

固相萃取吸附材料在植物激素样品前处理中的应用新进展

林舒婷^{1,2}, 丁青青³, 张文敏^{3,4}, 张 兰³, 卢巧梅^{1,2*}

(1. 福州大学福建省高校测试中心, 福建 福州 350116; 2. 福州大学环境与资源学院, 福建 福州 350116;

3. 食品安全与生物分析教育部重点实验室, 福州大学化学学院, 福建 福州 350116;

4. 闽江师范高等专科学校化学与生物工程系, 福建 福州 350108)

摘要:植物激素在植物生长过程中具有重要作用,调节植物生长、发育及抗逆的各个过程。植物激素超微精准定量分析一直是植物生理学研究的瓶颈问题。植物激素的准确、高效检测目前大多是基于液相色谱-串联质谱联用技术。样品前处理是植物激素色谱-质谱分析中必不可少的一个步骤,直接影响后续检测方法的灵敏度和准确性。在植物激素各种前处理方法中,固相萃取(SPE)技术应用非常广泛。在萃取小柱基础上发展了多种新形式(分散固相萃取、磁性固相萃取、固相微萃取等,称之为SPE相关方法)。在上述SPE相关方法中,吸附材料的选择均是关键因素,决定了样品前处理过程的目标物提取、净化和富集效果。碳基材料(包括碳纳米管、石墨烯、碳氮化合物等)和有机骨架材料(包括金属有机骨架、共价有机材料)拥有结构可设计、比表面积大、稳定性良好等特性,非常适合作为吸附材料。分子印迹聚合物和超分子化合物依靠主-客体特异性分子识别作用,能显著提高样品前处理方法的选择性。本文重点针对植物激素样品前处理中的SPE技术,综述了近5年来上述几类功能化吸附材料的最新应用进展,并对其发展趋势进行展望。

关键词:吸附材料;植物激素;样品前处理;固相萃取;综述

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2021)12-1281-10

Novel adsorption material for solid phase extraction in sample pretreatment of plant hormones

LIN Shuting^{1,2}, DING Qingqing³, ZHANG Wenmin^{3,4}, ZHANG Lan³, LU Qiaomei^{1,2,*}

(1. Fujian College Association Instrumental Analysis Center of Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;

2. College of Environment and Resources, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;

3. Key Laboratory for Analytical Science of Food Safety and Biology (Ministry of Education), College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;

4. Division of Chemical and Biological Engineering, Minjiang Teachers College, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Plant hormones (PHs) are of significance in plant growth, as they regulate the various processes related to plant growth, development, and resistance. Sensitive and precise quantitative analysis of PHs is a bottleneck in plant science research. Currently, liquid chromatography-tandem mass spectrometry is used for the accurate and efficient detection of PHs. Sample pretreatment is an indispensable step in the chromatography-mass spectrometry analysis of PHs because it directly affects the sensitivity and accuracy of subsequent detection methods. Among various pretreatment methods for PHs, solid phase extraction (SPE) is the most widely used. Various new types of SPE, such as dispersive SPE, magnetic SPE, and solid phase microextraction, have been developed by modifying the extraction cartridge. The choice of adsorption material is the key factor in the abovementioned SPE methods, which has a decisive

收稿日期:2021-04-05

* 通讯联系人.Tel:(0591) 22867790,E-mail:luqm@fzu.edu.cn.

基金项目:国家自然科学基金(21705026);福建省自然科学基金(2021J01632).

Foundation item: National Natural Sciences Foundation of China (No. 21705026); Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2021J01632).

effect on the extraction, purification, and enrichment effects of the target substance in the sample pretreatment process. Carbon-based materials, including carbon nanotubes, graphene, carbon and nitrogen compounds, as well as organic frameworks, including metal organic frameworks and covalent organic materials, are suitable adsorption materials because of their designable structure, large specific surface area, and good stability. Molecularly imprinted polymers and supramolecular compounds show specific molecular recognition based on host-guest interactions, which can significantly improve the selectivity of sample pretreatment methods. In this paper, SPE-related technology and the abovementioned types of functionalized adsorption materials in the pretreatment of PHs prevalent in the past five years have been reviewed. The related development trends are also summarized.

Key words: adsorption material; plant hormone; sample pretreatment; solid phase extraction (SPE); review

植物激素 (plant hormones, PHs) 在植物生长过程中发挥着重要作用, 调节植物生长、发育及抗逆的各个过程。按照生理功能以及化学结构不同, PHs 可分为生长素类 (auxin, Aux)、赤霉素类 (gibberellins, GAs)、脱落酸 (abscisic acid, ABA)、细胞分裂素类 (cytokinins, CTKs)、乙烯 (ethylene, ETH)、油菜素内酯类 (brassinosteroids, BRs)、独脚金内酯类 (strigolactones, SLs) 和茉莉酸类 (jasmonic acids, JAs) 等 (基本信息见表 1)^[1,2]。据报道, Aux、CTKs、ABA、JAs 等含量约 1~100 ng/g FW (鲜重) 之间, GAs 低于 0.1 ng/g FW, BRs 含量最低 (少于 1 pg/g FW)^[3]。同时, 各类 PHs 又因为结构和官能团差异, 显示不同的酸碱性。例如, 酸性激素包括 Aux、GAs、ABA、JAs、SA 等几大类, ETH、BRs 和 SLs 总体表现为中性, CTKs 由于带有数目较多的氨基而表现为弱碱性。

鉴于植物内源激素含量少, 迫切需要高效灵敏的分析手段来准确测定 PHs 浓度。液相色谱-质谱系列技术 (包括 LC-MS、LC-MS/MS、UPLC-MS/MS) 具有分离快速、鉴定准确等优势, 在有机物定性、定量检测中应用广泛, 已成为目前 PHs 高灵敏度分析、交叉作用研究的最主流方法^[4-6]。

1 植物激素的样品前处理方法

植物组织中 PHs 含量少且浓度范围跨度大, 又

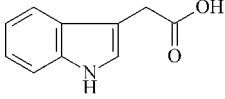
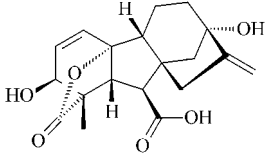
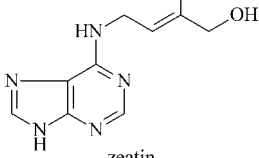
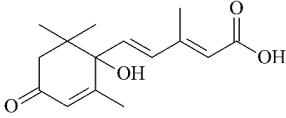

