

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.10.019

石墨烯在环境有机污染物分析中的应用进展*

程梦婷^{1,2} 刘倩^{2**} 刘稷燕² 江桂斌²

(1. 中国科学技术大学, 地球和空间科学学院, 合肥, 230026;

2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘要 石墨烯是一种全部由碳六元环构成的新型二维碳纳米材料. 从2004年发现至今,其在能源、电子、复合材料、生物医学等领域中的应用都取得了重大研究进展. 近年来,石墨烯在分析化学领域也表现出了巨大的应用潜力,尤其是在环境有机污染物分析方面,涌现了大量相关报道. 本文简要回顾了近期石墨烯在环境有机污染物分析中的应用情况,涵盖了样品前处理、色谱、传感器、质谱等不同的技术方向,并对石墨烯在环境分析中的应用前景进行了展望.

关键词 石墨烯, 有机污染物, 样品前处理, 环境样品, 质谱, 色谱.

Recent advances in application of graphene in analysis of environmental organic pollutants

CHENG Mengting^{1,2} LIU Qian^{2**} LIU Jiyan² JIANG Guibin²

(1. Department of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: Graphene is a two-dimensional carbon nanomaterial with many outstanding properties. Since its first discovery in 2004, its applications in diverse fields such as energy storage, electronics, composite materials and biomedicine have gained exponential increase. Recently, graphene has also shown tremendous application potential in analytical chemistry, especially in the analysis of environmental organic pollutants. In this article, we review recent applications of graphene in the analysis of environmental organic pollutants. We cover various techniques such as solid-phase extraction, solid-phase microextraction, chromatography, electrochemical sensing and mass spectrometry. Finally, we present our perspectives on the application of graphene in environmental analysis.

Keywords: graphene, organic pollutants, sample pretreatment, environmental sample, mass spectrometry, chromatography.

随着人类文明的发展,越来越多的有毒有害物质被人为排放到环境中^[1]. 目前,有机污染物已成为继重金属污染物后另一大类影响我国环境安全的重要因素. 这些有机污染物往往以痕量或超痕量水平存在于环境介质中,且具有环境持久性和较强的生物毒性,引起的生态和健康风险尚未完全清楚.

对有机污染物的准确识别和定量分析是开展其环境健康研究和污染控制的基础. 但是到目前为止,针对有机污染物的环境分析方法开发仍然是一件极具挑战性的工作,这主要体现在以下几个方面:(1)在常规有机污染物尚未得到完全有效控制的同时,新的有机污染物不断被发现,传统的方法已不能满足

2014年4月2日收稿.

* 国家自然科学基金项目(21107120,21377141)资助.

** 通讯联系人, Tel: 010-62849124; E-mail: qianliu@rcees.ac.cn

新污染物的分析需求.而且许多新型有机污染物具有多种同系物或同分异构体,这也加大了分析方法开发的难度,如多溴联苯醚(PBDEs)具有209种同系物,而短链氯化石蜡(SCCPs)更是具有上千种同系物或同分异构体;(2)有机污染物在环境中普遍浓度极低(一般为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级),对分析方法的灵敏度要求很高;(3)环境样品都是组分极其复杂的混合介质,要对其中的某一特定痕量物质进行分析,要求方法必须具有很高的特异性,才能有效排除基质干扰.鉴于这些原因,分析方法仍是环境科学研究中的瓶颈问题.

纳米材料是指一个或多个维度尺寸在1—100 nm的材料.近20年来,纳米材料在不同领域都掀起了研究热潮.在分析化学领域,纳米材料的广泛应用极大地促进了分析技术向更灵敏、更快速、更高通量、更微型化的方向发展,为解决现有分析化学的难题提供了强有力的工具.

石墨烯是一种新型的二维碳纳米材料.理想的单层石墨烯厚度仅为一个原子,碳原子之间以 sp^2 杂化的方式连接.石墨烯具有很多优异性能,包括超大比表面积(理论值 $2630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[2]、高机械强度(如杨氏模量约 1000 GPa)^[3]、高电子迁移速率($200000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[4]以及高热导率($5000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[5]等.这些性质使其在能源、电子、生物医学、复合材料等领域都具有极大的应用潜力.在能源方面,石墨烯可用于电池电极的研制^[6],此外石墨烯还有望成为新的储氢材料^[7];在电子领域,石墨烯被认为是硅晶体的理想替代品,可被用于多种电子器件的制造^[8];在生物医学领域,石墨烯可作为治疗药物的载体从而实现药物的靶向输送与定点释放^[9];在复合材料领域,石墨烯可提高现有材料的稳定性、机械强度和光电性能等.

在分析化学领域,石墨烯同样展现了巨大的应用潜力.石墨烯可在电化学传感中作为电极增敏材料,亦可在样品前处理中作为高效富集材料,还可在光化学检测中构建新型光学探针等.与同属碳纳米材料的碳纳米管(CNTs)相比,石墨烯具有一些更独特的性质.从结构上来看,石墨烯可认为是由碳纳米管展开而得到,因此,二维结构的石墨烯能够提供更多的有效面积用于吸附或与目标分子相互作用.此外,石墨烯的制备方法更加灵活,在制备过程中引入的杂质也更少.

近年来,石墨烯已被广泛应用于环境分析化学,并且表现出了一些显著优于传统材料的性能.特别是石墨烯的 π 电子共轭结构和疏水性质往往能够提供额外的亲和力从而增强其与环境有机污染物的相互作用.本文对近期石墨烯在环境有机污染物分析中的应用研究进展做了简要的回顾.事实上,石墨烯已在不同类型化合物(如有机物、重金属、生物分子等)的分析中都得到了应用,在此仅关注了以有机污染物为分析对象的一些代表性应用,希望能藉此管中窥豹,对石墨烯在环境分析中的应用前景作一个展望.

1 石墨烯的制备方法

从2004年首次被成功制备至今,石墨烯的制备方法一直是研究的热点.制备方法的不同会直接影响石墨烯的性质.首个成功制备出单层石墨烯的方法是采用透明胶带机械剥离石墨片^[10].这种方法非常简单且可以得到高质量的石墨烯,但其产量极低,且过程难以控制.随后,科学家们又研发出了一系列其它的制备方法,如化学气相沉积(CVD)、外延生长、电弧放电等,但这些方法大多需要使用高温和专门的设备.

