

## 碳纳米管在固相萃取中的应用

陈冰<sup>1,2</sup>, 蒋丽红<sup>1\*</sup>, 韩熠<sup>2</sup>, 李茜<sup>1</sup>, 孟霞<sup>3</sup>

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南烟草科学研究院, 云南 昆明 650106;  
3. 中国科学院西双版纳热带植物园 云南 昆明 650223)

**摘要:**固相萃取技术(SPE)作为一种分析物提取和样品前处理方法,相比于传统的液液萃取更利于目标分析物的分离,提高痕量分析物的检出能力和被测物的回收率,同时减少对环境的二次污染,且操作过程简单方便,耗时较短.碳纳米管(CNTs)的独特性能使其成为非常有吸引力的SPE吸附材料.介绍了碳纳米管在农残、药品、有机化合物、无机金属离子等检测中的应用,并对碳纳米管在分析领域中的应用前景进行了展望.

**关键词:**固相萃取技术;碳纳米管;吸附材料;分析领域

中图分类号:O 657

文献标志码:A

文章编号:1008-9497(2015)01-106-10

CHEN Bing<sup>1,2</sup>, JIANG Lihong<sup>1</sup>, HAN Yi<sup>2</sup>, LI Qian<sup>1</sup>, MENG Xia<sup>3</sup> (1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106, China; 3. Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, China)

**Applications of carbon nanotubes in the solid phase extraction.** Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2015, 42(1):106-115

**Abstract:** Solid phase extraction (SPE); objective compounds in liquid sample were absorbed by solid adsorbent and then separated from matrixes and other components with following steps including elution or heating in order to be enriched. As a method of analyte extraction and sample preparation, SPE is easier to operate than traditional liquid-liquid extraction. It improves the extraction and enhances the limit of determination (LOD) and recovery. In addition, its operation is simple and fast with less pollution. The key of SPE is the adsorbent. An appropriate one can make the separation between objective compounds and interfering component better. Due to their unique properties which have big specific surface area, excellent  $\pi$ - $\pi$  force, prominent chemical and mechanical properties and thermostability, CNTs are one of the most attractive adsorbing materials for SPE. Good extraction can be obtained by using CNTs for compounds of both polarity and non-polarity. The applications of carbon nanotubes in the detection of pesticide residues, drugs, organic compounds and inorganic metal ions are introduced in this paper. Further, the promising applications of this kind of materials in the analytical science are prospected.

**Key Words:** solid phase extraction; carbon nanotubes; adsorption material; analytical science

自 1985 年 KROTO<sup>[1]</sup>发现了富勒烯 C<sub>60</sub> 之后,对各类型碳纳米结构的研究方兴未艾. 1991 年 IJI-MA 发现了碳纳米管, 1994 年 KUZUO 等<sup>[2]</sup>发现了富勒烯家族, 同年, GE 等<sup>[3]</sup>发现了碳纳米锥, 随后其他不同的同素异形碳纳米粒子被相继发现. 研究

表明, 这些材料具有独特的属性, 包括良好的热导率、化学和热稳定性、抗拉强度以及独特的电学性质.

如今, 碳纳米管的合成已经取得了重大的进展, 甚至可以得到较为精确的层数. 其主要的合成方法

收稿日期: 2013-12-11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21266012); 昆明理工大学分析测试基金项目(20130503).

作者简介: 陈冰(1989-), 男, 硕士生, 主要从事分析化学研究.

\* 通信作者, E-mail: jlh65@163.com.

有电弧放电法<sup>[4]</sup>、激光烧蚀法<sup>[5]</sup>和化学气相沉积法<sup>[6]</sup>。这些方法所制备的材料不可避免地包含无定形碳、富勒烯、碳纳米颗粒和金属催化剂颗粒等杂质,影响其产品的纯度。杂质的存在会影响 CNTs 的直径。因此,基于纯化的目的,对化学、物理方法以及两者结合的方法的研究仍在不断探索中<sup>[7-10]</sup>。

CNTs 表现出特殊的物理和化学性能<sup>[11-14]</sup>,如:良好的稳定性和弹性、较高的抗拉强度(超过不锈钢 100 倍),热导率(可比钻石),特殊的电学性能(可以媲美优良导体铜,也可根据石墨层的排列形成半导体)和良好的化学性能(能与不同的有机和无机分析物相互作用)。上述性质使其在电子、光学、化学、材料科学等领域有着广泛的应用前景。

目前,对 CNTs 表面的功能化修饰已经取得了不少进展,提高了选择性<sup>[15]</sup>。通常情况下,CNTs 在强烈的化学反应条件下,可以与羟基、羧基和羰基化合物结合<sup>[16]</sup>。此外有文献报道了卤化、加氢、亲核加成、环加成等反应<sup>[17]</sup>。同时,CNTs 还能通过和硅胶结合使之成为固相萃取(SPE)柱的固定相等。通过对 CNTs 原料进行功能化修饰,增加了稳定性和选择性。

范德华力、 $\pi$ - $\pi$  堆积、氢键、静电力等的存在,使其与很多材料具有很好的相容性。如 CNTs 可用表面活性剂或超分子、高分子螯合物进行改性。同时,在生物方面也有其广泛的应用前景,CNTs 能与碳水化合物、蛋白质、酶或 DNA 等结合用于制造生物传感器或作为药物载体<sup>[18]</sup>。文献<sup>[19]</sup>讨论了在 SWCNTs 的内部空腔容纳客体分子(如富勒烯、金属富勒烯、金属等)的可能性。

CNTs 在分析科学上也有着很广泛的应用,尤其是在分离领域。CNTs 在色谱中的应用主要集中在气相色谱(GC)<sup>[20]</sup>或液相色谱(LC)<sup>[21]</sup>中,在毛细管电泳方法中被用来作为准固定相<sup>[22]</sup>(毛细管电泳,CE)或固定相<sup>[23]</sup>(毛细管电色谱,CEC)。相比于在电化学领域(电极、传感器等)中的应用<sup>[24-26]</sup>,CNTs 更多的是用作固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)吸附剂,例如常用于分析环境水样中的农残。此外,其在固相微萃取(Solid Phase Microextraction, SPME)吸附剂中的应用也取得了重要的进展。

SPE 就是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附,与样品的基体和干扰化合物分离,然后再用洗脱液洗脱或加热解吸附,达到分离和富集目标化合物的目的。SPE 与传统的液液萃取相比,利用分析物在不同介质中被吸附能力的差异将目标

分析物用固相萃取设备提纯,有效地将目标分析物与干扰组分分离,大大增强了对分析物特别是痕量分析物的检出能力,提高了被测样品的回收率;同时有机溶剂消耗相对较少,减少了对环境的二次污染;且操作过程简单方便,耗时较短,易于自动化操作。基于以上优点,SPE 作为样品前处理技术,在实验室得到了越来越广泛的应用。