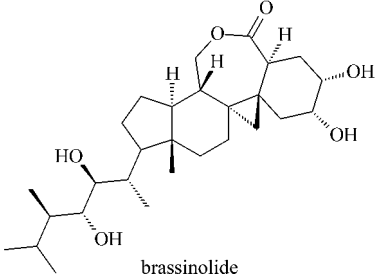
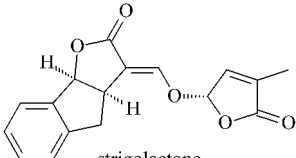
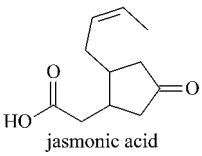
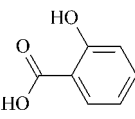
含有糖类、蛋白、色素等杂质成分, 分析前要选择适当的提取、纯化和富集步骤。根据“相似相溶原理”, 80% 甲醇是 PHs 分析最常用的提取剂。用有机溶剂提取内源激素时, 植物基质中其他组分会被一并提取, 故需要进一步净化。PHs 的纯化方法包括液液萃取、固相萃取和各种微萃取技术^[7,8]。此外, PHs 早期研究中, 受到前处理方法、检测仪器灵敏度等因素限制, 常用到几克甚至几十克植物材料, 这对于某些珍贵样品不利, 同时势必消耗更多的吸附材料和有机溶剂。

固相萃取技术 (solid phase extraction, SPE) 是 PHs 分离的经典前处理方法^[9], 具有溶剂消耗少、适用范围广等优势, 但传统 SPE 小柱存在容易堵塞、操作耗时等不足。基于 SPE 类似原理, 衍生发展了一些新技术, 包括基质分散固相萃取 (matrix solid phase dispersion extraction, MSPD)、分散固相萃取 (dispersive solid phase extraction, dSPE)、磁性固相萃取 (magnetic solid phase extraction, MSPE)、移液器尖端固相萃取法 (pipette tip solid phase extraction, PT-SPE)、固相微萃取 (solid phase microextraction, SPME) 等改进形式。上述方法在 PHs 样品前处理中都有应用。吸附剂材料是影响 SPE 系列方法萃取效率和选择性的关键因素, 也直接影响 PHs 检测的回收率和灵敏度等重要指标。

引用本文: 林舒婷, 丁青青, 张文敏, 张兰, 卢巧梅. 固相萃取吸附材料在植物激素样品前处理中的应用新进展. 色谱, 2021, 39(12): 1281-1290.

LIN Shuting, DING Qingqing, ZHANG Wenmin, ZHANG Lan, LU Qiaomei. Novel adsorption material for solid phase extraction in sample pretreatment of plant hormones. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(12): 1281-1290.

表 1 植物激素基本信息表
Table 1 Basic information of plant hormones

Type of plant hormones	Introduction	Representative structure	Common compounds and their abbreviations
Auxin (Aux)	Discovered in 1880, promote growth at low concentration while inhibit growth at high concentration.	 indole acetic acid	indole acetic acid (IAA) 4-chloroindole acetic acid (4-Cl-IAA) indole butyric acid (IBA) indole propionic acid (IPA) naphthalene acetic acid (NAA) 2-naphthoxyacetic acid (2-NOA) 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)
Gibberellins (GAs)	Discovered in 1934, promote cell elongation and germination, relieve seed dormancy, etc.	 gibberellic acid	gibberellic acid (GA ₃) gibberellin 1 (GA ₁) gibberellin 4 (GA ₄) gibberellin 7 (GA ₇)
Cytokinins (CTKs)	Discovered in 1955, promote cell division and bud differentiation, delay senescence, etc.	 zeatin	zeatin (ZT) dihydrozeatin (DHZ) isopentenyl adenine (iP) zeatin riboside (ZR) kinetin (KT) 6-benzylaminopurine (BA)
Abscisic acid (ABA)	Discovered in 1963, promote dormancy, close stomata, increase stress resistance, etc.	 abscisic acid	abscisic acid
Ethylene (ETH)	Discovered in 1901, the only gaseous plant hormone, promote organ shedding, stomata closure and fruit ripening, etc.	 ethylene	ethylene
Brassinolides (BRs)	Discovered in 1979, promote cell elongation and division, enhance stress resistance, etc.	 brassinolide	brassinolide (BL) 2,4-epibrassinolide (2,4-epiBL)
Strigolactones (SLs)	Discovered in 1966, promote the symbiosis of plants and soil microorganisms, etc.	 strigolactone	strigolactone (SL) 5-deoxystrigol
Jasmonic acids (JAs)	Discovered in 1962, close stomata and enhance stress resistance.	 jasmonic acid	jasmonic acid (JA) methyl jasmonate (MeJA)
Salicylic acid (SA)	Discovered in 1992, enhance stress resistance.	 salicylic acid	salicylic acid

2 植物激素的固相萃取吸附材料

本文重点针对 SPE 及其有关技术,讨论碳基材料、有机骨架化合物以及选择性更强的分子印迹聚合物、超分子化合物等几类功能化吸附材料在 PHs 样品前处理中的最新应用。

2.1 碳基材料

碳元素存在许多同素异形体。碳纳米管、石墨烯等材料具有比表面积高、化学稳定性好、易于功能化修饰等性能,作为 PHs 的固相萃取吸附剂研究非常活跃。

2.1.1 碳纳米管

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)是由石墨片层以 sp^2 杂化围绕中心轴卷曲而成,有单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)和多壁碳纳米管(multiwalled Carbon Nanotubes, MWCNTs)两类。自 1991 年发现以来,CNTs 就以其良好的机械强度、吸附能力和化学稳定性等特点在样品前处理领域中应用广泛^[10]。

CNTs 对有机物有很强的亲和力,尤其对结构中含有苯环、萘环的目标物。Wang 等^[11]首次将 MWCNTs 用作 SPE 吸附剂来萃取豆芽样品中 IBA 和 NAA。实验选择 80 mg MWCNT 吸附材料,1 mL 甲醇-水溶液(90:10, v/v)洗脱,结果表明,提取和净化效果明显优于商品化 C_{18} -SPE 小柱。该 HPLC 方法回收率大于 81.4%,检出限低至 3.0 ng/mL。

固相微萃取(SPME)是一种非溶剂型微萃取技术。其中,中空纤维(hollow fiber, HF)膜保护萃取方式既能保证吸附材料免受复杂基质的干扰,又能利用 HF 孔洞结构提高目标物萃取的选择性。国内师彦平课题组利用 CNTs 具有表面积大、吸附能力高的结构特点,采用溶胶-凝胶技术和表面活性剂辅助分散法将 CNTs 固定在 HF 壁孔中,制备成一种新型的微萃取材料-碳纳米管增强的中空纤维(CNTs-HF),用于一系列化合物的 SPME 萃取富集。在 PHs 应用上,该课题组开发了基于 β -环糊精修饰碳纳米管的中空纤维固相微萃取技术(CNTs- β -CD-HF-SPME)^[12]。与单纯 HF 材料相比,CNTs- β -CD-HF 材料孔洞结构明显减少,但该材料的富集效果和选择因子却非常理想,对 NAA 和 2-NOA 的富集倍数分别为 275 和 283 倍,远高于 CNTs-HF 材料(153 和 118 倍)和常规 HF 材料(34 倍和 95 倍),表明 β -环糊精和 CNTs 的加入,增强了材料与目标