在分析应用中,最常用的制备石墨烯的方法是以石墨为原料的化学合成法^[11].一般步骤为:先将原料石墨用强氧化剂(浓硫酸、高锰酸钾等)氧化得到氧化石墨,然后在液相中超声分散得到氧化石墨烯,最后在还原剂(如肼)的作用下得到石墨烯.随着化学合成法的不断改进,一些低毒、环境友好的还原试剂(如 NaBH_4 、抗坏血酸等)也被用来替代肼.这种方法成本较低,步骤简单,不需要专门设备,且在合成过程中不使用金属催化剂,有利于减少产物中的金属杂质.此外,合成的中间产物氧化石墨烯具有许多极性反应基团,水溶性好,有利于进一步的功能化修饰,因此这种方法得到了广泛的应用.但需要注意的是:(1)虽然化学氧化法无需使用金属催化剂,但反应原料石墨中往往含有微量的金属元素,导致最终的石墨烯产物中也会含有微量金属杂质,因此在应用时应考虑到这些杂质的影响,尽可能地对材料进行纯化;(2)石墨烯易于发生团聚,在合成过程中应采取必要措施(如使用分散剂、功能化修饰等),尽可能避免其发生团聚.

2 石墨烯在样品前处理中的应用

样品前处理需为后续检测步骤去除样品基质的干扰,并尽可能地使目标分析物得到富集.这是环境分析过程中极为重要的一个步骤,也是最为繁琐和耗时的步骤.其发展趋势是减化操作步骤,减少有机溶剂的使用^[12],与此同时尽可能提高目标分析物的萃取效率并降低基质干扰.为了实现这一目标,需要开发高效和高选择性的萃取吸附材料.石墨烯比表面积大,吸附容量高,物化性质稳定,且其 π 电子共轭结构和疏水表面有利于环境中芳香类和非极性污染物的萃取,因此是一种理想的萃取材料.目前石墨烯已被应用于不同的样品前处理技术中.

2.1 石墨烯在固相萃取中的应用

固相萃取(SPE)利用固体吸附材料选择性提取液态样品中的目标分析物.传统的SPE方法使用萃取小柱装载吸附剂,液态样品以一定的流速流过小柱,分析物被吸附截留在小柱上,然后使用相应的洗脱剂即可得到相对纯净的富集溶液.经过几十年的发展,SPE技术已衍生出多种模式,不再完全依赖于萃取小柱的使用,通过离心或过滤的方法亦可达到将吸附剂与样品分离的目的.表1列出了石墨烯在有机污染物SPE中的一些典型应用.

表1 石墨烯在有机污染物固相萃取(SPE)中的典型应用

Table 1 Representative applications of graphene in solid-phase extraction of organic pollutants

萃取方式	萃取吸附剂	目标分析物	检测方法	检测限	文献
SPE	石墨烯	氯酚	HPLC-UV	0.1—0.4 ng·mL ⁻¹	[13]
	石墨烯	氯霉素	HPLC-MS/MS	0.036 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	[14]
	氧化石墨烯	氯苯氧基酸	CE-UV	0.3—0.5 ng·mL ⁻¹	[15]
	石墨烯/硅胶凝胶	医药与个人护理品	GC-MS	15—129 ng·L ⁻¹	[16]
	石墨烯	磺胺类药物	CZE	0.028—0.063 mg·kg ⁻¹	[17]
	石墨烯/硅胶复合材料	氯酚	HPLC-UV	—	[18]
	石墨烯/硅胶复合材料	氯酚	HPLC-UV	1.1—3.3 ng·mL ⁻¹	[19]
	胺基化石墨烯	农药	HPLC-MS/MS	0.1—8.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	[21]
	微型 SPE	磺化石墨烯	多环芳烃	GC-MS	0.8—3.9 ng·L ⁻¹
盘式 SPE	石墨烯	多环芳烃	GC-MS	0.84—13 ng·L ⁻¹	[22]
分散 SPE	石墨烯	酞酸酯	GC-MS	2—7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	[23]
枪头式 SPE	石墨烯	亲脂性海洋毒素	UPLC-MS/MS	0.1—1.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	[24]
枪头式 SPE	石墨烯	磺胺类药物	HPLC-FLD	0.5—1.7 pg·mL ⁻¹	[25]

Liu 等^[13]首次使用了石墨烯作为 SPE 小柱填料,以 8 种氯酚为分析对象,评价了石墨烯作为 SPE 吸附剂的性能.与其它吸附填料(如 C18 硅胶、石墨化炭、单壁 CNTs 和多壁 CNTs)相比,石墨烯能得到更高的回收率.这可能归功于石墨烯独特的亲水-疏水平衡性质:一方面石墨烯超大的比表面积和疏水表面为有机污染物的吸附提供了大量位点,能达到高的吸附容量;另一方面,化学法制备的石墨烯表面仍残留有少量极性基团(如羧基、羟基等),这些残留的极性基团能克服目标分析物的不可逆吸附,有利于分析物的洗脱.这种石墨烯填充 SPE 小柱还被用于萃取氯霉素^[14]、氯苯氧基酸^[15]、医药与个人护理品(PPCPs)^[16]、磺胺类药物^[17]等.

但是,直接使用石墨烯作为 SPE 吸附剂可能会存在一些问题,如使用过程中石墨烯可能会发生团聚,而且一些极小尺寸的石墨烯片层有可能从萃取小柱中流失,对下游的检测步骤带来影响.为解决这些问题,Liu 等^[18]将石墨烯和氧化石墨烯通过化学键合负载在硅胶填料上制备了石墨烯-硅胶复合填料(G@SiO₂和GO@SiO₂),从而有效地避免了上述问题.由于氧化石墨烯含有大量的含氧极性基团,因而GO@SiO₂具有更强的极性,可适用于正相萃取;而G@SiO₂极性较弱,更适用于反相萃取.在两种萃取模式下,石墨烯-硅胶复合填料均能提供优于或相当于商品化材料的性能.Luo 等^[19]使用水热法制备了石墨烯-硅胶复合填料,水热反应可显著提高结合到硅胶上的石墨烯的量,从而使吸附容量得到了进一步提高.Zhang 等^[20]合成了磺化石墨烯用于微型 SPE 萃取多环芳烃(PAHs),经磺化处理后的石墨烯可在一定程度上避免团聚的问题.

