

单泵柱切换离子色谱法分析复杂基体中痕量阴离子

钟莺莺^{1,2} 朱海豹¹ 裘亚钧² 朱岩¹

(1 浙江大学化学系, 杭州 310028; 2 宁波市出入境检验检疫局, 宁波 315012)

摘要 本文通过离子色谱与柱切换技术联用实现了高浓度样品基体中的痕量阴离子检测。分别研究了不同类型基体的处理方法, 使用商品化离子排斥柱和自制的聚合物色谱柱实现多种样品基体中痕量阴离子的检测。同时开发一种简化的单泵柱切换系统, 利用抑制器将 KOH 淋洗液转化为水作为前处理柱的淋洗液, 在同一个色谱系统中产生两种淋洗液, 实现色谱分离与前处理柱再生同步进行。采用离子排斥柱作为前处理柱分析了有机酸和有机酸盐中的三种常见阴离子, 检测限达到 0.1~1.7 $\mu\text{g/L}$, 方法相对标准偏差小于 5%, 样品加标回收率在 75.2%~114.6% 之间; 同时采用自制的色谱柱作为前处理柱在同一分析系统中实现多种样品基体中七种常见痕量阴离子的分析, 检测限在 0.4~2.3 $\mu\text{g/L}$ 之间, 方法相对标准偏差小于 4%, 样品加标回收率在 88.1%~109.5% 之间。该方法使用简便, 准确性高, 是一种极有利用价值的在线样品前处理技术。

关键词 柱切换; 离子色谱; 痕量阴离子; 复杂基体

中图分类号: O657.7⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-1035(2011)01-0078-05

Determination of trace anions in complex matrix by single-pump column-switching ion chromatography

ZHONG Yingying^{1,2}, ZHU Haibao¹, QIU Yajun², ZHU Yan¹

(1 Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China;

2 Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China)

Abstract In this study, trace anions in complex matrix of high concentration were determined using ion chromatography with single-pump column-switching technique. Various types of matrix treatments were investigated. Trace ions in multiple sample matrix were analyzed using both commercial ion exclusion columns and home-made polymer-based columns. In the meantime, a simplified single-pump-column-switching system has been developed. In this system, a suppressor is used to convert KOH eluent into water, which is used as the eluent for the pretreatment column. Therefore, in same chromatography system, two kinds of eluents can be produced, which allows chromatographic separation and pretreatment column regeneration processes to proceed simultaneously. In this research, ion exclusion columns were used as the pretreatment columns to analyze three ordinary anions in the organic acids and their salts. The detection-limits were tested as in the range of 0.1~1.7 $\mu\text{g/L}$, RSDs were less than 5%, and the recoveries were in the range of 75.2%~114.6%. In addition, by using the home-made polymer column in the same chroma-

收稿日期: 2010-12-03 **修回日期:** 2010-12-28

基金项目: 国家自然科学基金 20775070, J0830413, 浙江省自然科学基金 R4080124, Y4090104, Y4090078, 浙江钱江人才计划 2008R10028 资助。

作者简介: 钟莺莺(1982-), 女, 汉族, 浙江宁波人, 博士, 从事色谱分离研究。Email: farfarocan@gmail.com

通讯联系人: 朱岩, E-mail: zhuyan@zju.edu.cn

tography system, seven ordinary trace anions in multiple sample matrix were determined simultaneously. The detection limits were about 0.4~2.3 $\mu\text{g/L}$, RSDs were less than 4% and the recoveries were about 88.1%~109.5%. In conclusion, this column-switching technique is simple to use and with high accuracy, thus, is very useful for on-line sample pretreatment.

