

聚合离子液体固载石墨烯复合物的制备 及固相萃取有机磷农药的研究

许新新 何丽君* 蔡天培 游利琴 向国强 赵文杰 江秀明

(河南工业大学化学化工学院, 郑州 450001)

摘 要 利用 1-乙基-3-己基咪唑溴盐与氧化石墨烯之间的静电吸引力, 将其附着于氧化石墨烯表面, 然后经聚合、还原, 制备了聚合离子液体-石墨烯复合材料, 用 SEM、FT-IR、UV-vis 等对复合材料进行了表征。将聚合离子液体-石墨烯复合材料用于固相萃取 (Solid-phase extraction, SPE) 的吸附剂, 结合高效液相色谱, 研究了此吸附剂对环境水样中 4 种有机磷农药的萃取性能。对影响 SPE 效率的参数 (吸附剂量、上样体积、上样流速、洗脱剂和洗脱剂体积) 进行了优化。在优化条件下, 杀螟松、对硫磷、倍硫磷和辛硫磷在 5 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ 有良好的线性关系, 相关系数 (R^2) 为 0.9908 ~ 0.9995。将本方法用于环境水样中有机磷农药的测定, 加标回收率在 80.0% ~ 110.0% 之间, $\text{RSD} < 4.5\%$ ($n=3$)。结果表明, 与石墨烯相比, 聚合离子液体-石墨烯复合材料作为 SPE 吸附剂, 能降低萃取过程中的团聚现象, 对目标物的萃取效能更高; 本方法可用于环境水样中有机磷农药残留的测定。

关键词 聚合离子液体; 石墨烯; 固相萃取; 有机磷农药

1 引 言

石墨烯 (Graphene, G) 是一种由碳原子构成的单层片状结构的新型碳纳米材料^[1]。由于其具有比表面积大、导电性好、导热系数和机械强度高性质, 石墨烯及其复合材料已经成为分离分析领域的研究热点^[2-5], 也是样品前处理技术中一种优良的吸附材料^[6-8]。文献 [9 ~ 12] 综述了近年来石墨烯及其复合材料作为吸附剂在固相萃取 (Solid-phase extraction, SPE)、固相微萃取和磁性固相萃取中的应用。SPE 是目前应用非常广泛的一种样品前处理技术, Liu 等^[13] 首次将石墨烯用于固相萃取填料, 建立了环境水样中氯酚的样品前处理技术。Wang 等^[14] 将石墨烯用作 SPE 填料, 对环境水样中的多环芳烃进行了分离和富集。Huang 等^[15] 将石墨烯应用到生物样品的萃取, 建立了 G-SPE-荧光光谱检测人体血浆中谷胱甘肽的方法。Han 等^[16] 将石墨烯作为 SPE 吸附剂, 用于苹果汁中有机磷农药残留的萃取分离。然而, 直接用石墨烯作为 SPE 填料会存在一些问题, 如石墨烯会发生不可逆转的团聚, 影响分析物的吸附和解吸; 高度分散的石墨烯可能从 SPE 小柱中流失, 影响萃取效率^[7, 10]。

离子液体作为一种环境相对友好溶剂, 具有结构可调控、热稳定以及萃取性能高等独特的性质, 可作为溶剂萃取剂或固载材料萃取剂, 广泛用于有机物和无机离子的萃取富集^[17-19]。聚合离子液体 (Polymeric ionic liquid, PIL) 由离子液体单体聚合而成, 是一类兼具离子液体与聚合物的优点的新型功能高分子物质, 具有比普通离子液体更高的热稳定性和更多吸附位点, 表现出更好的萃取性能^[20, 21]。Zhao 等^[22] 将 PIL 固载到纤维表面, 相对于离子液体单体涂层, PIL 涂层有更高的热稳定性和萃取效率。陈帅等^[23] 采用 PIL-多壁碳纳米管复合物为固相吸附剂, 建立了蛋白质的在线固相萃取分离方法。本研究组^[24] 将 PIL 共价键合到磁性纳米颗粒表面, 得到 PIL 修饰的磁性材料, 研究了其在磁性固相萃取中的萃取性能。