SPE 技术的关键在于吸附剂的选择,合适的吸附剂能使目标分析物更好地与干扰组分分离。CNTs 的高比表面积、极好的  $\pi$ - $\pi$  作用力、优良的化学、机械和热稳定性等,使其成为非常有吸引力的 SPE 吸附材料。无论是分析非极性化合物还是极性化合物,CNTs 作为 SPE 吸附材料都能得到很好的萃取效果。近年来,使用 CNTs 作为固相萃取吸附剂分析有机和无机化合物的方法越来越受到人们的关注。

本文将针对 CNTs 作为固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)吸附剂在不同物质中的应用进行综述。

## 1 有机物分析

在大多数情况下,CNTs 对有机化合物进行吸附时,疏水效应、 $\pi$ - $\pi$  作用、静电作用和氢键作用等都是同时进行的。由于其外表面的疏水性质,碳纳米管与有机化合物有着极强的亲和力,特别是对于非极性有机化合物,如萘、菲和芘等。与此同时,CNTs 表面丰富的  $\pi$  电子使其能与芳香族化合物形成较强的  $\pi$ - $\pi$  耦合作用。

表面化学是另一个影响碳纳米管吸附行为的重要因素。功能基团如-OH、-C=O 和-COOH 等的引入,使碳纳米管具有一定的亲水性,适合吸附低分子量化合物和极性化合物,如苯酚、1,2-二氯苯等。

一般来说,没有功能化的 CNTs 对非极性有机物有很好的吸附性能。同时,也需要使用大量的洗脱液。相反,对于极性有机物,使用功能化碳纳米管的吸附性能更好。

目前大量文献报道了 CNTs 用作固相萃取吸附剂对不同种类的农残、药物、邻苯二甲酸酯类、酚类化合物萃取的研究。其中大部分文献研究的是水体系,只有少量文献报道了 CNTs 在果汁、橄榄油、牛奶、污水污泥、空气、尿液和血液、土壤、大蒜、猪肉和鸡蛋等复杂基质中的应用。

### 1.1 农残分析

SPE 技术相比于传统的液液萃取技术,由于其萃取效率高、操作过程简单、有机溶剂用量少和自动化操作程度高,广泛应用于农残的萃取。

表 1 列出了近年来将碳纳米管作为 SPE 吸附剂在分析科学领域中的一些应用. 从表 1 中可以看出,大部分的研究使用了外径较大的 MWCNTs (30~40 nm)和少量的 SWCNTs. ZHOU 等<sup>[27]</sup>使用了 40~60 nm 外径的 SWCNTs 作为 SPE 吸附剂萃取自来水、地表水、雨水和水库水中的甲霜灵、苯胺基甲酸异丙酯、腈菌唑、扑草净和戊唑醇,并用高效液相色谱-紫外分光光度法(HPLC-UV)测定. 实验考察了洗脱剂的类型和用量、样品的 pH 值、流速和样品体积等因素,得到的最佳 SPE 条件为 500 mL 的样品在 pH=7 的条件下以  $11 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速通过 SPE 柱,最终用 6 mL 的二氯甲烷洗脱. 在此条件下得到的最低检出限和回收率分别为  $2.99 \sim 6.04 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $79\% \sim 109\%$ . 结果表明,该方法灵敏、快速、操作简单、重现性好.

与此同时,还有少数学者选择了外径比较小的 MWCNTs (3~20 nm). RAVELO-PÉREZ 等<sup>[28]</sup>首次使用 10~15 nm 的 MWCNTs 作为吸附剂,从不同的水样(矿泉水、地表水和河水)中萃取了噻嗪酮和 7 种有机磷农药(灭线磷、二嗪农、甲基氯吡磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、氯吡硫磷、克线磷),并使用气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)进行了检测. 最佳萃取条件为 pH 值 6、800 mL 样品用 40 mg 的 MWCNTs 萃取,然后用 20 mL 二氯甲烷洗脱. 实验萃取效率高、重复性和选择性好、成本低. 最低检出限达到了  $18 \sim 117 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 低于欧盟规定的最大允许残留量. 他们还用该方法从苹果、葡萄、橘子、菠萝等果汁中萃取了相同的分析物<sup>[29]</sup>. 最终结果表明,回收率均大于 73% (苹果 77%~101%、葡萄汁 75%~103%、橙汁 73%~103%、菠萝汁 73%~93%),同时检出限也低于欧盟所规定的最大允许残留量.

由表 1 可知,使用微量 CNTs 作为固定相的情况并不常见,其中 LÓPEZ-FERIA 等报道了一种从初榨橄榄油中快速萃取绿麦隆、敌草隆、阿特拉津、西玛津、去乙基特丁津、乐果、马拉硫磷和对硫磷等农残的方法,用气相色谱-质谱(GC-MS)进行定量分析,并对 MWCNTs 和羧基化的 MWCNTs (C-MWCNTs)进行了比较,发现后者具有更好的吸附性能. 对吸附剂用量进行优化时(10~50 mg),发现分析物的峰面积随着吸附剂用量的增加而增加,在 30

mg 时达到最大值. 除此之外,文献<sup>[30]</sup>还对其他参数进行了评估,发现当正己烷/橄榄油  $v:v=20:80$ 、洗脱剂为 0.5 mL 乙酸乙酯时的分析结果最好. 在最佳条件下发现所用方法具有很好的线性关系、高的重现性以及低的检出限( $1.5 \sim 3.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ). 同时,30 mg 的吸附剂可以重复用于 100 个样品而不失去吸附能力.

对于非水体系的分析研究除了之前提到的 LÓPEZ-FERIA 和 RAVELO-PÉREZ,还有 ASEN-SIO-RAMOS 等学者<sup>[31]</sup>的研究,他们建立了一个简单而廉价的 MWCNTs-SPE 结合 GC-NPD 方法,用来测定森林、园艺、农业土壤中的 7 种有机磷农残(灭线磷、二嗪农、甲基氯吡磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、氯吡硫磷、和亚胺硫磷)和噻嗪酮. 该方法采用超声辅助萃取土壤中的分析物,并通过 MWCNTs-SPE 净化. 结果显示该方法具有良好的线性、精密度、准确度、选择性和重复性,同时也具有很低的检出限( $2.97 \sim 31.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ). 其他学者还对比了 CNTs 以及其他吸附材料(活性炭,  $C_{18}$  等)的萃取效率. 大多数情况下, CNTs 比其他吸附剂具有更高的吸附能力. ZHOU 等<sup>[32]</sup>对比了  $C_{18}$  和 MWCNTs 对环境水样中的草净津和灭幼脲的吸附性能,并通过 HPLC-UV 进行了检测. 发现使用 100 mg 的 CNTs 萃取 250 mL 样品(pH 值为 7)并用 5 mL 二氯甲烷作为洗脱剂的效果更好,表现出更高的稳定性和更广泛的应用潜力. MWCNTs 可以重复使用 200 次以上,并且具有令人满意的回收率( $88\% \sim 110\%$ ). 此外,通过对比 MWCNTs 和  $C_{18}$  表明, MWCNTs 对灭幼脲有着更高的吸附效率.

