

二氧化锆微球表面键合磺化交联聚苯乙烯固相萃取填料的制备及应用

申书昌*, 柳玉辉, 肖晓杏

(齐齐哈尔大学分析测试中心, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:以聚合诱导胶体凝聚法(PICA)制备二氧化锆微球,用钛酸酯偶联剂对其进行表面改性,使其接枝上碳碳双键基团。在溶液体系中,该双键与单体苯乙烯和二乙烯苯在自由基引发下交联聚合,形成的聚合物包覆在二氧化锆微球表面。再通过磺化方法将磺酸基离子连接到苯环上,得到阳离子交换固相萃取填料。通过红外光谱、扫描电镜/X射线能谱等手段对其进行了表征。将装填得到的固相萃取柱与高效液相色谱联用,测定了水中的甲基磺草酮、阿特拉津和乙草胺。3种化合物的色谱峰面积与质量浓度呈良好的线性关系,相关系数(r^2)均大于0.99;甲基磺草酮、阿特拉津和乙草胺的检出限分别为5.41、6.72和13.4 $\mu\text{g/L}$ 。结果表明,制得的聚合物包覆二氧化锆微球的粒径为6~8 μm ,用该填料制成的固相萃取小柱对3种目标物的吸附率高。

关键词:磺化聚苯乙烯包覆二氧化锆微球;固相萃取填料;高效液相色谱;甲基磺草酮;阿特拉津;乙草胺

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2013)08-0769-06

Preparation and application of solid phase extraction packing of zirconia microsphere coated with sulfonated crosslinked polystyrene

SHEN Shuchang*, LIU Yuhui, XIAO Xiaoxing

(Analytical and Testing Center of Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Zirconia microsphere was prepared by polymerization-induced colloid aggregation (PICA) method and carbon-carbon double bond was grafted onto its surface by titanate ester coupling reagent. Poly(styrene-divinylbenzene) was synthesized by free radical polymerization by using styrene, divinylbenzene and carbon-carbon double bond on the microsphere surface in solution system, so the polymer was coated on the microsphere surface. After the benzene ring of the polymer was sulfonated, the cation exchange packing for solid phase extraction (SPE) was obtained. The material was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope and X-ray energy dispersive spectroscopy. Three herbicides of mesotrione, atrazine and acetochlor in water were determined by the SPE cartridge coupled with high performance liquid chromatography (HPLC). In the range of 0.5–3.0 mg/L, the relationships between the peak areas and mass concentrations of mesotrione, atrazine and acetochlor were linear with the correlation coefficients of 0.9936, 0.9925, 0.9919, respectively. The limits of detection were 5.41, 6.72 and 13.4 $\mu\text{g/L}$ for mesotrione, atrazine and acetochlor, respectively. The results showed that the zirconium dioxide microspheres coated with polymer have diameters in the range of about 6 to 8 μm , the SPE cartridges of which have high adsorption rate for the targets.

Key words: zirconia microsphere coated with sulfonated crosslinked polystyrene; solid phase extraction packing; high performance liquid chromatography (HPLC); mesotrione; atrazine; acetochlor

* 通讯联系人. Tel: (0452) 2738202, E-mail: sscfxzx@163.com.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(B201101).

收稿日期: 2013-04-09

固相萃取(SPE)是上个世纪 70 年代发展起来的一种样品前处理技术,在诸多领域里得到应用^[1-3]。SPE 柱产品包括键合硅胶基质填料的 SPE 小柱、高分子聚合物基质填料的 SPE 小柱、无机吸附性填料的 SPE 小柱和复合填料的 SPE 小柱。硅胶基质刚性大,不易变形,通过表面接枝功能基团或改性可获得不同类型的分离介质^[4]。硅胶基质填料种类多,可选性强,是 SPE 中常用的吸附剂,但硅胶基质填料的化学稳定性差,pH 适用范围为 2~8。聚合物基质填料具有比硅胶基质更强的吸附性,pH 适用范围广(0~14),在 SPE 中的使用量不断增加。为了增加聚合物基质填料的机械强度,开发无机/高分子聚合物复合 SPE 填料已成为分析化学领域新的课题^[5,6]。氧化锆是一种无机基质材料^[7],在碱性溶液以及一些酸性溶液中具有足够的稳定性,机械强度高,表面具有羟基化学活性,因此可利用偶联剂对其表面进行改性^[8,9],从而制成某种复合材料。商品化阳离子交换固相萃取填料有硅胶基质表面键合苯磺酸基型和磺化聚苯乙烯(聚合物基质)型^[10]。目前,环境中各种除草剂分析测试方法的建立已成为重要课题^[11,12],固相萃取在其样品前处理上发挥着重要的作用。本文通过聚合诱导胶体凝聚法^[13]制成二氧化锆微球,其表面羟基与钛酸酯偶联剂反应后使微球表面带有可聚合的双键官能团,苯乙烯与此双键进行交联共聚,形成聚苯乙烯包覆二氧化锆微球,再经磺化形成阳离子交换 SPE 吸附剂。由此制得具有亲脂(尤其是含苯环的化合物)和阳离子交换双重特性的聚合物/氧化锆固相萃取填料,用于 HPLC 测定水中甲基磺草酮、阿特拉津和乙草胺的样品前处理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪(美国 PE 公司),S-3400 扫描电子显微镜(日立公司),P230 高效液相色谱仪(大连依利特公司),固相萃取装置(美国 Supelco 公司)。