Keywords column-switching; ion chromatography; trace anions; complex matrix

1 引言

痕量阴离子的存在对于化学品的纯度有很大影响,化工产品中的离子杂质控制事关重大,尤其是在半导体仪器和液晶显示器制造领域,表面杂质离子的沉积会引起电路的缺陷^[1]。半导体工业中不同的酸溶液^[2-5]和有机溶剂^[6-8]被广泛用来清洗和刻蚀,为了避免杂质离子对产品产率、品质和性能的损坏,人们采用各种各样的技术测定原材料中痕量杂质的含量。自从离子色谱成为常规分析测试仪器以来,它已经取代了耗时耗力的湿法化学来测定有机化合物中的离子类杂质。一般来说,不同的样品需要不同的前处理方法,如果直接进样的话,一则会污染色谱系统,二则会有基体干扰,导致测量结果不准确。样品前处理方法一般根据样品的性质和后续的分析技术不同而定。在各种各样的样品制备方法中,柱切换由于其灵敏度高,前处理方法简单和操作简便,成为非常常用的基体消除方法之一^[9]。

柱切换离子色谱系统使用前处理柱进行样品在线前处理,将所需分析的离子从高浓度复杂基体中分离出来,通过浓缩柱浓缩,最后用分析柱分离检测。传统的柱切换系统需要两个淋洗液体系,因此需要两个泵,也就是两个色谱系统^[10-13],色谱配件繁多,操作过程繁琐。针对现有柱切换系统技术、方法存在的不足,本文开发了一种改进的柱切换系统,通过阴离子抑制器阳离子交换膜的作用,使淋洗液 KOH 通过电导池前转换成了去离子水。本来进入废液的电导池出口处的液体可以作为前处理柱所需要的流动相,这样本来需要两个淋洗液系统才能够完成的柱切换系统,用一个淋洗液系统即可完成,只用一台离子色谱仪就能保证常规阴离子的分析效果,工艺流程简化,色谱配件减少,节约溶剂。

2 实验

2.1 仪器与试剂

离子色谱仪:Dionex ICS 2100 (配电导检测器,一个六通阀和一个十通阀)(戴安公司,美国);电化学自再生抑制器 DZS-II A (厦门大学);阴离子抑制

器 ASRS(戴安公司,美国);Chromeleon 6.80 数据处理系统(戴安公司,美国);前处理柱:Dionex IonPac ICE-AS6 色谱柱(250×9mm);自制苯乙烯-二乙烯基苯-碳纳米管色谱柱(150×4.6mm);分析柱:Dionex IonPac AG11-HC 色谱柱(50×4mm, 50×2mm); Dionex IonPac AS11-HC 色谱柱(250×4mm, 250×2mm); Dionex IonPac AS19 色谱柱(250×4mm); Dionex IonPac AG19 色谱柱(50×4mm); Dionex ASRS 300 抑制器(4mm);Dionex KOH 自动淋洗液发生器;0.22 μm 滤膜滤头。

甲醇(色谱纯);去离子水用 Millipore Simplicity 净化至 18.2 M Ω ;用分析纯的各离子相应的盐类配制含各目标离子的标准储备液 1.000 mg/mL,放在聚四氟乙烯瓶中于 4℃ 避光保存;所用标准溶液为储备液逐级稀释所得。

2.2 样品配制

水溶性化合物用水配制成一定浓度溶液后经孔径 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样;非水溶性化合物经滤膜过滤后直接进样。

3 结果与讨论

3.1 离子色谱单泵柱切换系统的建立

传统的离子色谱柱切换系统需要两个色谱泵,分别为前处理柱和分析柱提供淋洗液;为了完成柱切换这一过程,至少需要两个进样阀,就造成整个分析系统复杂、昂贵,需要更多配件和使用更多淋洗液,导致结果的不确定因素增多,在切换过程中系统压力变大。为了克服这些缺点,有必要简化传统的柱切换色谱系统^[14-16],用一个色谱泵实现基体消除和样品分析。Shi^[17]等人用一个十通阀和一个六通阀代替了其他所有的阀,但是该色谱体系事实上被当作两个色谱体系,基体消除和样品分析各自分开,并不同步,总的分析时间过长。

针对现有柱切换技术存在的不足,本文设计了一种改进的柱切换系统(图1)。只用一台离子色谱仪就能保证常规阴离子的分析效果,实现高浓度复杂基体中痕量阴离子的分离与检测;同时又简化工艺,减少配件,节约溶剂。本文充分利用阴离子电化