物之间的疏水作用和尺寸效应。随后,课题组又相继提出碳纳米管增强的中空纤维电膜萃取(CNTs-HF-EME)^[13]。在该研究中,以电迁移作为萃取动力来加快传质过程,加入 CNTs 有助于提高萃取性能和方法灵敏度,对番茄样品中 NAA 和 NOA 进行检测,样品提取时间缩短至 30 s。在前期研究的基础上,又改进提出了 N 掺杂碳纳米管的中空纤维固相微萃取法(N-doped CNTs-HF-SPME)^[14]。通过 N 掺杂引入了更多碱性位点和正电荷表面,对 2 种 Aux 的萃取效果顺序为 N-doped CNTs-HF-SPME>CNTs-HF-SPME>HF-SPME,证实 N 掺杂碳纳米管能改善萃取性能。

乙烯是唯一的一类气态植物激素,具有调控果实成熟和叶片衰老的作用,也是一种被公认为可安全处理农产品的激素组分,在水果采摘前和收获后都有广泛应用。CNTs 材料在 ETH 检测上有不少应用^[15-17]。2020 年,Chen 等^[17]制备了一种基于单壁碳纳米管的纳米复合材料(Cu-Tm-coated MoS₂/SCNT),用于实时检测不同水果表面的 ETH 释放量,检测灵敏度低至 0.1 ng/mL。

2.1.2 石墨烯

作为一种新型二维碳纳米材料,石墨烯(graphene, G)具有蜂窝状的晶格结构^[18]。G 及其复合材料在样品前处理中的应用与 CNTs 类似,比表面积大、 π - π 相互作用强等特性使其对有机物表现出优异吸附性。在吸附过程中直接使用 G 容易发生团聚,故在实际应用中,通过改性修饰来提高 G 材料的吸附选择性和分散性。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为石墨烯的重要衍生物之一,其制备过程大致如下:以 Hummers 及其改进方法为例^[19],反应体系由石墨、NaNO₃、KMnO₄ 以及浓 H₂SO₄ 组成,产物经冷冻干燥、超声处理后获得 GO。GO 表面含有亲水性含氧基团(例如羧基、羟基等),更容易被结构修饰。

Wang 等^[20]分别制备了 SiO₂、GO 硅球(GO/SiO₂)、三(吡啶基)甲烷复合 GO 硅球(Ntim-GO/SiO₂)等 3 种材料作为 SPE 小柱的吸附剂,用于 SA 萃取。研究者发现 Ntim-GO/SiO₂ 与酸性目标物之间存在更多的氢键和疏水作用位点,同时 Ntim 与 GO 形成协同效应,因此萃取效果最高。将 GO 进一步还原,获得的还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)同样含有少量含氧官能团,有利于提高吸附作用位点和制备成各种复合材料。Li

等^[21]采用化学共沉淀法制备磁性 G,再将 β -CD 修饰到其表面,合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}@ \beta\text{-CD}$ 作为 MSPE 技术的吸附剂。基于 β -CD 的主-客体分子识别能力,对具有咪唑环的 IAA 和 IPA、具有萘环的 NAA 和 2-NOA 表现出理想的特异性吸附,选择因子介于 1.01~2.44 之间。2018 年,Chen 等^[22,23]合成类似材料,研究了蔬菜样品中多种 PHs 的残留情况。引入离子液体 (ionic liquid, IL) 可提供较多的氢键、疏水、静电作用位点,并显著提高萃取效果。Cao 等^[24]制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{GO}/\beta\text{-CD}/\text{IL}$ 复合材料,比表面积和孔体积分别为 $55.44 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔径平均为 15.91 nm ,萃取效果优于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{GO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{GO}/\beta\text{-CD}$ 以及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{GO}/\text{IL}$ 。随着原位 SPME 发展,Fang 等^[25]制备了一种基于 C_{18} 和二烯丙基二甲基氯化铵的氧化石墨烯 ($\text{C}_{18}@ \text{GO}@ \text{PDDA}$) 复合材料,首次实时追踪了镉胁迫下芦荟样品中 SA 的浓度变化。

作为传统 SPE 小柱的微量化改进装置,移液器尖端固相萃取法 (PT-SPE) 需要的吸附剂和有机溶剂量更少,更符合绿色化学要求。Wang 等^[26]采用 Hummers 方法,以 GO、聚吡咯和过硫酸钾等混合物合成了一种新型氧化石墨/聚吡咯 (GO/Ppy) 泡沫材料。加入聚吡咯能扩大材料的比表面积、增加亲水基团。 3.0 mg 材料吸附填充于 $50 \mu\text{L}$ 移液器枪头中,经过 2.0 mL 甲醇-氨水 (80:20, v/v) 洗脱后进行 HPLC-DAD 检测,3 种 Aux 回收率大于 89.4%。2018 年,同课题组通过点击化学制备了新型离子液体-硫醇-氧化石墨烯 (IL-TGO)^[27] 作为 PT-SPE 吸附剂,加入硫醇和离子液体可防止石墨烯片聚集。方法对 IAA、NAA 和 2,4-D 的吸附量分别为 21.7、41.8 和 $30.7 \mu\text{g}/\text{mg}$,萃取机理涉及离子交换、静电、氢键和 π - π 堆积等多重作用。

dSPE 技术于 2003 年首次提出^[28],将吸附剂直接分散在样品溶液中,具有萃取快速、样品消耗少等优点。Zhang 等^[29]将氧化石墨烯 SiO_2 纳米复合材料 ($\text{SiO}_2@ \text{GO}$) 作为 dSPE 吸附剂,优化了吸附剂用量、样品溶液 pH 值、解吸溶液等参数,最终在拟南芥、桃子等 5 种植物样品中实现了 4 种 Aux 的快速提取纯化。

磺化石墨烯 (sulfonated graphene, SG) 也可以避免单纯 G 的团聚现象,有效增强材料的稳定性。Ling 等^[30]将聚 (3,4-乙炔二氧噻吩) (PEDOT) 和 SG 组成的导电复合膜 (PEDOT-SG) 电化学沉积在