综上所述可以看出, MWCNTs 对含有苯环结构的农残(如腈菌唑、甲霜灵、扑草净等等)有着很好的富集分离效果,此外对于具有共轭结构的化合物(如二嗪农、马拉硫磷等)也有着不错的吸附选择性. 无论对于简单的水样体系还是复杂体系,其目标分析物的回收率都能达到令人满意的结果,同时各种分析物都有较好的检出限,证明 CNTs 对于农残中常见化合物的吸附选择性较好.

### 1.2 药物分析

CNTs 作为 SPE 吸附剂,可用于萃取抗生素、抗焦虑药、抗炎药或抗抑郁药物等. 有关使用 CNTs-SPE 萃取抗生素的研究已有文献报道,如分析在鸡蛋和猪肉中的磺胺类药物、自来水和井水中磺胺类药物、地表水中的四环素和自来水及井水中的头孢菌素等. 这些工作同时还比较了 CNTs 与其他吸附剂如  $C_{18}$ 、活性炭等的吸附效率. 结果表明,

表 1 CNTs 对于农残的检测  
Table 1 Recent examples of pesticides sorption onto CNTs

分析物	检测体系	检测方法	CNTs 特征 d/nm	CNTs 用 量/mg	回收 率/%	检出限 (ng·L <sup>-1</sup> )	参考 文献
甲霜灵、苯胺基甲酸异丙酯、腈菌唑、扑草净和戊唑醇	自来水、地表水、 雨水和水库水	HPLC-UV	MWCNTs: o. d. 30~60	100	79~109	2.99~6.04	[27]
噻嗪酮和 7 种有机磷农药(灭线磷、二嗪农、甲基氯吡 磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、氯吡硫磷、克线磷)	矿泉水、地面水和河水	GC-NPD	MWCNTs: o. d. 10~15	40	40~119	18~117	[28]
噻嗪酮和 7 种有机磷农药(灭线磷、二嗪农、甲基氯吡 磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、氯吡硫磷、克线磷)	苹果、葡萄、橘子、 菠萝等果汁	GC-NPD	MWCNTs: o. d. 10~15	40	73~109	1.91~7.32	[29]
绿麦隆、敌草隆、阿特拉津、西玛津、去乙基特丁津、乐 果、马拉硫磷和对硫磷	初榨橄榄油	GC-MS	MWCNTs: o. d. 20~30 SWCNTs: o. d. 1~2	30	79~105	(1.5~3.0)×10 <sup>3</sup>	[30]
7 种有机磷农药(灭线磷、二嗪农、甲基氯吡磷、杀螟硫 磷、马拉硫磷、氯吡硫磷、和亚胺硫磷)和噻嗪酮	森林、园艺、农业土壤	GC-NPD	MWCNTs: o. d. 10~15	100	54~91	2.97~31.6	[31]
草净津和吡啶脲	自来水、雪水、地表水	HPLC-UV	MWCNTs: o. d. 30~60	100	88~110	12~34	[32]
莠去津和西玛津	河流、水库、地表水	HPLC-DAD	MWCNTs: o. d. 30~60	100	60~105	33,9.0	[33]
莠去津、残杀威、杀扑磷	自来水、水库、溪水	HPLC-DAD	MWCNTs: o. d. 10~20	200	81~108	37.5~220	[34]
莠去津、残杀威、杀扑磷	自来水、水库、溪水	HPLC-DAD	MWCNTs: o. d. 40~60	200	81~108	36.0~220	[35]
莠去津、残杀威、杀扑磷	自来水、水库水	紫外分光光度	MWCNTs: o. d. 40~60	300	84~104	(2~3)×10 <sup>3</sup>	[36]
烟嘧磺隆、噻磺隆、甲磺隆	自来水、海水、井水	HPLC-DAD	MWCNTs: o. d. 30~60	100	84~111	5.9~11	[37]
烟嘧磺隆、醚苯磺隆、甲磺隆、甲磺隆、甲磺隆、甲磺隆	自来水、饮用水、水库、海水	HPLC-DAD	MWCNTs: o. d. 30~60	100	40~115	2.90~22.4	[38]
醚苯磺隆、甲磺隆	自来水、海水、水库	HPLC-DAD	MWCNTs: o. d. 30~60	200	44~114	2.90~22.4	[39]
甲磺隆、绿磺隆、甲磺隆、甲磺隆、甲磺隆、甲磺隆	自来水、河水、饮用水 油样	HPLC-DAD	SWCNTs: o. d. 1.5~2.5	30	79~102	1.1~7.2	[40]
甲磺隆、绿磺隆、甲磺隆、甲磺隆、甲磺隆、甲磺隆	油样	HPLC-DAD	MWCNTs: o. d. 40~60	150			[41]
噻虫嗪、吡虫啉、啉虫脒	地表水、自来水、水库	HPLC-UV	MWCNTs: o. d. 30~60	100	88~110	5.4~6.7	[42]
麦草畏	河流	HPLC-DAD	MWCNTs: o. d. 5~10	200	73	2.0	[43]
二嗪农	自来水	HPLC-UV	MWCNTs: o. d. 3~10	50	94~97	60	[44]
乙草胺、异丙草胺、丁草胺	自来水、水库水	GC-MS	MWCNTs: o. d. 40~60	100	89~116	2~6	[45]
甲基对硫磷、对氧磷、杀螟硫磷	大蒜	SWV			97~104	5.0	[46]
六氯环己烷、二氯二苯三氯乙烷(DDT)、二氯二苯二氯 乙烷(DDD)、二氯苯基二氯乙烷(DDDE)	湖水、废水	GC-ECD	SWCNTs: o. d. <1~2	2000	45~116	0.19~3.77	[47]
二氯二苯三氯乙烷(DDT)、二氯二苯二氯乙烷(DDD)、 二氯苯基二氯乙烷(DDDE)	地下水、自来水、水库	HPLC-UV	MWCNTs: o. d. 30~60	100	90~116	4.0~13	[48]
抗蚜威、啶虫脒、戊菌唑、多菌灵、灭蝇胺、噻霉胺、噻菌环胺	超纯水、矿泉水	NACE-UV	MWCNTs: o. d. 10~15	40	47~94	27~58	[49]
敌敌畏、甲胺磷、乙酰甲胺磷、氧化乐果、久效磷、乐果	海水、水库水、超纯水	GC-FPD	SWCNTs: o. d. 0.8~1.6	200	79~102	70~120	[50]

CNTs 作为吸附剂,效果明显优于其他类型吸附剂.其中,NIU 等<sup>[51]</sup>用 CNTs 作为 SPE 吸附剂萃取自来水和井水中的磺酰胺类、头孢菌素、酚类化合物,并使用 HPLC-UV 进行分析检测.同时,比较了 SWCNTs、C<sub>18</sub> 以及石墨化碳黑的萃取效率.因为该类化合物含有多个氨基或羟基,使其对于 CNTs 或石墨化炭黑来说,更难以解吸附,因此优化解吸条件非常必要.最好的洗脱剂为体积分数 30%,0.3 mol·L<sup>-1</sup> 的醋酸铵溶液与 70% 的甲醇混合液.最终得到了令人满意的回收率(80%~100%).结果显示,相比于 C<sub>18</sub> 和石墨化炭黑,SWCNTs 对于抗生素有着很好的保留作用.