学自再生抑制器中阳离子交换膜的作用,使 KOH 淋洗液在进入电导池前转换成去离子水,电导池出口处的液体可以作为离子排斥柱所需要的流动相,而不是作为废液。这样就节约了一个泵,称为单泵柱切换系统。

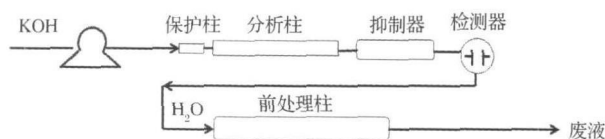


图 1 单泵柱切换系统示意图

Fig. 1 Instrument configuration of the single-pump column-switching system

3.2 单泵柱切换系统测定有机酸中的痕量阴离子

通常,有机酸基体的消除主要利用离子排斥柱实现。该色谱柱的分离原理主要是 Donnan 排斥,即完全离解的酸不被固定相保留,在死体积处被洗脱。而未离解的化合物不受 Donnan 排斥影响,能进入树脂的内微孔被保留。除 Donnan 排斥之外,其主要分离机理还包括空间排阻,即保留时间与样品分子的大小有关。因此利用离子排斥柱作为前处理柱能够将有机酸或无机弱酸基体保留,而无机阴离子则从基体中被预先洗脱下来,进入分离柱分离。

色谱分析过程如图 2 所示:进样前,十通阀保持在装填状态,六通阀保持在进样状态,样品通过十通阀装载到定量环中,随后十通阀切换到进样状态开始进样,前面一部分不需要收集的样品通过排斥柱进入废液,等到目标离子从前处理柱中洗脱出来时,将六通阀切换至装填状态进行富集,富集完毕将六通阀切换到进样状态,开始分析目标离子,而十通阀仍旧保持原位,用水冲洗再生前处理柱。

在整个分析过程中,需要控制切换时间,将目标离子富集,而尽可能地除去基体,提高分析灵敏度,降低检测限。图 3 显示了切换时间的优化,目标离子(图 3 峰 1)和基体离子(图 3 峰 2)有一部分没有完全分离,因此在选择切换时间的时候要保证将峰 1 完全富集而峰 2 则尽可能少富集。所以选择 7.5~10.5 min 作为富集时间。

在单泵柱切换中,目标离子在经过分析柱后被分离,随后经过检测器再经过前处理柱,最后才进入废液缸被回收,因此会出现两次经过前处理柱的现象,只是第二次经过前处理柱时所有的目标分子都已被分离(图 3 峰 3)。

该系统中还需考虑流速的选择。由于该系统只有一个泵,却有五根色谱柱,一个淋洗液发生器,一

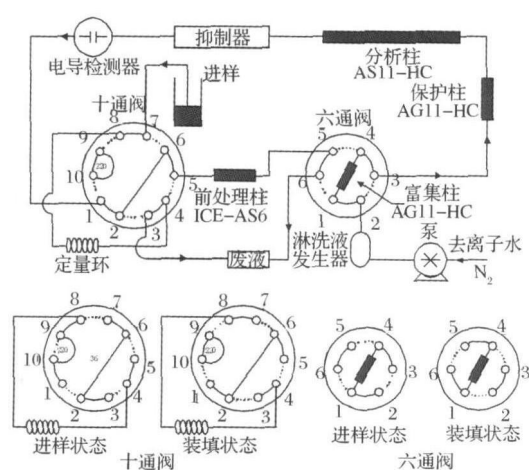


图 2 单泵柱切换系统测定有机酸中的痕量阴离子装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the single-pump column-switching system used for determining trace anions in organic acids