碳纤维束上,基于 SPME 方法来提取 JA 和 MeJA,富集倍数超过 420 倍。

2.1.3 石墨炭黑材料

石墨炭黑 (graphitized carbon black, GCB) 是一类典型的疏水性材料,由炭黑在惰性气体中高温煅烧获得。基于 GCB 能与植物叶绿素存在极强的 π - π 作用,故在 PHs 样品前处理中常作为 dSPE、QuEChERS 等方法的净化吸附剂^[31,32],用于去除植物基质中其他干扰物。

冯钰锴团队^[33]选择 GCB 作为 dSPE 方法的分散剂和吸附剂,建立了 dSPE-UPLC-MS/MS 高通量分析包括 Aux、CTKs、GAs、JAs 等在内的 54 种 PHs,方法回收率为 80.3%~120.4%,并成功地用于研究水稻中内源激素的时空分布。Sutcharitchan 等^[34]以 39 种 PHs 为研究对象,选择 C_{18} 、伯仲胺 (primary secondary amine, PSA)、GCB 等材料中的一种或组合几种,作为 dSPE 吸附剂,发现 C_{18} 对所有目标物的保留行为较弱,PSA 对酸性和极性激素有较强的亲和力,而 GCB 对 CTKs 吸附明显,导致该类激素的洗脱回收率低于 10%。2020 年,Jiang 等^[35]选择聚乙烯基吡咯烷酮-石墨炭黑 (PVPP-GCB) 作为 dSPE 吸附剂,再结合阳离子交换 SPE 方法来净化茶叶基质,用于 13 种酸性 PHs 及其类似物的分离检测,探讨了生物 (害虫侵害) 和非生物 (光照) 胁迫下不同时期茶叶样品中激素含量变化,对深入了解 PHs 对茶叶生长发育及胁迫响应的机制具有指导意义。

2.1.4 碳氮材料

碳、氮两种元素通过 sp^2 杂化形成的层状碳基材料称为氮化碳。石墨化氮化碳 (graphitized carbon nitride, $g\text{-C}_3\text{N}_4$) 兼具离域大 π 键、良好分散性和生物兼容性,是理想的吸附材料^[36]。Qiangba 等^[37]合成 $g\text{-C}_3\text{N}_4@ \text{SiO}_2$ 复合材料时发现,加入 HCl 对材料进行质子化可提高萃取效率,对 IBA 等目标物的吸附容量在 $500 \sim 558.8 \mu\text{g}/\text{g}$ 范围,回收率达到 81.1%~121.8%。Xie 等^[38]制备了基于 Au 掺杂 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料 ($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Au}$) 的分子印迹聚合物膜,用于特异性识别 GA_3 ,方法灵敏度高、选择性好。

2020 年,本课题组^[39]基于氧化碳氮材料 (oxygenated carbon nitride, OCN),合成了一种鱼鳞状磁性纳米复合材料 ($\text{Co}@ \text{Co}_3\text{O}_4/\text{OCN}$)。通过在 OCN 纳米片上原位掺杂氮,增加材料的吸附位点。该材料表现出良好的分散性,用作 MSPE 高效吸附

剂实现了 3 种 Aux 的吸附萃取。选择对镉有明显富集作用的紫苏植物作为实际样品,揭示了镉胁迫下不同部位 Aux 的含量响应规律。

2.1.5 其他碳材料

碳纤维(carbon fibers, CFs)材料具有良好的化学稳定性。2019年,Zou等^[40]合成了新型碳纤维涂层(CCFs),将*N,O*-双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺试剂直接在纤维上衍生,采用GC-MS技术分析小麦样品中JA、IAA、ABA。该铅笔型CCFs-SPME装置可实现提取/衍生化、进样等过程快速完成。次年,同课题组开发了碳纤维离子液体材料(CFs-IL)作为SPME涂层^[41],结合LC-MS/MS法高灵敏萃取和检测13种激素(包括中性、酸性和碱性组分),检出限为1.3~55.7 pg/mL。

过渡金属碳化物材料具有类G结构,统称为MXene,研究正兴起。 Ti_3C_2 MXene具有二维微裂纹结构,比表面积大、孔隙率高,适合用于PHs提取。2021年,Luo等^[42]制备了磁性吸附剂 $Fe_3O_4@Ti_3C_2@\beta$ -CD,结合原位衍生和UPLC-MS/MS技术,在单一油菜籽(4~6 mg)中获得了12种PHs超微量和时空分布的信息。碳基材料在PHs固相

萃取系列方法中的应用见表2。

2.2 金属有机框架材料

金属有机框架材料(metal organic frameworks, MOFs)是一类由金属离子及有机配体自组装而成的多孔材料,分为IRMOFs系列、ZIFs系列、UiO系列以及MILs系列^[43]。这种无机-有机杂化材料具有结构多样化、比表面积大、表面易修饰、孔径尺寸可调节等特点,适合作为PHs样品前处理的固体吸附剂。

2.2.1 IRMOFs 系列

IRMOFs系列材料具有立方体结构、孔容积较大,其中MOF-5(也称IRMOF-1)最具有代表性。Hu等^[44]采用共价键和法首次制备磁性MOF-5材料,对非极性(多环芳烃)和极性化合物(赤霉素类)均显示出优异的富集能力。他们先对 Fe_3O_4 微球进行羟基化和氨基化改性,制备成 $Fe_3O_4-NH_2$ 磁球;然后采用六水合硝酸锌以及对苯二甲酸合成MOF-5材料;紧接着,将上述MOF-5和 $Fe_3O_4-NH_2$ 在120℃条件下水热反应10h,即制得磁性MOF-5材料。结合LC-MS/MS方法,实现了植物样品中 GA_3 、 GA_1 、 GA_7 和 GA_4 的高灵敏分析。

表 2 碳基材料在植物激素固相萃取系列方法中的应用

Table 2 Application of carbonyl materials in SPE-related methods for plant hormone analysis