除广泛采用 HPLC 对抗生素进行检测外,SUÁREZ 等<sup>[52]</sup>首次使用毛细管电泳质谱(CE-MS)对水样中的四环素类药物(四环素、土霉素、多西环素)进行分析.微量 CNTs 的使用,避免消耗大量洗脱剂.此外,对比 MWCNTs 与 SWCNTs,发现前者的萃取效率明显高于后者,并且具有很好的重复性.

此外,借助超声波辅助萃取,研究者用 MWCNTs 从猪肉组织中萃取苯二氮卓类抗焦虑药和巴比妥类药物,然后借助 GC-MS 进行分析.萃取这 2 种药物时,要求 SPE 柱中的 MWCNTs 吸附剂有很高的用量(分别为 200 和 250 mg).WANG 等<sup>[53]</sup>建立了一种 SPE-GC-MS(固定相为外径 3~25 nm 的 MWCNTs)萃取分析苯二氮卓类抗焦虑药(安定、舒乐安定阿普唑仑、三唑仑)的方法,并对超声提取条件(温度、时间、功率和溶剂体积)和 SPE 参数(样品数量、洗脱剂类型和体积)进行了优化.最优条件为 30 °C 下 5 g 样品用 40 mL 的乙腈超声提取 10 min 并用 5 mL 正己烷洗脱.回收率为 75%~104%,最低检出限为 2~5 μg·kg<sup>-1</sup>.笔者在相同条件下,以安定为目标分析物,比较了 MWCNTs 与 C<sub>18</sub> 的吸附效率,结果显示静态吸附能力 MWCNTs 明显高于 C<sub>18</sub>.同时,ZHAO<sup>[54]</sup>也比较了 MWCNTs 和 C<sub>18</sub> 对 3 种巴比妥酸盐(巴比妥、异戊巴比妥、苯巴比妥)的萃取效率.结果表明,MWCNTs 和 C<sub>18</sub> 对巴比妥、异戊巴比妥的吸附效果相近,而对于苯巴比妥,MWCNTs 的吸附能力明显优于 C<sub>18</sub>.

关于使用 CNTs 作为 SPE 吸附剂萃取抗消炎药物的研究,只有 1 篇文献进行了报道.SUÁREZ 等<sup>[55]</sup>首次用可控多孔玻璃表面固定羧基化 SWCNTs(c-SWCNTs)来保留甾体类消炎药(托美汀、酮洛芬和吲哚美辛).方法应用于尿液样本的分析并使用 CE-MS 检测,检出限为 1.6~2.6 g·L<sup>-1</sup>,回收率为 98.6%~102.2%.

有 1 篇文献报道了对抗抑郁药物的研究.CRUZ-VERA 等<sup>[56]</sup>用 MWCNTs-SPE-HPLC-UV 技术对尿液中的 9 种抗抑郁药(丙咪嗪、去郁敏、阿米替林、去甲替林、氯米帕明、三甲丙咪嗪、曲唑酮、氟西汀和米安色林)进行了萃取分析.该方法具有很好的灵敏度和精确度,检出限为 12.3~90.1 ng·L<sup>-1</sup>,回收率为 72%~97%.

从已有的文献报道中可以看出,由于多数药物都具有较多的共轭结构,因此在药物的分析过程中,研究者们更多选择使用了 MWCNTs,因多层结构提供了更佳的 π-π 相互作用,使其对于药物的选择性更为优越.

### 1.3 其他有机物分析

除了农残和药物,CNTs 也用于萃取其他有机化合物,如邻苯二甲酸酯类、酚类化合物等.CAI 等<sup>[57]</sup>和 NIU 等<sup>[58]</sup>分别使用 MWCNTs 和 SWCNTs 对环境水样中的邻苯二甲酸酯类化合物进行了萃取,并用 HPLC 进行了定量分析.同时,他们还将所用的 CNTs 与其他萃取吸附剂做了对比,结果发现,CNTs 相比于传统的 C<sub>18</sub>、C<sub>8</sub> 等具有更高的萃取效率,并且都具有令人满意的回收率和检出限.

采用 CNTs 从水样中萃取酚类化合物的报道很多,如 SALAM 和 BURK<sup>[59]</sup>比较了功能化的 MWCNTs 和未功能化的 MWCNTs 对河水中酚类化合物的吸附能力,JIMÉNEZ-SOTO 等<sup>[60]</sup>检测了不同水样中的氯酚类化合物.同时,CNTs 还作为 SPME 吸附剂对各种水样中的酚类化合物进行了萃取检测<sup>[61-64]</sup>.

此外,CNTs 萃取氯苯,多环芳烃化合物,直链烷基苯磺酸盐和精氨酸、缩氨酸和喹啉生物碱等物质的分析研究亦有报道<sup>[65-68]</sup>.

## 2 无机物分析

CNTs 也能用来萃取无机离子和有机金属化合物.在对金属离子的应用中,CNTs 除了之前所说的特点外,值得一提的是<sup>[69]</sup>存在一个称为“零点电荷”或“等电点”的 pH 值,处于这个 pH 值时,CNTs 表面的静电荷为零.当 pH 值高于等电点时,表面带负电,而由此产生的静电作用可以吸附阳离子.CNTs 吸附金属的能力来源于其表面的活性位点以及内部的空间.此外,当 pH 值降低至等电点以下后,会因为中和作用使吸附阳离子的能力减弱.因此,pH 的影响较为显著,在 SPE 中应用 CNTs 萃取金属化合物时,需要仔细讨论该过程中 pH 值的影响.从这个

意义上来说,当处于酸性时,CNTs对金属离子吸附作用减弱,所以含HCl或HNO<sub>3</sub>的溶剂常用来促进离子的洗脱。

CNTs-SPE技术已经成功用于分析测定金属化合物。如CNTs已用于萃取重金属和过渡金属。然后用原子吸收光谱(AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)以及GC-MS测定。大多数研究者对实验参数(pH值、样品流速和体积、共存离子的洗脱及干扰效应)进行了研究。

氧化后的CNTs从水中萃取金属的效率特别高,其表面存在羟基、羧基和羰基,当溶剂pH值高于氧化CNTs的等电点时,金属离子就得以保留,所以在大多数应用中会预先用硝酸回流CNTs,或用高锰酸钾或双氧水氧化CNTs。硝酸处理可以打开MWCNTs的末端,见图1<sup>[70]</sup>。氧化的MWCNTs会因为分子间作用力,从稠密的网状(图1(a))变为高度交联的糊状(图1(b)),并使其长度相对的缩短。

