

分类号: O658

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220610103

低共熔溶剂修饰的复合材料的制备及在固相萃取中的研究与应用

Preparation and Application of Deep Eutectic Solvent-Modified
Composite Materials for Solid-Phase Extraction

学生姓名: 董惠茹

指导老师: 徐凯佳

专 业: 材料与化工

研究方向: 无机功能材料及其应用

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学术论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学术论文作者签名：曹燕茹

日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学术论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学术论文。

保密☐，在__年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☒。

学位论文作者签名：曹惠茹

指导教师签名：徐凯佳

日期：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

低共熔溶剂修饰的复合材料的制备及在固相萃取中的研究与应用

摘 要

水污染是全球性环境难题。随着工业化进程的加速推进，科技发展与产业扩张导致有机废水排量激增，给水环境带来了严峻挑战。开发高效、绿色的污染物分离技术已经成为环境治理领域待突破的研究方向。样品预处理被认为是分析和检测复杂基质中痕量目标的最重要步骤。固相萃取（SPE）因其高效性、选择性强、操作简便等优点，成为样品预处理领域的核心技术之一。低共熔溶剂（Deep eutectic solvent, DES）是新一代绿色溶剂，由氢键供体和氢键受体通过氢键结合而成，具有原子利用率 100%，无毒害，可设计性等优点。通过调整其组成结构，DES 可被“定制”为具有特定功能的萃取剂。基于上述背景，本研究提出将绿色溶剂 DES 作为改性剂与磁性复合材料相结合。DES 的引入不仅提升了复合材料的萃取性能，还有效避免了传统有机溶剂可能带来的二次污染问题。通过将 DES 与磁性材料有机结合，并应用于固相萃取技术，本研究为水污染治理开辟了新的思路，主要研究内容如下：

（1）基于天然低共熔溶剂和磁性壳聚糖的生物质复合材料用于 PPCPs 的固相萃取

以氯化胆碱（[ChCl]）为氢键受体，分别与葡萄糖（[Glu]）、果糖（[Fru]）、蔗糖（[Suc]）及麦芽糖（[Mal]）四类天然糖类化合物成功合成系列天然 DESs，并通过表面修饰策略将其负载于磁性壳聚糖（MCS）表面，构建 DESs-MCS 复合材料。X 射线衍射（XRD）、傅里叶变换红外光谱（FT-IR）、振动样品磁强计（VSM）、热重分析（TGA）及透射电子显微镜（TEM）等表征手段

证实了材料的成功制备。将该复合材料与固相萃取（SPE）技术联用，实现了对药物及个人护理用品（PPCPs）污染物中双氯芬酸钠（DCF）和四环素（TC）的高效分离。选定[ChCl][Fru]-MCS 为典型吸附剂，系统考察了吸附剂用量、溶液体积及解吸溶剂类型对 DCF 萃取效率的影响。实验表明，DCF 的吸附行为符合 Langmuir 等温模型和拟二级动力学模型，其最大吸附容量达 $180.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过溶液 pH 值调控实验，结合吸附前后材料的 X 射线光电子能谱（XPS）和 FT-IR 分析，揭示静电相互作用与氢键效应（源于 DES 中 -OH、-NH₂ 等官能团）是主要吸附驱动力。再生实验证实，[ChCl][Fru]-MCS 经 6 次循环使用后仍保持较高的吸附性能。在实际水样检测中，DCF 的检出限（LOD）和定量限（LOQ）分别为 $0.27 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.90 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，精密度与重复性实验的相对标准偏差（RSD）分别低至 0.71% 和 0.35%。上述结果表明，DES-MCS 复合材料在废水处理领域具有显著的应用潜力。

（2）低共熔溶剂基磁流体结合涡流辅助技术用于染料的磁固相微萃取

发展了一种新型磁响应型铁磁流体，该流体由氨基功能化 Fe_3O_4 纳米颗粒（ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ ）与百里酚/正癸醇疏水性低共熔溶剂（DES）复合而成，并通过涡旋辅助分散微固相萃取（VA-D- μSPE ）技术实现染料的高效分离。实验选取四类典型染料为目标分析物，包括阳离子型孔雀石绿（MG）、亮绿（BG）以及阴离子型苋菜红（AM）、柠檬黄（LY），系统考察 DES- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体的选择性萃取性能。结果表明，该材料对阳离子染料表现出显著的选择性萃取，其中 MG 和 BG 的萃取效率分别达 98.40% 和 97.95%。通过系统优化盐浓度、溶液 pH、萃取时间及萃取剂体积等影响因素，发现萃取过程涉及氢键作用、 π - π 堆积效应、静电引力及疏水相互作用的协同作用。在最优条件

下, MG 和 BG 的富集因子分别达到 54.17 和 39.55。实际水样加标实验中, MG 和 BG 的回收率分别为 90.38%-113.6% (RSD: 0.53%-5.9%) 和 72.96%-121.1% (RSD: 0.37%-4.8%), 表明方法具有良好适用性。与现有萃取剂相比, DES-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体因磁性纳米颗粒与 DES 载液的协同效应展现出更优性能。该材料兼具操作简便、快速磁响应、环境友好及高效富集等特性, 为水体染料污染治理提供了创新解决方案。

(3) 低共熔溶剂基磁流体结合涡流辅助的磁固相微萃取技术用于氯酚的分离分析

开发了一种新型磁响应铁磁流体, 由油酸功能化的 Fe₃O₄ 纳米粒子 (Fe₃O₄-OA) 和薄荷醇/正癸醇疏水性低共熔溶剂 ([Men][Dec]) 组成, 并与涡流辅助分散微固相萃取 (VA-D- μ SPE) 相结合用于 2, 4-二氯苯酚 (2, 4-DCP) 的分离。系统优化了萃取参数, 包括盐浓度、pH 值、萃取时间、萃取剂体积以及 2, 4-DCP 浓度。通过动力学实验和热力学研究证明了 2, 4-DCP 的吸附过程主要符合拟二级动力学模型和 Freundlich 等温吸附模型, 且 2, 4-DCP 的提取效率高达 94.15%。同时探究了洗脱过程的影响因素, 包括洗脱剂的种类和洗脱时间。此外, 重复利用实验结果表明 DES-Fe₃O₄-OA 循环六次使用后萃取量依然可以高达 88.45%。

关键词: 低共熔溶剂, 固相萃取, 磁性纳米材料, PPCPs, 染料, 氯酚

PREPARATION AND APPLICATION OF DEEP EUTECTIC SOLVENT-MODIFIED COMPOSITE MATERIALS FOR SOLID-PHASE EXTRACTION

ABSTRACT

Water pollution is a global environmental problem. With the accelerated advancement of industrialization, technological development and industrial expansion have led to a sharp increase in the discharge of organic wastewater, posing a severe challenge to the water supply environment. The development of efficient and green pollutant separation technologies has become a research direction to be broken through in the field of environmental governance. Sample pretreatment is considered to be the most important step for the analysis and detection of trace targets in complex substrates. Solid-phase extraction (SPE) has become one of the core technologies in the field of sample pretreatment due to its advantages such as high efficiency, strong selectivity and simple operation. Deep eutectic solvent (DES) is a new generation of green solvent, which is composed of hydrogen bond donors and hydrogen bond acceptors through hydrogen bonds. It has the advantages of 100% atomic utilization rate, non-toxicity and designability. By adjusting its composition structure, DES can be "customized" as an extractant with specific functions. Based on the above background, this study proposes to combine the green solvent DES with magnetic composite materials and use it as a

modifier for the composite materials. The introduction of DES not only enhances the extraction performance of the composite materials, but also effectively avoids the secondary pollution problems that may be caused by traditional organic solvents. By organically combining DES with magnetic materials and applying it to solid-phase extraction technology, this study has opened up new ideas for water pollution control. The main research contents are as follows:

(1) A biomass composite based on natural deep eutectic solvent and magnetic chitosan for the solid phase extraction of PPCPs

A series of natural deep eutectic solvents (DESs) were successfully synthesized using choline chloride ([ChCl]) as the hydrogen bond acceptor with four types of natural saccharides-glucose ([Glu]), fructose ([Fru]), sucrose ([Suc]), and maltose ([Mal]). These DESs were then loaded onto the surface of magnetic chitosan (MCS) through a surface modification strategy, constructing DESs-MCS composite materials. The successful preparation of the material was confirmed by various characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), vibrating sample magnetometry (VSM), thermogravimetric analysis (TGA), and transmission electron microscopy (TEM). By coupling this composite material with solid-phase extraction (SPE) technology, efficient separation of diclofenac sodium (DCF) and tetracycline (TC) from pharmaceutical and personal care product (PPCP) pollutants was achieved. [ChCl][Fru]-MCS was selected as a representative adsorbent, and the effects of adsorbent dosage, solution volume, and desorption solvent type on the extraction

efficiency of DCF were systematically investigated. Experimental results demonstrated that the adsorption behavior of DCF followed the Langmuir isotherm model and pseudo-second-order kinetics, with a maximum adsorption capacity of $180.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. pH-dependent adsorption experiments, combined with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and FT-IR analyses before and after adsorption, revealed that electrostatic interactions and hydrogen bonding effects (originating from -OH and -NH₂ functional groups in the DES) served as the primary adsorption driving forces. The regeneration experiment confirmed that [ChCl][Fru]-MCS still maintained a high adsorption performance after six cycles of use. In real water sample analysis, the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) for DCF were determined to be $0.27 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ and $0.90 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, respectively, while the relative standard deviations (RSDs) for precision and repeatability tests were as low as 0.71% and 0.35%. These results demonstrate that the DES-MCS composite exhibits significant potential for wastewater treatment applications.

(2) Deep eutectic solvent-based ferrofluid combined with vortex-assisted technology for magnetic solid phase microextraction of dyes

A novel magnetic-responsive ferrofluid was developed by combining amino-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles (Fe₃O₄-NH₂) with a hydrophobic deep eutectic solvent (DES) composed of thymol and 1-decanol. This composite was employed for efficient dye separation via vortex-assisted dispersive micro-solid-phase extraction (VA-D- μ SPE). Four representative dyes were selected

as target analytes, including cationic dyes (malachite green, MG; brilliant green, BG) and anionic dyes (amaranth, AM; tartrazine, LY), to systematically evaluate the selective extraction performance of the DES-Fe₃O₄-NH₂ ferrofluid. Results demonstrated remarkable selectivity toward cationic dyes, with extraction efficiencies of 98.40% for MG and 97.95% for BG. Through systematic optimization of influencing factors (salt concentration, solution pH, extraction time, and ferrofluid volume), the extraction mechanism was found to involve synergistic effects of hydrogen bonding, π - π stacking, electrostatic attraction, and hydrophobic interactions. Under optimal conditions, the enrichment factors for MG and BG reached 54.17 and 39.55, respectively. In spiked real water samples, recoveries ranged from 90.38%-113.6% (RSD: 0.53%-5.9%) for MG and 72.96%-121.1% (RSD: 0.37%-4.8%) for BG, confirming the method's practicality. Compared to existing extractants, the DES-Fe₃O₄-NH₂ ferrofluid exhibited superior performance due to the synergistic effects between magnetic nanoparticles and the DES carrier. This material integrates operational simplicity, rapid magnetic responsiveness, environmental friendliness, and high enrichment efficiency, offering an innovative solution for addressing dye pollution in aquatic environments.

(3) Deep eutectic solvent-based ferrofluid combined with vortex-assisted magnetic solid-phase microextraction for the separation and analysis of chlorophenols

A novel magnetic-responsive ferrofluid was developed by combining oleic acid-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles (Fe₃O₄-OA) with a hydrophobic deep

eutectic solvent (DES) composed of menthol and 1-decanol ([Men][Dec]). This composite was coupled with vortex-assisted dispersive micro-solid-phase extraction (VA-D- μ SPE) for the separation of 2, 4-dichlorophenol (2, 4-DCP). Key extraction parameters, including salt concentration, pH, extraction time, ferrofluid volume, and 2, 4-DCP concentration, were systematically optimized. Kinetic and thermodynamic studies demonstrated that the adsorption process of 2, 4-DCP followed the pseudo-second-order kinetic model and Freundlich isotherm model, with an extraction efficiency as high as 94.15%. Furthermore, factors influencing the elution process, such as eluent type and elution time, were investigated. Regeneration experiments revealed that the DES-Fe₃O₄-OA composite maintained a high extraction capacity of 88.45% even after six consecutive cycles.

KEY WORDS: Deep eutectic solvent, Solid phase extraction, Magnetic nanomaterials, PPCPs, Dyes, Chlorophenols.