将离子液体与石墨烯复合, 可以增加石墨烯的亲水性和分散性, 得到稳定性更高的复合物, 同时能避免石墨烯由于 $\pi-\pi$ 电子堆积作用和范德华力作用而团聚的现象^[25, 26]。将胍盐离子液体修饰氧化石墨烯-壳聚糖复合物用于 SPE 蛋白质, 能得到比单独的氧化石墨烯更高的萃取效率^[27]。但迄今为止, 还

2014-11-26 收稿; 2015-03-02 接受

本文系国家自然科学基金 (Nos. 20905020, 21205028)、河南省科技创新杰出青年基金 (No. 124100510005) 和河南工业大学自然科学基金基础研究重点培育计划 (No. 2014JCYJ06) 资助项目

* E-mail: lijunhe@haut.edu.cn

未见将 PIL 固载到石墨烯上作为固相萃取填料的报道。

本实验制备了 PIL-G 复合材料,以有机磷农药为目标分析物,初步研究了此新型吸附剂的萃取性能。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪(日本岛津公司)由 CBM-10A VP plus 色谱工作站、LC-15C 高压泵、SPD-10A VP plus 检测器和 7725i 手动进样阀(美国 Rheodyne 公司)组成; Prestige-21 傅里叶变换红外分光光度计、UV-2450 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); KQ300DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); LGJ-12 冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司); TGL-15B 和 TGL-16GG 高速台式离心机(上海安亭科技仪器厂)。

鳞片石墨(44 μm , 青岛金日来石墨有限公司); 杀螟松、对硫磷、倍硫磷和辛硫磷(Sigma 公司); 1-乙烯基咪唑和 1-溴代己烷(阿拉丁试剂); 偶氮二异丁腈(AIBN, 上海精析化工科技有限公司); *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 西陇化工股份有限公司)。其余试剂均为市售分析纯或以上试剂。实验室用水为二次蒸馏水。

标准储备液的配制: 分别准确称取杀螟松、对硫磷、倍硫磷和辛硫磷, 用甲醇溶解, 配制 1.0 g/L 的标准储备溶液。根据需要, 稀释至所需浓度。

自来水取自本实验室, 湖水取自郑州市西三环路和郑上路交叉口附近的西流湖, 池塘水取自河南工业大学, 水样均用 0.45 μm 的滤膜过滤后, 存放在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中, 待用。

2.2 色谱条件

Agilent ZORBAX SB-C₁₈ 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, i. d., 5 μm); 检测波长: 260 nm; 流动相: 甲醇-水(73:27, V/V); 流速: 1.0 mL/min。

2.3 PIL-G 复合材料的合成

2.3.1 氧化石墨及 G 的制备 采用改性的 Hummers 法制备氧化石墨(Graphite oxide, GO)^[28]: 2 g 鳞片石墨和 1 g NaNO₃ 与 46 mL 浓 H₂SO₄ 混合, 加入 6 g KMnO₄。35 $^{\circ}\text{C}$ 反应 8 h, 移入冰水浴, 加入 92 mL 去离子水。98 $^{\circ}\text{C}$ 反应 15 min, 产物移入 350 mL 水中, 加入 10 mL 双氧水。离心, 5% HCl 洗涤, 水洗至中性。冷冻干燥 24 h, 备用。

200 mg GO 分散于 200 mL 水中, 超声分散 1 h, 静置, 取上清液, 加入水合肼, 100 $^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h, 过滤, 水洗至中性, 冷冻干燥得到 G。

2.3.2 聚(1-乙烯基-3-己基咪唑溴盐)固载 G 复合材料的制备 1-乙烯基-3-己基咪唑溴盐(1-Vinyl-3-hexylimidazoliumbromide, VHIm⁺Br⁻) 为本实验室自制^[24]。

100 mg GO 加入 260 mL DMF-水(9:1, V/V) 中, 超声, 加入 0.043 mol VHIm⁺Br⁻ 和 0.22 g AIBN, 氮气保护, 70 $^{\circ}\text{C}$ 反应 8 h。冷却至室温后离心, 水洗。然后重新分散于水中, 加入水合肼, 100 $^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h。离心, 水洗至中性。冷冻干燥后即得到聚(1-乙烯基-3-己基咪唑溴盐)离子液体固载石墨烯复合材料(Poly(1-vinyl-3-hexylimidazolium bromide)-Graphene, Poly(VHIm⁺Br⁻)-G), 其合成过程如图 1 所示。