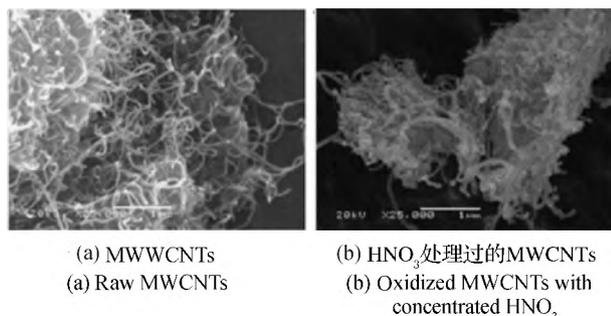


图 1 扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron micrographs

从现有的文献看,大部分萃取无机化合物的研究都使用了不超过300mg的未修饰MWCNTs,但近期的研究也有用修饰MWCNTs的。AFZALI和MOSTAFAVI<sup>[71]</sup>用1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚修饰了MWCNTs来测定水中的Co(II),因为1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚是一种很好的Co(II)配位剂。将1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚溶液加入到MWCNTs中并在75℃回流3h。修饰后的MWCNTs使Co的吸附率从65.6%提高到99.7%。另一方面,LI等<sup>[72]</sup>将阳离子表面活性剂(16烷基3甲基氯化铵)和氧化的MWCNTs结合后构成半胶束,并用这种半胶团萃取河水和自来水中的H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>。表面活性剂的阳离子烷基链和MWCNTs表面的负电性官能团间由于静电相互作用构成了半胶团/微泡聚合物。同时,笔者也研究了其他金属离子对As测定的影响,结果显示,半胶团的形成可以使2种类型溶液的回收率

都在94%以上。另一个例子就是SHAMSPUR和MOSTAFAVI<sup>[73]</sup>的研究工作,他们用N,N-bis(2-hydroxybenzylidene)-2与2-(aminophanylthio)ethane修饰的MWCNTs来测定自来水、井水和污水中Au(III)和Mn(II)。实验表明MWCNTs对2种离子(回收率分别为Au62%和Mn78%)没有选择性,因为其他的离子和有机金属也会被MWCNTs吸附。但是修饰后的MWCNTs显示出较高的选择性,且具有较高的回收率(94%~102%),Au(III)的检出限为0.03μg·L<sup>-1</sup>,Mn(II)的检出限为0.01μg·L<sup>-1</sup>。此外,LIU等<sup>[74]</sup>使用6聚组氨酸标记的蛋白质修饰的MWCNTs对土壤、茶叶、人发和茶萃取物中的Cu(II)和Ni(II)进行了萃取。平均回收率在81%~100%,Cu(II)和Ni(II)的检出限分别为0.31和0.63μg·L<sup>-1</sup>。

对于非水体系的金属萃取研究,亦有不少报道。MUNOZ等<sup>[75]</sup>用80mg的MWCNTs(o.d.2~15nm)从海岸沉积物中萃取了铅、水银和锡的有机金属化合物(3甲基铅(I)、2甲基铅(II)、3乙基铅(I)、2乙基铅(II)、甲基水银(I)、乙基水银(I)、水银(II)、n-丁基锡(III)、2-n-丁基锡(II)、3-n-丁基锡(I)和锡(IV))。沉积物先用5mL醋酸和5mL2mol·L<sup>-1</sup>HNO<sub>3</sub>微波消解3min。随后用2乙基2硫代氨基甲酸酯和这些化合物进行反应形成稳定化合物后用GC-MS分析。实验比较了MWCNTs、富勒烯、石墨化黑炭和C<sub>18</sub>的吸附能力。结果表明,MWCNTs、富勒烯萃取11种化合物的能力比其他固定相强(灵敏度、选择性和准确性没有区别)。回收率在75%~98%。此外,ZHANG等<sup>[76]</sup>将样品先用乙2胺修饰的MWCNTs萃取后,用ICP-AES测定了河流沉积物、苦瓜叶和水中的Cr(III)、Fe(III)和Pb(II),3者最大吸附容量分别为39.58,28.69和54.48mg·g<sup>-1</sup>。

亦有学者应用MWCNTs萃取食物和生物材料中的金属。所有实验都包含1~2步样品处理步骤,首先用6~10mL的硝酸(体积浓度65%~100%)和2~4mL的双氧水(体积浓度30%~100%)微波消解,之后再用SPE萃取。TEIXEIRA-TARLEY等<sup>[70]</sup>应用了一种流动富集方法测定矿泉水、自来水、河水、卷烟烟样、黑麦草和牛肝中的Cd,获得了51倍的富集倍数。实验参数用析因设计和响应面法优化,与单变量法相比,这些方法更准确有效。实验中优化的因子有pH、缓冲液浓度、富集流速、洗脱液浓度和洗脱液类型。因素的重要性以及交互作用则通过方差分析检验。得到的检出限为11.4ng·L<sup>-1</sup>,回收

率为94%~107%,表明该方法可以用于测定生物材料中的  $\text{Cd}^{2+}$ 。结果还表明吸附剂富集系统不会被不同基质中的潜在干扰所影响。BARBOSA 等<sup>[77]</sup>对自来水、矿泉水、海水、生理血清、大蒜和银杏中的 Pb(II)萃取影响因素进行了研究,最终的优化由 DOE-HLERT 设计完成(响应曲面法)。研究中被优化的变量有 pH、富集流速、缓冲液和洗脱液浓度。其他重要的变量如 MWCNTs 的质量和洗脱液流速则是预设好的。在最优实验条件下,得到检出限为  $2.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,回收率为 90%~96%。TUZEN 等<sup>[78]</sup>用 MWCNTs 萃取食物(番茄酱、罐头鱼、苹果叶和鹰嘴豆)中的重金属 Cu(II)、Cd(II)、Pb(II)、Zn(II)、Ni(II)和 Co(II)。其检出限为  $0.30 \sim 0.60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,回收率 95%~98%。

### 3 展 望

自从 CNTs 被发现以来,不同领域的研究者对其进行了深入探索。时至今日,这些相对较新的纳米材料已在多个领域得到了广泛的应用,包括分析领域。在对新型萃取材料的探索中,CNTs 在 SPE 产品中的应用与日俱增。到目前为止,这些产品大部分都用于提取各类有机分析物。

从已有研究可以看出,微量 CNTs(用量比常规 SPE 固定相少)可以作为固相萃取材料,因此,它们可能会在微型化萃取过程中发挥重要的作用。在某些情况下,这些材料比传统的 SPE 固定相昂贵,然而,一些研究证明,CNTs 也具有高的性价比(微量 CNTs 有高的 SPE 吸附性能),因此它们很可能在某些情况下取代传统的 SPE 固定相。

目前,CNTs 商品化应用很少,可能是因为微量的 CNTs 作为固定相在分析化学领域中的潜能并未得到充分发挥。CNTs 作为商品化 SPE 固定相的潜力不可小觑,但 CNTs 的功能化和纯化技术还有待进一步改进,需更加有效的制备经纯化和鉴定的产品,以促进其在实验室的应用和推广。此外,尽管有研究表明,CNTs 毒性不是很强<sup>[79]</sup>,但还需进一步研究其对健康的长期影响,以确保其安全性。