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
目录.....	IX
第 1 章 绪论.....	1
1.1 低共熔溶剂.....	1
1.1.1 低共熔溶剂的概念及发展.....	1
1.1.2 低共熔溶剂的分类及合成.....	2
1.1.3 低共熔溶剂的性质.....	3
1.2 低共熔溶剂的应用.....	4
1.2.1 在萃取分离领域的应用.....	4
1.2.2 在膜材料方面的应用.....	5
1.2.3 在传感领域的应用.....	6
1.2.4 在修饰材料方面的应用.....	7
1.3 固相萃取技术.....	8
1.3.1 固相萃取概述.....	8
1.3.2 固相萃取分类.....	8
1.3.3 固相萃取技术的应用.....	10
1.4 磁性萃取剂.....	11
1.4.1 功能性生物基材料修饰磁性颗粒.....	12
1.4.2 磁性纳米流体萃取剂.....	12
1.5 污染物.....	13
1.5.1 药物和个人护理产品.....	13
1.5.2 染料.....	13
1.5.3 氯酚.....	13
1.6 本课题的研究意义和内容.....	14
1.6.1 研究意义.....	14
1.6.2 研究内容.....	14
第 2 章 基于天然低共熔溶剂和磁性壳聚糖的生物质复合材料用于 PPCPs 的固相萃取.....	16
2.1 前言.....	16
2.2 实验部分.....	18
2.2.1 实验材料和仪器.....	18
2.2.2 低共熔溶剂和磁性壳聚糖的制备.....	19
2.2.3 PPCPs 标准曲线的测定.....	21
2.2.4 吸附实验.....	21
2.2.5 磁固相萃取过程.....	22
2.3 结果与讨论.....	22
2.3.1 DES-MCS 的表征.....	22
2.3.2 选择性实验.....	25
2.3.3 MSPE 变量的优化.....	26
2.3.4 [ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 的吸附行为.....	27
2.3.5 抗干扰能力.....	30
2.3.6 吸附机理及再生实验的探讨.....	31

2.3.7 实际水样	36
2.3.8 方法学考察	36
2.3.9 与其它方法比较	37
2.4 结论	38
第 3 章 低共熔溶剂基磁流体结合涡流辅助技术用于染料的磁固相微萃取	39
3.1 引言	39
3.2 实验部分	41
3.2.1 实验材料和仪器	41
3.2.2 磁流体的制备	42
3.2.3 染料标曲的测定	44
3.2.4 涡流辅助分散微固相萃取	44
3.3 结果与讨论	45
3.3.1 DES 的表征	45
3.3.2 DES-Fe ₃ O ₄ -NH ₂ 铁磁流体的表征	46
3.3.3 DES 基铁磁流体的选择	48
3.3.4 提取条件的优化	51
3.3.5 抗干扰	54
3.3.6 萃取机理的探讨	55
3.3.7 方法学考察	56
3.3.8 实际水样分析	57
3.3.9 与其他方法比较	58
3.3.10 萃取剂的比较	59
3.4 结论	60
第 4 章 低共熔溶剂基磁流体结合涡流辅助的磁固相微萃取技术用于氯酚的分离分析	61
4.1 前言	61
4.2 实验部分	61
4.2.1 实验试剂和仪器	61
4.2.2 磁流体的制备	63
4.2.3 标准曲线的测定	63
4.2.4 涡流辅助分散微固相萃取	64
4.3 结果与讨论	64
4.3.1 DES 表征	64
4.3.2 [Men][Dec]-Fe ₃ O ₄ -OA 表征	65
4.3.3 萃取条件的优化	66
4.3.4 吸附动力学	68
4.3.5 吸附等温线	69
4.3.6 pH 条件的影响	70
4.3.7 抗干扰实验	70
4.3.8 洗脱实验	71
4.4 结论	72
第 5 章 总结和展望	73
5.1 总结	73
5.2 展望	74
参考文献	75

攻读硕士学位期间的科研成果	95
致 谢	96

第 1 章 绪论

1.1 低共熔溶剂

1.1.1 低共熔溶剂的概念及发展

低共熔溶剂 (Deep eutectic solvent, DES) 是由氢键供体 (Hydrogen bond donors, HBDs) 和氢键受体 (Hydrogen bond accepts, HBAs) 组成的透明均一的绿色溶剂。在 DES 中能够提供质子的被称为氢键供体 (HBDs)，能够接受质子的则被称为氢键受体 (HBAs)。如图 1-1 所示，图 (a) 总结了常见的 HBDs 和 HBAs 的结构，图 (b) 为常见的 DES 及其对应的 HBD 和 HBA 的组成结构^[1]。2003 年，Abbott 课题组^[2]首次用氯化胆碱 (ChCl) 和尿素 (U) 以摩尔比为 1: 2 的比例合成出了熔点低于其组分的 ChCl-U 混合物，并在后续的工作中陆续发现了多种类似其性质的物质，于是提出了低共熔溶剂的定义。从 DES 被发现到被实际应用，DES 的“潜力”一直被挖掘。近年来，DES 凭借其独特的低毒性、易制备性、近 100% 的原子经济性、可调控性以及生物相容和可降解性^[3]，已成功拓展至生物医药^[4]、化学传感^[5]、吸附萃取^[6]等前沿领域。值得一提的是，通过精准调整 DES 中 HBD 和 HBA 的化学类型与摩尔比，可实现 DES 物化性质的靶向设计。基于以上优势，DES 在绿色分析化学中逐步替代传统有机溶剂，成为可持续化学研究的重要载体。

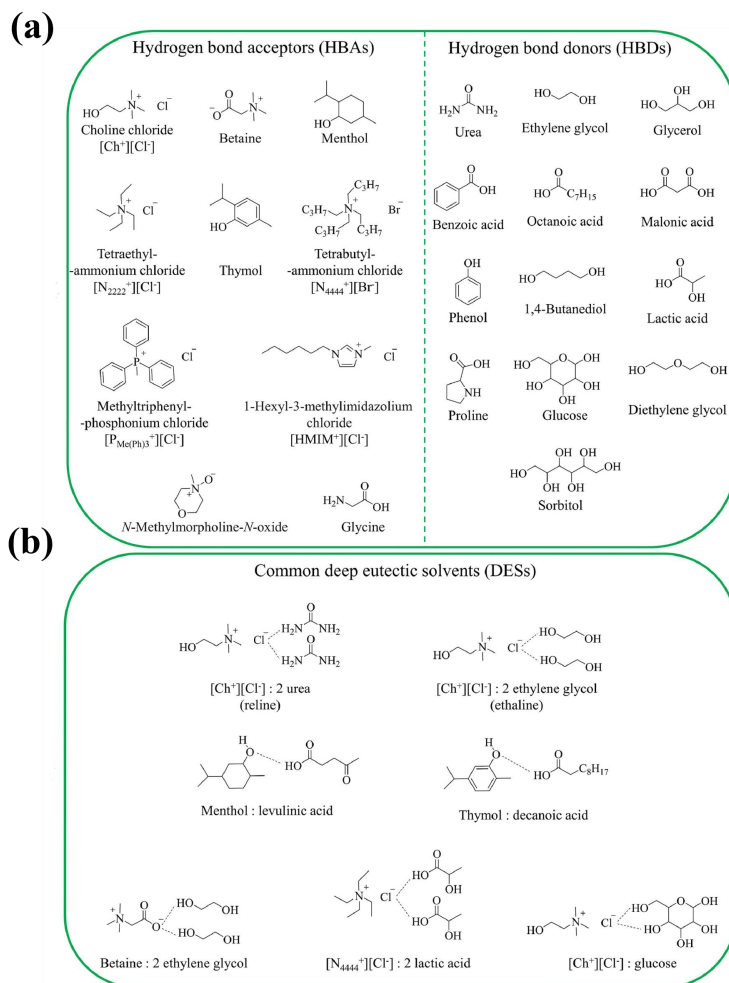


图 1-1 常见的 HBDs 和 HBAs (a)，常见的 DESs (b) [1]

Figure 1-1 Common HBDs and HBAs (a), common DESs (b)

1.1.2 低共熔溶剂的分类及合成

迄今为止，DES 主要包括五种类型^[7]。第 I 类为金属盐+有机盐；第 II 类为金属盐水合物+有机盐；第 III 类为季铵盐+HBD（如羧酸、胺、醇和酰胺等）；第 IV 类为金属卤化物+HBD；第 V 类代表了一种新型的低共熔混合物，其 HBA 和 HBD 均为非离子分子。除此之外，近年研究进一步拓展出了功能型 DES，如通过引入活性药成分（布洛芬、乙酰水杨酸等）制备治疗型 DES（含活性药成分，布洛芬、乙酰水杨酸等）^[8]，以及基于有机酸、糖类生物基组分合成环境友好的天然 DES^[9]。

DES 的制备方法简单也是其广受欢迎的优势之一。只需要选取一定量的 HBA 和 HBD 通过加热^[10]、超声^[11]以及冷冻干燥^[12]等方法即可制备透明均一的 DES。其中，加热是制备 DES 最常用的方法，将组分在一定温度下加热搅拌即可获得 DES。在合成过程中，若粘度较大，可添加适量水降低体系粘度。Tian 等人^[13]基于加热搅拌方法，通过调整海藻糖

(Trehalose) 与甜菜碱 (Betaine) 的摩尔比合成了几种稳定透明的 DESs 并能在室温下稳定储存, 具体原料以及合成路线如图 1-2 所示:

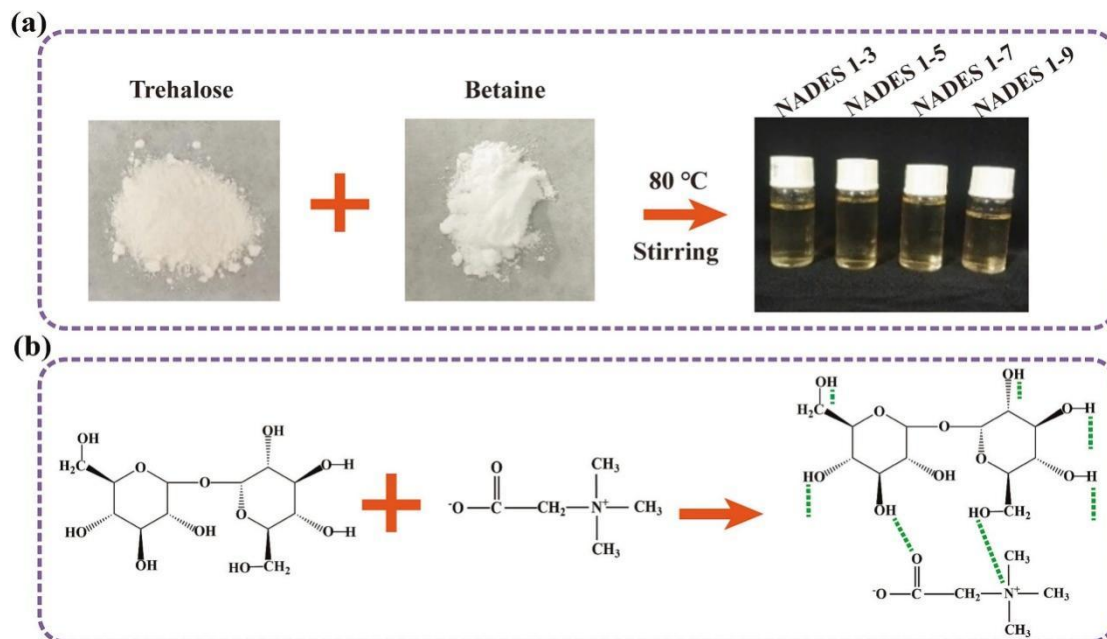


图 1-2 DES 的合成流程 (a), DES 合成制备图 (b) [13]

Figure 1-2 DES synthesis process (a), DES synthesis preparation diagram (b)

1.1.3 低共熔溶剂的性质

1.1.3.1 熔点

根据 DES 的定义, 其显著特征在于形成的共晶体系熔点通常接近或低于室温, 且明显低于任一纯组分的熔点^[14]。在常规实验条件下, 大多数 DES 以液态形式存在, HBD 与 HBA 的组合并非必然形成 DES, 其形成能力主要取决于组分间的分子作用特性。研究表明^[15], 含有羧基基团的 DES 就比含有酰胺基团的 DES 具有更低的熔点, 同时 HBD 和 HBA 之间的强氢键的形成也会导致 DES 的低熔点。所有 DESs 都可以通过其特征性的低熔点来区分, 例如乙酸胆碱: 乙二醇摩尔比为 1: 1 时, 所形成的 DES-ChAc-EG 熔点为 23 °C^[16]; 辛酸: 十二烷摩尔比为 3: 1 所形成的 DES 熔点为 8.3 °C^[17]。

1.1.3.2 粘性

作为 DES 的重要物性参数, 粘度特性始终是研究领域的关注重点。DES 在室温下具有较高的粘度是因为 DES 的组分之间形成了广泛的氢键网络。粘度过大不利于物质的分离, 影响 DES 的萃取效果。在亲水 DES 系统中, HBD 对于 DES 粘度的大小扮演着重要的角色, 例如含有苯酚, 乙二醇的 DES 粘度比较小。以氯化胆碱为 HBA, 以果糖, 麦芽糖等为 HBD 的 DES 具有较高的粘度, 这时可以适当的加水来降低 DES 的粘度。DES 的高粘