2.4 固相萃取过程

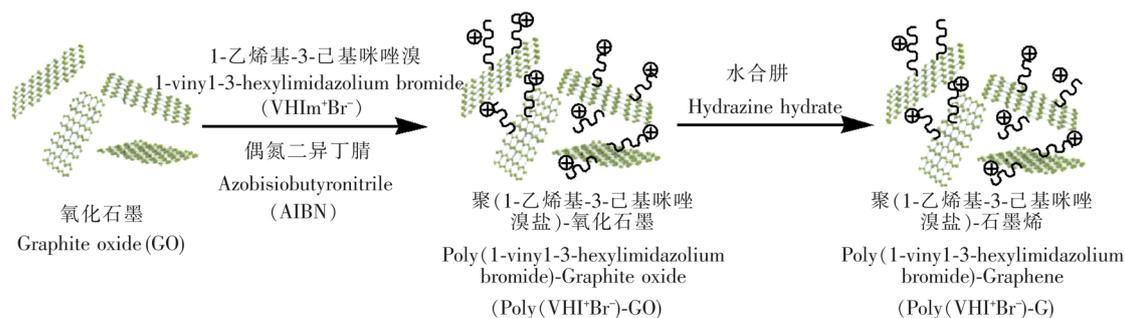
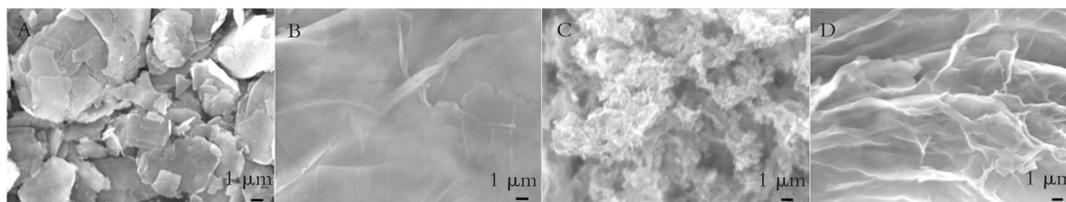
15 mg Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 加入 DMF 中, 超声 1 h, 加入 0.4 mg 铜粉, 混合, 迅速装入 SPE 空柱管。依次用 20 mL 四氢呋喃、20 mL 水进行活化。

50 mL 待测样品以 6.5 mL/min 的流速经过固相萃取柱, 用 2 mL(分 2 次, 每次 1 mL) 四氢呋喃洗脱, 洗脱剂进入高效液相色谱仪分析。

3 结果与讨论

3.1 PIL-G 复合材料的结构表征

图 2 是鳞片石墨(A), GO(B), G(C) 和 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G(D) 的扫描电镜图。从图 2 可见, 鳞片石墨呈现无规则的片状结构。GO 的表面光滑、平整, 呈现透明的薄层结构, 由此看出 GO 的层数较少。

图1 Poly(VHIm⁺Br⁻)-石墨烯的合成示意图Fig. 1 Synthesis scheme of Poly(VHIm⁺Br⁻)-G图2 鳞片石墨(A), GO(B), 石墨烯(C)和 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G(D) 的扫描电镜图Fig. 2 SEM images of flake graphite (A), GO (B), graphene (C) and poly(VHIm⁺Br⁻)-G (D)

G 则呈无序半透明, 具有团聚现象, 这是由于含氧官能团的减少, 导致层与层之间由于范德华力而易团聚^[29]。将 PIL 固载到 G 上, 复合物呈现半透明褶皱结构, 这表明, PIL 降低了石墨烯的团聚现象, PIL 对石墨烯有一定的定形作用。

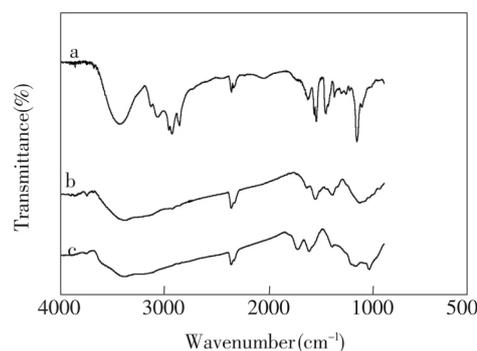
对比 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 和 GO 的 FTIR 图(图 3) 可见, 对于 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G, 1728 cm⁻¹ (C=O) 和 1046 cm⁻¹ (C—O) 处的特征峰消失, 说明 GO 还原为 G; 在 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 的 FTIR 图上可明显观察到咪唑环上的特征峰(1549、1461 和 1163 cm⁻¹) 表明 Poly(VHIm⁺Br⁻) 已被成功固载于 G 表面。