甲基磺草酮标准品(纯度 $\geq 99.0\%$)、阿特拉津标准品(纯度 $\geq 99.0\%$)、乙草胺标准品(纯度 $\geq 98.0\%$)均购自上海晶纯试剂有限公司。甲醇、乙腈(色谱纯,天津市康科德科技有限公司);氧化锆、乙酰丙酮、钛酸异丙酯、丙烯酸、二乙烯基苯和苯乙烯均为国产分析纯(二乙烯基苯和苯乙烯使用前用 100 g/L 氢氧化钠去除阻聚剂);偶氮二异丁腈(分析纯,天津大茂化学试剂厂);氨水(优级纯,上海圻

明生物科技有限公司);5%氯化甲醇(5 mL 氨水+95 mL 甲醇);0.001 mol/L 磷酸水溶液(使用优级纯磷酸与水配制);甲醛水溶液(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);水为二次蒸馏水。

1.2 固相萃取填料及小柱的制备

1.2.1 二氧化锆微球的制备

将 35 g 氧化锆加入装有机机械搅拌器的圆底三口瓶中,加入 100 mL 水和 1 mL 乙酰丙酮,搅拌下缓慢加入 10 mL 氨水,然后升温至 85 °C,在此温度下搅拌反应 10 h,得到二氧化锆水溶胶。将三口瓶中的二氧化锆水溶胶降至室温,加入 10 g 尿素,搅拌溶解,再加入 12 mL 甲醛水溶液,充分搅拌 2 min,停止搅拌,放置 20 h。将三口瓶中的反应液转移至 3 000 mL 烧杯中,安装好机械搅拌器,快速搅拌并加入 1 500 mL 水,静置 2 h,倾去上层清液,剩余物用布氏漏斗抽滤,并用水洗至无氯离子,再用无水乙醇洗涤滤饼 3 遍。将滤饼转移至 100 mL 瓷坩埚中,在电热鼓风干燥箱中烘干,得到二氧化锆与脲醛树脂的复合物微球。将此瓷坩埚置于马弗炉中,分 4 阶段程序升温对微球进行烧结:25 °C 至 200 °C,升温速率为 4 °C/min;200 °C 至 300 °C,升温速率为 1 °C/min;300 °C 至 700 °C,升温速率为 2 °C/min;700 °C 恒温 3 h,制得粒径约 3~4 μm 的二氧化锆微球。

1.2.2 钛酸酯偶联剂的制备

取 100 mL 三口瓶,加入 10 mL 钛酸异丙酯和 30 mL 异丙醇,再缓慢滴加 15 mL 丙烯酸,置于 90 °C 恒温磁力搅拌水浴锅中,搅拌下回流反应 30 min,制得钛酸酯偶联剂。

1.2.3 钛酸酯偶联剂改性二氧化锆微球

取 100 mL 三口瓶,加入 2 g 二氧化锆微球、10 mL 钛酸酯偶联剂和 20 mL 异丙醇,置于 80~90 °C 恒温磁力搅拌水浴锅中,搅拌下缓慢滴加 15 mL 丙烯酸,回流反应 4 h。离心分离,沉淀用无水乙醇洗涤 3 遍,放入电热鼓风干燥箱中烘干,得到钛酸酯偶联剂改性二氧化锆微球。