度特性本质上源于 HBA 与 HBD 之间的强分子间作用力,这种作用不仅增强了组分间的结合能,同时显著增加了分子迁移阻力。在疏水性 DES 体系中,离子型 DES 的粘度普遍高于非离子型体系,这与其结构中存在的离子对间静电相互作用密切相关。一般来说,疏水低共熔溶剂(HDES)中的 HBAs 的化学结构按以下顺序影响大多数 DESs 的粘度:长链脂肪酸、百里酚、薄荷醇和季铵盐。由于库仑力的存在,季铵盐类 DES 具有更高的粘度^[18]。

1.1.3.3 酸碱性

在物质发生反应的过程中,环境的酸碱性是至关重要的,尤其是在萃取过程中。DES 的酸碱性也受温度的影响,一般来说,DES 的酸碱与其温度呈负相关。DES 的组分性质决定了 DES 的酸性碱性程度,而氢键供体的类型对 DES 的酸性有重大影响,所以,DES 的酸碱性的调控可以通过氢键供体的类型改变进行调节。

1.1.3.4 极性

DES 极性的大小关乎着其提取效率的高低,DES 的极性与温度,含水量以及其组成成分的摩尔比密切相关,尤其是 HBD 的结构。Zhang 等人^[19]发现 DES 的极性与作为 HBD 的羧酸烷基链长度有关,烷基链越长,极性越低。因此,可以调控 DES 的极性,以满足其不同的应用需求。

1.2 低共熔溶剂的应用

1.2.1 在萃取分离领域的应用

DES 凭借其可调控的溶剂化特性及绿色化学优势,在污染物萃取领域展现出重要应用价值。Moradi 研究团队^[20]通过构建不同配比的疏水性低共熔溶剂(HDESs)体系,结合液液萃取技术(LLE),成功实现了水体中氧氟沙星(OFX)的高效去除。实验数据显示,优化后的 HDESs 体系对 OFX 的萃取效率可达 $(98.8 \pm 0.9)\%$,解决了水环境中 OFX 重度污染问题。Mehrabi 等课题组^[21]合成了基于肉碱的 DES 并结合超声辅助分散液相微萃取技术用于高效富集矿泉水中的双酚 A,优化了一系列因素,包括 pH, NaCl 浓度,DES 体积以及超声时间,测得矿泉水中的双酚 A 的回收率在 92-96%。Zhang 等人^[22]合成了氯化胆碱/尿素(ChCl: U=1: 2) DES 结合双水相体系(ABS)构建了极性可调控的两相萃取体系,通过调节 DES 的加入量,可以实现苋菜红(AM)染料在上下相的选择性分布(如图 1-3),为实现分析物的选择性分离提供了机会。

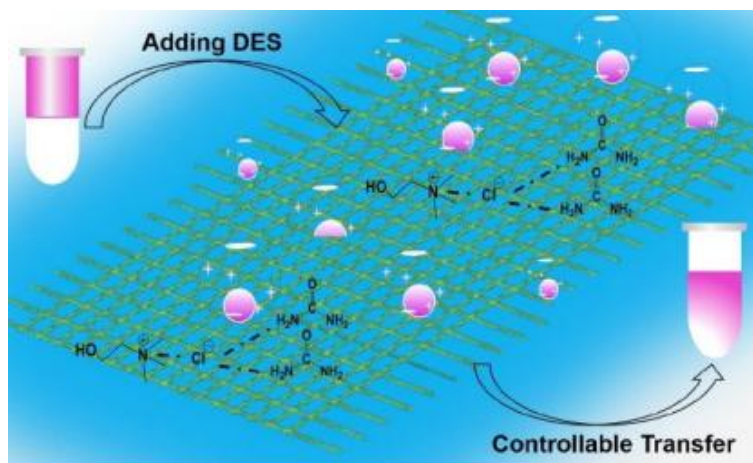
图 1-3 可调的 DES 相转移变化图^[22]

Figure 1-3 Tunable DES phase transition diagram

1.2.2 在膜材料方面的应用

DES 基于其亲水性和吸湿性，在膜功能化领域展现出独特的应用优势。Yeow 等人^[23]设计了五种亲水 DES 并与膜涂料进行混合，由于 DES 的掺入影响了膜的结构和形态，促进了合成膜薄而致密的多孔表层的形成，研究证明了 DES 是改变 PVDF 膜形态并提高热稳定性的重要成孔剂。Dehqan 等人^[24]将百里酚：乙酸(Th:AA)天然低共熔溶剂(NDES-Th-AA)作为新一代溶剂对 RO 膜进行改性(图 1-4)，结果表明改性膜具有更薄的选择性层、更光滑的表面和更亲水的性质，且化学结构不发生变化的同时具有高渗透性和高抗污染特性。

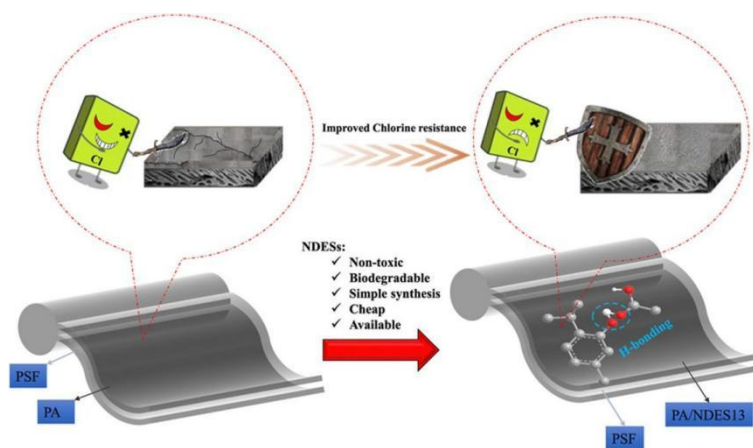
图 1-4 高抗污，高性能反渗透膜的制备^[24]

Figure 1-4 Preparation of reverse osmosis membrane with high stain resistance and high performance

为了缓解塑料回收的困境，Chen 等人^[25]合成了三乙基甲基氯化铵/咪唑 DES，并将其与天然纤维素以及十二烯基琥珀酸酐通过酯化反应相结合，获得了高强度生物塑料薄膜。

这种薄膜可以通过水固化方法编程成各种形状，例如“U”形支架、螺旋和环形，同时在干燥和潮湿条件下都表现出良好的疏水性和良好的机械性能，具体如图 1-5 所示：

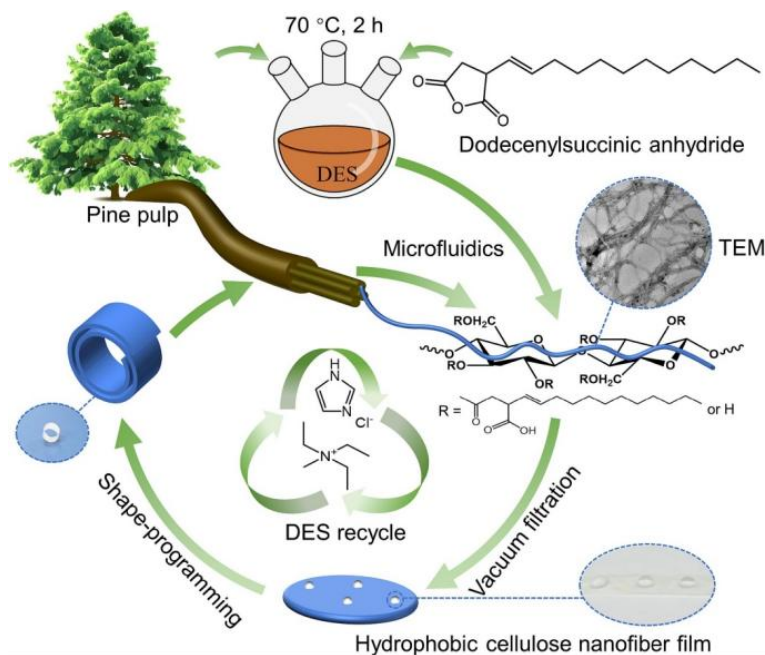


图 1-5 疏水性纤维素纳米纤维和水性塑性纤维素膜的制备过程示意图^[25]

Figure 1-5 Schematic diagram of preparation process of hydrophobic cellulose nanofibers and water-based plastic cellulose films

1.2.3 在传感领域的应用

由于 DES 独特的理化性质和多功能性，已成为传感器设计中传统有机溶剂的有前景的替代品^[26]。由 DES 中制备的聚合物修饰电极将调节分析物对传感器平台的访问不同的方式，新的表面结构可能赋予不同的传感性能^[27-30]。Baby 课题组^[31]合成了氯化胆碱（ChCl）/果糖（Fru）DES，并将其与 MgFe_2O_4 复合用于玻碳电极（GEC）表面改性，成功构建了呋喃妥因和 4-硝基苯酚的检测体系。该改性电极具有更高的灵敏度和更低的检测限（图 1-6）。Sriram 课题组^[32]合成了氯化胆碱/尿素（ChCl/U）DES 与镍铁层状双氢氧化物纳米片/硫以及石墨氮化碳(SGCN)共掺杂的电化学传感器。通过 ChCl/U DES 的加入设计出了高精度镍铁层状双氢氧化物纳米片结构（图 1-7）。



图 1-6 各种 DESs 辅助 MgFe_2O_4 的合成路线及其在 NFT 和 4-NP 电化学检测中的应用示意图^[31]

Figure 1-6 Synthesis routes of various DESs assisted MgFe_2O_4 and their applications in NFT and 4-NP electrochemical detection

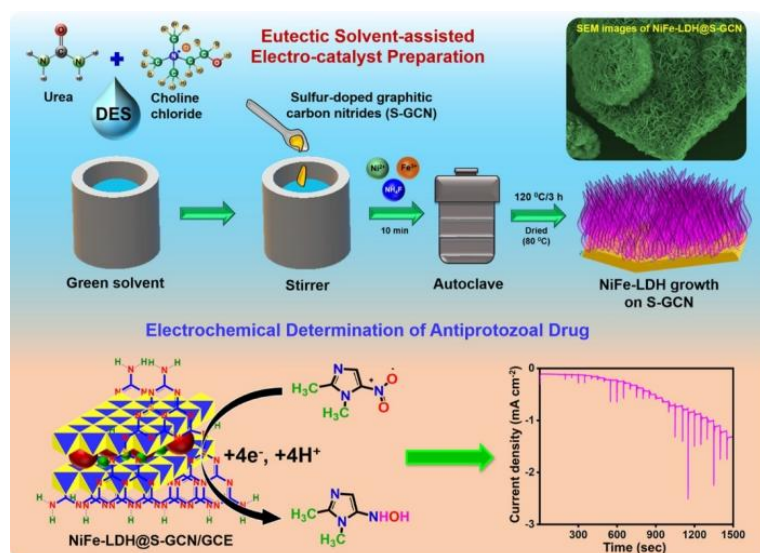


图 1-7 DES 辅助制备 S-GCN 复合材料上 NiFe-LDH 生长及其电催化性能表征示意图^[32]

Figure 1-7 DES assisted preparation of S-GCN composite of NiFe-LDH growth and characterization of its electrocatalytic properties

1.2.4 在修饰材料方面的应用

DES 作为新一代溶剂，在材料合成方面起着至关重要的作用。Khodadadeian 等人^[33]为了去除三唑类农药，选择了以 1,2,3-三唑类似物为原料制备了 3 种新的 DESs，并用于对 NiFe_2O_4 纳米颗粒的改性，结果表明通过 DES 的加入提高了 NiFe_2O_4 对三唑类农药的吸附能力。Liao 等人^[34]首次报道了 DES 体系在金纳米颗粒结构调控中的应用。研究表明，可以通过改变 DES 中少量水的比例来实现金纳米颗粒的形貌控制。Wu 等人^[35]提出了一种新兴的低共熔溶剂结合木质素（DES-木质素）的双层蒸发器的程序设计，如图 1-8，DES-木

质素衍生的多孔碳被用作光热涂层的表面吸收，木质素多孔碳表面积的增加可以调节太阳能蒸发速率，且 DES-木质素衍生的多孔碳具有丰富的羟基和增强的光热转换能力，能够原位热还原和负载银纳米粒子，这进一步赋予它们抗菌功能。

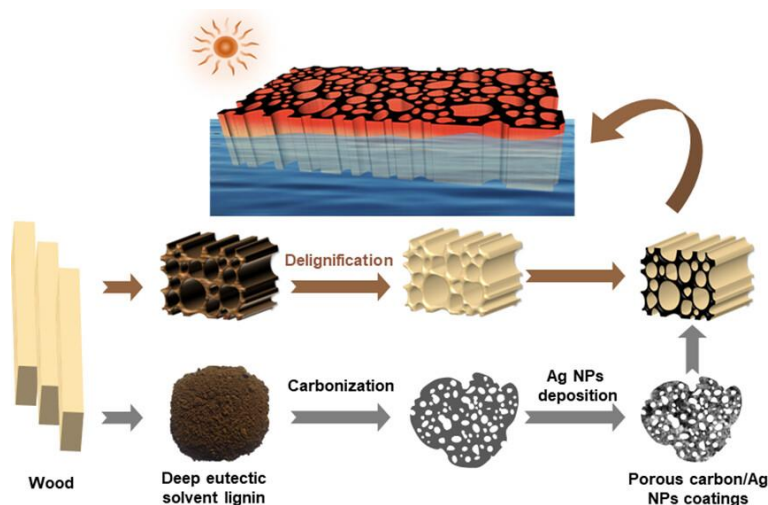


图 1-8 蒸发器制造示意图^[35]