由 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 和 GO 的 UV 图(图略) 可知, GO 在 230 nm 处有吸收峰, Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 在 270 nm 处有吸收峰, 这是由于 GO 经还原后, G 片层上的共轭体系得到恢复, $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰发生了明显的红移所致。

3.2 固相萃取条件的优化

Poly(VHIm⁺Br⁻) 是一种亲水聚合物, 在水相中具有一定的溶胀性, G 具有疏水性且易团聚, Poly(VHIm⁺Br⁻) 固载于 G 上, 减弱了 G 的疏水性, 虽然对 G 起到一定的定形作用, 减弱团聚现象的发生, 但将 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 作为 SPE 吸附剂分析水样时, 仍会产生堵塞现象, 因此实验选择一种固体粉末作为 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 的支撑体, 拉大 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 片层间的距离, 减弱堵塞现象。选择的支撑物不能有吸附性, 对酸、碱和有机溶剂惰性。实验考察了硅胶、铝粉、锌粉和铜粉 4 种固体粉末, 其中, 硅胶吸附能力大, 铝粉表面的三氧化二铝薄膜也有较强的吸附能力, 锌粉对酸不稳定。因此, 选择铜粉作为萃取材料的支撑物。

对影响 SPE 效率的各种萃取参数进行了优化, 优化时所得到的数据均为平行萃取 3 次的平均值。首先考察了 2.5 ~ 20.0 mg Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 对 4 种 OPPs 的萃取效率的影响(图 4)。杀螟松、对硫磷和倍硫磷的萃取效率随着吸附剂量的增加而增大, Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 为 15 mg 时萃取效率最高, 继续增加

图3 Poly(VHIm⁺Br⁻) (a), Poly(VHIm⁺Br⁻)-G (b) 和 GO (c) 的 FTIR 图Fig. 3 FTIR spectra of Poly(VHIm⁺Br⁻) (a), Poly(VHIm⁺Br⁻)-G (b) and GO (c)

吸附剂的量,萃取效率下降。而对辛硫磷来讲,其萃取效率随吸附剂用量的增加而降低;大于 5 mg 后,萃取效率基本不变。因此,选择 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 的量为 15 mg。

图 5 为 25 ~ 250 mL 的上样体积对萃取效率的影响。杀螟松、对硫磷和倍硫磷的萃取效率随着上样体积的增大先升高后降低,在 50 mL 时萃取效率最高。当上样体积大于 50 mL 时,萃取效率逐渐下降,这可能是由于 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 对分析物的吸附达到平衡,过量的目标分析物无法被吸附,从而使萃取效率降低。辛硫磷的萃取效率随着上样体积的增大逐渐降低,这是由于辛硫磷相对于其它分析物,含有更多的 π 电子,与 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G 能形成更强的 π - π 作用,更不易被洗脱。实验选择上样体积为 50 mL。

上样流速(4.5 ~ 15.5 mL/min)对萃取效率的影响如图 6,随着流速的增大,杀螟松、对硫磷和倍硫磷的萃取效率先升高后降低,在 6.5 mL/min 时萃取效率最高,辛硫磷的萃取效率随流速的改变变化不大。故上样流速选为 6.5 mL/min。

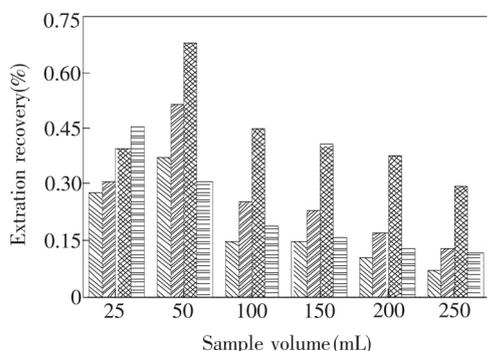


图 5 上样体积对 4 种 OPPs 萃取效率的影响

Fig. 5 Effect of sample volume on the extraction efficiency of four OPPs

萃取条件: 吸附剂量: 10.0 mg; 上样流速: 6.5 mL/min; 洗脱剂: 2.0 mL 四氢呋喃。

Extraction conditions: adsorbent amount: 10.0 mg; sample loading flow rate: 6.5 mL/min; eluent solvent: 2.0 mL tetrahydrofuran.