Adsorbent	Analytical method	Analyte	Detection limit	Sample	Reference
MWCNTs	SPE-HPLC	IBA, NAA	1.2-3.0 ng/mL	bean sprouts	[11]
CNTs- β -CD-HF	SPME-HPLC	NAA, 2-NOA	0.8-1.5 ng/g	tomato	[12]
CNTs-HF	EME-HPLC	NAA, 2-NOA	1.5-2.0 ng/g	tomato	[13]
N-doped CNTs-HF	SPME-HPLC	NAA, 2-NOA	1.0-1.5 ng/g	tomato	[14]
Ntim-GO/SiO ₂	SPE-HPLC	SA	0.50 ng/mL	honey	[20]
Fe ₃ O ₄ /RGO@ β -CD	MSPE-HPLC	NAA, 2-NOA	0.67 ng/g	tomato	[21]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /GO/ β -CD	MSPE-LC-MS/MS	NAA, 2,4-D, etc	0.04-0.28 ng/g	cucumber, tomato, sprouts, asparagus lettuce and cabbage	[23]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /GO/ β -CD/IL	MSPE-LC-MS/MS	Aux, CTKs	0.01-0.18 ng/g	cabbage, cucumber, tomato, eggplant and sprouts	[24]
C ₁₈ @GO@PDDA	SPME-HPLC	SA, 3-SA	1.8-2.8 ng/mL	aloe	[25]
GO/Ppy	PT-SPE-HPLC	IPA, IBA, NAA	1.2-1.7 ng/g	papaya	[26]
IL-TGO	PT-SPE-HPLC	IAA, NAA, 2,4-D	4.0-26 ng/g	bean sprouts	[27]
SiO ₂ @GO	dSPE-HPLC	Aux, ABA	30-50 ng/mL	arabidopsis, peach, cucumber, ginger and tomato	[29]
PEDOT-SG	SPME-HPLC	JA, MeJA	0.05-0.5 ng/mL	winter flower	[30]
GCB	dSPE-LC-MS/MS	Aux, CTKs, GAs, JAs, SA	0.02-31.09 fmol	rice	[33]
C ₁₈ , PSA, GCB	dSPE-LC-MS/MS	ABA, Aux, GAs, CTKs	<10 ng/g	Chinese medicine	[34]
PVPP-GCB	dSPE-LC-MS/MS	ABA, Aux, GAs	0.1-120.1 ng/g	tea	[35]
g-C ₃ N ₄ @SiO ₂	SPE-HPLC	Aux, SA	1.9-5.7 ng/mL	coconut water	[37]
Co@Co ₃ O ₄ /OCN	MSPE-LC-MS/MS	IAA, IPA, IBA	0.2-4.0 pg/mL	perilla frutescens	[39]
CCFs	SPME-GC-MS	JA, IAA, ABA	0.04-0.17 ng/mL	tomato	[40]
CFs-IL	SPME-LC-MS/MS	Aux, ABA, GAs, CTKs, SA, JAs, BRs	1.3-55.7 pg/mL	tomato	[41]
Fe ₃ O ₄ @Ti ₃ C ₂ @ β -CD	MSPE-UPLC-MS/MS	GAs, Aux, ABA, JA	2.18-45.39 pg/mL	oilseed	[42]

Yaghi 等^[45]合成了手性 MOF-520 材料,用于醇类、苯酚类和羧酸类等 16 种代表性化合物(包括 JA 和 GA₃ 两类激素异构体)的分析。该方法精确计算了 2 种 GA₃ 异构体中部分碳-碳单键、双键键角的细微差别,还实现了(-)-JA 和(+)-JA 异构体的选择性区分,改变了 JA 绝对构型及晶体结构研究相对缺乏的现状。

2.2.2 ZIFs 系列

ZIFs 系列是一类沸石咪唑酸酯骨架的 MOF,经典代表性物质 ZIF-8 具有良好的化学稳定性、极大的比表面积和适宜的小孔尺寸,非常适合吸附小分子化合物。You 等^[46]通过一锅煮法制备了沸石咪唑酯骨架-8/聚(甲基丙烯酸甲酯-乙二醇二甲基丙烯酸酯)(ZIF-8/poly(MMA-EGDMA))整体包覆的搅拌棒吸附萃取(SBSE)涂层,用于分析苹果和梨中的 5 种 PHs,检出限为 0.11 ng/mL。与商品化聚乙二醇(PEG)和聚(MMA-EGDMA)涂层相比,该涂层具有氢键、疏水和静电等多重相互作用,提取效率更高。2018 年,Xu 等^[47]通过微波辅助加热法制备了 ZIF-8@SiO₂核-壳微球,发现经 3 次涂层后,材料的比表面积高达 977.058 m²/g,用于 Aux 和 CTKs 两类激素的萃取,回收率介于 82.7%~111.0%。

师彦平团队合成了基于聚沸石咪唑盐-67(ZIF-67)骨架的磁性羟基化多壁碳纳米管复合材料(Fe₃O₄-MWCNTs-OH@poly-ZIF67),对多苯环和多羧基结构的分析物表现出良好的萃取能力和选择性^[48],成功测定了水果样品中痕量 NAA 残留。在 ZIF-67 研究基础上,该课题组通过室温化学沉淀法首次制备了圆柱形沸石咪唑骨架(ZIF-Eu)材料,并将羧基多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)缠绕在 ZIF-Eu 周围,由此获得磁性纳米复合材料 Fe₃O₄-MWCNTs-COOH/ZIF-Eu。该材料对 NAA 萃取效果理想,对苯、酚和酮类化合物萃取能力较差。经对比发现,该复合材料的吸附性能优于单纯 Fe₃O₄-MWCNTs-COOH 和 ZIF-Eu 两种材料^[49]。2021 年,He 等^[50]将 ZIF-67 煅烧生成磁性 Co 和 N 掺杂的多孔碳结构(Co@NC),该前体既能提供石墨碳,还可作为微孔有机网络材料(MON-2NH₂)核-壳结构的中心。最终制备钴掺杂的碳氮-微孔有机网络(Co@NC-MON-2NH₂)复合材料作为 MSPE 吸附剂,用于蔬菜中 SA、NAA 等 4 种激素的分析,证实 MON 是一种很有前景的新型吸附材料。

2.2.3 UiO 系列

UiO 系列由金属锆与有机配体配位形成,与 ZIF 系列相比,中心离子与配体之间的结合力更强、稳定性更好。Liu 等^[51]通过溶剂热法合成 UiO-67,首次作为 dSPE 吸附剂,同时富集水果样品中的 8 种 PHs。2018 年,本课题组在 MOFs 材料 UiO-66 基础上,合成了聚丙烯腈静电纺丝(UiO-66/PAN)纳米纤维^[52],纤维的三维网络结构有利于萃取过程的快速传质。结合 PT-SPE-HPLC 法用于 4 种 Aux 富集和检测,方法有机溶剂用量少,检出限介于 0.01~0.02 ng/mL。

2.2.4 MILs 系列

MILs 系列 MOFs 是一类三维的、具有类似沸石拓扑结构的多孔金属-羧酸化合物。2020 年,Qin 等^[53]制备了介孔二氧化硅纳米颗粒-金属有机骨架(MSN@MIL-101(Fe))复合材料,结合 dSPE 方法萃取 5 种 PHs,最终在绿豆芽中检出 IAA 和 ABA。方法灵敏度和富集效果都明显优于上述 SiO₂@GO^[29]以及 UiO-67 材料^[51]。MOFs 材料另一个很重要的应用领域是气体吸附与分离,在气态 ETH 萃取方面有初步尝试。Zhang 等^[54]合成了一种开放金属位点的复合材料(MIL-101-Cr-SO₃Ag),发现金属位点和 π 络合物的引入能提高 ETH 吸附的选择性。