Figure 1-8 Schematic diagram of evaporator manufacturing

1.3 固相萃取技术

1.3.1 固相萃取概述

固相萃取（SPE）是分析化学中重要的样品处理前技术，其核心原理是基于固体吸附剂对目标分析物的选择性提取和预浓缩^[36]。随着时代的进步，SPE 技术已衍生出多种创新分支技术，包括磁固相萃取（MSPE）、分散微固相萃取（D- μ SPE）、以及涡流辅助的微固相萃取（VA-D- μ SPE）等，且被广泛应用于生物医药^[37]、食品^[38]、萃取^[39]等领域。

1.3.2 固相萃取分类

1.3.2.1 磁固相萃取

近年来，磁固相萃取（MSPE）已成为一种有前景的样品前处理技术，此技术通过将磁分离技术和固相萃取相结合，利用磁性萃取剂的高效吸附性能和磁性分离的快速响应特性，实现了对复杂基质中污染物的高通量富集与去除。与传统的固相萃取技术相比，磁固相萃取技术具有多种优势：（1）所结合的磁性吸附剂，比表面积大，较少萃取剂就可以在短时间内达到分离平衡；（2）在 MSPE 过程中，仅用外部磁体就可以迅速实现分离。Liu 等人^[40]制备了金属有机骨架 MIL-101(Cr)-NH₂ 功能化的磁性聚多巴胺纳米颗粒（Fe₃O₄@PDA@MIL-101(Cr)-NH₂），并结合 MSPE 用于牛奶中四环素（TC）的提取。主要流程如图 1-9 所示，在此实验过程中，体现了磁分离的高效性，提高了 TC 的分离效率

促进了 TC 的痕量提取。系统考察了萃取时间、pH、吸附剂用量等因素。获得了在最佳条件下的最低检测限 ($2.18\text{--}6.25\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和最低定量限 ($6.54\text{--}18.75\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

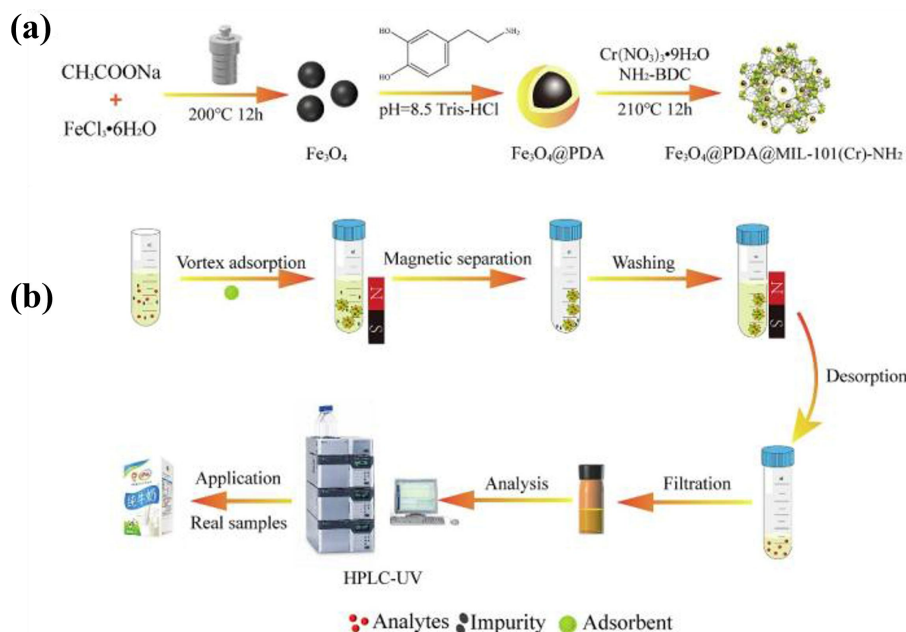


图 1-9 成型过程示意图 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{MIL-101}(\text{Cr})\text{-NH}_2$ (a)，用于分析牛奶样本中 TC 的 MSPE 方法示意图 (b) [40]

Figure 1-9 Molding process $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}@\text{MIL-101}(\text{Cr})\text{-NH}_2$ (a), schematic of the MSPE method for the analysis of TC in milk samples (b)

1.3.2.2 分散微固相萃取

分散微固相萃取 (D- μSPE) 作为 SPE 的小型化形式, 自 2009 年引入以来, 已成为分析化学领域备受关注的高效样品前处理技术。该技术遵循绿色分析化学的理念, 通过将少量具有特定化学和物理性质的吸附剂直接分散在样品溶液中, 便可实现目标分析物的高效提取。在 D- μSPE 中, 当磁性或可磁化材料用作固体吸附剂时, 称为磁性分散微固相萃取 (Magnetic dispersion micro-solid phase extraction, M-D- μSPE)。M-D- μSPE 技术基于磁性吸附剂在溶液中的分散, 增加了分析物和吸附剂的相互作用和界面。Liu 等人^[41]首次合成了一种 DES 修饰的磁性共价有机框架, 并将其作为磁分散微固相萃取的新型萃取剂。主要流程如图 1-10, 将 M-D- μSPE 与电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 相结合, 实现了对药用植物和环境样品中痕量铜离子 (Cu^{2+}) 的选择性分离、富集和准确测定。结构表征证明了新型 MCOF-DES 的成功制备。在最佳条件下, Cu^{2+} 的富集因子 (EF) 为 30, 检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 分别为 $0.16\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.54\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

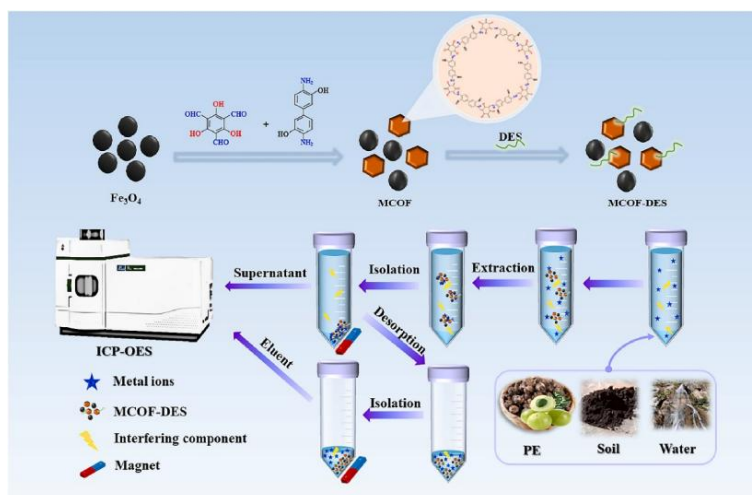


图 1-10 MCOF-DES 的合成工艺及基于 MCOF-DES 的 M-D- μ SPE-ICP-OES 法提取真实样本中痕量 Cu^{2+} [41]

Figure 1-10 Synthesis process of MCOF-DES and extraction of trace Cu^{2+} from real samples by M-D- μ SPE-ICP-OES method based on MCOF-DES

1.3.2.3 涡流辅助的分散微固相萃取

涡流辅助的分散微固相萃取（VA-D- μ SPE）是分散微固相萃取的重要分支，该技术通过涡旋产生的迅速且柔和的涡流，显著增强了微萃取过程中的质量传递，从而提高了萃取率。其优势主要包括操作简单、成本低廉、适用范围广以及能够同时处理多个样品，这些特点使其在分析化学领域具有很大的应用潜力^[42]。此外，涡流辅助技术避免了使用超声等方法可能导致的分析物降解问题^[43]。而对于流体的萃取剂，涡旋是一个很好的选择。尽管萃取动力学通常较慢，但它们保持在分钟范围内^[44-45]。

1.3.3 固相萃取技术的应用

1.3.3.1 生物医药

随着科技的飞速发展，环境污染问题日益严重，各种病毒在生物体内肆虐，以及新药物的不断研发，对天然水体环境造成了显著影响。Rastbood 等人^[46]开发了一种环保的磁分散微固相萃取技术，该技术以低共熔溶剂基磁流体为萃取剂，用于从生物样品中分离和预富集美洛昔康，并以尿液和血浆作为实际样品进行分析，结果表明回收率高于 89.2%。Li 等人^[47]结合磁性颗粒（ Fe_3O_4 ）、羟基多壁碳纳米管（MWCNT-OH）和氧化钙（CaO）合成了新型 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs-OH}/\text{CaO}$ 萃取剂，并用于测定生物流体中的抗抑郁药。这种方法为治疗药物监测提供了一种快速、方便且经济高效的解决方案，在广泛的临床和生物分析应用中显示出巨大的潜力。

1.3.3.2 食品检测

人们日常生活中所食用的食物中多含有食品添加剂。食品添加剂的加入改善了食物的颜色、口味和外观。多数食物中颜色的变化离不开染料的“功劳”，然而，染料的滥用会威胁人类的健康，故而对于食品中染料的检测极其重要。Zhou 等人^[48]设计合成了一种新型的铜基固定化金属亲和磁性纳米颗粒（MHNTs@PDA@Cu），结合 MSPE 技术用于检测食品中痕量的苏丹染料。该方法展现了良好的线性（ $R \geq 0.9937$ ）和低检测限（ $0.06-0.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ），且成功应用于果汁、酱油和红酒中苏丹红的测定，加标样品的回收率为 78.1%~112.4%，RSD 小于 9.0%。Fernandes 等人^[49]通过合成不同尺寸和结构的磁性纳米颗粒，结合 M-D- μSPE ，并通过气相色谱分析，火焰光度法以及质谱检测草莓中的有机磷农药（OPPs），在草莓样品中评估了三个加标回收率实验（25、50 和 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）。结果表明，平均回收率为 93%，RSD 小于 12%。富集系数在 111%-145%之间。在 $25-250 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的范围内，测定系数 R^2 为 0.9904-0.9991，具有良好的线性关系，并适用于 7 种 OPPs 的检测。

1.3.3.3 环境污染方面的萃取分离

对环境样品的分析是各个部门正在面临的挑战，SPE 在环境污染分析中是一种高效、灵活的样品前处理技术，通过优化吸附剂和操作条件，可实现复杂环境样品中目标污染物的高选择性分离和富集。Wei 等人^[50]构建了一种复合材料（ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NH}_2\text{@HKUST-1@PDES}$ ），该材料由磁性有机金属框架与 DES 组成，结合 SPE 方法实现了孔雀石绿（MG）和结晶紫（CV）的选择性分离。考察了染料初始浓度、提取时间、pH 值和提取温度等因素，所提出的提取方法显示出检测下限（MG 为 $98.19 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，CV 为 $23.97 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）和卓越的精密度（ $\text{RSD} < 0.4\%$ ）。Zhai 等人^[51]最近发表了一项研究，详细介绍了一种新型 MCOFs 材料（ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TPDA-PCBA-COF}$ ），该材料成功合成后，再用作吸附剂，结合高效液相色谱（HPLC）技术对环境水中微量对羟基苯甲酸酯进行磁性固相萃取。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TPDA-PCBA-COF}$ 利用其表面丰富的羰基和芳香环，通过疏水相互作用、 π - π 相互作用和氢键作用对羟基苯甲酸酯表现出卓越的富集能力。所提出的方法表现出良好的线性，相关系数不小于 0.9915。此外，该方法的检测限较低，范围为 0.15 至 $0.24 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，回收率在 82.8-99.90%范围内，结果令人满意。

1.4 磁性萃取剂

磁性萃取剂是一类具有磁响应性的功能材料，由于其具有卓越的吸附能力、小尺寸和大比表面积，已经逐渐替代了传统萃取剂，成为了更环保、更有成本效益的替代品^[52]。磁

性材料种类繁多, 包括 Fe, Co 等在内的纯金属、 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 等在内的铁氧化物以及含 Mn, Mg 的铁氧体 (MFe_2O_4) 等。在上述的磁性材料中, Fe_3O_4 因其超高磁性、超顺磁性和低成本, 成为最广泛使用的磁性载体^[53]。为了进一步提升 Fe_3O_4 的性能, 研究者通过以下两种方式对其进行了修饰。第一种, 以 Fe_3O_4 为磁芯, 利用壳聚糖^[54], 金属有机框^[55]架等富含活性位点的物质对其进行表面修饰; 第二种是与油酸^[56]等表面活性剂结合, 并选取合适的基液形成磁流体, 这种结合方式既解决了裸露在外的 Fe_3O_4 粒子的团聚问题, 又可以调整萃取剂与分析物之间的适配问题。

