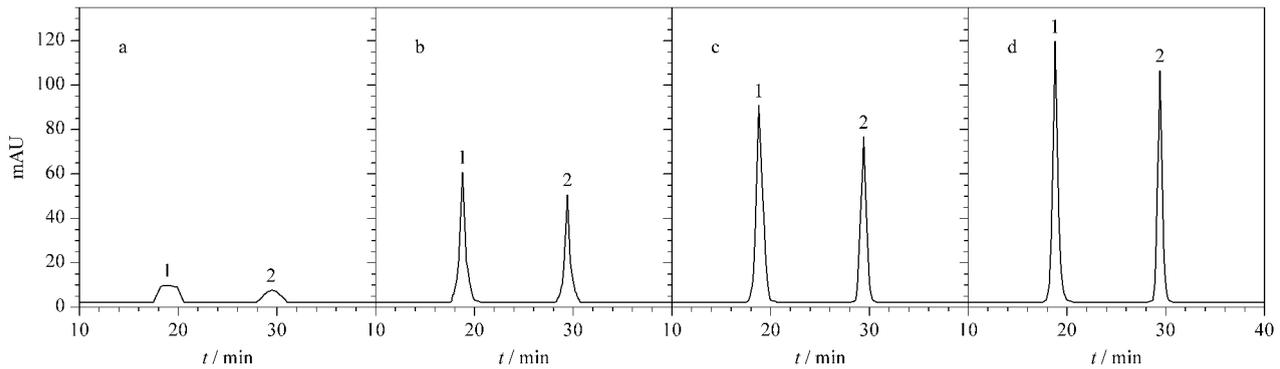


图5 缓冲溶液中 S-GQDs 的体积分数对三聚氰胺和双氰胺富集分离的影响

Fig. 5 Effect of the volume fraction of S-GQDs in the buffer on the analysis of melamine and dicyandiamide

Volume fraction of S-GQDs: a. 0%; b. 10%; c. 20%; d. 25%. Peak 1: melamine; peak 2: dicyandiamide.

分离,同时考虑富集和分离的效果,缓冲溶液中 S-GQDs 的体积分数选择为 25%。

### 2.3 缓冲溶液的选择

三聚氰胺和双氰胺都是碱性化合物,在 pH 小于 8 时带正电荷。研究了不同浓度和 pH 的磷酸盐、醋酸盐、柠檬酸盐等缓冲溶液对分离三聚氰胺和双氰胺的影响,结果发现,用磷酸盐缓冲溶液分离效果最好。改变磷酸盐缓冲溶液的浓度(10~80 mmol/L),发现在 50 mmol/L 时三聚氰胺和双氰胺的分离度最大,分离效率最高。

缓冲溶液的 pH 对三聚氰胺和双氰胺的富集和分离效果影响显著。电动进样时,带正电荷的样品离子与 S-GQDs 迎面相遇,由于静电作用被吸附到 S-GQDs 表面,使 S-GQDs 表面带上正电荷;吸附的三聚氰胺和双氰胺离子越多,S-GQDs 表面的正电荷就越多,从而导致 S-GQDs 向阳极方向的迁移速率减小,甚至停止或转向。如果富集界面在进样过程中快速向检测端迁移,为留出足够长的毛细管进行后续分离,进样时间就受到限制。S-GQDs 的迁移速率( $V_{S-GQDs}$ )与其电泳速率( $V_{ep,S-GQDs}$ )及电渗流速率( $V_{eo}$ )的关系为:

$$V_{S-GQDs} = V_{eo} + V_{ep,S-GQDs} \quad (1)$$

在界面处 S-GQDs 与三聚氰胺和双氰胺作用后,形成的复合粒子的迁移速率( $V_{R-N-S-GQDs}$ )可表示为:

$$V_{R-N-S-GQDs} = V_{eo} + V_{ep,R-N-S-GQDs} \quad (2)$$

从式(2)可以看出,减小电渗流速率  $V_{eo}$ ,可使复合粒子的迁移速率减小,允许较长的进样时间,增大检测灵敏度。研究了缓冲溶液的 pH(3.0~7.0)对检测灵敏度、分离效率及迁移时间的影响,结果发