1.2.4 阳离子交换固相萃取柱填料的制备

将 1 g 的钛酸酯偶联剂改性二氧化锆微球、75 mL 乙腈、5 mL 苯乙烯和 2 mL 二乙烯基苯加入到装有搅拌器、冷凝管、温度计的 250 mL 四口烧瓶中,通入氮气保护,匀速搅拌 20 min,加入引发剂偶氮二异丁腈,水浴加热至 75 °C,反应 7 h。产物分别用甲苯和乙醇洗涤数次,烘干,得到交联聚苯乙烯包覆二氧化锆微球。将制得的微球转移至三口圆底烧瓶中,加氯仿溶胀 24 h,加入少量硫酸银和一定量的

浓硫酸,在 70 °C 水浴下反应 8 h,用去离子水洗涤,抽滤,烘干,备用。

1.2.5 固相萃取小柱的制备

取 3 mL 注射器塑料管,下端填装玻璃棉,将 100 mg 填料用甲醇超声分散成匀浆,高压填入管中,在吸附剂上加玻璃棉,制成阳离子 SPE 小柱。

1.3 样品分析

1.3.1 液相色谱条件

色谱柱:Eclipse XDB-C₁₈柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相:甲醇-0.001 mol/L 磷酸水溶液(70:30, v/v),流速为 1.0 mL/min;柱温:室温;检测器:紫外检测器;检测波长:230 nm;进样量:20 μL。

1.3.2 工作曲线的绘制

分别称取甲基磺草酮标准品、阿特拉津标准品和乙草胺标准品各 0.01 g(精确至 0.0001 g)于一个 100 mL 容量瓶中,加入一定量乙腈溶解,超声振荡 10 min,用乙腈定容至刻度,得到 3 种农药的质量浓度均为 100 mg/L。分别取此标准溶液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,得到标准系列的质量浓度为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/L。用 HPLC 测定系列标准溶液的峰面积,绘制峰面积(y)与标准系列质量浓度(x)的关系曲线。

1.3.3 实际样品分析

将制备的固相萃取小柱与固相萃取仪相连接,先用 5 mL 甲醇淋洗,再用 5 mL 蒸馏水平衡固相萃取小柱。取 100 mL 水样,过滤,调整真空度,使滤

液以 5 mL/min 的速率通过小柱,然后在氮气保护下将该小柱吹干,用 3 mL 的乙腈洗脱,再用 2 mL 5% 氯化甲醇洗脱,合并洗脱液,用甲醇定容后进行液相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 脲醛树脂在二氧化锆微球制作中的作用

氢氧化锆溶于水后,生成强酸性的锆盐溶液,用氨水调节溶液的 pH 值,制备氧化锆前驱体的水溶胶,以乙酰丙酮作为胶体稳定剂。尿素和甲醛在此酸性条件下,自发生成脲醛树脂聚合物,聚合物吸附到胶体表面,形成桥状絮凝结构。随着聚合物不断生成,氧化锆胶体颗粒被包裹在脲醛树脂中,形成氧化锆树脂球沉积下来。小球经程序升温煅烧去除脲醛树脂,得到二氧化锆微球。

2.2 结构和形貌的表征与分析

2.2.1 偶联剂改性二氧化锆微球的红外光谱(IR)分析及扫描电镜(SEM)形貌观察

图 1a 为偶联剂改性二氧化锆微球的红外光谱图。其中 3435.32 cm⁻¹ 处为 -OH 的伸缩振动吸收峰,2927.53 cm⁻¹ 和 2840.87 cm⁻¹ 处为 -CH₃ 和 =CH₂ 的伸缩振动吸收峰,1635.50 cm⁻¹ 处的吸收峰反映 C=C 双键存在,1725.40 cm⁻¹ 处的吸收峰表示酯基 -COOR 存在。