1.4.1 功能性生物基材料修饰磁性颗粒

生物质材料作为一种全球范围内稳定且可再生的绿色资源, 因其可生物降解性、经济可行性、无毒性等优点而受到研究人员广泛关注。在众多生物质材料中, 壳聚糖 (CS) 是自然界中唯一已知的天然阳离子聚合物, 同时也是一种具备可再生性、无毒性、可生物降解性、生物相容性以及抗菌等多功能的生物质材料。CS 大分子链中含有丰富的羟基和胺基, 使其成为设计用于水净化的功能性材料的理想选择^[57]。Bruckmann 等人^[58]采用共沉淀法合成了磁性壳聚糖 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CS}$), 并将其用于水中四环素 (TC) 的去除。实验结果表明, 磁性壳聚糖对 TC 的吸附主要是氢键作用力以及阳离子- π 相互作用。Lin 等人^[59]构建了一种新型季铵功能化壳聚糖纤维复合材料 (QECF), 用于金的高效回收, QECF 在 15 分钟内表现出 $669.75 \pm 47.20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的出色大吸附容量结果表明了此复合材料优异的吸附性能。

1.4.2 磁性纳米流体萃取剂

近年来, 由于易于操作和提取时间短等优点, 铁磁流体作为固相微萃取技术中的提取溶剂引起了人们的兴趣。这些技术大多是基于分散的方法, 通过施加外部能量, 如涡流混合、超声波和微波辐射, 在样品溶液中形成细小的铁磁流体液滴。铁磁流体是分散在极性或非极性载液中的磁性纳米粒子 (MNP) 的胶体悬浮液。Khan 等人^[60]采用经济高效的方法制备了一种壳聚糖包覆的 MnFe_2O_4 磁流体作为萃取剂。通过各种表征手段分析了该磁流体的流变性能、热稳定性、表面形态等, 该研究获得了一种经济、高效且环保的流体吸附剂。1%壳聚糖包被的 MnFe_2O_4 表现出优异的去效率。观察到使用最佳浓度的壳聚糖 (1%) 合成的吸附剂具有最大吸附容量, 可在 30 min 内从含 50 ppm 的溶液中有效去除 98% 的刚果红染料。Yildirim 等人^[61]制备了一种新型磁流体, 该磁流体分别以 Fe_3O_4 和薄荷醇/戊酸 DES 为纳米颗粒和载液, 将磁流体作为绿色微萃取介质用于环境中非甾体抗炎药的提取, 对于加标实际水样日内和日间的回收率范围为 90.30%-108.0%。

1.5 污染物

1.5.1 药物和个人护理产品

药物和个人护理产品（Pharmaceuticals and personal care products, PPCPs）是抗生素、镇痛药以及防腐剂、香料防晒霜等的统称。随着重工业的发展和医疗机构的推进，PPCPs 的排放量不断增加，加剧了环境污染问题。由于 PPCPs 种类多、具有持久性和易堆积性，它们已经成为世界日益关注的环境问题^[62]。虽然在环境中通常只能检测到痕量浓度的 PPCPs，但即使在这些低水平下，PPCPs 对微生物耐药性、化学持久性和协同效应的影响仍是未知的^[63]。此外，PPCPs 的环境暴露可能会加速其对生态系统和人类健康的潜在危害。据报道，防晒霜、乳液和化妆品中使用的紫外线过滤剂能够引起雌激素作用并破坏鱼类的内分泌系统^[64,65]。双氯芬酸作为一种内分泌干扰物，也对鱼体内的信号通路产生一定影响^[66]。所以，寻找一种快速、高效且能去除痕量 PPCPs 的方法至关重要。

1.5.2 染料

合成染料（Dyes）由于其结构稳定、色彩鲜艳，在纺织、造纸、塑料和食品等多个行业中都有广泛的应用^[67]。偶氮染料是合成染料中的最大类别，约占全球合成染料总产量的 1/2。然而，这些染料并不是能够得到 100% 充分利用的，通常只有 10-15% 左右的染料能够被有效固定，其余部分则可能未经处理直接排放到环境中，造成严重的环境问题。染料废水的排放不仅污染了土壤和水，还对环境中的生物体产生了深远影响。由于染料的毒性、致癌性和致突变性，生态系统中的生物多样性受到威胁。此外，染料废水通过皮肤接触、吸入或食入等途径进入人体循环系统，可能对人体健康造成严重危害，包括致癌和致畸风险^[68]。

1.5.3 氯酚

氯酚（Chlorophenols）作为一种重要的农药成分和工业原料，已被广泛用作药品、杀菌剂、杀虫剂、防腐剂和纸张生产的中间体^[69]。然而，氯酚具有环境持久性、易生物累积性和高生物毒性，即使在微量水平上也对水生生态系统和人类健康构成潜在威胁。特别是 2, 4-DCP，因其难降解性和高生物累积性，很难在水溶液中去掉，而且容易通过食物链被人体吸收，从而带来致癌、致畸和致突变的风险。鉴于这些特性，一些国家已将其列为有毒有害物质，需要优先控制^[70]。因此，从水环境中有效去除氯酚在环境和人类健康问题上具有重要意义。

1.6 本课题的研究意义和内容

1.6.1 研究意义

水体污染是全球都在面临的问题，对生态系统和人类健康构成了严重威胁。为了应对这一挑战，绿色产业和绿色产品应运而生，旨在减少对环境的负面影响。低共熔溶剂以其优异的绿色化学特性，逐渐替代了传统的有机溶剂，成为新世纪的“绿色溶剂”。其独特的“可设计性”以及“可切换”能力不仅能够减少其它溶剂的使用，提高萃取效率，而且能够与各种纳米材料有机结合，发挥协同作用。

SPE 能够基于目标化合物在固相吸附剂和液相之间的分配差异，通过吸附、洗涤和洗脱步骤实现目标物的分离和富集。并结合磁性复合材料，SPE 衍生出多种萃取方法，显著加快了分析物的萃取分离过程，提高了萃取效率。

1.6.2 研究内容

本课题通过合成新型低共熔溶剂，并与磁性复合材料结合，通过固相萃取技术应用于水环境中污染物的分离分析研究。

(1) 以氯化胆碱为氢键受体，果糖为氢键供体成功合成了天然 DES，并通过与磁性壳聚糖超声结合成 DES-MCS 复合材料，联合固相萃取技术去除环境中的 PPCPs。系统的探讨了吸附动力学以及吸附等温线模型，不同酸碱性条件下的吸附效果，以及 DES-MCS 的抗干扰性和循环再生性；利用 FT-IR 和 XPS 探讨 DES-MCS 与 PPCPs 之间的吸附机理；同时探究了方法的精密度和准确性实验，最后通过实际样品分析，表明所合成的 DES-MCS 具有较好的实际应用能力。

(2) 合成了一种新型磁性流体 DES-Fe₃O₄-NH₂，基液为 DES，核芯则是由 APTES 包覆后的 Fe₃O₄ 组成。选择性实验证明了 DES-Fe₃O₄-NH₂ 对阳离子染料 MG 和 BG 有较高的萃取效果。通过系统的探究盐浓度，时间，体积以及 pH 的影响得到了 DES-Fe₃O₄-NH₂ 对 MG 和 BG 最佳萃取率。探究了萃取机理，DES-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体可以通过氢键、 π - π 相互作用、静电作用力和疏水相互作用与染料相互作用。抗干扰实验探究了磁流体的抗干扰性能，并通过检测限和定量限、日内和日间精密度、富集因子等参数的测定评估了该方法的可靠性。

(3) 通过将薄荷醇/正癸醇 DES 与 Fe₃O₄-OA 超声结合制备了一种 DES-Fe₃O₄-OA 磁流体，将该磁性流体用于环境中 2, 4-DCP 的分离分析。探究了离子强度，流体用量，时间和浓度对萃取效率的影响，动力学和等温线实验探究了固相萃取吸附的模型，同时研究

了该流体在不同 pH 溶液中以及多种干扰离子存在下的萃取效率,最后进行了洗脱剂种类、洗脱时间的探究以及磁流体的再生性实验。

第 2 章 基于天然低共熔溶剂和磁性壳聚糖的生物质复合材料用于 PPCPs 的固相萃取

2.1 前言

一直以来,水污染是世界工业化过程中带来的最严重的环境问题,导致水体环境中含有大量影响水环境的污染物,例如药物和个人护理产品(production and extensive application of pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)^[71]。PPCP 在水体环境中无处不在,由于其潜在的生物毒性,持久性和致癌性而引起了更多的关注^[72,73]。双氯芬酸钠(DCF),属于 PPCPs 的一种,是一种广泛使用的非甾体抗炎药(Nonsteroidal Antiinflammatory Drugs, NSAID),最初用于治疗关节炎,后来发展用于治疗不同病症下的炎症^[74]。医药的高产量和生活的高消费使 DCF 在水生环境中无处不在。污水处理厂和生物降解技术两者在消除 DCF 方面均有些局限性。然而,污水中未被去除的 DCF 的长时间积累必然会对水生生物造成一定的潜在损害,甚至严重削弱人类的功能器官^[75-77]。四环素(TC),一种具有高抗菌活性的广谱抗生素,也属于 PPCPs^[78,79]。TC 是世界上第二个最常生产和使用的药物。据报道,除人类外,越来越多的抗生素被用于治疗动物的细菌感染和预防。因为 TC 不能被人类和动物完全吸收,大部分被排放到水生环境中造成严重后果,包括会加速人类健康暴露的风险、增强抗生素耐药性。所以,即使在低浓度下也会造成水体环境破坏^[74,79-81]。因此,探索一种有效的去除污染水体中 DCF 和 TC 的方法至关重要。迄今为止,已经有几种方法开发用于从水溶液中捕获污染物,包括固相萃取(SPE)^[82]、高级氧化^[83],光催化^[84]、分子印迹技术(MIT)^[85]和生物处理^[86]等。SPE 由于其高效、简单和低成本在大规模应用中得到了广泛的认可。

吸附剂的开发是固相萃取中起着至关重要的作用。多种吸附剂如共价有机框架和石墨烯已被报道^[87,88]。最近,基于生物聚合物的吸附剂(壳聚糖、淀粉、纤维素等)也进入了公众视野^[73,89,90]。壳聚糖是含有 D-葡萄糖胺单元的生物聚合物,是目前研究最多的吸附剂。一方面,壳聚糖具有可再生性和环境友好型,符合绿色化学的发展;另一方面,壳聚糖很容易吸附污染物,因为它的主链含有丰富的羟基和氨基,可以与 PPCPs 通过静电和氢键结合。因此,壳聚糖具有在废水处理中具有良好的应用前景。然而,使用壳聚糖作为吸附剂需要离心分离,这是一种麻烦的过程。最近,研究人员制备了各种磁性吸附剂,包括磁性

水凝胶^[91]，磁性碳纳米管^[92]和磁性石墨烯复合材料^[82]。引入磁性物质，磁性壳聚糖不仅可以显著提高水处理效率，而且能简化操作流程，减少分离时间。

低共熔溶剂（DES），最初由 Abbott^[2]等人发现是两种或多种组分通过氢键结合的混合物（其中一组分为氢键供体，另一组分是氢键受体）。它是一种可设计的溶剂，具有与离子液体相似的性质和功能。作为一种低共熔体，DES 的熔点低于其任一组分^[93]。由于 DES 组成成分具有环境友好，低成本等优点，接下来的十年里它已被相继研究。Salamat 等人^[94]制备了一种可重复使用和可切换由辛胺、琥珀酸和水组成的 DES。该 DES 可以实现亲水性向疏水性的转变，加入 NaOH 可以实现亲水转移，并测定了其在姜黄素提取中的应用。Pang 等人^[95]以 DES 为溶剂，开发了一种多功能共晶凝胶，提高了凝胶的防冻性能和电导性。Zhang 等人^[96]评价了绿色 DES 捕获二氧化碳的性能，吸收效率可达到 99.95%。氯化胆碱（[ChCl]）是季铵盐的一种，因其成本低、无毒且易于获得，通常用作 DES 中的氢键受体^[97]。糖类是人类不可或缺的碳水化合物，通常由于其天然性而用作氢键供体^[98]。

用 DES 功能化的材料正受到相当大的关注。Xiao 等^[99]发现，纳米纤维碳微球的表面载荷可以降低 DES 的粘度（DES 的高粘度限制了其分离），提高对 SO₂ 的吸附能力。Huynh 等人^[100]提出将 DES 与金属有机物结合增强葡萄糖转化为 5-羟色胺的框架羟甲基糠醛。Xia 等人^[101]报道了 GO-TiO₂-DES 的合成其孔隙率变化较大，表面较 GO-TiO₂ 粗糙，提高了对 Co 和 Pb 的吸附能力。因此，将 DES 引入磁性壳聚糖有望增强吸附剂的吸附性能。