现,pH 在 3.0~4.6 范围内,可以允许较长的进样时间,检测灵敏度高,且随着 pH 的增大,迁移时间减小,分离效率增大;当 pH 在 4.6~7.0 范围内时,随着 pH 的增大,允许的进样时间缩短,检测灵敏度降低。综合考虑灵敏度和分离效率,选择缓冲溶液的 pH 为 4.6。

### 2.4 进样时间的选择

S-GQDs 的吸附容量限制了 FASI 时间,如图 6 所示,随着进样时间的增大,三聚氰胺和双氰胺峰高增大,当进样时间超过 450 s 后,峰高增大的趋势变小,分离效率降低。同时,在电泳谱图中发现,当进样时间为 450 s 时,从进样开始到分离检测结束,未检测到游离的三聚氰胺和双氰胺,说明 450 s 的进样时间引入的三聚氰胺和双氰胺峰未超出 S-GQDs

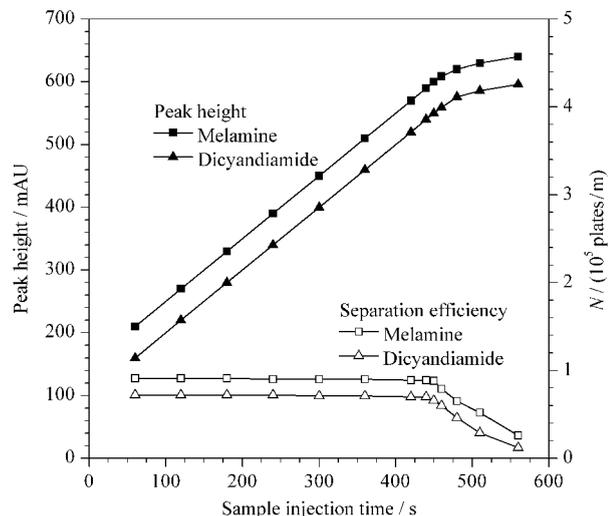


图6 进样时间对三聚氰胺和双氰胺的峰高和分离效率的影响

Fig. 6 Effect of injection time on peak height and separation efficiency of melamine and dicyandiamide

的吸附容量,进入毛细管的三聚氰胺和双氰胺经 FASI 预富集后全部被 S-GQDs 吸附,有效增大了检测灵敏度,因此,选择进样时间为 450 s。

由于 FASI 过程中富集界面向检测端的迁移速率很慢,因此可使进样时间达到 450 s 而不影响后续分离;同时,堆积在界面上的样品离子与迎面而来的 S-GQDs 相互作用后,其向检测端的迁移速率很慢,样品离子与 S-GQDs 有足够的时间相互作用,使样品离子在 S-GQDs 表面得到最大程度的吸附,检测信号得到极大程度的提高。如图 7 所示,同常规电动进样(10 kV×10 s)相比,采用 FASI 与 S-GQDs 双重放大技术可使检测灵敏度提高  $1.6 \times 10^5$  倍(峰高比×样品稀释因子)。

### 2.5 方法学考察

在 50 mmol/L pH 4.6 的磷酸盐缓冲溶液(含 25% 的 S-GQDs)、10 kV 电动进样 450 s 条件下,研究了三聚氰胺和双氰胺的工作曲线、线性范围、检出限和精密度(相对标准偏差, RSD),如表 1 所示。以三聚氰胺和双氰胺的浓度( $c$ , mol/L)的负对数( $x = -\log c$ )为横坐标,对应的峰高( $y$ )为纵坐标绘制工作曲线,结果表明,两种化合物在  $1.0 \times 10^{-14} \sim 1.0 \times 10^{-8}$  mol/L 范围内呈现良好的线性关系,相关系数( $r^2$ )大于 0.999,浓度检出限(LOD,  $S/N=3$ )分别为  $2.6 \times 10^{-15}$  和  $5.7 \times 10^{-15}$  mol/L。