图 1b 为偶联剂改性二氧化锆微球的扫描电镜图。由图 1b 可见,偶联剂改性二氧化锆微球形态圆整呈球状,且微球表面较平滑,单分散性好。

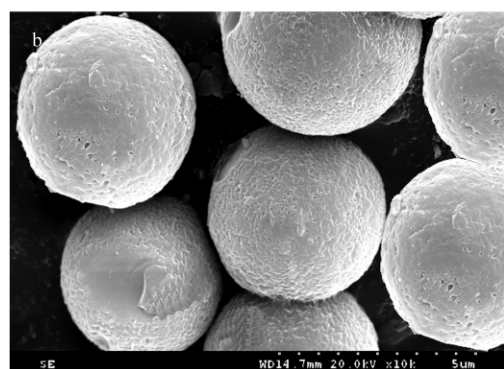
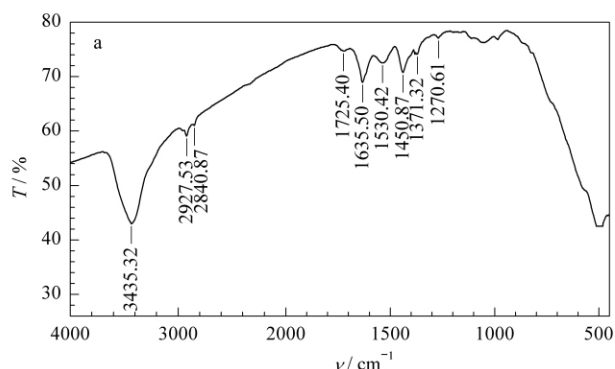


图 1 偶联剂改性二氧化锆微球的(a)红外光谱图和(b)表面扫描电镜图

Fig. 1 (a) Infrared spectrum and (b) SEM image of coupling agent modified zirconium dioxide microspheres

2.2.2 聚苯乙烯包覆二氧化锆微球的 IR 及 SEM/X 射线能谱(EDS)分析

图 2a 为交联聚苯乙烯包覆二氧化锆微球的红外光谱分析图。其中 3059.34、3025.24 cm⁻¹ 均为苯环上 C-H 的伸缩振动吸收峰,2921.65、

2847.82 cm⁻¹ 处为 -CH₃ 和 -CH₂- 的 C-H 伸缩振动吸收峰,在 1601.76、1505.01、1493.14、1452.23 cm⁻¹ 处为苯环的骨架伸缩振动特征吸收峰。

图 2b 为交联聚苯乙烯包覆二氧化锆微球的扫描电镜图。由图 2b 可见,聚合物包覆二氧化锆微球

呈球状,表面粗糙不平,微球的粒径为 6~8 μm。经 EDS 分析,碳含量为 93.6%,比偶联剂改性二氧化

锆微球表面的碳含量增加了 68.4%,表明聚合物已包覆二氧化锆微球。

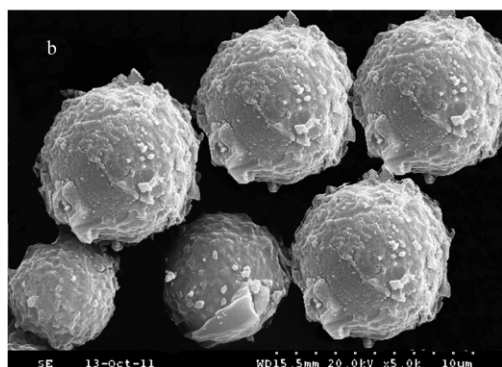
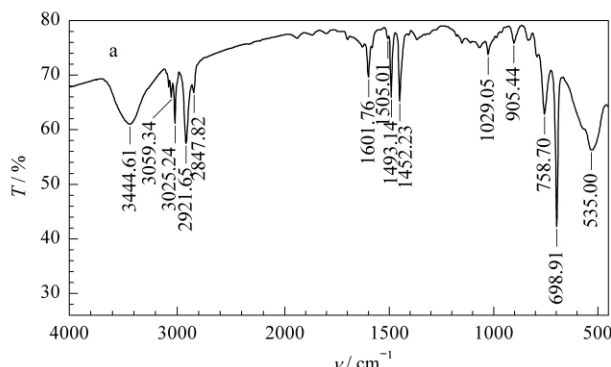


图 2 交联聚苯乙烯包覆二氧化锆微球的(a)红外光谱图和(b)扫描电镜图

Fig. 2 (a) Infrared spectrum and (b) SEM image of zirconia microspheres coated with crosslinked polystyrene

2.2.3 磺化聚苯乙烯包覆二氧化锆微球的表征与结构分析

图 3 为磺化聚苯乙烯包覆二氧化锆微球的红外光谱图。其中 3 021.73 cm⁻¹ 处为苯环上 C-H 伸缩振动吸收峰, 2 925.44 cm⁻¹ 处为 -CH₃ 和 -CH₂- 的 C-H 伸缩振动吸收峰, 1 598.95 ~ 1 454.42 cm⁻¹ 处为苯环骨架振动吸收峰, 1 171.54、1 129.25、1 036.17、1 008.43 cm⁻¹ 处分别是磺酸基中 S-O 键的对称伸缩振动和反对称伸缩振动吸收峰。