2.2.5 其他 MOFs 材料

MOF-199(也称 HKUST-1)材料普遍基于 1,3,5-均三甲苯甲酸和硝酸铜配位制备,具有不饱和金属位点和优良稳定性。Zhang 等^[55]制备了新型杂化涂层 MOF-199/CNTs 用于几种水果样品中痕量 ETH 无损分析。实验结果表明,掺杂 CNTs 可提高材料的耐腐蚀性和富集能力,材料萃取容量高达 80 μ g/L,检出限为 0.016 μ g/L。

2016 年,Zhang 等^[56]合成了基于对苯二甲酸铜的金属骨架(CuTPA MOF)复合材料(表面积为 708 m²/g,总孔体积为 0.39 cm³/g)。在 4 L 容器中,每 50 mg MOF 材料可吸收和释放 ETH 高达 654 μ L/L。该研究为水果采摘后应用 ETH 诱导和促进果实成熟提供支持。随后,该课题组开发了另一种基于铝盐修饰金属骨架材料的新型纳米颗粒(Al-MOF)^[57],用于 ETH 的存储和释放研究。该材料在低于 101.3 kPa 的不同压力下,对 ETH 具有恒定的吸附速率。在标准大气条件下,ETH 吸收率为 41.0 cm³/g,与 MIL-101 材料的吸附能力(42.0 cm³/g)相当。这项技术能实现 ETH 存储和释放的

精确控制,有望推广应用于农业和食品加工行业。MOFs 材料用于 SPE 系列方法的汇总见表 3。

2.3 共价有机框架材料

共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)主要由轻质元素(C、H、O、N、B等)通过共价键连接而成,于2005年提出,成为继MOFs之后另一类重要的三维有序材料^[58]。目前,COFs合成方法包括水热法、室温合成法、微波辅助法等。该类材料在PHs吸附萃取中的研究还相当稀少,尚有很大的应用前景。

根据共价键官能团不同,COFs材料细分为含硼类、三嗪类、亚胺类。其中,亚胺类COFs以醛胺脱水缩合发生席夫碱反应,合成条件简单、应用较为广泛^[59]。2020年,Li等^[60]以Fe₃O₄纳米颗粒为磁芯,1,3,5-三甲酰基间苯三酚(Tp)和2,6-二氨基蒽醌(DA)发生席夫碱缩合反应。合成Fe₃O₄@COF(TpDA)材料的壳层厚度约75nm,比表面积高达180.2m²/g。结合MSPE-HPLC-DAD方法,首次用于果蔬样品中7种Aux萃取,检出限介于4.68~7.51ng/mL。

2.4 分子印迹聚合物

作为一类高选择性材料,分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymer, MIP)在样品前处理领域应用广泛。中山大学李攻科课题组较早将MIP应用于Aux^[61,62]、BRs^[63,64]、GAs^[65]等几类激素的特异性分析。Campanella等^[66]在没有模板分子的情况下,开发了一种以4-乙烯基吡啶(4-VP)为功能单体、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TRIM)为交联剂的新型聚合物,能实现IAA特异性萃取。2018年,Li等^[67]合成了纤维素磁性分子印迹聚合物微球,选择 β -CD和4-VP两种功能单体来增强识别IAA的能力。类似地,Wang等^[68]选择甲基丙烯

酸(MAA)和 β -CD功能单体,合成了聚合物 β -CD/MAA-MIPs,对Aux的选择性吸附效果优于常规 β -CD-MIPs及MAA-MIPs等材料,再次印证了双功能单体能提供更多吸附位点,有利于增强特异性识别能力。

在分子印迹树脂应用上,凹凸棒石/亲水性分子印迹整体树脂(AT/HMIMR)材料具有比表面积大、亲水性能优的特点,其中,凹凸棒石具有纳米多孔结构和一定的阳离子交换能力,作为PT-SPE吸附剂能实现植物样品中Aux选择性萃取^[69,70]。Aihebaier等^[71]提出微萃取棒分子印迹方法(MI- μ -SPE),通过在HF中填充MIP颗粒形成微萃取棒,借助HF的孔洞效应和保护作用,可以选择性地优先吸附IBA。结合HPLC方法对绿豆芽中IBA检出限为7.5ng/g。

以KT为模板分子,Han等^[72]提出离子液体杂化分子印迹材料-过滤头固相萃取法(IL-HIM-FSPE)测定豆芽中2种CTKs。Wang等^[73]使用腺嘌呤为模板分子,开发了3-氨基苯酚-六亚甲基四胺(MIAPH)分子印迹树脂,用于选择性识别KT和BA,萃取效果优于HLB和C₁₈等商品化吸附剂。本课题组将分子印迹和固相微萃取相结合,开发分子印记固相微萃取涂层(molecularly imprinted solid phase microextraction, MISPME)^[74-77],分别实现了CTKs和Aux两类激素的选择性萃取。结合HPLC-DAD检测法,对IAA和IPA的富集因子分别为158和146,对2种CTKs的检出限为0.3ng/mL。自制MISPME涂层具有分子印迹识别、静电引力、 π - π 相互作用等多重吸附机理。

2.5 超分子化合物

超分子(supramolecular)化合物凭借空间匹配效应和主-客体分子识别能力,在样品前处理应用中

表 3 金属有机骨架材料在植物激素固相萃取系列方法中的应用

Table 3 Application of metal-organic frameworks in SPE-related methods for plant hormone analysis

Adsorbent	Pretreatment	Analyte	Recovery/%	Sample	Reference
MOF-5	MSPE	GAs	71.8-127.4	buckwheat seedling	[44]
ZIF-8/poly(MMA-EGDMA)	SBSE	ABA, Aux, SA	82.7-111.0	apple, pear	[46]
ZIF-8@SiO ₂	dSPE	Aux, CTKs	73.2-89.6	navel orange	[47]
Fe ₃ O ₄ -MWCNTs-OH@poly-ZIF67	MSPE	NAA	92.4-96.3	apple	[48]
Co@NC-MON-2NH ₂	MSPE	SA, NAA, 1-NOA	77.9-114.4	tomato, mung bean sprout, cucumber	[50]
UiO-67	dSPE	GA ₃ , Aux	89.3-102.3	grapefruit, apple, pear	[51]
UiO-66/PAN	PT-SPE	Aux	88.3-105.2	watermelon, mung bean sprouts	[52]
MSN@MIL-101(Fe)	dSPE	ABA, Aux	76.1-113.0	mung bean sprouts	[53]
MOF-199/CNTs	SPME	ETH	86.8-105.0	durian husk, wampee, blueberry, grape	[55]
CuTPA MOF	SPME	ETH	-	banana, avocado	[56]

-: not mentioned.