比较了文献报道的不同方法检测三聚氰胺和双氰胺的检出限,如表 2 所示,通过表中数据可以看出,本文方法具有最低的检出限。

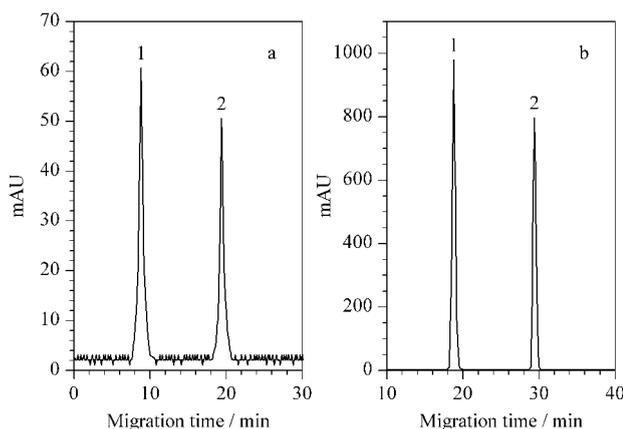


图 7 富集前后对比

Fig. 7 Comparison of electropherograms without (a) and with (b) FASI and S-GQDs dual preconcentration

a. 50 mmol/L phosphate buffer solution; pH 4.6. The concentrations of both melamine and dicyandiamide were  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L. Sample injection volume: 10 kV×10 s.

b. Buffer solution (50 mmol/L phosphate + 25% (v/v) S-GQDs). The concentrations of both melamine and dicyandiamide were  $1.0 \times 10^{-10}$  mol/L. FASI volume: 10 kV×450 s.

Peaks: 1. melamine; 2. dicyandiamide.

### 2.6 实际样品检测

将三聚氰胺和双氰胺的混合标准溶液加入二甲双胍样品中,按 1.5 节将样品处理好后进行回收率测定,如表 3 所示,三聚氰胺和双氰胺的回收率分别为 95.9%~102.4% 和 92.0%~106.0%,其 RSD 均小于 5%。对每个加标样品进行精密度试验,日内连续测定 6 次,连续测量 5 天,日内和日间回收率的 RSD 小于 12%,重复性良好。

表 1 三聚氰胺和双氰胺的回归方程、相关系数、线性范围、检出限和精密度 ( $n=5$ )

Table 1 Regression equations, correlation coefficients ( $r^2$ ), linear ranges, LODs, and precisions (RSDs) of melamine and dicyandiamide ( $n=5$ )

Compound	Regression equation	$r^2$	linear range/ (mol/L)	LOD/ (mol/L)	RSDs/%		
					Peak height	Peak area	Migration time
Melamine	$y = -238.8x + 3349.1$	0.9996	$10^{-14} - 10^{-8}$	$2.6 \times 10^{-15}$	2.8	2.6	4.3
Dicyandiamide	$y = -219.6x + 3074.3$	0.9992	$10^{-14} - 10^{-8}$	$5.7 \times 10^{-15}$	3.2	3.7	5.6

$y$ : peak height;  $x$ :  $-\log c$ ;  $c$ : concentration, mol/L.

表 2 与其他测定三聚氰胺和双氰胺的方法的比较

Table 2 Comparison with other methods for the determination of melamine and dicyandiamide

Method	Detection limits		Reference
	Melamine	Dicyandiamide	
LC-MS	54 $\mu\text{g/L}$	5.4 $\mu\text{g/L}$	[1]
HPLC-MS	0.1 mg/kg	0.4 mg/kg	[2]
Tandem dual solid phase extraction cartridges-HPLC-electrospray ionization multi-stage MS	1.48 $\mu\text{g/kg}$	13.61 $\mu\text{g/kg}$	[3]
Magnetic surface molecularly imprinted polymers-HPLC	15 $\mu\text{g/L}$	-	[4]
FASI+S-GQDs CE	$2.6 \times 10^{-15}$ mol/L	$5.7 \times 10^{-15}$ mol/L	this work

-: undetected.