虽然石墨烯的吸附能力很强,但并不具备很强的选择性,因此可以通过对石墨烯进行化学修饰来提高其吸附选择性. Guan 等^[21]通过石墨烯与氨水和甲胺的反应制备得到胺基化石墨烯,这种材料用作吸附剂时可以有效地吸附油料作物提取物中的脂肪酸等干扰物质,从而提高了油料作物中多种农药残留的检测效率. 此外,石墨烯还被应用于 SPE 的一些衍生模式,如盘式 SPE^[22]、分散 SPE^[23]、萃取枪头式 SPE^[24-26]等.

2.2 石墨烯在磁性固相萃取中的应用

磁性固相萃取是由传统固相萃取衍生出来的一种样品前处理方法,其区别在于所使用的萃取剂为磁性材料,因此可将萃取剂分散于样品溶液中,无需使用 SPE 小柱即可在外加磁场的作用下快速将萃取剂与样品溶液分离,操作简便且易于实现萃取剂的重复利用.

将石墨烯应用于磁性固相萃取的关键在于石墨烯-磁性复合萃取材料的合成. 目前主要的合成方式有 3 种:

(1) 石墨烯与磁性纳米材料的无序复合材料. 这种方式的优点是合成步骤简单,但石墨烯与磁性材料的结合力可能不够牢固. 如 Luo^[27]通过简单的物理吸附使石墨烯与包覆了硅胶的四氧化三铁微球黏连在一起,然后将其应用于萃取水样中的磺胺类抗生素. Wu 等^[28]通过石墨烯与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 在碱性溶液中共沉淀的方法得到了磁性石墨烯材料,并将这种材料用于 5 种氨基甲酸酯类农药的萃取分析,富集倍数高于分散液液萃取和超声辅助表面增强阳离子萃取等方法. Karamani 等^[29]用 NaBH_4 同时还原氧化石墨烯和 Fe^{3+} 得到了零价铁/氧化铁/石墨烯复合物,用于湖水中 PAHs、多氯联苯 (PCBs) 和酞酸酯的萃取. 在此复合吸附剂中,零价铁和石墨烯可同时起到吸附疏水化合物的作用,因此提高了萃取容量. Cao 等^[30]将磁性石墨烯和离子液体结合使用,这种混合萃取模式进一步提高了萃取效率,且降低了萃取剂的用量,用于分析实际水样时能有效去除干扰,对 5 种硝基苯的检出限为 $1.35\text{—}4.57\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

(2) 将磁性纳米粒子负载在石墨烯片层表面. 这种方式的优点是能最大限度地提供吸附位点,缺点是磁性粒子暴露在外易被氧化,稳定性不够. 如 Ye 等^[31]采用水热法合成了磁性颗粒修饰的石墨烯片,应用于环境水样中酞酸酯的萃取,检测限为 $0.010\text{—}0.056\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Han 等^[32]利用 Fe_3O_4 微球与石墨烯的静电组装制备了磁性石墨烯材料并用于萃取水样中的 PAHs,通过控制 Fe_3O_4 与石墨烯的用量比可得到强吸附能力和强磁性兼备的材料. Huang 等^[33]合成了磁性纳米粒子修饰的石墨烯片层,然后在此片层上负载介孔硅材料,得到一种“三明治”结构的介孔硅-磁性石墨烯复合材料,并应用于环境水样中酞酸酯的萃取. Liu 等^[34]通过氧化石墨烯与 Fe^{2+} 之间的直接氧化还原反应制备了磁性石墨烯,然后以磁性石墨烯为载体建立了混合胶束萃取体系. 通过改变样品溶液的 pH 值,可以使石墨烯表面分别带负电或正电,从而可吸附阳离子或阴离子胶束来用于不同类型污染物的萃取. 这种胶束-磁性粒子-石墨烯的三元萃取材料在萃取环境水样中的全氟化合物、烷基酚和烷基三甲基铵盐时均得到了较高的富集倍数.

(3) 以磁性材料为核、石墨烯为壳的核-壳结构复合材料. 这种方式的优点是磁性内核能得到一定的保护,不易被氧化,且石墨烯在外层能保持大的吸附容量,缺点是合成步骤较繁琐. 这种结构的石墨烯磁性材料主要用于生物分子的萃取和富集^[35],目前还未应用于萃取环境有机污染物.

2.3 石墨烯在固相微萃取中的应用

固相微萃取 (SPME) 作为一种微型化且操作简便的方法,非常符合目前样品前处理绿色无溶剂化的发展趋势. 固相微萃取的关键在于萃取纤维的选取,只有选择合适的萃取纤维才能有针对性地高效萃取目标化合物. 现在市面上有多种不同材质涂层的萃取纤维可供选择,如聚二甲基硅烷 (PDMS)、碳分子筛 (CAR)、聚乙二醇 (CW)、二乙烯苯 (DVB)、聚丙烯酸酯 (PA) 等聚合物及其共聚物,但这些纤维吸附容量较低,适用极性范围较窄,在同时萃取极性差异较大的物质时效果并不理想;此外,这些聚合物涂层稳定性不佳,在有机溶剂中易发生溶胀现象,对其性能和使用寿命均不利. 石墨烯比表面积大,适用极性范围广,且具有很好的化学稳定性和热稳定性,因此是一种良好的 SPME 纤维涂层材料. 表 2 列出了石墨烯在有机污染物 SPME 中的一些典型应用.

目前已有多种方法制备石墨烯 SPME 涂层,包括物理涂覆法^[36-37]、化学键合法^[38-41]、电化学法^[42]、溶胶-凝胶法^[43-44]等. Chen 等^[36]首次将石墨烯应用于 SPME,通过将石墨烯分散液直接涂覆在不锈钢丝表面后晾干并热处理,形成覆盖长度为 1.5 cm 、厚度为 $6\text{—}8\text{ }\mu\text{m}$ 的涂层. 该纤维在用于 6 种拟除虫菊酯

类农药的萃取时,比商品化的纤维显示出了更高的萃取效率. Zou 等^[42]通过电化学法将聚吡咯和石墨烯同时固载在不锈钢丝上,在用于 5 种酚类物质的萃取时,展现了优于两种商品化纤维的萃取性能. 与简单的物理吸附法相比,电化学法制备的涂层有更好的稳定性. Zhang 等^[43]使用了溶胶-凝胶法来制备石墨烯涂层,先将不锈钢丝在氢氟酸里刻蚀形成粗糙的表面,随后将其浸入含有氧化石墨烯的溶胶-凝胶溶液进行涂覆,最后将纤维伸入气相色谱进样口里高温还原成石墨烯涂层的纤维,得到的涂层厚度约为 8 μm . 在用于水样中多溴联苯醚(PBDEs)的检测时,这种纤维的萃取效率和选择性明显优于 PDMS 和 PA 材质的商品化纤维. 通过改变凝胶涂覆时间,还可以制备出不同涂层厚度的纤维以满足不同的萃取需要.