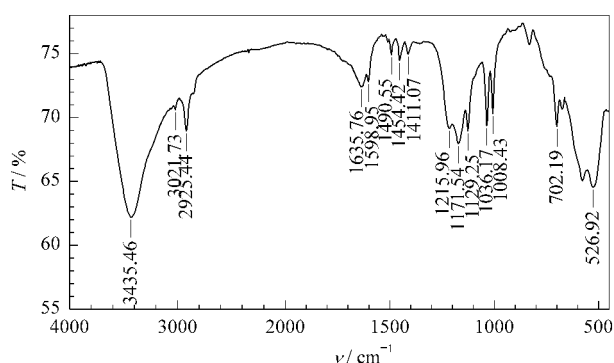


图 3 磺化聚苯乙烯包覆二氧化锆微球的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of zirconia microspheres coated with sulfonated crosslinked polystyrene

经扫描电镜观察及 X 射线能谱分析,聚苯乙烯包覆二氧化锆经磺化后仍呈球状,表面元素 C:S:O:Zr(质量比)为 72.7:9.01:15.3:2.99,磺酸基含量为 22.8%。

2.3 色谱分析条件的选择

根据分析对象甲基磺草酮、阿特拉津和乙草胺的性质,采用反相色谱分离模式,从分离时间和效果考虑,选定 Eclipse XDB-C₁₈ 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)。分别使用甲醇、乙腈、甲醇-0.001 mol/L 磷酸

水溶液和乙腈-0.001 mol/L 磷酸水溶液为流动相进行分离得到不同的分离效果图。结果表明,当甲醇(或乙腈)作流动相时,各组分的保留时间较短,各峰难以分开;当使用甲醇(或乙腈)与水混合时,随着水量的增加各组分保留时间增加,尤其乙草胺增加较为明显,但由于组分在水中的水解使各峰出现分叉现象,无法进行定性和定量分析;使用磷酸调节水的 pH 值,可抑制水解并改善峰形。经多次试验,最终得到的最佳流动相为甲醇-0.001 mol/L 磷酸水溶液(70:30, v/v),流速为 1.0 mL/min,此时各组分得到较理想的分离,且基线平稳,峰形对称。经对甲基磺草酮、阿特拉津和乙草胺的甲醇溶液进行紫外光谱扫描,确定检测波长为 230 nm。色谱图见图 4。

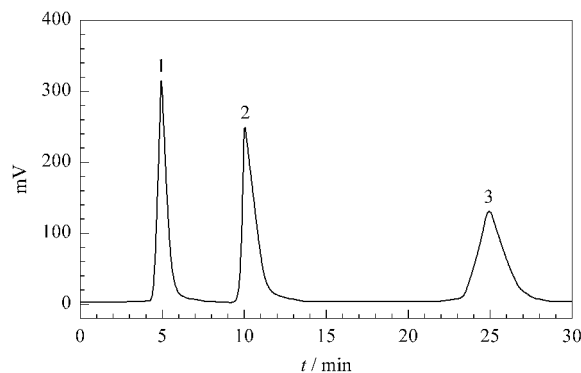


图 4 标准品的液相色谱分离图

Fig. 4 Liquid chromatogram of the mixture of standards

Peaks: 1. mesotrione; 2. atrazine; 3. acetochlor.

2.4 洗脱剂的选择

洗脱剂是影响萃取回收率的重要因素之一。本工作制备的磺化聚苯乙烯包覆二氧化锆固相萃取填料小柱,具有强阳离子交换和反相(亲脂)保留双重

模式,对于水中的甲基磺草酮、阿特拉津和乙草胺主要为反相萃取模式,因阿特拉津属三嗪类弱碱性有机物,同时具有阳离子交换萃取模式。实验中使用 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的甲基磺草酮、阿特拉津和乙草胺混合溶液,洗脱液体积为 5 mL,考察了洗脱剂类型对色谱峰面积的影响,见表 1。