(杀螟松 Fenitrothion; 对硫磷 Parathion; 倍硫磷 Fenthion; 辛硫磷 Phoxime)。

在考察的 5 种洗脱剂(甲醇、乙腈、丙酮、四氢呋喃和异丙醇)中,四氢呋喃作为洗脱剂时,分析物的萃取效率最高。实验也考察了四氢呋喃体积(1 ~ 5 mL)对萃取效率的影响,当体积超过 2 mL 时,萃取效率不再提高,因此,洗脱剂的体积选为 2 mL。

3.3 方法性能及适用性评价

在优化的萃取条件下,对建立方法的性能进行了评价,结果如表 1。4 种目标分析物的线性范围为 5 ~ 200 $\mu\text{g/L}$ 。以信噪比 $S/N=3$ 计算得检出限 $\text{LOD}=5 \mu\text{g/L}$ 。选取 3 个浓度 5、50 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的加标

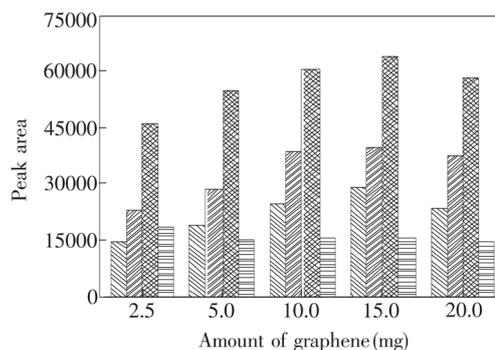


图 4 吸附剂量对 4 种 OPPs 萃取效率的影响

Fig. 4 Effect of adsorbent amount on the extraction efficiency of organophosphorus pesticide (OPPs)

萃取条件: 上样体积: 50 mL; 上样流速: 6.5 mL/min; 洗脱剂: 2.0 mL 四氢呋喃。

Extraction conditions: sample volume: 50 mL; load flow rate: 6.5 mL/min; eluent solvent: 2.0 mL tetrahydrofuran.

(杀螟松 Fenitrothion; 对硫磷 Parathion; 倍硫磷 Fenthion; 辛硫磷 Phoxime)。

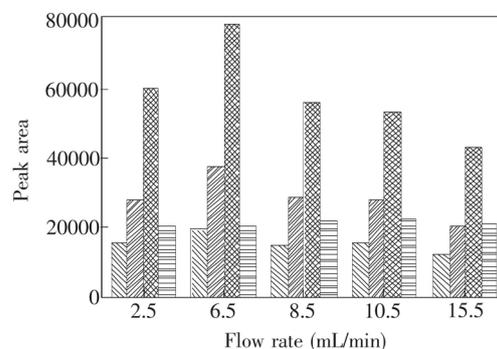


图 6 上样流速对 4 种 OPPs 萃取效率的影响

Fig. 6 Effect of sample loading flow rate on the extraction efficiency of four OPPs

萃取条件: 上样体积: 100 mL; 吸附剂量: 10.0 mg; 洗脱剂: 2.0 mL 四氢呋喃。

Extraction conditions: sample volume: 100 mL; adsorbent amount: 10.0 mg; eluent solvent: 2.0 mL tetrahydrofuran.