一般作为吸附材料的改性剂。环糊精、冠醚、杯芳烃和葫芦脲等各类超分子化合物均能辅助提高目标物的萃取选择性^[78]。基于 β -CD“外亲水、内疏水”的分子结构,PHs 很容易被吸附到立体疏水空腔中,经 β -CD 改性的 CNTs、GO、MIP 等复合材料萃取选择性都明显增强^[12,21-24,42,67,68]。

杯芳烃被认为是第三代超分子化合物的典型代表。三嗪改性硅胶杯芳烃(NCS)是一种混合模式吸附剂,吸附机理包括空腔尺寸、疏水性、氢键、 π - π 作用等。NCS-SPE-HPLC 方法已成功用于测定辣椒和小麦样品不同生长部位的 IAA 和 IBA,选择性吸附行为和理论计算的结果相符合^[79]。

作为第四代超分子化合物,葫芦脲($CB_{[n]}$, $n = 5 \sim 8, 10, 14$ 等)呈桶形结构,拥有亲水性端口和疏水性空腔。该类化合物端口的羰基带负电,容易与带正电的有机物发生分子间相互作用。CTKs 类激素含有腺嘌呤和苯基脲母环结构,呈现一定的正电性,适合被 $CB_{[n]}$ 选择性萃取。Zhang 等^[80]首先在水条件下合成 $CB_{[8]}$ 材料,氮气保护下缓慢滴加 3-异氰基酰氨基丙基三乙氧基硅烷,完成 $CB_{[8]}$ 功能化修饰形成过羟基葫芦脲($PCB_{[8]}$),再加入 $Fe_3O_4 @ SiO_2$ 微球,最终制备磁性的过羟基葫芦脲(MPC)材料,对 CTKs 的吸附量为 10.15~18.28 nmol,富集因子大于 200。该材料的吸附驱动力在于 $PCB_{[8]}$ 与分析物之间的主客体以及氢键相互作用。

3 总结和展望

新型固相吸附剂的研究是样品前处理研究领域的一项重要内容。综上所述,PHs 种类丰富、结构多样,含有羟基、氨基、羧基、苯环等作用位点,并带有一定的极性和酸碱碱性。碳基材料、有机骨架化合物、分子印迹聚合物等材料都具有物化性能优异、比表面积大、易于结构改性等特点,适合应用于 PHs 的吸附萃取。它们之间的作用机理主要涉及疏水、氢键、 π - π 堆积、主客体识别等多重作用力。

然而,G 材料的团聚问题导致吸附性能下降,碳氮材料制备过程存在缩聚不完全现象。部分 MOFs (IRMOF 系列)在空气或溶剂(水相)中不稳定,易导致结构坍塌或改变。COFs 材料质量很轻,通过简单离心法较难彻底分离,限制了其在 dSPE 方法中应用。MIP 技术中,模板分子流失、吸附过程较慢、萃取容量较低等问题亟待解决。超分子化合物较少能单独作为 SPE 有关方法的吸附材料。尽管

这些不足使得上述材料作为 SPE 有关方法的吸附剂应用上受到一定限制,然而,通过进一步功能化修饰或者制备性能更为优异的复合材料是一个重要的改进途径。同时,如何实现上述材料的低成本生产和大规模应用,也是未来重要的一个发展方向。不可否认,上述材料在 PHs 分析萃取中仍将发挥越来越大的作用。

此外,PHs 原位、超高灵敏度分析和时空分布研究逐渐热门。这要归功于分析方法(例如色谱-串联质谱技术配合各种衍生化增敏方法)和样品前处理技术(开发了性能更好的新方法和新材料)的同步发展,使得毫克级、亚毫克级鲜样甚至于单个叶片、花蕊、种子都能成为实际植物样品,PHs 分析将朝着更小样品量、更高灵敏度、更高通量等方向发展。

参考文献:

- [1] Santner A, Estelle M. *Nature*, 2009, 459: 1071
- [2] Li J, Li C Y. *Scientia Sinica (Vitae)*, 2019, 49(10): 1227
黎家, 李传友. *中国科学: 生命科学*, 2019, 49(10): 1227
- [3] Liu C M, Li D M, Guo C, et al. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2017, 47: 1355
刘翠梅, 李冬梅, 郭超, 等. *中国科学: 化学*, 2017, 47: 1355
- [4] Pan X Q, Wang X M. *J Chromatogr B*, 2009, 877(26): 2806
- [5] Lu Q M, Zhang W M, Gao J, et al. *J Chromatogr B*, 2015, 992: 8
- [6] Wang L Y, Zou Y L, Kaw H Y, et al. *Plant Methods*, 2020, 16: 54
- [7] Wu Q, Wang L, Wu D P, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(4): 319
吴倩, 王璐, 吴大朋, 等. *色谱*, 2014, 32(4): 319
- [8] Liu Y, Fang X A, Chen G S, et al. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2019, 113: 224
- [9] Auréa A E, Moisés C, Valérie L C, et al. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2016, 80: 641
- [10] Li W K, Shi Y P. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2019, 118: 652
- [11] Wang Z H, Xia J F, Han Q, et al. *Chin Chem Lett*, 2013, 24(7): 588
- [12] Song X Y, Ha W, Chen J, et al. *J Chromatogr A*, 2014, 1374: 23
- [13] Song X Y, Chen J, Shi Y P. *New J Chem*, 2015, 39: 9191
- [14] Han X F, Chen J, Shi Y P. *Talanta*, 2018, 185: 132
- [15] Esser B, Schnorr J M, Swager T M. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5752
- [16] Li Y, Hodak M, Lu W C, et al. *Nanoscale*, 2017, 9: 1687
- [17] Chen W Y, Yermembetova A, Washer B M, et al. *ACS Sens*, 2020, 5(6): 1699
- [18] Wang L, Zang X H, Wang C, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 42(1): 136
王璐, 臧晓欢, 王春, 等. *分析化学*, 2014, 42(1): 136
- [19] Zhu Y W, Murali S, Cai W W, et al. *Adv Mater*, 2010, 22: 3906
- [20] Wang N, Yu H, Shao S J. *J Sep Sci*, 2016, 39: 1700
- [21] Li N, Chen J, Shi Y P. *J Chromatogr A*, 2016, 1441: 24