表 1 不同洗脱液洗脱能力的比较

Eluent	Peak area/($\text{mV} \cdot \text{s}$)		
	Mesotrione	Atrazine	Acetochlor
Ammonium methanol (5 mL ammonia water+95 mL methanol)	163.3	233.7	178.4
Acetonitrile (3 mL) + ammonium methanol (2 mL)	229.5	234.2	277.4
Acetonitrile	229.9	213.6	277.8
Methanol	218.5	187.4	258.7

表 1 数据说明乙腈洗脱 3 种物质的效果均优于甲醇;氯化甲醇只对阿特拉津具有好的洗脱效果;3 mL 乙腈+2 mL 氯化甲醇与 5 mL 乙腈洗脱剂相比,甲基磺草酮和乙草胺的色谱峰面积相近,但阿特拉津的色谱峰面积明显增加。因此采用 3 mL 乙腈洗脱后,再用 2 mL 氯化甲醇洗脱。

2.5 柱填料的静态吸附容量考察

称取 100 mg 吸附剂 3 份,分别置于 50 mL 具塞锥形瓶中,各加入 30 mL 质量浓度均为 100 mg/L 的甲基磺草酮、阿特拉津和乙草胺混合溶液,在室温下超声振荡 20 min 后,用液相色谱法测定吸附后各组分的浓度。按 $q = [(c_0 - c_x) \times V] / m$ 公式计算填料对各组分的吸附量,其中 q 为吸附量(mg/g); c_0 为起始质量浓度(mg/L); c_x 为吸附后的质量浓度(mg/L); V 为溶液体积(L); m 为吸附剂质量(g)。结果:磺化聚苯乙烯包覆二氧化锆填料对甲基

磺草酮、阿特拉津和乙草胺的吸附容量分别为 17.13 mg/g 、19.32 mg/g 和 20.76 mg/g 。Waters 公司的 Oasis MCX 混合型阳离子交换固相萃取小柱的基质为聚苯乙烯-二乙烯基苯高聚物,具有阳离子交换和反相色谱双重保留模式。取 100 mg Oasis MCX 固相萃取小柱填料,重复上面的操作。结果:此填料对甲基磺草酮、阿特拉津和乙草胺的吸附容量分别为 18.04 mg/g 、19.85 mg/g 和 21.26 mg/g 。可见,自制固相萃取小柱填料与 Waters Oasis MCX 固相萃取小柱填料的吸附容量相近。

2.6 工作曲线及检出限

1.3.2 节的实验结果如下:在 0.5~3.0 mg/L 范围内,甲基磺草酮的线性回归方程为 $y = 151.83x - 1.0753$,相关系数(r^2)为 0.9936;阿特拉津的线性回归方程为 $y = 143.35x - 4.8773$, r^2 为 0.9925;乙草胺的线性回归方程为 $y = 174.33x - 13.783$, r^2 为 0.9919。

以色谱图基线噪声值的 3 倍对应的质量浓度为仪器检出限,根据浓缩倍数计算样品中甲基磺草酮、阿特拉津和乙草胺的检出限分别为 5.41、6.72 和 13.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.7 方法的精密度及自制 SPE 小柱对 3 种农药的萃取率

分别取 1.3.2 节中的标准系列 5.0 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,得到 3 种标准品的质量浓度分别为 25、50、75、100、125、150 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。对于每种质量浓度的标准溶液,均分别取 6 份 100 mL 溶液,对应 6 支萃取小柱,按 1.3.3 节中步骤操作,依据测定数据计算萃取率和相对标准偏差,结果见表 2。

表 2 萃取率及精密度 ($n=6$)Table 2 Extraction recoveries and precisions ($n=6$)

$\rho(\text{Analyte})/(\mu\text{g}/\text{L})$	Mesotrione		Atrazine		Acetochlor	
	Extraction recovery/%	RSD/%	Extraction recovery/%	RSD/%	Extraction recovery/%	RSD/%
25	74.5	8.7	81.7	8.2	83.9	6.9
50	76.7	8.4	83.3	7.3	84.4	5.2
75	78.2	8.3	82.6	7.0	83.8	5.1
100	76.6	7.9	83.4	6.6	84.2	4.9
125	76.8	7.5	82.8	6.2	84.3	5.3
150	78.4	7.3	83.1	6.4	85.0	4.8