(杀螟松 Fenitrothion; 对硫磷 Parathion; 倍硫磷 Fenthion; 辛硫磷 Phoxime)。

水样,重复萃取5次,其RSD<7.3%。结果表明,Poly(VHIm⁺Br⁻)-G-SPE-HPLC法测定OPPs有较好的重复性和良好的线性范围。

为了评价方法的适用性,将Poly(VHIm⁺Br⁻)-G-SPE-HPLC法应用于实际水样(湖水、自来水和池塘水)中OPPs的测定。分别添加3个不同浓度的目标物(8、20和100 μg/L)于实际样品中,测定结果如表2所示。实际水样中均未检测出目标分析物,在3个浓度下的加标回收率为80.0%~110.0%,RSD(*n*=3)为0.8%~4.5%,这表明建立的方法能用于环境水样中OPPs的测定。图7为不同添加浓度水平下目标分析物萃取后的色谱图。

表1 方法性能评价

Table 1 Performance evaluation of the developed method

目标物 Analytes	线性范围 Linear range (μg/L)	相关系数 Correlation coefficient (<i>R</i> ²)	相对标准偏差 RSD (%) , <i>n</i> =5			检出限 LOD (μg/L)
			5 μg/L	50 μg/L	100 μg/L	
杀螟松 Fenitrothion	5~200	0.9941	7.3	4.6	2.5	5
对硫磷 Parathion	5~200	0.9908	3.0	2.6	3.1	5
倍硫磷 Fenthion	5~200	0.9995	5.9	2.6	3.0	5
辛硫磷 Phoxime	5~200	0.9993	3.3	2.3	3.6	5

表2 实际水样的标准加入回收率和精密度

Table 2 Recovery and precision in analyzing spiked real water sample (*n*=3)

分析物 Analytes	加标量 Added (μg/L)	湖水 Lake water		自来水 Tap water		池塘水 Pond water	
		加标回收率 Recovery (%)	RSD (%)	加标回收率 Recovery (%)	RSD (%)	加标回收率 Recovery (%)	RSD (%)
杀螟松 Fenitrothion	8	81.3	1.5	80.0	2.1	80.0	1.7
	20	92.0	0.8	98.0	2.2	96.0	2.7
	100	90.0	2.0	95.6	3.4	95.6	3.4
对硫磷 Parathion	8	98.8	3.5	101.3	2.7	97.5	4.5
	20	108.5	2.0	110.0	1.4	108.0	1.9
	100	90.8	2.5	95.1	1.2	101.8	3.2
倍硫磷 Fenthion	8	91.3	4.2	93.8	4.3	95.0	4.5
	20	104.5	1.4	102.5	3.5	105.0	2.1
	100	92.5	2.1	94.3	1.3	93.3	1.8
辛硫磷 Phoxime	8	108.8	2.8	103.8	3.3	105.0	4.3
	20	103.5	1.6	100.0	2.7	103.0	2.7
	100	101.1	1.8	99.8	2.1	103.2	2.9

3.4 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G-SPE与G-SPE萃取OPPs的比较

为了研究Poly(VHIm⁺Br⁻)-G的萃取优势,在相同的萃取条件下,对比了G-SPE与Poly(VHIm⁺Br⁻)-G-SPE对OPPs的萃取性能,结果如图8。单独以G作为吸附剂时,对分析物的萃取效率相对较低。而将Poly(VHIm⁺Br⁻)固载到G表面,其对G有一定的定形作用,降低了G的团聚现象,有利于分析物的吸附与解吸,使萃取量增大;另外,Poly(VHIm⁺Br⁻)的固载使Poly(VHIm⁺Br⁻)-G与目标分析物之间的作用力更强,所以,Poly(VHIm⁺Br⁻)-G比G表现出更高的萃取效率。

4 结论

G作为一种新型碳纳米材料,由于其具有大的比表面积,较强的疏水性等特点,在分离分析领域引起广泛关注。PIL与G结合,改善了G的团聚现象,增强了萃取剂与目标物之间的作用,使萃取效率提高。本研究合成了Poly(VHIm⁺Br⁻)-G复合材料,并将此新型材料用于SPE,萃取富集环境水样中的OPPs。同时,对比了PIL-G-SPE与G-SPE对OPPs的萃取性能,表明PIL和G有协同萃取作用。PIL-G复合材料是一类新型吸附剂,对其它痕量有机污染物的萃取性能还有待探讨。