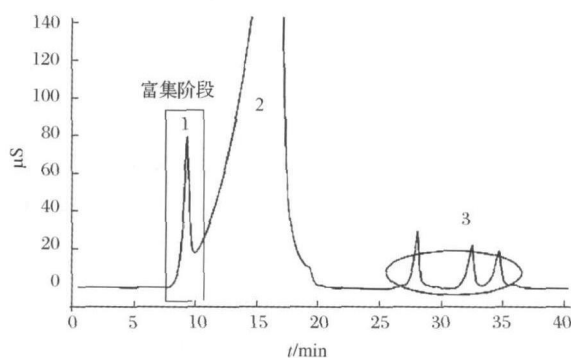


图 3 有机酸样品富集时间优化示意图

Fig. 3 Optimization of column-switching times for analyzing organic acids

个抑制器和一个检测器,因此整个系统压力就很大。泵的压力上限只有 21 Mpa,导致流速不可能太快。兼顾分析时间和压力,最终选择 0.55 mL/min 流速。此外,由于前处理柱位于检测器之后,带来很大的背压,容易造成抑制器渗漏,必须选择耐压的抑制器。本文使用厦门大学生产的抑制器来完成实验。

用离子排斥柱作为前处理柱,能够对常见有机酸中的痕量阴离子进行检测,该方法已经被成功地应用于酒石酸,柠檬酸,甲酸,乙酸,丙酸,丁酸,丁二酸等有机酸中痕量 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 等离子的检测。方法的检出限达到 0.3~1.7 $\mu\text{g/L}$,方法相对标准偏差小于 4%,样品加标回收率达到 75.2%~114.9%。

除了一般的有机酸,离子排斥柱切换系统还成功地应用于长链烷基磺酸中的痕量阴离子检测,这

类化合物一般都作为表面活性剂应用于日常洗涤剂中,测定其中的杂质离子含量具有十分重要的意义。在该系统中,选用的色谱柱为 Dionex IonPac AG11-HC(2 mm×50 mm)保护柱和 AS11-HC(2 mm×50 mm)分析柱,由于换用 2 mm 的色谱柱,因此整个色谱系统的流速发生改变,仅为 0.25 mL/min,系统的切换时间也发生改变,如图 4 所示,最佳富集时间为 16~23 min。

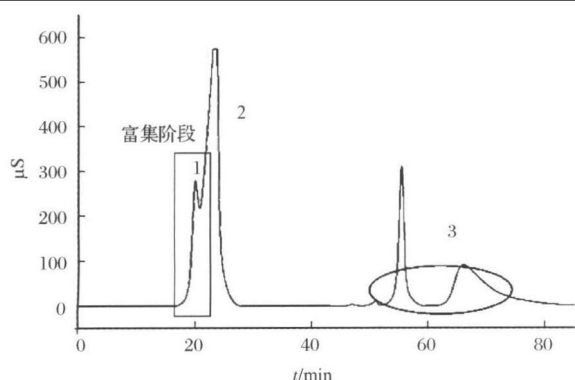


图4 长链烷基磺酸样品切换时间优化图

Fig. 4 Optimization of column-switching times for analyzing long-chain alkyl sulfonic acids

在该类化合物中同样也检测了 Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 三种离子的含量,结果显示该方法的检测限为 0.1~0.6 $\mu\text{g/L}$,方法相对标准偏差小于 5%,样品加标回收率达到 78.08%~112.6%。

3.3 单泵柱切换系统测定弱酸盐中的痕量阴离子

日常生活中,最常见的样品大多为盐类,在水溶液中以强电离的形式存在。离子排斥柱对这些离子的保留作用不强,不能将痕量的无机阴离子从大量的弱酸盐中分离开。同时大量的阳离子特别是钠离子的存在对离子排斥柱损坏较大。因此,为了扩大单泵离子色谱柱切换方法的应用范围,将该分析系统进行改进,在样品进样前首先通过一个阴离子抑制器(图 5),利用其中的阳离子交换膜,将弱酸盐类物质转化为弱酸,从而实现弱酸盐类物质中的痕量离子分析。

在该系统中,使用的色谱仪器和色谱柱都与图 2 相同,所不同的是在进样口加了一个注射泵。在弱酸盐物质被注射泵注射入抑制器后,与阳离子交换膜上的质子发生交换,生成弱酸从抑制器出口进入十通阀,完成后续分离。