表3 盐酸二甲双胍样品中三聚氰胺和双氰胺的加标回收率及其RSD( $n=5$ )Table 3 Spiked recoveries of melamine and dicyandiamide and their RSDs in metformin hydrochloride samples ( $n=5$ )

Sample	Melamine					Dicyandiamide				
	Original/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Added/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Found/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Recovery/ %	RSD/ %	Original/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Added/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Found/ ( $\mu\text{g/L}$ )	Recovery/ %	RSD/ %
1 <sup>#</sup>	82.5	80.0	159.2	95.9	3.3	5.6	5.0	10.2	92.0	2.2
2 <sup>#</sup>	67.9	80.0	149.8	102.4	2.9	1.2	5.0	6.5	106.0	4.4
3 <sup>#</sup>	96.2	80.0	175.1	98.6	4.8	2.9	5.0	7.6	94.0	2.8

### 3 结论

本文制备了易与阳离子结合的 S-GQDs, 以其为载体, 结合 FASI 技术, 发展了一种双重富集的 CE 分析技术同时分离检测三聚氰胺和双氰胺。通过控制缓冲溶液的 pH, 使进样时间延长至 450 s, 不仅增大了进样量, 同时使样品离子与 S-GQDs 有充足的时间相互作用, 使样品离子在 S-GQDs 表面得到最大程度的吸附。该双重富集技术使灵敏度提高  $1.6 \times 10^5$  倍, 对三聚氰胺和双氰胺的检出限达  $2.6 \times 10^{-15}$  和  $5.7 \times 10^{-15}$  mol/L。该法成功用于二甲双胍样品中三聚氰胺和双氰胺的高灵敏检测, 对实际样品中三聚氰胺和双氰胺的检测有良好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] MacMahon S, Begley T H, Diachenko G W, et al. J Chromatogr A, 2012, 1220: 101
- [2] Draher J, Pound V, Reddy T M. J Chromatogr A, 2014, 1373: 106
- [3] Zhou Y F, Wang F H, Wang Z L, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(2): 159  
周艳芬, 王芳焕, 王泽岚, 等. 色谱, 2018, 36(2): 159
- [4] Sun Z A, Qi Y X, Wang X, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(8): 716  
孙治安, 祁玉霞, 王霞, 等. 色谱, 2018, 36(8): 716
- [5] Poma A, Brahmabhatt H, Watts J K, et al. Macromolecules, 2014, 47(18): 6322
- [6] Harstad R K, Johnson A C, Weisenberger M M, et al. Anal Chem, 2016, 88: 299
- [7] Hu L, Krylova S M, Liu S K, et al. Anal Chem, 2020, 92: 14251
- [8] Zhou Q Y, Wang L J, Liu Y, et al. Anal Chem, 2020, 92: 10620
- [9] Xiong F F, Jiang D D, Jia Q. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(1): 60  
熊芳芳, 江丹丹, 贾琼. 色谱, 2020, 38(1): 60
- [10] Li X, Yan Z F, Li L Z, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(6): 599  
李雪, 晏志凤, 李龙珠, 等. 色谱, 2021, 39(6): 599
- [11] Zhang Z X, Li X L, Ge A Q, et al. Biosens Bioelectron, 2013, 41: 452
- [12] Zhang Z X, Zhang C Y, Luan W X, et al. Anal Chim Acta, 2015, 888: 27
- [13] Zhang Z X, Luan W X, Zhang C Y, et al. Acta Chimica Sinica, 2017, 75(4): 403  
张召香, 栾文秀, 张超英, 等. 化学学报, 2017, 75(4): 403
- [14] Gupta V, Chaudhary N, Srivastava R, et al. J Am Chem Soc, 2011, 133(26): 9960
- [15] Wang F, Gu Z, Lei W, et al. Sensor Actuat B-Chem, 2014, 190: 516
- [16] Kumawat M K, Thakur M, Gurung R B, et al. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(2): 1382
- [17] Majumder T, Dhar S, Chakraborty P, et al. Nano, 2019, 14(1): 5530
- [18] Li S, Li Y, Cao J, et al. Anal Chem, 2014, 86: 10201
- [19] Chen H, Li W, Wang Q, et al. Electrochim Acta, 2016, 214: 94
- [20] Chen L, Wu C, Du P, et al. Talanta, 2017, 164: 100
- [21] Anh N T N, Doong R. ACS Appl Nano Mater, 2018, 1: 2153
- [22] He X Y, Zhou L, Nesterenko E P, et al. Anal Chem, 2012, 84(5): 2351