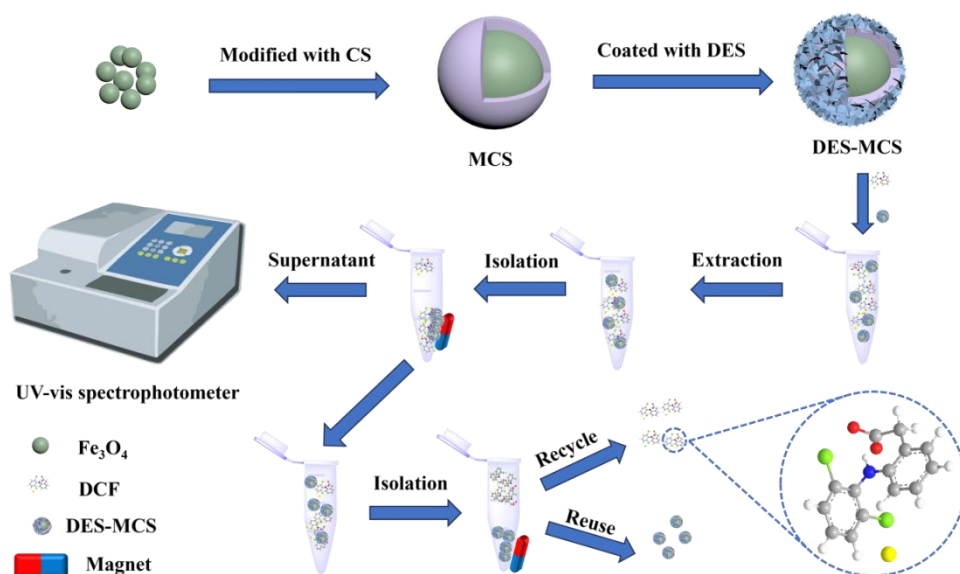


图 2-1 DES-MCS 复合材料的制备及用于 PPCPs 的磁固相萃取过程

Figure 2-1 Preparation of DES-MCS composite and application in magnetic solid phase extraction of PPCPs

本文以氯化胆碱 ([ChCl]) 为氢键受体, 以果糖 ([Fru])、葡萄糖 ([Glu])、麦芽糖 ([Mal]) 和蔗糖 ([Suc]) 为氢键供体, 制备了 4 种 DESs, 并将其包覆在磁性壳聚糖 (MCS) 表面制备 DESs-MCS。对 DESs-MCS 进行了结构和形貌表征, 并用于 PPCPs 的萃取分离。萃取过程如图 2-1 所示。研究了吸附动力学、吸附等温线、再生实验和抗干扰能力。此外, 探讨了溶液 pH 对 DESs-MCS 吸附能力的影响, 同时结合 XPS 和 FT-IR 讨论了吸附机理。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料和仪器

本实验所用的药品无需进一步纯化, 均为分析纯, 主要试剂列于表 2-1 和 2-2。

表 2-1 实验所用化学试剂

Table 2-1 Chemical reagents used in experiments

样品名称	分子式或英文缩写	生产厂家
双氯芬酸钠	DCF	国药
四环素	TC	国药
氯化胆碱	[ChCl]	阿拉丁
葡萄糖	[Glu]	阿拉丁
麦芽糖	[Mal]	国药
果糖	[Fru]	国药
蔗糖	[Suc]	国药
氢氧化钠	NaOH	安耐吉
七水合硫酸亚铁	Fe ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	安耐吉
石油醚	Petroleum ether	国药
液体石蜡	Paraffin oil	国药
磷酸氢二钾	K ₂ HPO ₄	国药
磷酸二氢钾	KH ₂ PO ₄	国药
硝酸钠	NaNO ₃	淮南化工总厂
硫酸钠	NaSO ₄	苏强化工
壳聚糖	CS	国药
水合肼	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	国药
氯化铁	FeCl ₃	安耐吉

表 2-2 实验主要仪器

Table 2-2 main experimental instrument

仪器	型号	厂家
紫外分光光度计	UV-2600	日本岛津公司
分析天平	PX224ZH-E	奥克斯仪器有限公司
傅里叶变换红外光谱	Prestige-21	日本岛津公司
pH 测定仪	PHS-25	上海仪电科学仪器有限公司
核磁共振仪	AV500M	德国布鲁克
恒温振荡箱	SHZ-82A	南京大卫仪器设备有限公司
振动试样磁力计	EV11	美国 MicroSense 公司
透射电子显微镜	HT-7700	日本 Hitachi 公司
热重分析仪	STA 449C	德国 Netzsch 公司
X-射线衍射仪	D/Max 2500	日本 Rigaku 公司
Zeta 电位分析仪	ZS90S	美国 Marvin 公司
烘箱	DHG-914141A	上海精宏实验设备有限公司
磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华有限责任公司

2.2.2 低共熔溶剂和磁性壳聚糖的制备

2.2.2.1 DES 的制备

将氯化胆碱作为氢键受体，果糖、葡萄糖、麦芽糖、蔗糖分别作为氢键供体，两者以相同的摩尔比混合，于磁力搅拌器中恒温加热 80 °C 制备 DESs。所用物质的结构和组成见表 2-3 和图 2-2，选取了[ChCl][Fru]作为 DES 合成代表，具体制备路线如图 2-3 所示：

表 2-3 合成 DES 的组成及比例

Table 2-3 Composition and proportion of synthetic DES

HBA	HBD	Molar ratio (HBA:HBD)	Abbreviation
Choline chloride	D-Glucose	1:1	[ChCl][Glu]
Choline chloride	Fructose	1:1	[ChCl][Fru]
Choline chloride	Maltose	1:1	[ChCl][Mal]
Choline chloride	Sucrose	1:1	[ChCl][Suc]

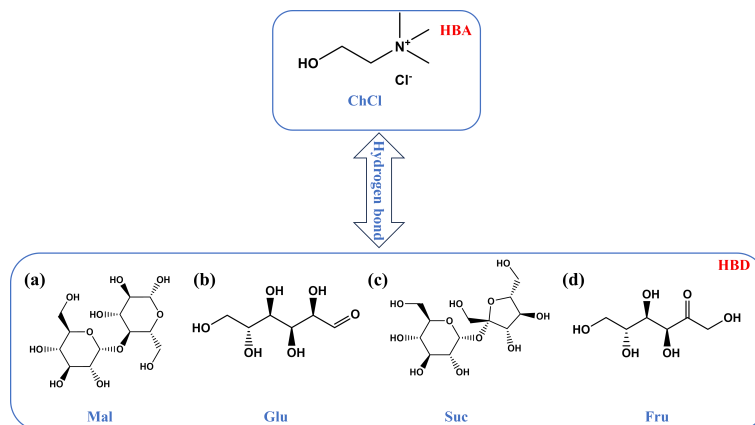
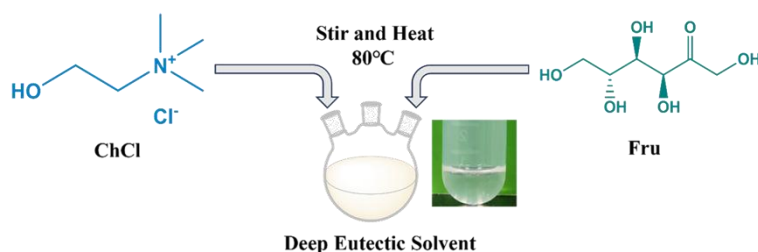


图 2-2 本研究所用氢键供体和氢键受体结构式

Figure 2-2 Structural formula of HBD and HBA used in this study

图 2-3 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ ($[\text{ChCl}]:[\text{Fru}]=1:1$) 的制备路线Figure 2-3 Preparation route of $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ ($[\text{ChCl}]:[\text{Fru}]=1:1$)

2.2.2.2 MCS 的制备

磁性壳聚糖 (MCS) 根据之前报道的方法^[102,103]合成, 并对其进行一些修改。主要分为两步, 第一步是合成 Fe_3O_4 : 将 2.78 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3.25 g FeCl_3 以及 30 mL 超纯水加入 250 mL 的三口烧瓶中不断搅拌, 然后加入 1 mL 水合肼和 10 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。将转速调整到 200 rpm, 搅拌 30 min, 继续将温度提高到 80 °C, 搅拌 1 h。反应结束后, 将获得的 Fe_3O_4 纳米颗粒用超纯水洗涤数次, 并在 70 °C 的烘箱中干燥, 以便后续使用; 第二步是 Fe_3O_4 与 CS 的结合: 称取 0.4 g 的 CS 加入 250 mL 的三口烧瓶中, 加入 20 % 的乙酸在超声仪中超声溶解, 然后加入 0.4 g 的 Fe_3O_4 继续超声分散, 20 min 后, 将 CS 和 Fe_3O_4 的混合物转移到搅拌器中, 调转速至 200 rpm, 连续加入 2 mL span-80 和 40 mL 石蜡, 在室温下搅拌 30 min, 然后加入 3 mL 25 % 戊二醛, 将混合物在 70 °C 的水浴中反应 1 小时。将 1M NaOH 溶液加入三口烧瓶中, 调整 pH 至 8-9。随后, 将搅拌速度提高到 300 rpm, 并在 80 °C 下保持反应 1 h。反应结束后, 用磁体收集 MCS, 用石油醚、乙醇和超纯水洗涤, 并在 70 °C 的

烘箱中干燥。

2.2.2.3 DES-MCS 的制备

采用超声法合成了 DESs-MCS 吸附剂。MCS、DESs 和甲醇的混合物比为 25: 250: 1 (W/W/V)。然后将混合物超声 80 min，用磁铁分离，并在 70 °C 的烘箱中干燥。

2.2.3 PPCPs 标准曲线的测定

使用 100 mL 的容量瓶配制两种 PPCPs 的标准液 ($1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)，随后稀释得到 6 个不同浓度梯度的 PPCPs 溶液，再用紫外分光光度计测定其吸光度，DCF 和 TC 的最大吸收波长分别为 278 nm 和 350 nm。两种 PPCPs 的标准曲线如图 2-4 所示：

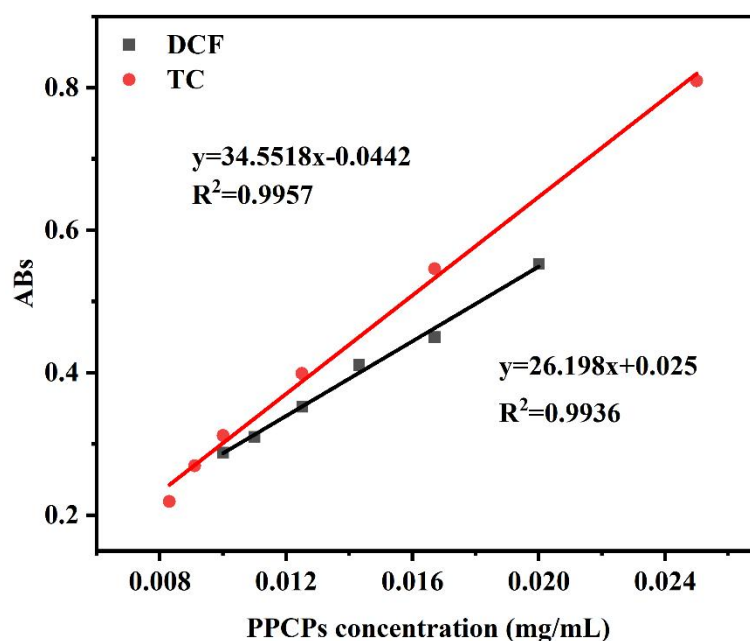


图 2-4 PPCPs 的标准曲线图

Figure 2-4 Standard curves of PPCPs

2.2.4 吸附实验

研究了吸附剂 DES-MCS 对 PPCPs 的吸附动力学和热力学特性。选择 DCF 和 TC 作为目标 PPCPs，其分子式如图 2-5 所示。在动力学研究中，将 5 mg DES-MCS 与 5 mL 浓度为 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PPCPs 溶液混合后置于气浴恒温振荡器中，以 200 rpm 的速度振荡 10-120 min。对于等温线研究，配制浓度梯度为 $0.1\text{-}0.6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PPCPs 溶液，与 5 mg DES-MCS 在相同震荡条件下进行 2 h 的平衡吸附实验，实验分别在 298 K、308 K 和 318 K 三个温度梯度下进行。实验完成后，用磁铁分离 DES-MCS，并用紫外分光光度计在特征最大波长 276 nm (DCF) 和 365 nm (TC) 处检测上清液中目标物浓度。所有吸附实验均重复进行三次。吸附量 (Q , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 对应的计算公式如下：

其中 C_0 ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 和 C_e ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 分别代表 PPCPs 溶液的初始浓度和平衡浓度。 V (mL) 表示 PPCPs 溶液的初始体积。 m (g) 是用于捕获目标 PPCPs 的吸附剂的质量。