由表 2 数据可见,自制小柱对 3 种除草剂的萃取率的顺序为:乙草胺>阿特拉津>甲基磺草酮。分析其原因,乙草胺是分子结构中含有苯环的亲脂性物质;阿特拉津为三嗪类物质,在水中呈阳离子状态;甲基磺草酮分子结构中含有苯环,是一种弱酸,溶液 pH 值决定了其离子化程度和溶解度。由此说

明本文合成的固相萃取吸附填料对于含有苯环及具有阳离子性质的除草剂均具有较好的吸附能力。由 RSD 值可知,不同批次的小柱萃取率的重现性较好。

2.8 样品检测结果

按照 1.3.3 节操作步骤,对黑龙江省劳动湖水、

嫩江水及灌溉渠水样进行测定,甲基磺草酮、阿特拉津和乙草胺测定结果见表 3。

表 3 水样中 3 种除草剂的含量
Table 3 Contents of the three herbicides in water samples mg/L

Analyte	Lake water	Nen river water	Canal water
Mesotrione	0.02	N. D.	0.36
Atrazine	0.08	0.01	0.64
Acetochlor	N. D.	N. D.	N. D.

N. D. : not detected.

2.9 小柱的耐酸碱性

将制备的固相萃取柱先用 0.1 mol/L 的硝酸-甲醇(70/30, v/v)溶液浸泡 2 h,然后用甲醇水溶液洗去硝酸,再用 0.1 mol/L 的氢氧化钠-甲醇(50/50, v/v)溶液浸泡 2 h,经甲醇水溶液洗涤平衡后,按 2.7 节进行操作,结果发现,小柱对 3 种目标物的萃取率及方法精密度与表 2 数据相近,由此说明自制的固相萃取填料耐酸碱性强。

3 结论

用钛酸酯偶联剂改性二氧化锆微球后,苯乙烯及二乙烯基苯与二氧化锆微球表面 C=C 双键经自由基聚合,形成交联聚苯乙烯包覆二氧化锆微球,磺化得到阳离子交换固相萃取填料,制备工艺条件合理。用自制的填料制成固相萃取小柱与高效液相色谱联用,测定水中甲基磺草胺,阿特拉津和乙草胺,结果令人满意。

参考文献:

- [1] Zhang H X, Zhu P L. Chinese Journal of Analytical Chemistry (张海霞, 朱彭龄. 分析化学), 2000, 28(9): 1172
- [2] Yin F, Ding Z W, Yang Z J. Chinese Journal of Chromatography (尹峰, 丁召伟, 杨志坚. 色谱), 2012, 30(7): 672
- [3] Li G Q, Ma G H. Chinese Journal of Chromatography (李广庆, 马国辉. 色谱), 2011, 29(7): 606
- [4] Yin H R, Ma Q, Feng Y Q. Journal of Analytical Science (尹宏瑞, 马乔, 冯钰琦. 分析科学学报), 2009, 25(1): 17
- [5] Chigome S, Darko G, Torto N. Analyst, 2011, 136: 2879
- [6] Shen S C, Bi J N, Sui L L, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (申书昌, 毕茎娜, 隋丽丽, 等. 分析实验室), 2012, 31(7): 51
- [7] Xia Y, Yang W L, Zuo Y M. Chinese Journal of Analytical Chemistry (夏炎, 杨万龙, 左育民. 分析化学), 2006, 34(4): 511
- [8] Wei M K, Wang X F, Song J M, et al. New Chemical Materials (魏明坤, 王雪飞, 宋剑敏, 等. 化工新型材料), 2003, 31(8): 40
- [9] Jiao Y H, Huang Z J. Journal of Hangzhou Normal University: Natural Science Edition (焦艳华, 黄志坚. 杭州师范大学学报: 自然科学版), 2010, 9(1): 48
- [10] Peng Y Q, Zhong H, Wang S, et al. Guangzhou Chemistry (彭亚勤, 钟宏, 王帅, 等. 广州化学), 2008, 33(3): 67
- [11] Qin D M, Gong Y. Agrochemicals (秦冬梅, 龚勇. 农药), 1999, 38(12): 17
- [12] Wu Y F, Xu J J, Li Z G, et al. Agrochemicals (吴艳芳, 徐家俊, 李治国, 等. 农药), 2009, 48(3): 183
- [13] Lei S L, Huang G C, Zhou R L. Ion Exchange and Adsorption (雷妹蕾, 黄国才, 周瑞林, 等. 离子交换与吸附), 2000, 16(6): 500