表 2 石墨烯在有机污染物固相微萃取(SPME)中的典型应用

Table 2 Representative applications of graphene in solid-phase microextraction of organic pollutants

纤维基底	萃取涂层	涂层制备方法	目标分析物	检测方法	检测限	文献
不锈钢丝	石墨烯	物理涂覆法	拟除虫菊酯类农药	GC-ECD	3.69—69.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[36]
	石墨烯	物理涂覆法	有机氯农药	GC-ECD	0.16—0.93 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[37]
	C18/氧化石墨烯复合材料	化学键合法	多环芳烃	GC-MS	< 0.08 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	[41]
	聚吡咯/石墨烯	电化学法	酚类	GC-MS	0.34—3.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	[42]
	石墨烯	溶胶凝胶法	多溴联苯醚	GC-MS	0.2—5.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[43]
	石墨烯	溶胶凝胶法	有机氯农药	GC-MS	0.19—18.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[44]
石英	石墨烯	化学键合法	多环芳烃	GC-MS	1.52—2.72 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	[38]
	氧化石墨烯	化学键合法	多环芳烃	GC-MS	< 0.08 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	[39]
	氧化锌/石墨烯复合材料	化学键合法	含硫挥发物	GC-MS	0.1—0.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	[40]
无基底	石墨烯	水热法	有机氯农药	GC-ECD	0.83—11.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[45]
	石墨烯	水热法	多环芳烃	GC	4.0—50 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[46]
	石墨烯化铅笔芯	原位氧化还原	双酚类	HPLC-MS/MS	1.1—25 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	[47]

除了不锈钢丝,熔融石英丝也常作为石墨烯涂层的基底. Zhang 等^[38]使用化学法将氧化石墨烯键合到熔融石英纤维表面,然后通过肼的原位还原得到石墨烯涂层的纤维. 这种方法制备的纤维具有规整的表面形貌,可重复利用性好,在用于 PAHs 的顶空萃取时,检测限为 1.52—2.72 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Xu 等^[39]先将石英丝表面氨基化,然后将氧化石墨烯化学组装到石英丝表面形成 4 μm 厚的涂层,在用于水样中 6 种 PAHs 的检测时检出限均低于 0.08 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 制备得到的萃取纤维稳定性好,且可用于气相色谱直接进样.

虽然石墨烯涂层纤维展示了优秀的萃取性能,但涂层的稳定性始终是一个不可避免的问题,特别是应用于复杂基质和长期使用后;而且涂层厚度通常只有几个微米,吸附容量有限. 因此,研究者们也致力于研制整体化石墨烯纤维,以克服上述问题.

Luo 等^[45]使用水热法制备了无基底整体化的石墨烯纤维,将高浓度氧化石墨烯溶液填充到毛细管中进行水热反应,冷却后即可得到石墨烯纤维. 在用于 5 种有机氯农药的检测时,纤维的萃取效率、热稳定性和重现性都令人满意,重复使用 180 次后萃取性能未显著下降. Fan 等^[46]也用类似的方法制备了整体石墨烯纤维用于 PAHs 的萃取. Liu 等^[47]以含石墨的铅笔芯为原料,通过原位加压氧化及后续的还原步骤制备得到石墨烯化的铅笔芯萃取纤维. 这种纤维在用于 4 种双酚类化合物的萃取时表现出了良好的萃取效果和重现性. 与商品化的纤维相比,石墨烯化纤维的适用极性范围更广,且可耐受酸、碱、高盐、有机溶剂等严苛条件.

2.4 其他萃取技术

Liu 等^[48]以石墨烯作为基质固相分散(MSPD)的分散剂对土壤、树皮和鱼肉等固态样品中的 PBDEs 及其衍生物进行了测定. 将匀浆干燥后的固体样品与石墨烯充分研磨后转移至萃取小柱中,小柱中预先加入无水硫酸钠和弗罗里土,先用正己烷/二氯甲烷(1:1)洗脱可提取出样品中的 PBDEs(多溴联苯醚)和 MeO-PBDEs(甲氧基多溴联苯醚),再用丙酮洗脱可提取出 OH-PBDEs(羟基化多溴联苯醚). 石墨烯的使用能够提供显著优于其他吸附材料和萃取技术的性能,且大大减少了分散剂的用量

(单次萃取仅需 10 mg).

Lu^o 等^[49]将原位聚合法制备的聚(乙二醇二甲基丙烯酸酯)/石墨烯复合材料作为搅拌棒涂层用于搅拌棒吸附萃取(SBSE). 石墨烯的高比表面积和 π - π 共轭作用使得该涂层的萃取效率显著高于单纯的聚合物涂层. 该萃取方式与 GC-MS 的联用对水中 16 种 PAHs 进行检测方法的检测限为 0.005—0.429 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Sun 等^[50]将石墨烯的辛醇溶液封装在中空纤维膜内,用于苯基脲类除草剂的液相微萃取(HF-LPME). 石墨烯的使用显著提高了萃取效率,同时中空纤维膜可有效阻隔大分子干扰物.在用于牛奶中苯基脲类除草剂残留的检测时,检出限为 1.6—2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3 石墨烯在色谱分析中的应用

3.1 石墨烯用于液相色谱固定相

固定相是液相色谱(HPLC)的核心组件. 固定相类型直接决定色谱柱的柱效、选择性和分离速度. 常见的液相色谱柱填料多为硅胶基,根据硅胶的粒径以及表面基团的不同来满足不同的分离要求. 但是常规的硅胶填料适用的 pH 范围较窄,分离速度较慢. 石墨烯在很宽的 pH 范围内都具有很好的稳定性,能快速吸附目标分析物,在适宜的洗脱条件下又能迅速与分析物脱附,因此能适应更复杂的分离条件及加快分离速度.