- [22] Chen J Y, Cao S R, Xi C X, et al. *Food Chem*, 2018, 239: 911
- [23] Chen J Y, Cao S R, Zhu M, et al. *J Chromatogr A*, 2018, 1547: 1
- [24] Cao S R, Chen J Y, Lai G Y, et al. *Talanta*, 2019, 194: 14
- [25] Fang X A, Chen G S, Qiu J L, et al. *Talanta*, 2018, 184: 520
- [26] Wang L H, Wang M Y, Yan H Y, et al. *J Chromatogr A*, 2014, 1368: 37
- [27] Zhang H, Wu X Q, Yuan Y N, et al. *Food Chem*, 2018, 265: 290
- [28] Anastassiades M, Steven J, Štajnbaheer D, et al. *J AOAC Int*, 2003, 86: 412
- [29] Zhang X N, Niu J H, Zhang X T, et al. *J Chromatogr B*, 2017, 1046: 58
- [30] Ling X, Chen Z L. *Talanta*, 2017, 170: 337
- [31] Yao T T, Liu F, Jin X, et al. *Journal of Analytical Science*, 2019, 35(5): 543
姚恬恬, 刘翻, 金鑫, 等. *分析科学学报*, 2019, 35(5): 543
- [32] Xu X, Hou X, Han M, et al. *J Sep Sci*, 2020, 43: 788
- [33] Cai W J, Ye T T, Wang Q, et al. *Plant Methods*, 2016, 12(1): 47
- [34] Sutcharitchan C, Miao S, Li W T, et al. *Food Chem*, 2020, 322: 126766
- [35] Jiang C L, Dai J X, Han H L, et al. *J Chromatogr B*, 2020, 1149: 122144
- [36] Han L Z, Yang Y X, Zhang J, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(1): 28
韩丽珍, 杨艺欣, 张婧, 等. *色谱*, 2020, 38(1): 28
- [37] Qiangba G Z, Zhu G T, Yu Q W, et al. *Chem Res Chin Univ*, 2018, 34(4): 528
- [38] Xie H Z, Yang B, Li J P. *Chinese J Anal Chem*, 2020, 48(12): 1633
- [39] Ding Q Q, Chen H, Huang C H, et al. *Analyst*, 2020, 145: 5925
- [40] Zou Y L, Meng L Y, Cui M Y, et al. *Food Chem*, 2019, 274: 254
- [41] Jon C S, Zou Y L, Zhao J H, et al. *Anal Chim Acta*, 2020, 1137: 143
- [42] Luo Z F, Xu M W, Wang R Z, et al. *Phytochemistry*, 2021, 183: 112611
- [43] Wang X, Ye N S. *Electrophoresis*, 2017, 38: 3059
- [44] Hu Y L, Huang Z L, Liao J, et al. *Anal Chem*, 2013, 85: 6885
- [45] Lee S, Kapustin E A, Yaghi O M. *Science*, 2016, 353(6301): 808
- [46] You L, He M, Chen B B, et al. *J Chromatogr A*, 2017, 1524: 57
- [47] Xu X M, Wang X F, Liu M H, et al. *J Sep Sci*, 2018, 41: 3561
- [48] Li W K, Chen J, Zhang H X, et al. *Talanta*, 2017, 168: 136
- [49] Li W K, Zhang H X, Shi Y P. *Appl Surf Sci*, 2017, 416: 672
- [50] He X Q, Cui Y Y, Yang C X. *Talanta*, 2021, 224: 121876
- [51] Liu L J, Xia L, Wu C X, et al. *Talanta*, 2016, 154: 23
- [52] Yan Z M, Wu M, Hu B Q, et al. *J Chromatogr A*, 2018, 1542: 19
- [53] Qin P G, Zhu W L, Han L Z, et al. *Microchim Acta*, 2020, 187: 367
- [54] Zhang Y M, Li B Y, Krishna R, et al. *Chem Commun*, 2015, 51(13): 2714
- [55] Zhang Z M, Huang Y C, Ding W W, et al. *Anal Chem*, 2014, 86(7): 3533
- [56] Zhang B, Luo Y G, Kanyuck K, et al. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(25): 5164
- [57] Guan Y G, Teng Z, Mei L, et al. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 533: 207
- [58] Bai J, Lin Z A. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(12): 1251
白璟, 林子俺. *色谱*, 2019, 37(12): 1251
- [59] Chen L X, Wu Q, Gao J, et al. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2019, 113: 182
- [60] Li N, Wu D, Li X T, et al. *Food Chem*, 2020, 306: 125455
- [61] Zhang Y, Li Y W, Hu Y L, et al. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 7337
- [62] Hu Y L, Li Y W, Zhang Y, et al. *Anal Bioanal Chem*, 2011, 399: 3367
- [63] Zhang Z M, Zhang Y, Tan W, et al. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 6455
- [64] Pan J L, Huang Y C, Liu L, et al. *J Chromatogr A*, 2013, 1316: 29
- [65] Zhang Z M, Tan W, Hu Y L, et al. *Analyst*, 2012, 137(4): 968
- [66] Campanella B, Pulidori E, Onor M, et al. *Microchem J*, 2016, 128: 68
- [67] Li Z Y, Lu S T, Jin J Q, et al. *J Chromatogr B*, 2018, 1092: 343
- [68] Wang C J, Ding C Y, Wu Q W, et al. *Food Anal Methods*, 2019, 12: 1160
- [69] Wang M Y, Chang X C, Wu X Y, et al. *J Chromatogr A*, 2016, 1458: 9
- [70] Cao J K, Wang M W, Han D D, et al. *Food Chem*, 2019, 297: 124974
- [71] Aihebaier S, Muhammad T, Wei A, et al. *ACS Omega*, 2019, 4: 16789
- [72] Han Y H, Yang C L, Zhou Y, et al. *J Agric Food Chem*, 2017, 65: 1750
- [73] Wang M W, Liang S R, Bai L G, et al. *Anal Chim Acta*, 2019, 1064: 47
- [74] Zhang L, Lu Q M, Fan L B, et al. *China Patent*, ZL201210190681.3. 2013-12-04
张兰, 卢巧梅, 范良彪, 等. 中国专利, ZL201210190681.3. 2013-12-04
- [75] Zhang L, Lu Q M, Fan L B, et al. *China Patent*, ZL201210190656.5. 2013-12-11
张兰, 卢巧梅, 范良彪, 等. 中国专利, ZL201210190656.5. 2013-12-11
- [76] Zhang Q, Fan L B, Lu Q M, et al. *J Sep Sci*, 2019, 42: 2687
- [77] Lu Q M, Fan L B, Zhang L. *Asia-Pacific Journal of Chemistry*, 2019, 1(1): 13
卢巧梅, 范良彪, 张兰. *亚太化学期刊*, 2019, 1(1): 13
- [78] Li T, Wei F X, Yi L L. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(A10): 3962
李彤, 魏福祥, 伊丽丽. *功能材料*, 2007, 38(A10): 3962
- [79] Chen Y L, Yang L, Zhang W F, et al. *J Chromatogr Sci*, 2017, 55(3): 358
- [80] Zhang Q C, Li G K, Xiao X H, et al. *Anal Chem*, 2016, 88: 4055