该系统的流速也是 0.55 mL/min,优化后的富集时间也是 7.5~10.5 min。经过优化,该系统成功地应用于酒石酸钾钠,柠檬酸钠,甲酸钠,乙酸钠,

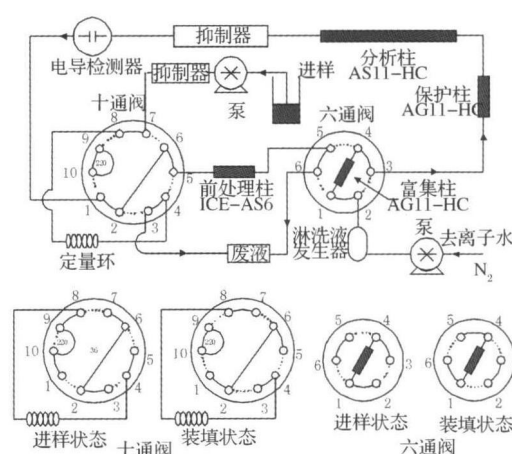


图5 单泵柱切换分析弱酸盐物质示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the single-pump column-switching system used for analyzing weak acidic salts

磷酸钠等盐类中 Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 三种离子的分析。结果发现三种离子的检测限能够达到 0.2~1.2 $\mu\text{g/L}$,方法相对标准偏差小于 5%,样品加标回收率达到 75.8%~112.6%。

3.4 单泵柱切换系统同时分析多种样品基体中痕量阴离子

利用离子排斥柱能够实现有机酸和有机酸盐类中痕量阴离子的分析,但是两类样品基体的分析系统并不相同。为解决这个问题,我们使用自制的复合聚合物色谱柱作为样品前处理柱,该色谱柱的合成方法见文献^[18]中所报道的方法 I。由于无机离子在该色谱柱上没保留,因此无机离子在死时间从前处理柱中流出,进入分析柱分离,跟有机基体的洗脱同时进行,分离时间减少。色谱分离的步骤如图 6 所示。首先将十通阀置于装填状态,将样品装载到定量环中,此时六通阀处于进样状态,这样可以避免系统中可能存在的杂质离子在富集柱上的聚集;随后将十通阀切换到进样状态,由于目标离子在死时间洗脱,时间短,因此六通阀也同时切换到装填状态开始富集目标离子;富集完毕后将六通阀切换到进样状态开始样品分析同时对前处理柱再生。

由于泵的压力上限仅 21 Mpa,因此流速设为 0.5 mL/min。使用的抑制器也能承受高背压,以防渗漏。切换时间经过比较,选择灵敏度最高,峰面积最大的 4.8 min 进行切换。

利用该优化后的系统进行样品检测,能够应用于对甲苯磺酸,苯甲酸等有机酸,辛酸钠,水杨酸钠等有机酸盐,间苯二酚,对苯二胺,苯甲醇,苯甲醚等

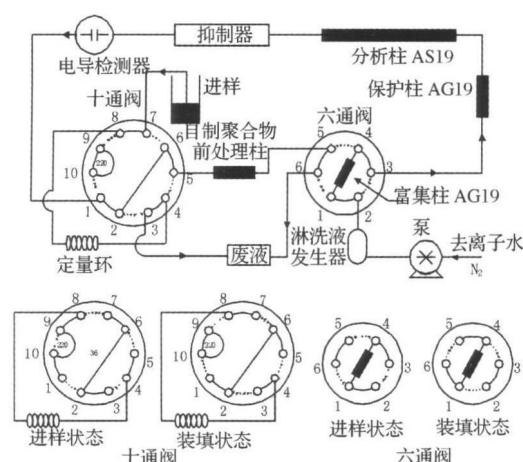


图6 单泵柱切换系统测定多种样品基体中的痕量阴离子

Fig. 6 Schematic diagram of the single-pump column-switching system used for determining trace anions in multiple sample matrix