Figure 2-5 The structures of DCF and TC

DCF 和 TC 的溶液均为超纯水制备, 在 MSPE 过程中, 将 5 mg DES-MCS 与 5 mL 的 PPCPs 溶液混合, 在气浴恒温振荡器中震荡以达到萃取平衡。然后, 用外磁铁分离 DES-MCS, 用紫外-可见分光光度计检测上清液。随后, 在上述 DES-MCS 中加入 5 mL 20 % 的乙酸, 在 25 °C 下振荡 1 h, 以洗脱 DES-MCS 表面萃取的 PPCPs。然后对 DES-MCS 进行磁性分离, 用去离子水洗涤几次。最后, 将洗脱的 DES-MCS 烘箱干燥, 用于再生实验。

2.3.1 DES-MCS 的表征

22

键作用形成了稳定的 DES 体系，与文献^[106-109]报道的结果一致。此外，[ChCl]分别与[Glu]、[Suc]和[Mal]合成的三种 DES 的红外光谱如图 2-6 (b) 所示。

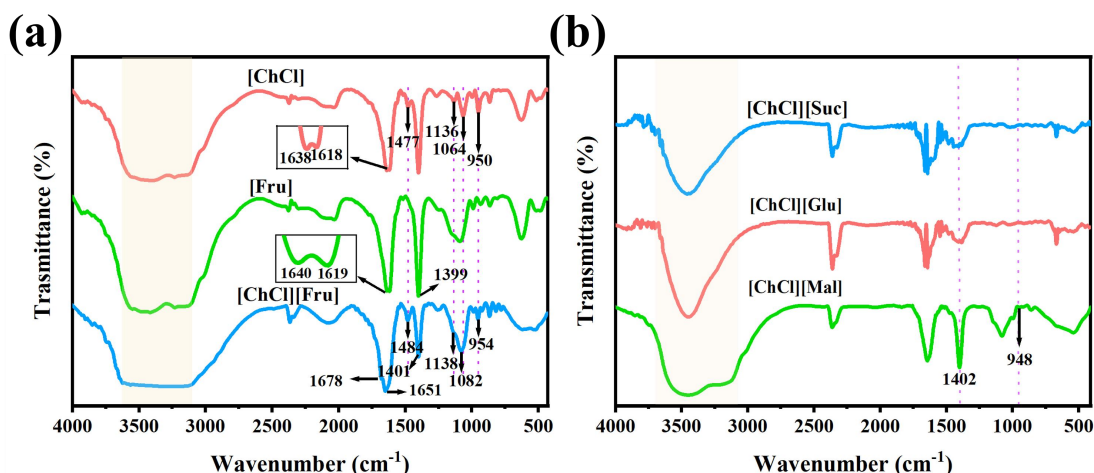


图 2-6 FT-IR 光谱图: [ChCl], [Fru]和[ChCl][Fru] (a), [ChCl][Suc], [ChCl][Glu]和[ChCl][Mal] (b)

Figure 2-6 FT-IR spectra: [ChCl], [Fru] and [ChCl][Fru] (a), [ChCl][Suc], [ChCl][Glu] and [ChCl][Mal] (b)

本实验选取[ChCl][Fru]-MCS 作为 DES-MCS 的典型代表进行系统表征。通过 XRD 分析验证 Fe_3O_4 、MCS 及[ChCl][Fru]-MCS 的成功合成，其衍射图谱如图 2-7 (a) 所示。 Fe_3O_4 在 18.25° (111)、 30.21° (220)、 35.58° (311)、 43.27° (400)、 53.7° (422)、 57.25° (511)和 62.82° (440) 处呈现的衍射峰，与其立方尖晶石结构的特征峰位完全吻合^[110,111]。值得注意的是，MCS 和 DES-MCS 的 XRD 图谱中均保留了 Fe_3O_4 的特征衍射峰，证明 MCS 及[ChCl][Fru]-MCS 中 Fe_3O_4 的存在。CS 仅在 25° 附近呈现宽缓衍射峰^[112]，该特征峰在 MCS 和[ChCl][Fru]-MCS 中的出现进一步证实了壳聚糖的成功复合。通过对比 MCS 与[ChCl][Fru]-MCS 的晶体形貌发现，尽管经过壳聚糖和[ChCl][Fru]修饰， Fe_3O_4 的晶体结构仍保持完整。实验结果充分证实[ChCl][Fru]-MCS 晶体结构具有良好稳定性。

图 2-7 (b) 展示了[ChCl][Fru]、 Fe_3O_4 、MCS 和[ChCl]-MCS 的 FT-IR 光谱。在 3400 cm^{-1} 处的宽吸收峰是 O-H 基团的伸缩振动。 Fe_3O_4 的 Fe-O 拉伸振动峰位于 624 cm^{-1} ，该峰在 MCS 和[ChCl][Fru]-MCS 中均微弱可见，可能是由于壳聚糖 (CS) 和[ChCl][Fru]的包覆作用所致。CS 在 1647 和 1560 cm^{-1} 处检测到的特征峰分别代表了乙酰胺和 $-\text{NH}_2$ 组的官能团，在 1082 cm^{-1} 处的峰为 C-O 伸缩振动，这些峰表明 MCS 的制备成功。在[ChCl][Fru]-MCS 中可以清晰的观察到 Fe_3O_4 和 MCS 的特征吸收峰。结果表明，表明 MCS 被[ChCl][Fru]成功修饰。此外，在[ChCl][Fru]-MCS 中，[ChCl]在 950 cm^{-1} 处的 N-C 峰不明显的原因可能是由于该峰被掩盖所致。

利用振动样品磁强计 (VSM) 对 Fe_3O_4 、MCS 和 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 的磁力特性进行了表征。如图 2-7 (c) 所示, 三种材料的磁滞回线均呈现典型的 S 型曲线, 且未观察到剩磁、矫顽力和磁滞现象。 Fe_3O_4 、MCS 和 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 的饱和磁化强度分别为 69.15、35.41 和 30.88 $\text{em}\cdot\text{g}^{-1}$ 。MCS 和 $[\text{ChCl}]\text{-MCS}$ 的成功合成通过饱和磁化强度的降低间接得到了证实。 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 在水溶液中的磁性响应如图 2-7 (c) 插图所示。

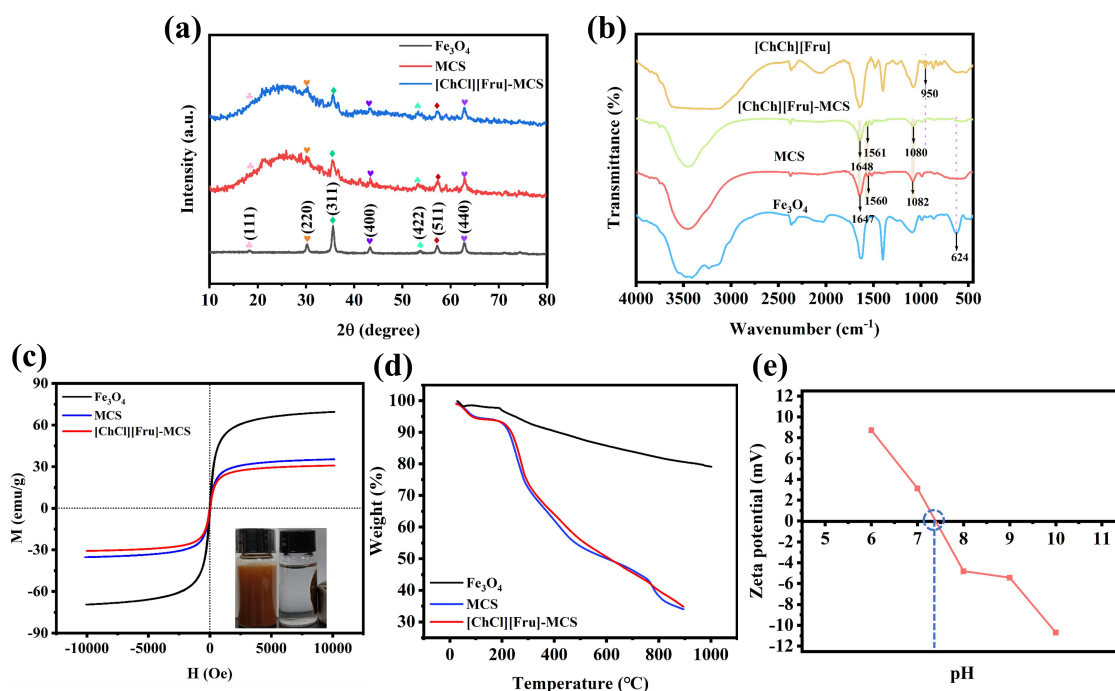


图 2-7 XRD 图谱 (a), FT-IR 光谱 (b), VSM 曲线 (c), TGA 曲线 (d) 和 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 的 zeta 电位 (e)

Figure 2-7 XRD pattern (a); FT-IR spectra (b), VSM curves (c), TGA curves (d) and zeta potential of $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ (e)

图 2-7 (d) 所示展示了 Fe_3O_4 、MCS 和 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 的热重分析 (TGA) 结果。在 0°C 和 200°C 之间的体重损失 (包括 Fe_3O_4 、MCS 和 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$) 归因于吸附水或结合水^[113]的分子蒸发。对于 MCS, 在 200°C 以上的进一步分解与官能团和有机基团^[114]的逐渐分解有关。经 DES 修饰后, 观察到 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 呈现与 MCS 具有相似的质量损失。对于 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$, 在 200°C 以上的质量损失是由 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ 和 MCS 的共分解造成的。值得注意的是, $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 展现更高的热稳定性, 这可能是由于 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ 与 MCS 之间形成的氢键作用所致。

采用缓冲溶液体系测定了 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 在不同 pH 条件下的 zeta 电位, 结果如图 2-7 (e) 所示。 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 的等电点 (pI) 为 7.39, 即当 $\text{pH} < 7.39$ 时, $[\text{ChCl}]\text{-MCS}$

带正电荷，否则带负电荷。

通过透射电子显微镜（TEM）对 Fe_3O_4 、MCS 及 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 的微观形貌进行了表征。从 TEM 图像（如图 2-8）所示， Fe_3O_4 纳米颗粒呈规则球形且分布均匀。图 2-8（b）中 Fe_3O_4 微球表面可见明显的壳聚糖包覆层，证实 MCS 的成功合成。值得注意的是，MCS 中 Fe_3O_4 的轮廓变得模糊，这间接证明了壳聚糖对 Fe_3O_4 的包覆作用。图 2-8（c）和 2-8（d）显示了不同尺寸的 $[\text{ChCl}]\text{-MCS}$ ，与 MCS 相比，涂层变厚，说明 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ 的修饰是成功的^[114]。

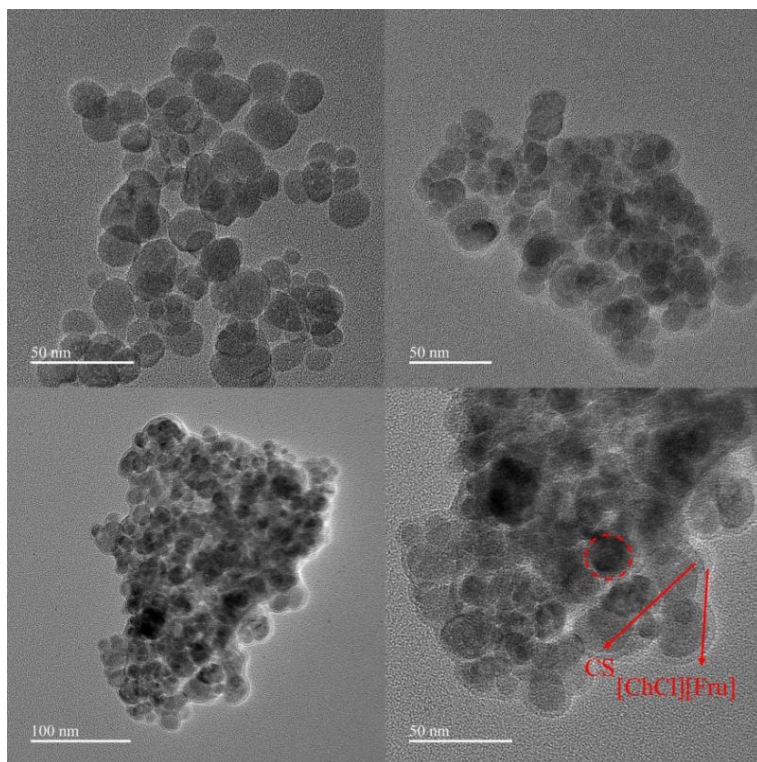


图 2-8 Fe_3O_4 （a），MCS（b）， $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ （c 和 d）的 TEM

Figure 2-8 TEM of Fe_3O_4 (a), MCS (b), $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ (c and d)