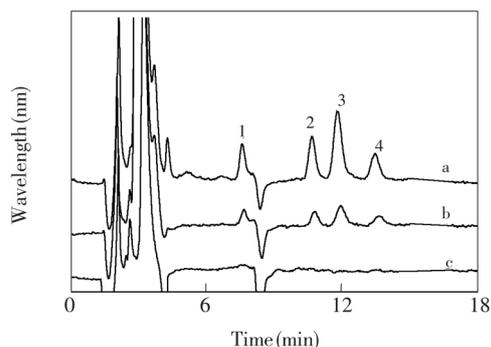


图 7 加标实际水样(湖水)经 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G-SPE 后的色谱图

Fig. 7 Chromatogram of spiked lake water samples after poly(VHIm⁺Br⁻)-G-SPE

a. 100 µg/L; b. 20 µg/L; c. 0 µg/L. 1. 杀螟松(Fenitrothion); 2. 对硫磷(Parathion); 3. 倍硫磷(Fenthion); 4. 辛硫磷(Phoxime)。

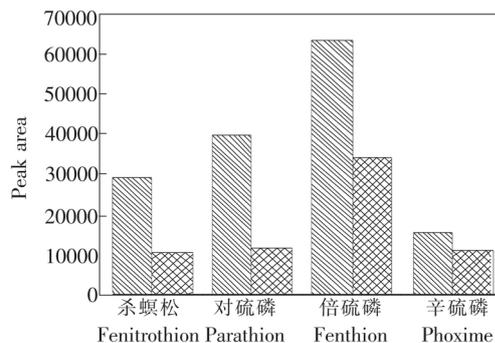


图 8 Poly(VHIm⁺Br⁻)-G-SPE 与 G-SPE 对 OPPs 萃取效率的比较

Fig. 8 Comparison of poly(VHIm⁺Br⁻)-G-SPE and G-SPE for extraction of OPPs

(▨ Poly(VHIm⁺Br⁻)-G-SPE; ▩ G-SPE)。

References

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. *Science*, **2004**, 306(5696): 666-669
- Wang X, Liu B, Lu Q P, Qu Q S. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1362: 1-15
- Sundramoorthy A K, Gunasekaran S. *Trends Anal. Chem.*, **2014**, 60: 36-53
- Lei J Q, Jing T, Zhou T T, Zhou Y S, Wu W, Mei S R, Zhou Y K. *Biosens. Bioelectron.*, **2014**, 54: 72-77
- Zhang J, Zhang W P, Bao T, Chen Z L. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1339: 192-199
- JIA Qi-Na, ZHAO Guang-Chao. *Journal of Analytical Science*, **2013**, 32(5): 541-546
贾其娜, 赵广超. *分析测试学报*, **2013**, 32(5): 541-546
- Liu Q, Shi J B, Jiang G B. *Trends Anal. Chem.*, **2012**, 37: 1-11
- WANG Heng-ling, YU Li, LI Pei-wu, LI Min, ZHANG Qi, ZHANG Wen. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(9): 1338-1342
王恒玲, 喻理, 李培武, 李敏, 张奇, 张文. *分析化学*, **2014**, 42(9): 1338-1342
- WANG Lu, ZANG Xiao-Huan, WANG Chun, WANG Zhi. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(1): 136-144
王璐, 臧晓欢, 王春, 王志. *分析化学*, **2014**, 42(1): 136-144
- Ye N S, Shi P Z. *Sep. Purif. Rev.*, **2015**, 44(3): 183-198
- HAN Qiang, WANG Zong-Hua, ZHANG Xiao-Qiong, DING Ming-Yu. *Prog. Chem.*, **2014**, 26(5): 820-833
韩强, 王宗花, 张晓琼, 丁明玉. *化学进展*, **2014**, 26(5): 820-833
- Sitko R, Zawisza B, Malicka E. *Trends Anal. Chem.*, **2013**, 51: 33-43
- Liu Q, Shi J B, Zeng L X, Wang H, Cai Y Q, Jiang G B. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218: 197-204
- Wang Z H, Han Q, Xia J F, Xia L H, Ding M Y, Tang J. *J. Sep. Sci.*, **2013**, 36(11): 1834-1842
- Huang K J, Yu S, Li J, Wu Z W, Wei C Y. *Microchim. Acta.*, **2012**, 176(3-4): 327-335
- Han Q, Wang Z H, Xia J F, Zhang X Q, Wang H W, Ding M Y. *J. Sep. Sci.*, **2014**, 37(1-2): 99-105
- Luo M, Liu D H, Zhao L, Han JJ, Liang Y R, Wang P, Zhou Z Q. *Anal. Chim. Acta*, **2014**, 852: 88-96
- Trujillo-Rodríguez M J, Rocío-Bautista P, Pino V, Afonso A M. *Trends Anal. Chem.*, **2013**, 51: 87-106
- Ruiz-Aceituno L, Sanz M L, Ramos L. *Trends Anal. Chem.*, **2013**, 43: 121-145
- Ho T D, Cole W T S, Augusto F, Anderson J L. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1298: 146-151
- Wang X F, Xing L G, Shu Y, Chen X W, Wang J H. *Anal. Chim. Acta*, **2014**, 837: 64-69
- Zhao F, Meng Y J, Anderson J L. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1208(1-2): 1-9