Liang 等^[51]利用氧化石墨烯在二氧化硅微球表面的层层自组装制备了氧化石墨烯包覆的硅球(GO/SiO₂),并将其作为液相色谱柱填料用于 4 种 PAHs 的分析. 作者比较了裸二氧化硅与分别组装了一层、两层和三层氧化石墨烯的二氧化硅的性能,结果表明包裹了两层氧化石墨烯的二氧化硅填料(GO/SiO₂-2)能达到最佳保留度和分辨率. 与商品化的 C18 柱比较,C18 柱需要更长的洗脱时间,流动相中甲醇的配比也更高. 在后续研究中作者又对 GO/SiO₂进行了进一步的修饰^[52],在其表面修饰了十八烷基硅烷(ODS). 在 ODS/GO/SiO₂填料与 C18 填料对烷基苯的分离性能比较中,5 种烷基苯在 ODS/GO/SiO₂上的分离度与 C18 相当但所需时间更短.

Zhang 等^[53]通过还原氧化石墨烯包覆的硅球(GO@SiO₂)制备得到了石墨烯包覆的硅球(G@SiO₂),并将其用作 HPLC 的固定相. GO@SiO₂和 G@SiO₂固定相与 C18 固定相的差别在于前者具有包括了 π - π 共轭、疏水作用、 π - π 电子供受体作用以及氢键在内的复合保留机制,因而能更好地分离疏水性差别不大的分析物.

3.2 石墨烯用于毛细管电色谱固定相

毛细管电色谱(CEC)是利用电渗流(EOF)或电渗流结合压力来推动流动相的一种色谱方法,兼具毛细管电泳(CE)和 HPLC 的双重分离机理. 这种方法不仅能获得接近 CE 水平的高柱效,同时还具备了 HPLC 的选择性. 石墨烯可以通过适当的方式组装到毛细管内部作为毛细管电色谱的固定相.

Wang 等^[54]通过室温聚合反应制备出掺杂了氧化石墨烯的整体柱并将其用于毛细管电色谱,氧化石墨烯的加入能显著增强分离柱与分析物之间的相互作用从而提高分离度. 整个过程中 EOF 基本保持稳定,分析物的保留时间、峰面积和峰高等参数的相对偏差小. Liu 等^[55]通过静电组装的方式制备了氧化石墨烯及还原氧化石墨烯修饰的毛细管柱,并分别考察了其在开管式 CEC 中对酸性的硝基酚异构体、碱性的硝基苯胺异构体和中性的 PAHs 的分离能力. 结果表明这两种毛细管柱都具有很好的重现性和可重复利用性. 但基于作用机理的不同,两种毛细管柱对不同性质分析物表现出不同的分离选择性. Qu 等^[56]以 3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷为偶联剂将氧化石墨烯组装到毛细管内壁得到氧化石墨烯修饰的毛细管柱(GO@column),经过肼的还原进一步得到石墨烯修饰的毛细管柱(G@column). G@column 的 EOF 与 pH 相关,而 GO@column 的电渗流则基本保持恒定. 基于反相机理的 GO@column 能很好地分离硫脲、萘和联苯这 3 种分析物,而 G@column 由于 π - π 共轭和疏水作用过强导致分离效果并不理想.

除了 HPLC 和 CEC,石墨烯还可以用于气相色谱(GC)固定相. Qu 等^[57]将氧化石墨烯组装到熔融石英毛细管内壁用于 GC. 氧化石墨烯的高比表面积及其与分析物的相互作用力使得这种毛细管在 PAHs 等有机物的分离测定时取得了良好的结果.

目前,石墨烯用作色谱固定相的研究还刚刚起步,虽然已表现出了一些独特的分离能力,但现有的实验室产品与商品化固定相之间在性能方面还存在一定差距,因此还需更多更深入的研究来提高石墨烯色谱柱的柱效、重现性、使用寿命等性能。

4 石墨烯在电化学检测中的应用

电化学传感器具有灵敏度高、检测速度快、成本低廉等优点,因此在环境有机污染物检测中也得到了广泛应用,尤其适用于快速检测与现场检测。石墨烯由于具有优异的导电性和高比表面积,在电极传感界面构建方面能够发挥重要作用。目前,石墨烯在电化学传感器中的应用模式主要有 3 种:

(1) 直接使用石墨烯修饰或构建电极,利用石墨烯的导电性增强电子传输速率,提高检测灵敏度。如 Wan 等^[58]研究了石墨烯纳米片在玻碳电极上的电化学性质,并利用此石墨烯修饰玻碳电极检测了 3 种环境中分泌干扰物(双酚 A、2,4-二氯苯酚和辛基酚),结果表明石墨烯修饰电极比 CNTs 修饰电极的性能更好。

(2) 将石墨烯与其他材料进行复合用于有机污染物检测,利用其协同作用提高传感器的灵敏度和选择性。目前已有多种材料被用于和石墨烯构建复合传感界面,如纳米金^[59-60]、 Fe_3O_4 纳米粒子^[61-62]、壳聚糖^[63-64]、离子液体^[64]、分子印迹聚合物^[65]等。Lu 等^[66]制备了高分散性纳米银修饰石墨烯,并将其用于电化学检测硝基芳香族化合物。经过纳米银修饰的石墨烯改性玻碳电极比纯石墨烯改性的玻碳电极具有更强的信号响应,对硝基苯、2,4-二硝基苯和 2,4,6-三硝基苯的检测限分别为 0.60、0.21、0.45 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Yang 等^[67]将碳量子点修饰的石墨烯用于水样中氯酚的电化学发光检测,灵敏度可达到 $1\times 10^{-12}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,且在实际水样分析中回收率高。Thammasoontaree 等^[68]将石墨烯/聚苯胺复合材料以电喷雾的方式涂覆在碳电极的表面用于虾体内磺胺类药物的检测,检出限为 1.16—6.13 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(3) 利用石墨烯作为载体将其它识别分子固载到电极上,这主要利用了石墨烯的大比表面积和吸附力。如 Xu 等^[69]制备了羟丙基- β -环糊精共价修饰的石墨烯,并将其用于酚类有机污染物的电化学检测。这种修饰电极对酚类污染物具有较高的识别能力,对硝基酚的检出限达 $1\times 10^{-10}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Zhu 等^[70]将 β -环糊精/多聚乙酰苯胺修饰的石墨烯组装到普通电极上,搭建了具有特异性的双信号电化学分析平台,利用罗丹明和 1-氨基苊在 β -环糊精空腔中的竞争性识别来检测 1-氨基苊,检测限为 $3.6\times 10^{-9}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Wei 等^[71]将 β -环糊精共价修饰的石墨烯组装到普通玻碳电极上,在用于 2-氯酚和 3-氯酚的检测时灵敏度显著增强,检测限分别为 $2\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9\times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Gutés 等^[60]合成了一种 BDE-209 结合多肽,然后利用纳米金修饰的石墨烯将其固载到电极上,用于阻抗谱法检测 BDE-209。