有机化合物中痕量阴离子的检测。通过对常见的 F^- , BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 七种离子的分析。结果发现七种离子的检测限能够达到 $0.4 \sim 2.3 \mu g/L$, 峰面积相对标准偏差小于 4%, 样品加标回收率达到 88.1%~109.5%。

4 结论

柱切换技术作为一种简便快捷的在线样品前处理技术,能够与离子色谱联用,有效去除高浓度的样品基体,避免损坏分析柱;同时也能够实现高浓度基体中的痕量离子分析。通过更换不同的前处理柱,能够实现各种类型样品的在线前处理。实验采用离子排斥柱作为前处理柱分析有机酸以及长链烷基磺酸中的三种常见阴离子,检测限达到 $0.1 \sim 1.7 \mu g/L$, 方法相对标准偏差小于 5%, 样品加标回收率在 75.2%~114.6%之间。此外,还利用抑制器在同一系统中实现了弱酸盐中三种常见痕量阴离子的分析,检测限为 $0.2 \sim 1.2 \mu g/L$, 方法相对标准偏差小于 5%, 样品加标回收率在 75.8%~112.6%之间。最后采用自制的色谱柱作为前处理柱在同一分析系统中实现多种样品基体中七种常见痕量阴离子的分析,检测限在 $0.4 \sim 2.3 \mu g/L$ 之间,方法相对标准偏差小于 4%, 样品加标回收率在 88.1%~109.5%之间。此外,使用简化的单泵柱切换技术,可以节省仪器,试剂以及分析时间,是一种理想的样品前处理技术。

参考文献

- [1] Wang K, Lei Y, Eitel M, et al. Ion chromatographic analysis of anions in ammonium hydroxide, hydrofluoric acid, and slurries, used in semiconductor processing[J]. J. Chromatogr. A., 2002, 956: 109-120.
- [2] Vermeiren K. Trace anion determination in concentrated hydrofluoric acid solutions by two-dimensional ion chromatography I. Matrix elimination by ion-exclusion chromatography[J]. J. Chromatogr. A., 2005, 1085: 60-65.
- [3] Vermeiren K. Trace anion determination in concentrated hydrofluoric acid solutions by two-dimensional ion chromatography II. Method performance study with a hydroxide eluent and a low noise suppressor[J]. J. Chromatogr. A., 2005, 1085: 66-73.
- [4] Kaiser E, Rohrer J S, Watanabe K. Determination of trace anions in concentrated weak acids by ion chromatography[J]. J. Chromatogr. A., 1999, 850: 167-176.
- [5] Stover F S. Automated trace anion determinations in concentrated electronic grade phosphoric acid by ion chromatography[J]. J. Chromatogr. A., 2002, 956: 121-128.
- [6] Kaiser E, Wojtusik M J. Determination of trace anions in isopropanol[J]. J. Chromatogr. A., 1994, 671: 253-258.
- [7] Sanders J K. Cation analysis in electronics-grade organic solvents by ion chromatography[J]. J. Chromatogr. A., 1998, 804: 193-200.
- [8] Kaiser E, Rohrer J. Determination of trace anions in organic solvents[J]. J. Chromatogr. A., 1999, 858: 55-63.
- [9] Bruno P, Caselli M, Gennaro De G, et al. Determination of nutrients in the presence of high chloride concentrations by column-switching ion chromatography[J]. J. Chromatogr. A., 2003, 1003: 133-141.
- [10] 陈梅兰, 李长安, 焦霞, 等. 离子色谱-柱切换进样抑制电导检测环丁砜中的杂质阴离子[J]. 浙江大学学报, 2008, 35 (2): 200-203.
- [11] 陈梅兰, 焦霞, 叶明立, 等. 柱切换离子色谱法测定丙酮中痕量阴离子[J]. 分析试验室, 2007, 26(12): 102-105.
- [12] Stover F S. Automated trace anion determinations in concentrated electronic grade phosphoric acid by ion chromatography[J]. J. Chromatogr. A., 2002, 956: 121-128.