- 23 CHEN Shuai , ZHANG Qian , WANG Xiao-Feng , CHEN Xu-Wei , WANG Jian-Hua. *Sci. China-Chem.* , **2011** , 41(11) : 1725-1731
陈 帅 , 张 谦 , 王晓峰 , 陈旭伟 , 王建华. *中国科学-化学* , **2011** , 41(11) : 1725-1731
- 24 Zheng X Y , He L J , Duan Y J , Jiang X M , Xiang G Q , Zhao W J , Zhang S S. *J. Chromatogr. A* , **2014** , 1358: 39-45
- 25 Guo C X , Lu Z S , Lei Y , Li C M. *Electrochem Commun* , **2010** , 12(9) : 1237-1240
- 26 Zhao W F , Tang Y S , Xi J , Kong J. *Appl. Surf. Sci.* , **2015** , 326: 276-284
- 27 Ding X Q , Wang Y Z , Wang Y , Pan Q , Chen J , Huang Y H , Xu K J. *Anal. Chim. Acta* , **2015** , 861: 36-46
- 28 Bi H C , Xie X , Yin K B , Zhou Y L , Wan S , He L B , Xu F , Banhart F , Sun L T , Ruoff R S. *Adv. Funct. Mater.* , **2012** , 22(21) : 4421-4425
- 29 YANG Xu-Yu , WANG Xian-Bao , LI Jing , YANG Jia , WAN Li , WANG Jing-Chao. *Chem. J. Chinese. Universities* , **2012** , 33(9) : 1902-1907
杨旭宇 , 王贤保 , 李 静 , 杨 佳 , 万 丽 , 王敬超. *高等学校化学学报* , **2012** , 33(9) : 1902-1907

Preparation of Composite Material of Poly(ionic liquid) -stabilized Graphene and Its Application for Solid-phase Extraction of Organophosphorus Pesticides

XU Xin-Xin , HE Li-Jun* , CAI Tian-Pei , YOU Li-Qin , XIANG Guo-Qiang , ZHAO Wen-Jie , JIANG Xiu-Ming
(School of Chemistry and Chemical Engineering , Henan University of Technology , Zhengzhou 450001 , China)

Abstract 1-Vinyl-3-hexylimidazolium bromide ionic liquid was attached onto graphene oxide sheets through the electrostatic interaction between ionic liquid and graphene oxide. After polymerization and reduction , a poly(ionic liquid) -stabilized graphene composite material (PIL-G) was obtained and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy , scanning electron microscopy , and ultraviolet-visible spectrometry. The PIL-G was firstly used as solid-phase extraction (SPE) adsorbent for organophosphorus pesticides (OPPs) . The factors that affected the extraction efficiency of analytes , including adsorbent amount , sample volume , sample flow rate , eluent solvent and its volume were optimized. Combined with HPLC method , good linearity for the determination of OPPs was obtained in a range of 5 - 200 $\mu\text{g/L}$ with correlation coefficients (R^2) of 0.9908-0.9995. The recoveries of OPPs at three spiked levels ranged from 80.0% to 110.0% with RSD less than 4.5% . In comparison with G , PIL-G materials as SPE adsorbent could enhance the dispersion of graphene and exhibited higher extraction efficiency for OPPs. The proposed method was suitable for the determination of OPPs in environmental water samples.

Keywords Poly(ionic liquid) ; Graphene; Solid phase extraction; Organophosphorus pesticides

(Received 26 November 2014 , accepted 2 March 2015)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20905020 , 21205028)