石墨烯在微流控检测系统中也有应用。Liu 等^[72]在 PDMS 模板上制备得到三维石墨烯微柱阵列,并将其作为电化学传感的工作电极。这种三维石墨烯微柱的电子传导性能更好,比表面积更大,能够负载更多络氨酸酶用于电化学检测,对苯酚的检测限为 $5\times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

5 石墨烯在 MALDI-TOF 质谱分析中的应用

基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)是一种快速高通量的质谱分析方法。目前,MALDI-TOF MS 主要用于生物大分子或聚合物的分析。传统的有机基质,如 α -氰基-4-羟基肉桂酸(CHCA)、芥子酸(SA)等,在用于小分子检测时存在严重的基质干扰;而且传统基质在样品靶上结晶分布不均,影响分析结果的平行性。石墨烯优异的光吸收能力以及能量传导性能使其在 MALDI-TOF MS 中具有良好的应用前景^[73]。

MALDI-TOF MS 中基质的形貌会对分析结果产生重要影响。Zhou 等^[74]以石墨烯薄膜为基质检测了一种二噁英类物质——八氯代二苯并二噁英(OCDD),并将其与石墨烯粉末、石墨粉末、活性炭粉末、多壁碳纳米管和二氧化硅等基质进行对比,结果表明石墨烯薄膜基质的检测限可达 500 pg ,而使用其他基质时的检测限均高于 5 ng ,背景干扰也强于石墨烯薄膜。Liu 等^[75]使用稀硝酸对石墨烯进行了一定程度的氧化得到了一种轻度氧化石墨烯(AOG)。相比于常规石墨烯,AOG 的分散性显著提高,在 MALDI 靶上分布更均一;同时保持了相对完整的 π 电子共轭体系,因此对激光能量的吸收和传递效率高,在低质量区域基质干扰少。这种材料在用作 MALDI 基质检测五氯苯酚(PCP)、雌二醇(E2)、BDE-47 和全氟辛

烷磺酸(PFOS)时,信号强度明显高于石墨烯、氧化石墨烯和常规的有机基质。

石墨烯在用于MALDI-TOF MS检测有机污染物时可同时作为萃取剂和基质使用。Zhang等^[76]以石墨烯为吸附剂对环境水样中的PAHs进行了萃取,随后将吸附了分析物的石墨烯直接上样检测,检出限可达 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Liu等^[77]也使用石墨烯同时作为萃取剂和基质来萃取和检测牛奶中的四环素。这种集萃取和检测于一体的方法能大大简化实验流程,提高分析通量。Kawasaki等^[78]制备了石墨烯包被的钴纳米颗粒并将其用于水样中小分子的吸附和检测。这种磁性粒子能高效地从样品中萃取分析物用于MALDI-TOF MS检测,并且适用于从药物到环境有机污染物的多种类型分析物。针对3种不同链长的全氟烷基磺酸,碳链越长,检测效果越好,这可能是由于在疏水作用下碳链越长的物质在石墨烯上的吸附越强。

6 总结与展望

石墨烯的优异性质使其在环境有机污染物分析中表现出了卓越的性能:在SPE、SPME等样品前处理技术中,石墨烯的使用能显著提高萃取效率和富集倍数;在用作色谱固定相时,石墨烯及其复合材料能实现分析物的快速而高效的分离;在用于电化学传感器时,能增大电极的比表面积并提高电极表面的电子传递速率;在质谱检测中,石墨烯的使用能显著减少背景干扰,降低检测限,并提高分析平行性。因此,在未来的环境分析中石墨烯有望扮演越来越重要的角色。

但是同时也必须要看到,石墨烯作为一种新型材料,其在环境分析中的应用还处于起步阶段,在实际应用中还存在许多关键问题亟待解决:

(1)高品质石墨烯的大规模生产尚未实现。目前实验室制备石墨烯的步骤多,纯化困难,而商品化的石墨烯价格还很高,这些都极大地制约了石墨烯的广泛应用。现有的石墨烯产品在尺寸、厚度方面难以控制,均一性较差,可能会对分析结果造成不利影响。在未来研究中应继续改进现有的石墨烯合成工艺,提高产量,降低成本,并提高石墨烯的形貌均一度和纯度。

(2)虽然石墨烯的吸附能力很强,但其吸附特异性较低,在分析应用中抗干扰能力较弱。因此应继续加强石墨烯功能化的相关研究,提高分析方法的特异性和对复杂样品的分析能力。

(3)目前化学法制备的石墨烯的精确化学结构尚不清楚,因此石墨烯与各种分子之间的作用机制也尚未完全明了,需要在此方面更加系统深入的研究,以期对其应用有更好的指导作用。

(4)石墨烯的应用需顺应分析化学的发展趋势,更多地和微型化、原位、活体等新分析技术相结合,才能充分发挥其独特性质,为解决分析化学中的难题提供新的途径。石墨烯这种新材料将会为分析科学的发展带来新的机遇。

参 考 文 献

- [1] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999—2000: A national reconnaissance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1202-1211
- [2] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502
- [3] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388
- [4] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9/10): 351-355
- [5] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907
- [6] Guo S, Dong S. Graphene nanosheet: Synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2644-2672
- [7] Dimitrakakis G K, Tylianakis E, Froudakis G E. Pillared graphene: A new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3166-3170
- [8] Weiss N O, Zhou H, Liao L, et al. Graphene: An emerging electronic material[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(43): 5782-5825
- [9] Yang X, Zhang X, Ma Y, et al. Superparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(18): 2710-2714
- [10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669
- [11] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(4): 217-224