近年来,不同化学性质的 CNTs 研究取得了进展,意味着 SPE 产品可以广泛选择吸附材料(SWCNTs, MWCNTs、功能化、非功能化,等)。因此,应更多关注不同化学性质的 CNTs 在 SPE 吸附材料方面的应用研究,并研发新的功能化材料。

相信不久的将来,CNTs 在分析领域中的应用研究将得到飞速发展。很可能在分析领域中会出现

很多新颖而有趣材料,而这些材料在小型化分析中的研究会备受关注。

### 参考文献(References):

- [1] KROTO H W, HEATH J H, CARL R F, et al. C60: Buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, 318: 162-163.
- [2] KUZUO R, TERAUCHI M, TANAKA M. Electron-energy-loss spectra of crystalline C84[J]. *Phys Rev B*, 1994, 49: 5054-5057.
- [3] GE M, SATTLER K. Observation of fullerene cones [J]. *Chem Phys Lett*, 1994, 220: 192-196.
- [4] JOURNET C, MASER W K, BERNIER P, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique[J]. *Nature*, 1997, 388: 756-758.
- [5] THESS A, LEE R, NIKOLAEV P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes[J]. *Science*, 1996, 276: 483-487.
- [6] FLAHAUT E, LAURENT C, PEIGNEY A. Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation [J]. *Carbon*, 2005, 43: 375-383.
- [7] PARK Y S, CHOI Y C, KIM K S, et al. High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing[J]. *Carbon*, 2001, 39: 655-661.
- [8] BANDOW S, RAO A M, WILLIAMS K A, et al. Purification of single-wall carbon nanotubes by micro-filtration[J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 8839-8842.
- [9] YUDASAKA M, ZHANG M, JABS C, et al. Effect of an organic polymer in purification and cutting of single-wall carbon nanotubes[J]. *Appl Phys A*, 2000, 71: 449-451.
- [10] BANDOW S, ZHAO X, ANDO Y. Purification and magnetic properties of carbon nanotubes [J]. *Appl Phys A*, 1998, 67: 23-27.
- [11] RAVELO-PÉREZ L M, HERRERA-HERRERA A V, HERNÁNDEZ-BORGES J, et al. Carbon nanotubes: solid-phase extraction [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 2618-2641.
- [12] REN X, CHEN C, NAGATSU M, et al. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review [J]. *Chem Eng J*, 2011, 170: 395-410.
- [13] TROJANOWICZ M. Analytical applications of carbon nanotubes: A review [J]. *Trends Anal Chem*, 2006, 25: 480-489.
- [14] VALCÁRCEL M, CÁRDENAS S, SIMONET B M. Role of carbon nanotubes in analytical science [J]. *A-*

- nal Chem, 2007, 79, 4788-4797.
- [15] HUSSAIN C M, SARIDARA C, MITRA S. Modifying the sorption properties of multi-walled carbon nanotubes via covalent functionalization[J]. **Analyst**, 2009, 134: 1928-1933.
- [16] WANG Y, IQBAL Z, MALHOTRA S V. Functionalization of carbon nanotubes with amines and enzymes[J]. **Chem Phys Lett**, 2005, 402: 91-101.
- [17] HIRSCH A, VOSTROWSKY O. Functionalization of carbon nanotubes[J]. **Top Curr Chem**, 2005, 245: 193-237.
- [18] MENG L, FU C, LU Q. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes[J]. **Prog Nat Sci**, 2009, 19: 801-810.
- [19] HIRSCH A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes[J]. **Angew Chem Int Ed**, 2002, 41: 1853-1859.
- [20] LI Q L, YUAN D X. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as gas chromatographic column packing[J]. **J Chromatogr A**, 2003, 1003: 203-209.
- [21] LI Y, CHEN Y, XIANG R, et al. Incorporation of single-wall carbon nanotubes into an organic polymer monolithic stationary phase for  $\mu$ -HPLC and capillary electrochromatography [J]. **Anal Chem**, 2005, 70: 1398-1406.
- [22] MOLINER-MARTÍNEZ Y, CÁRDENAS S, VÁLCARCEL M. Evaluation of carbon nanostructures as chiral selectors for direct enantiomeric separation of ephedrines by EKC[J]. **Electrophoresis**, 2007, 28: 2573-2579.
- [23] SOMBRA L, MOLINER-MARTÍNEZ Y, CÁRDENAS S, et al. Carboxylic multi-walled carbon nanotubes as immobilized stationary phase in capillary electrochromatography[J]. **Electrophoresis**, 2008, 29: 3850-3857.
- [24] ZHANG W, XIE Y, AI X, et al. Liquid chromatography with amperometric detection using functionalized multi-wall carbon nanotube modified electrode for the determination of monoamine neurotransmitters and their metabolites[J]. **J Chromatogr B**, 2003, 791: 217-225.
- [25] ZHANG W, WAN F, XIE Y, et al. Amperometric determination of (R)-salsolinol, (R)-N-methylsalsolinol and monoamine neurotransmitters with liquid chromatography using functionalized multi-wall carbon nanotube modified electrode in Parkinson's patients' cerebrospinal fluid [J]. **Anal Chim Acta**, 2004, 512: 207-214.
- [26] CAO X N, LI J H, XU H H, et al. Simultaneous determination of aromatic amines by liquid chromatography coupled with carbon nanotubes/poly (3-methylthiophene) modified dual-electrode[J]. **Chromatographia**, 2004, 59: 167-172.
- [27] ZHOU Q, XIAO J, DING Y. Sensitive determination of fungicides and prometryn in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes solid-phase extraction cartridge[J]. **Anal Chim Acta**, 2007, 602: 223-228.
- [28] RAVELO-PÉREZ L M, HERNÁNDEZ-BORGES J, RODRÍGUEZ-DELGADO M A. Multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction materials for the gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides in waters[J]. **J Sep Sci**, 2008, 31: 3612-3619.
- [29] RAVELO-PÉREZ L M, HERNÁNDEZ-BORGES J, RODRÍGUEZ-DELGADO M A. Multi-walled carbon nanotubes as efficient solid-phase extraction materials of organophosphorus pesticides from apple, grape, orange and pineapple fruit juices[J]. **J Chromatogr A**, 2008, 1211: 33-42.
- [30] LÓPEZ-FERIA S, CÁRDENAS S, VÁLCARCEL M. One step carbon nanotubes-based solid-phase extraction for the gas chromatographic-mass spectrometric multiclass pesticide control in virgin olive oils[J]. **J Chromatogr A**, 2009, 1216: 7346-7350.
- [31] ASENSIO-RAMOS M, HERNÁNDEZ-BORGES J, BORGES-MIQUEL T M. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents of pesticides from agricultural, ornamental and forestal soils[J]. **Anal Chim Acta**, 2009, 647: 167-176.
- [32] ZHOU Q, DING Y, XIAO J. Simultaneous determination of cyanazine, chlorotoluron and chlorbenzuron in environmental water samples with SPE multiwalled carbon nanotubes and LC [J]. **Chromatographia**, 2007, 65: 25-30.
- [33] ZHOU Q, WANG W, XIAO J, et al. Comparison of the enrichment efficiency of multiwalled carbon nanotubes, C18 silica, and activated carbon as the adsorbents for the solid phase extraction of atrazine and simazine in water samples[J]. **Microchim Acta**, 2006, 152: 215-224.
- [34] EL-SHEIKH A H, INSISI A A, SWEILEH J A. Effect of oxidation and dimensions of multi-walled carbon nanotubes on solid phase extraction and enrichment of some pesticides from environmental waters prior to their simultaneous determination by high performance liquid chromatograph[J]. **J Chromatogr A**, 2007, 1164: 25-32.
- [35] EL-SHEIKH A H, SWEILEH J A, AL-DEGS Y S, et al. Critical evaluation and comparison of enrichment efficiency of multi-walled carbon nanotubes, C18 silica and activated carbon towards some pesticides from environmental waters[J]. **Talanta**, 2008, 74: 1675-1680.