(下转第 31 页)

- implications for mineral surface chemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64 (17): 2951-2964.
- [41] Mosch C, Koukounas C, Bacalis N, et al. Interaction of dioxygen with Al clusters and Al(III): A comparative theoretical study [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 122(17): 6924-6932.
- [42] Martinez A, Tenorio F J, Ortiz J V. Al_3O_4 and Al_3O_4^- clusters: Structure, bonding, and electron binding energies [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(14): 2589-2595.
- [43] Qian ZS, Feng H, Yang W J, et al. Theoretical investigation of dehydration of aquated $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ species in aqueous solution [J]. *Dalton Transactions*, 2009, (9): 1554-1558.
- [44] Qian Z S, Feng H, Zhang Z J, Yang W J, Wang M, Wang Y J, Bi S P. Theoretical exploration of the water exchange mechanism of the polyoxocation $\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ in aqueous solution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(6): 1588-1596.
- [45] Qian Z S, Feng H, Yang W J, et al. Density functional study of the water exchange reaction of the polyoxocation $\text{GeO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}\text{H}_2\text{O}_{12}^{8+}$ (K-GeAl_{12}) in aqueous solution [J]. *Dalton Transactions*, 2009, 38: 8013-8017.
- [46] Qian Z S, Feng H, Jin X Y, et al. Density Functional Investigation of the Water Exchange Reaction on the Gibbsite Surface [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(24): 9281-9286.
- [47] Qian ZS, Feng H, Yang W J, Jin X Y, et al. Density functional studies of the structural characteristics, Al-27 NMR chemical shifts and water-exchange reactions of $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}^{18+}(\text{Al}_{30})$ in aqueous solution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(4): 1230-1237.
- [48] Yang W J, Qian Z S, Lu B M, et al. Density functional theory study and kinetic analysis of the formation mechanism of $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}^{18+}(\text{Al}_{30})$ in aqueous solution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(4): 1220-1229.
- [49] 谢跃生, 杨程, 陆帮美, 等. 羟基聚合铝形体结构的 X 射线衍射和核磁共振表征研究进展[J]. *分析科学学报*, 2010, 36(3): 341-346.
- [50] Lu B M, Jin X Y, Tang J, et al. DFT studies of Al-O Raman vibrational frequencies for aquated aluminium species [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 982 (1-3): 9-15.
- [51] Jin X Y, Qian Z S, Lu B M, et al. Density functional theory study on aqueous aluminum-fluoride complexes: Exploration of the intrinsic relationship between water-exchange rate constants and structural parameters for monomer aluminum complexes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45: 288-293.
- [52] Jin X Y, Qian Z S, Lu B M, et al. DFT study on the mechanism for the substitution of F- into $\text{Al}(\text{III})$ complexes in aqueous solution [J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40: 567-572.

(上接第 82 页)

- [13] Vanatta L E, Coleman D E. Ion-chromatographic study of interactions in $\text{HF-H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3$ semiconductor etchants Systematic use of statistically designed mixture experiments [J]. *J. Chromatogr. A*, 1998, 804: 161-169.
- [14] Peldszus S, Huck P M, Andrews S A. Quantitative determination of oxalate and other organic acids in drinking water at low $\mu\text{g/L}$ concentrations [J]. *J. Chromatogr. A*, 1998, 793: 198-203.
- [15] Huang Y, Mou S, Riviello J. M. Determination of ammonium in seawater by column-switching ion chromatography [J]. *J. Chromatogr. A*, 2000, 868: 209-216.
- [16] Huang Y, Mou S, Liu K, et al. Simplified column-switching technology for the determination of traces of anions in the presence of high concentrations of other anions [J]. *J. Chromatogr. A*, 2000, 884: 53-59.
- [17] Shi Y, Cai Y, Liu J, et al. A novel simplified column-switching technique for the determination of traces of bromated in high concentration matrices [J]. *Microchim. Acta*, 2006, 154: 213-219.
- [18] Zhong Y, Zhou W, Zhang P, et al. Preparation, characterization, and analytical applications of a novel polymer stationary phase with embedded or grafted carbon fibers [J]. *Talanta*, 2010, 82: 1439-1447.