- [12] Huang Z, Lee H K. Materials-based approaches to minimizing solvent usage in analytical sample preparation[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 39(1): 228-244
- [13] Liu Q, Shi J, Zeng L, et al. Evaluation of graphene as an advantageous adsorbent for solid-phase extraction with chlorophenols as model analytes[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(2): 197-204
- [14] Wu J, Chen L, Mao P, et al. Determination of chloramphenicol in aquatic products by graphene-based SPE coupled with HPLC-MS/MS[J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35(24): 3586-3592
- [15] Tabani H, Fakhari A R, Shahsavani A, et al. Combination of graphene oxide-based solid phase extraction and electro membrane extraction for the preconcentration of chlorophenoxy acid herbicides in environmental samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1300(1): 227-235
- [16] Yu Y, Wu L. Application of graphene for the analysis of pharmaceuticals and personal care products in wastewater[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(14): 4913-4919
- [17] Ye N, Shi P, Wang Q, et al. Graphene as solid-phase extraction adsorbent for CZE determination of sulfonamide residues in meat samples[J]. *Chromatographia*, 2013, 76(9/10): 553-557
- [18] Liu Q, Shi J, Sun J, et al. Graphene and graphene oxide sheets supported on silica as versatile and high-performance adsorbents for solid-phase extraction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(26): 5913-5917
- [19] Luo Y, Zhu G, Li X, et al. Facile fabrication of reduced graphene oxide-encapsulated silica: A sorbent for solid-phase extraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1299(1): 10-17
- [20] Zhang H, Low W, Lee H. Evaluation of sulfonated graphene sheets as sorbent for micro-solid-phase extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1233(1): 16-21
- [21] Guan W, Li Z, Zhang H, et al. Amine modified graphene as reversed-dispersive solid phase extraction materials combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for pesticide multi-residue analysis in oil crops[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1286(1): 1-8
- [22] Wang Z, Han Q, Xia J, et al. Graphene-based solid-phase extraction disk for fast separation and preconcentration of trace polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2013, 36(11): 1834-1842
- [23] Wu X, Hong H, Liu X, et al. Graphene-dispersive solid-phase extraction of phthalate acid esters from environmental water[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 444(1): 224-230
- [24] Shen Q, Gong L, Baibado J T, et al. Graphene based pipette tip solid phase extraction of marine toxins in shellfish muscle followed by UPLC-MS/MS analysis[J]. *Talanta*, 2013, 116(1): 770-775
- [25] Sun N, Han Y, Yan H, et al. A self-assembly pipette tip graphene solid-phase extraction coupled with liquid chromatography for the determination of three sulfonamides in environmental water[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 810(1): 25-31
- [26] Yan H, Sun N, Liu S, et al. Miniaturized graphene-based pipette tip extraction coupled with liquid chromatography for the determination of sulfonamide residues in bovine milk[J]. *Food Chemistry*, 2014, 158(1): 239-244
- [27] Luo Y, Shi Z, Gao Q, et al. Magnetic retrieval of graphene: Extraction of sulfonamide antibiotics from environmental water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(10): 1353-1358
- [28] Wu Q, Zhao G, Feng C, et al. Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the extraction of carbamate pesticides from environmental water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(44): 7936-7942
- [29] Karamani A A, Douvalis A P, Stalikas C D. Zero-valent iron/iron oxide-oxyhydroxide/graphene as a magnetic sorbent for the enrichment of polychlorinated biphenyls, polyaromatic hydrocarbons and phthalates prior to gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1271(1): 1-9
- [30] Cao X, Shen L, Ye X, et al. Ultrasound-assisted magnetic solid-phase extraction based ionic liquid-coated Fe₃O₄@ graphene for the determination of nitrobenzene compounds in environmental water samples[J]. *Analyst*, 2014, 139(8): 1938-1944
- [31] Ye Q, Liu L, Chen Z, et al. Analysis of phthalate acid esters in environmental water by magnetic graphene solid phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1329(1): 24-29
- [32] Han Q, Wang Z, Xia J, et al. Facile and tunable fabrication of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposites and their application in the magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples[J]. *Talanta*, 2012, 101(1): 388-395
- [33] Huang D, Wang X, Deng C, et al. Facile preparation of raisin-bread sandwich-structured magnetic graphene/mesoporous silica composites with C18-modified pore-walls for efficient enrichment of phthalates in environmental water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1325(1): 65-71
- [34] Liu Q, Shi J, Wang T, et al. Hemimicelles/admicelles supported on magnetic graphene sheets for enhanced magnetic solid-phase extraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1257(1): 1-8
- [35] Liu Q, Shi J, Cheng M, et al. Preparation of graphene-encapsulated magnetic microspheres for protein/peptide enrichment and MALDI-TOF MS analysis[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(13): 1874-1876
- [36] Chen J, Zou J, Zeng J, et al. Preparation and evaluation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 678(1): 44-49
- [37] Ponnusamy V K, Jen J F. A novel graphene nanosheets coated stainless steel fiber for microwave assisted headspace solid phase