- [36] AL-DEGS Y S, AL-GHOUTI M A, EL-SHEIKH A H. Simultaneous determination of pesticides at trace levels in water using multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extractant and multivariate calibration [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 169: 128-135.
- [37] ZHOU Q, WANG W, XIAO J. Preconcentration and determination of nicosulfuron, thifensulfuron-methyl and metsulfuron-methyl in water samples using carbon nanotubes packed cartridge in combination with high performance liquid chromatography [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 559: 200-206.
- [38] ZHOU Q, XIAO J, WANG W. Comparison of multiwalled carbon nanotubes and a conventional adsorbent on the enrichment of sulfonylurea herbicides in water samples [J]. *Anal Sci*, 2007, 23: 189-192.
- [39] ZHOU Q, XIAO J, WANG W. Trace analysis of trisulfuron and bensulfuron-methyl in water samples using a carbon nanotubes packed cartridge in combination with high-performance liquid chromatography [J]. *Microchim Acta*, 2007, 157: 93-98.
- [40] NIU H, SHI Y, CAI Y, et al. Solid-phase extraction of sulfonylurea herbicides from water samples with single-walled carbon nanotubes disk [J]. *Microchim Acta*, 2009, 164: 431-438.
- [41] WU Q, WANG C, LIU Z, et al. Dispersive solid-phase extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of some sulfonylurea herbicides in soil by high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 5504-5510.
- [42] ZHOU Q, DING Y, XIAO J. Sensitive determination of thiamethoxam, imidacloprid and acetamiprid in environmental water samples with solid-phase extraction packed with multiwalled carbon nanotubes prior to high-performance liquid chromatography [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 385: 1520-1525.
- [43] BIESAGA M, PYRZYNSKA K. The evaluation of carbon nanotubes as a sorbent for dicamba herbicide [J]. *J Sep Sci*, 2006, 29: 2241-2244.
- [44] KATSUMATA H, MATSUMOTO T, KANECO S, et al. Preconcentration of diazinon using multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents [J]. *Microchim J*, 2008, 88: 82-86.
- [45] ZHAO R S, DIAO C P, CHEN Q F, et al. Sensitive determination of amide herbicides in environmental water samples by a combination of solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction prior to GC-MS [J]. *J Sep Sci*, 2009, 32: 1069-1074.
- [46] DU D, WANG M, ZHANG J, et al. Application of multiwalled carbon nanotubes for solid-phase extraction of organophosphate pesticide [J]. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 85-89.
- [47] LÜ J, LIU J, WEI Y, et al. Preparation of single-walled carbon nanotube fiber coating for solid-phase microextraction of organochlorine pesticides in lake water and wastewater [J]. *J Sep Sci*, 2007, 30: 2138-2143.
- [48] ZHOU Q, XIAO J, WANG W. Using multi-walled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbents to determine dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites at trace level in water samples by high performance liquid chromatography with UV detection [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1125: 152-158.
- [49] ASENSIO-RAMOS M, HERNÁNDEZ-BORGES J, RAVELO-PÉREZ L M, et al. Simultaneous determination of seven pesticides in waters using multi-walled carbon nanotube SPE and NACE [J]. *Electrophoresis*, 2008, 29: 4412-4421.
- [50] LI Q, WANG X, YUAN D. Solid-phase extraction of polar organophosphorous pesticides from aqueous samples with oxidized carbon nanotubes [J]. *J Environ Monitor*, 2009, 11: 439-444.
- [51] NIU H, CAI Y, SHI Y, et al. Evaluation of carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the extraction of cephalosporins antibiotics, sulfonamides and phenolic compounds from aqueous solution [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 594: 81-92.
- [52] SUÁREZ B, SANTOS B, SIMONET B M, et al. Solid-phase extraction-capillary electrophoresis-mass spectrometry for the determination of tetracyclines residues in surface water by using carbon nanotubes as sorbent material [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1175: 127-132.
- [53] WANG L, ZHAO H, QIU Y, et al. Determination of four benzodiazepine residues in pork using multi-walled carbon nanotube solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1136: 99-105.
- [54] ZHAO H, WANG L, QIU Y, et al. Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of three barbiturates in pork by ion trap gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC/MS/MS) following microwave assisted derivatization [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 586: 399-406.
- [55] SUÁREZ B, SIMONET B M, CÁRDENAS S, et al. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in urine by combining an immobilized carboxylated carbon nanotubes minicolumn for solid-phase extraction with capillary electrophoresis-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1159: 203-207.
- [56] CRUZ-VERA M, LUCENA R, CÁRDENAS S, et