- microextraction of organochlorine pesticides in aqueous samples followed by gas chromatography with electron capture detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(39):6861-6868
- [38] Zhang S, Du Z, Li G. Layer-by-layer fabrication of chemical-bonded graphene coating for solid-phase microextraction[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(19):7531-7541
- [39] Xu L, Feng J, Li J, et al. Graphene oxide bonded fused-silica fiber for solid-phase microextraction-gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons in water[J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35(1):93-100
- [40] Zhang S, Du Z, Li G. Graphene-supported zinc oxide solid-phase microextraction coating with enhanced selectivity and sensitivity for the determination of sulfur volatiles in Allium species[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1260(1):1-8
- [41] Xu L, Feng J, Liang X, et al. C18 functionalized graphene oxide as a novel coating for solid-phase microextraction[J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35(12):1531-1537
- [42] Zou J, Song X, Ji J, et al. Polypyrrole/graphene composite-coated fiber for the solid-phase microextraction of phenols[J]. *Journal of Separation Science*, 2011, 34(19):2765-2772
- [43] Zhang H, Lee H. Plunger-in-needle solid-phase microextraction with graphene-based sol-gel coating as sorbent for determination of polybrominated diphenyl ethers[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(28):4509-4516
- [44] Ke Y, Zhu F, Zeng F, et al. Preparation of graphene-coated solid-phase microextraction fiber and its application on organochlorine pesticides determination[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1300(1):187-192
- [45] Luo Y, Yuan B, Yu Q, et al. Substrateless graphene fiber: A sorbent for solid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1268(1):9-15
- [46] Fan J, Dong Z, Qi M, et al. Monolithic graphene fibers for solid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1320(1):27-32
- [47] Liu Q, Cheng M, Long Y, et al. Graphenized pencil lead fiber: Facile preparation and application in solid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1325(1):1-7
- [48] Liu Q, Shi J, Sun J, et al. Graphene-assisted matrix solid-phase dispersion for extraction of polybrominated diphenyl ethers and their methoxylated and hydroxylated analogs from environmental samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 708(1/2):61-68
- [49] Luo Y, Cheng J, Ma Q, et al. Graphene-polymer composite: Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water samples by stir rod sorptive extraction[J]. *Analytical Methods*, 2011, 3(1):92-98
- [50] Sun M, Tang R, Wu Q, et al. Graphene reinforced hollow fiber liquid phase microextraction for the enrichment of some phenylurea residues in milk sample[J]. *Food Analytical Methods*, 2014, 7(5):1097-1102
- [51] Liang X, Liu S, Song X, et al. Layer-by-layer self-assembled graphene oxide/silica microsphere composites as stationary phase for high performance liquid chromatography[J]. *Analyst*, 2012, 137(22):5237-5244
- [52] Liang X, Wang S, Liu S, et al. A novel octadecylsilane functionalized graphene oxide/silica composite stationary phase for high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35(16):2003-2009
- [53] Zhang X, Chen S, Han Q, et al. Preparation and retention mechanism study of graphene and graphene oxide bonded silica microspheres as stationary phases for high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1307(1):135-143
- [54] Wang M, Yan X. Fabrication of graphene oxide nanosheets incorporated monolithic column via one-step room temperature polymerization for capillary electrochromatography[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(1):39-44
- [55] Liu X, Liu X, Liu X, et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide as novel stationary phases via electrostatic assembly for open-tubular capillary electrochromatography[J]. *Electrophoresis*, 2013, 34(13):1869-1876
- [56] Qu Q, Gu C, Hu X. Capillary coated with graphene and graphene oxide sheets as stationary phase for capillary electrochromatography and capillary liquid chromatography[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(20):8880-8890
- [57] Qu Q, Shen Y, Gu C, et al. Capillary column coated with graphene oxide as stationary phase for gas chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 757(1):83-87
- [58] Wan Q, Cai H, Liu Y, et al. Graphene nanoplatelets: Electrochemical properties and applications for oxidation of endocrine-disrupting chemicals[J]. *Chemistry*, 2013, 19(10):3483-3489
- [59] Pruneanu S, Pogacean F, Biris A R, et al. Novel graphene-gold nanoparticle modified electrodes for the high sensitivity electrochemical spectroscopy detection and analysis of carbamazepine[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(47):23387-23394
- [60] Gutés A, Lee B Y, Carraro C, et al. Impedimetric graphene-based biosensors for the detection of polybrominated diphenyl ethers[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(13):6048-6052
- [61] Yu S, Wei Q, Du B, et al. Label-free immunosensor for the detection of kanamycin using Ag@Fe₃O₄ nanoparticles and thionine mixed graphene sheet[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 48(1):224-229
- [62] Zhang Y, Cheng Y, Zhou Y, et al. Electrochemical sensor for bisphenol A based on magnetic nanoparticles decorated reduced graphene oxide[J]. *Talanta*, 2013, 107(1):211-218
- [63] Fan H, Li Y, Wu D, et al. Electrochemical bisphenol A sensor based on N-doped graphene sheets[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 711(1):24-28

- [64] Wang Q, Wang Y, Liu S, et al. Voltammetric detection of bisphenol a by a chitosan-graphene composite modified carbon ionic liquid electrode[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(13):4459-4464
- [65] Chen H, Zhang Z, Cai R, et al. Molecularly imprinted electrochemical sensor based on a reduced graphene modified carbon electrode for tetrabromobisphenol A detection[J]. *Analyst*, 2013, 138(9):2769-2776
- [66] Lu X, Qi H, Zhang X, et al. Highly dispersive Ag nanoparticles on functionalized graphene for an excellent electrochemical sensor of nitroaromatic compounds[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(46):12494-12496
- [67] Yang S, Liang J, Luo S, et al. Supersensitive detection of chlorinated phenols by multiple amplification electrochemiluminescence sensing based on carbon quantum dots/graphene[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(16):7720-7725
- [68] Thammasoontaree N, Rattanarat P, Ruecha N, et al. Ultra-performance liquid chromatography coupled with graphene/polyaniline nanocomposite modified electrode for the determination of sulfonamide residues[J]. *Talanta*, 2014, 123(1):115-121
- [69] Xu C, Wang J, Wan L, et al. Microwave-assisted covalent modification of graphene nanosheets with hydroxypropyl- β -cyclodextrin and its electrochemical detection of phenolic organic pollutants[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(28):10463
- [70] Zhu G, Wu L, Zhang X, et al. A new dual-signalling electrochemical sensing strategy based on competitive host-guest interaction of a beta-cyclodextrin/poly(N-acetylaniline)/graphene-modified electrode: Sensitive electrochemical determination of organic pollutants [J]. *Chemistry*, 2013, 19(20):6368-6373
- [71] Wei M, Tian D, Liu S, et al. β -Cyclodextrin functionalized graphene material: A novel electrochemical sensor for simultaneous determination of 2-chlorophenol and 3-chlorophenol[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 195(1):452-458
- [72] Liu F, Piao Y, Choi J, et al. Three-dimensional graphene micropillar based electrochemical sensor for phenol detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 50(1):387-392
- [73] Dong X, Cheng J, Li J, et al. Graphene as a novel matrix for the analysis of small molecules by MALDI-TOF MS[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(14):6208-6214
- [74] Zhou X, Wei Y, He Q, et al. Reduced graphene oxide films used as matrix of MALDI-TOF-MS for detection of octachlorodibenzo-*p*-dioxin [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(37):6974-6976
- [75] Liu Q, Cheng M, Jiang G. Mildly oxidized graphene: Facile synthesis, characterization, and application as a matrix in MALDI mass spectrometry[J]. *Chemistry*, 2013, 19(18):5561-5565
- [76] Zhang J, Dong X, Cheng J, et al. Efficient analysis of non-polar environmental contaminants by MALDI-TOF MS with graphene as matrix [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2011, 22(7):1294-1298
- [77] Liu J, Liu Y, Gao M, et al. High throughput detection of tetracycline residues in milk using graphene or graphene oxide as MALDI-TOF MS matrix[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2012, 23(8):1424-1427
- [78] Kawasaki H, Nakai K, Arakawa R, et al. Functionalized graphene-coated cobalt nanoparticles for highly efficient surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(21):9268-9275