- al. Combined use of carbon nanotubes and ionic liquid to improve the determination of antidepressants in urine samples by liquid chromatography[J]. **Anal Bioanal Chem**, 2008, 391:1139-1145.
- [57] CAI Y, JIANG G, LIU J, et al. Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of bisphenol A, 4-n-nonylphenol, and 4-tert-octylphenol [J]. **Anal Chem**, 2003, 75: 2517-2521.
- [58] NIU H Y, CAI Y Q, SHI Y L, et al. A new solid-phase extraction disk based on a sheet of single-walled carbon nanotubes[J]. **Anal Bioanal Chem**, 2008, 392: 927-935.
- [59] SALAM M A, BURK R. Solid phase extraction of polyhalogenated pollutants from freshwater using chemically modified multi-walled carbon nanotubes and their determination by gas chromatography[J]. **J Sep Sci**, 2009, 32:1060-1068.
- [60] JLMÉNEZ-SOTO J M, CÁRDENAS S, VALCÁRCEL M. Evaluation of carbon nanotubes as sorbent material for solid-phase extraction [J]. **J Chromatogr A**, 2009, 1216:5626-5633.
- [61] LI Q, WANG X, YUAN D. Preparation of solid-phase microextraction fiber coated with single-walled carbon nanotubes by electrophoretic deposition and its application in extracting phenols from aqueous samples[J]. **J Chromatogr A**, 2009, 1216:1305-1311.
- [62] DU W, ZHAO F, ZENG B. Novel multiwalled carbon nanotubes-polyaniline composite film coated platinum wire for headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of phenolic compounds [J]. **J Chromatogr A**, 2009, 1216:3751-3757.
- [63] SAE-KHOW O, MITRA S. Carbon nanotubes as the sorbent for integrating  $\mu$ -solid phase extraction within the needle of a syringe[J]. **J Chromatogr A**, 2009, 1216:2270-2274.
- [64] LIU X, JI Y, ZHANG Y, et al. Oxidized multi-walled carbon nanotubes as a novel solid-phase microextraction fiber for determination of phenols in aqueous samples[J]. **J Chromatogr A**, 2007, 1165:10-17.
- [65] LIU G, WANG J, ZHU Y, et al. Application of Multiwalled Carbon Nanotubes as a Solid-Phase Extraction Sorbent for Chlorobenzenes[J]. **Anal Lett**, 2004, 37:3085-3104.
- [66] WANG W D, HUANG Y M, SHU W Q, et al. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents of solid-phase extraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters coupled with high-performance liquid chromatography[J]. **J Chromatogr A**, 2007, 1173:27-36.
- [67] GUAN Z, HUANG Y, WANG W. Carboxyl modified multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents combined with high-performance liquid chromatography for analysis of linear alkylbenzene sulfonates [J]. **Anal Chim Acta**, 2008, 627: 225-231.
- [68] PAN C S, XU S Y, ZOU H F, et al. Carbon nanotubes as adsorbent of solid-phase extraction and matrix for laser desorption/ionization mass spectrometry [J]. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, 2005, 16:263-270.
- [69] BOEHM H P. Surface oxides on carbon and their analysis; a critical assessment[J]. **Carbon**, 2002, 40: 145-149.
- [70] TEIXEIRA-TARLEY C R, BARBOSA A F, GAVVA-SEGATELLI M, et al. Highly improved sensitivity of TS-FF-AAS for Cd (II) determination at  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$  levels using a simple flow injection microcolumn preconcentration system with multiwall carbon nanotubes[J]. **J Anal At Spectrom**, 2006, 21: 1305-1313.
- [71] AFZALI D, MOSTAFAVI A. Potential of modified-multiwalled carbon nanotubes with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol as a new solid sorbent for the preconcentration of trace amounts of cobalt(II) ion[J]. **Anal Sci**, 2008, 24:1135-1139.
- [72] LI L, HUANG Y, WANG Y, et al. Hemimicelle capped functionalized carbon nanotubes-based nanosized solid-phase extraction of arsenic from environmental water samples [J]. **Anal Chim Acta**, 2009, 631:182-188.
- [73] SHAMSPUR T, MOSTAFAVI A. Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au(III) and Mn(II) [J]. **J Hazard Mater**, 2009, 168:1548-1553.
- [74] LIU Y, LI Y, WU Z Q, et al. Fabrication and characterization of hexahistidine-tagged protein functionalized multi-walled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  [J]. **Talanta**, 2009, 79:1464-1471.
- [75] MUÑOZ J, GALLEGO M, VALCÁRCEL M. Speciation of organometallic compounds in environmental samples by gas chromatography after flow preconcentration on fullerenes and nanotubes[J]. **Anal Chem**, 2005, 77:5389-5395.
- [76] ZANG Z, HU Z, LI Z, et al. Synthesis, characterization and application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions[J]. **J Hazard Mater**, 2009, 172:958-963.

(下转第 126 页)

的现状,近期加强对慢行交通的路权管理将是重点,通过一定数量的社会停车场建设和严格的停车违章查处,保障城市慢行道的畅通,优化慢行道的交通环境。

### 5.2.3 加强公共交通建设,促进“公交+慢行”交通模式的发展

虽然公共交通在中小城市中难以起到主导作用,但由于其在道路利用率、低碳建设、对弱势群体的关怀等方面有着较大的优势,其仍将是今后中小城市交通建设的重点。同时,公共交通的发展也需要良好的慢行交通系统的支撑,我国一些城市正在试行的公交自行车系统,正是“公交+慢行”交通模式的最好体现。

### 5.2.4 合理引导小汽车交通,有效控制小汽车拥有量的过快增长

无论是从动态交通还是从静态交通角度来看,瑞安市区的小汽车拥有量均已基本达到了饱和程度,尤其是静态交通,由于社会停车场的严重缺乏和多数建筑设施对停车位的配建不足,停车难已经成为该城市的重要问题之一,如果不有效控制小汽车拥有量,这一问题必将加剧并严重影响慢行交通的改善。当然,瑞安市不一定要像我国一些大城市那样通过限牌来进行控制,但可以考虑通过违章车辆的查处、城区停车费用的增加等手段来提高养车成本,以达到有效控制小汽车增长的目的。

## 6 结 语

随着城市居民生活水平的提高,我国中小城市的小汽车拥有量正大幅度增长,城市交通问题愈加明显。由于这些中小城市普遍规模不大、多数用地功能较混合、开发强度较高,选择慢行主导型交通模式,将是这些城市交通发展的合理选择。本文以浙江省瑞安市为案例,瑞安市是经济较发达、用地集中、人口密度高的城市的代表,因此其研究结论并不能

完全代表我国所有的中小城市,其他城市应在对自身特征充分判断的基础上,提出适合自身发展路径的交通模式。

### 参考文献(References):

- [1] 熊文,陈小鸿. 城市交通模式比较与启示[J]. 城市规划,2009(3):56-66.  
XIONG Wen, CHEN Xiaohong. Comparison of urban traffic patterns between domestic and overseas cities [J]. *City Planning Review*, 2009(3):55-66.
- [2] 徐循初,黄建中. 城市道路与交通规划[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2007.  
XU Xunchu, HUANG Jianzhong. *City Road and Traffic Planning* [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2007.
- [3] 陆建. 城市交通可持续发展规划理论与方法[D]. 南京:东南大学,2003.  
LU Jian. *Sustainable Planning Theory and Method of Urban Transportation System* [D]. Nanjing: Southeast University, 2003.
- [4] 石飞,王伟,陆建. 中小城市公共交通发展模式研究[J]. 规划师,2004(6):76-77.  
SHI Fei, WANG Wei, LU Jian. A study on the mode of development for public traffic in small and medium-sized cities[J]. *Planners*, 2004(6):76-77.
- [5] 李晔. 慢行交通系统规划探讨——以上海市为例[J]. 城市规划学刊,2008(3):78-81.  
LI Ye. A discussion on urban non-motorized traffic system planning—with a case study of Shanghai[J]. *Urban Planning Forum*, 2008(3):78-81.



(上接第 115 页)

- [77] BARBOSA A F, SEGATELLI M G, PEREIRA A C, et al. Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment based on multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2007,71:1512-1519.
- [78] TUZEN M, SAYGI K O, SOYLAK M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotube[J]. *J Hazard Mater*, 2008,152:632-639.

- [79] ENDO M, STRANO M S, AJAYAN P M. Potential applications of carbon nanotubes[J]. *Top Appl Phys*, 2008,111:13-62.