2.3.2 选择性实验

采用 Fe_3O_4 、MCS、 $[\text{ChCl}][\text{Glu}]\text{-MCS}$ 、 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 、 $[\text{ChCl}][\text{Mal}]\text{-MCS}$ 、 $[\text{ChCl}][\text{Suc}]\text{-MCS}$ 等 6 种吸附剂在纯水中提取 DCF 和 TC。如图 2-9 所示， Fe_3O_4 对 DCF 和 TC 的吸附能力分别为 $44.21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $7.53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经过 CS 改性后，两种 PPCPs 的吸附能力明显提高。这可能是因为 CS 的引入带来了丰富的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 活性基团，从而增强了 PPCPs 与吸附剂之间的相互作用。在进一步添加 DES 后，DESs-MCS 复合材料对 DCF 和 TC 的去除效率较 MCS 进一步提高。这可能是由于 DES 的掺入，再次增加了 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 的数量，扩大了吸附剂的表面积，改善了 MCS 的分散。此外，DESs-MCS 在 DCF 上的吸

附能力高于在 TC 上。我们推测,在实验条件下,DESS-MCS 与 DCF 之间的相互作用涉及氢键和静电相互作用,而 DESS-MCS 与 TC 之间只存在氢键。以[ChCl][Fru]-MCS 为例,纯水中的[ChCl][Fru]-MCS 带正电荷,其 pI 小于 7.39。同时,当溶液的 pH 值高于其 pKa (4.15) [76]时,DCF 也会带负电荷。因此,在[ChCl][Fru]-MCS 和 DCF 之间发生了静电吸引。与此同时,[ChCl][Fru]-MCS 中的-OH 和-NH₂ 基团也可以通过氢键与 DCF 相互作用。对于 TC,其 pKa₁、pKa₂ 和 pKa₃ 分别为 3.3、7.7 和 9.7^[115]。当溶液的 pH 在 pKa₁ 和 pKa₂ 之间时,TC 主要以两性离子的形式存在,因此 TC 主要通过氢键与[ChCl][Fru]-MCS 相互作用。因此,[ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 的吸附能力优于 TC^[116]。此外,单糖包覆的 MCS ([ChCl][Glu]-MCS 和[ChCl]-MCS) 对 DCF 的去除率明显高于多糖包覆的 MCS ([ChCl][Mal]-MCS 和[ChCl][Suc]-MCS),这可能是由于糖粘度^[117]的差异引起的。考虑到[ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 的萃取效果最好,吸附能力为 128.9 mg·g⁻¹。因此,我们分别选择 DCF 和[ChCl][Fru]-MCS 作为目标污染物和吸附剂。

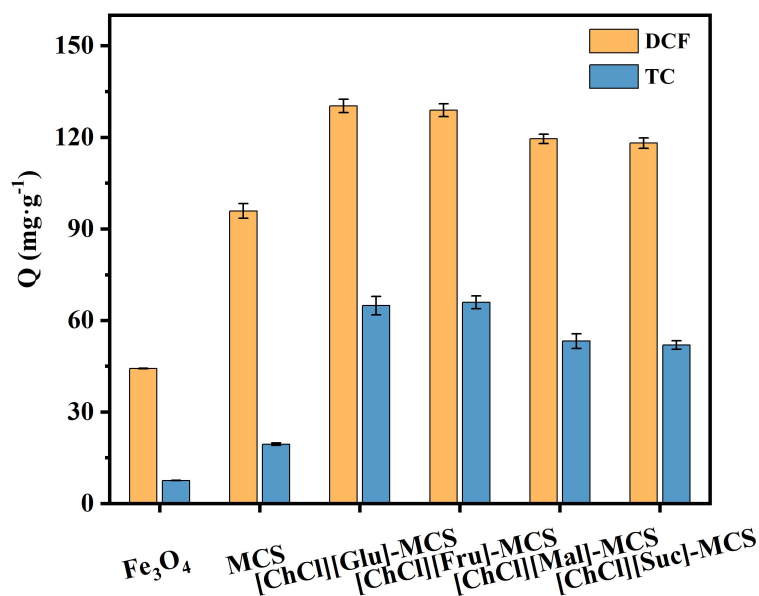


图 2-9 6 种吸附剂对 DCF 和 TC 的吸附容量

Figure 2-9 Adsorption capacity of six adsorbents on DCF and TC

2.3.3 MSPE 变量的优化

2.3.3.1 [ChCl][Fru]-MCS 质量的优化

通过将[ChCl][Fru]-MCS 的质量从 5 mg 到 30 mg 的变化,研究了吸附剂剂量对萃取过程的影响。如图 2-10 (a) 所示,随着[ChCl][Fru]-MCS 的加入质量的增加,单位吸附容量呈现持续下降趋势。当吸附量为 5 mg 时,吸附能力最佳。因此,后续实验选择 5 mg。

2.3.3.2 分析液体积的优化

为探究样品体积对[ChCl][Fru]-MCS 萃取性能的影响, 研究制备了 4-9 mL 不同体积的 DCF 溶液与 5 mg [ChCl][Fru]-MCS 进行反应, 详见图 2-10 (b)。可以明显地看出, 当溶液体积大于 5 mL 时, 吸附能力几乎保持不变, 因此, 5 mL 是 DCF 溶液的最佳体积。

2.3.3.3 洗脱剂的选择

选择合适的洗脱剂是保证吸附剂可重复使用的关键前提。本研究选择氢氧化钠、甲醇、10%乙酸、10%乙酸+5%乙醇、0.3g·mL⁻¹ 氯化钠、乙醇和 20%乙酸作为洗脱液。经上述洗脱后对 DCF 的二次吸附结果如图 2-10 (c) 所示。“无”表示的是未洗脱前的吸附效果, 结果表明, 将[ChCl][Fru]-MCS 用 20 %乙酸洗脱 1 h 后, 洗脱效果最好, 因此选择 20%乙酸作为最佳洗脱液 (有些图中因误差棒过小而无法明显展示)。

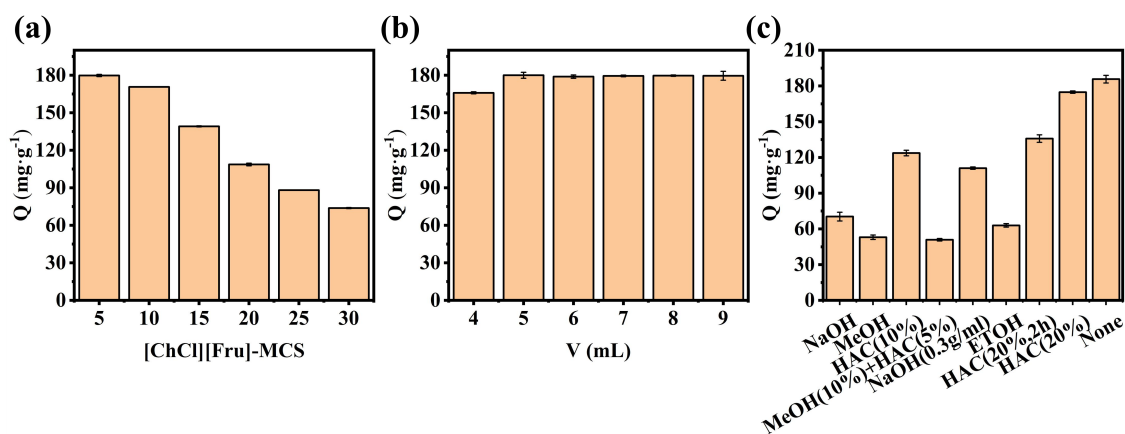


图 2-10 MSPE 变量的优化: [ChCl][Fru]-MCS 的质量 (a), DCF 溶液的体积 (b), 洗脱剂的类型 (c)

Figure 2-10 Optimization of the MSPE variables: the mass of the [ChCl][Fru]-MCS

(a), the volume of the DCF solution (b), the type of the eluent (c)

2.3.4 [ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 的吸附行为

2.3.4.1 吸附动力学

研究 PPCPs 的浓度和吸附时间有助于理解整体的动态吸附平衡过程。为了研究 [ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 的吸附动力学, 在 DCF 初始浓度为 0.6 mg·mL⁻¹ 时, 探究时间为 10、20、30、60、90 和 120 min 的吸附实验。在整个动力学吸附过程中, 均采用 5 mg 的 [ChCl][Fru]-MCS。如图 2-11 (a) 所示, 由于[ChCl][Cru]-MCS 的表面在吸附初期含有大量的活性位点, 因此在每个浓度下, [ChCl][Cru]-MCS 的吸附能力在 DCF 结合的 0-10 min 内迅速增加。然后, 随着时间的推移, 吸附位点逐渐被 DCF 占据, 吸附过程开始达到平衡。最后, 当时间为 2 h 时, 吸附动力学逐渐达到稳定状态。此外, 随着 DCF 浓度的增加, 吸

附能力明显增加（初始浓度从 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 增加到 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ）这可能是因为高浓度的 DCF 提高了吸附剂在达到吸附平衡之前的吸附部位的可用性。当 DCF 浓度较低时，当有限的 DCF 分子被[ChCl][Fru]-MCS 结合时，就留下了更多的饱和位点。因此，当 DCF 浓度较低时，远离吸附平衡，平衡吸附量较小，不能显示吸附剂的实际吸附性能。DCF 的初始浓度越高，DCF 与吸附位点的结合就越多，直到达到饱和吸附。采用拟二级动态模型对实验数据进行了分析，拟二级动力学模型方程如下所示：

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

式中， Q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为时间 t (min) 的实时吸附能力。 K_2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 为拟二级动力学模型的速率常数。 Q_e 是通过拟合拟二阶动力学模型得到的理论吸附能力。

基于拟二级动力学模型拟合的吸附曲线如图 2-11 (b) 所示，相关动力学参数见表 2-4，三条曲线的相关系数均大于 0.99，说明[ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 的吸附可以采用拟二级动力学模型描述。另外，DCF 的浓度分别为 0.1 、 0.3 和 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 对应的吸附量为 85.07 、 167.5 和 $178.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，与 DCF 根据拟二阶动力学模型计算 (88.26 、 170.1 和 $180.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 一致。结果表明，该吸附过程更接近于化学吸附。

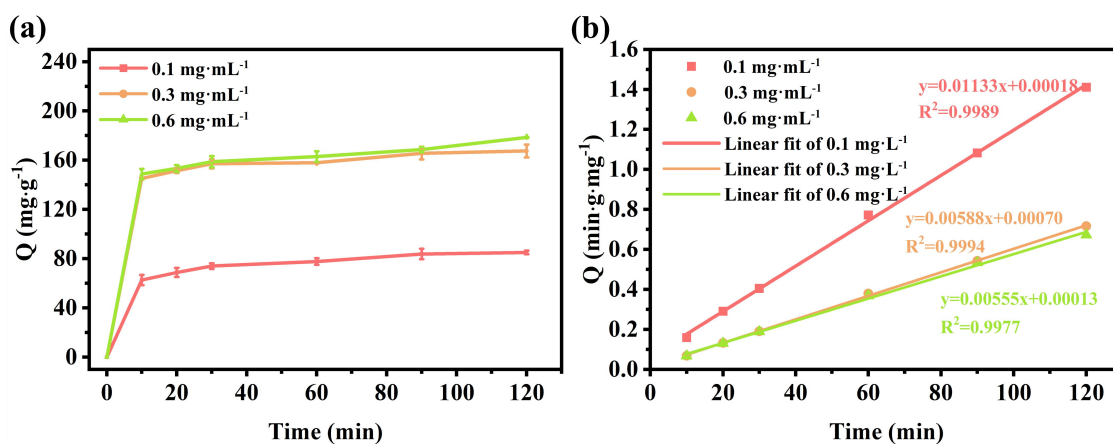


图 2-11 DCF 的吸附动力学 (a)，DCF 的拟二级动力学模型拟合曲线 (b)

Figure 2-11 Adsorption kinetics of DCF (a), fitting curves by pseudo second-order model for DCF (b)

表 2-4 拟二级模型拟合参数

Table 2-4 Fitting parameters of pseudo-second-order model

C_0 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Linear equation	$Q_{e,cal}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	K_2	R^2
0.1	$y=0.01133x+0.00018$	88.26	0.71	0.9989
0.3	$y=0.00588x+0.00070$	170.1	0.049	0.9994
0.6	$y=0.00555x+0.00013$	180.2	0.24	0.9977

2.3.4.2 吸附等温线

吸附等温线的结果如图 2-12 所示, (a) 图表示了 DCF 的初始浓度与[ChCl][Fru]-MCS 的吸附剂之间的关系。在 298 K 条件下, 在较低的浓度范围内, DCF 的吸附能力显著增加, 但随着 DCF 浓度的提高, [ChCl][Fru]-MCS 表面有限的活性吸附位点逐渐被占据。当初始浓度达到 $0.6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 吸附能力达到饱和。在 308 K 和 318 K 条件下也有相同的变化趋势, 且吸附量随着吸附温度的增加而下降。298、308 和 318 K 的平衡吸附能力分别为 190.8、123.8 和 113.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 结果表明, 吸附过程是放热的。本研究采用著名的 Langmuir 吸附等温线模型对已确定的数据进行模拟, 公式如下:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_l Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

其中 C_e ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 为吸附后 DCF 的平衡浓度。 Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 $Q_{\max}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 分别代表[ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 的平衡吸附能力和理论最大吸附能力。

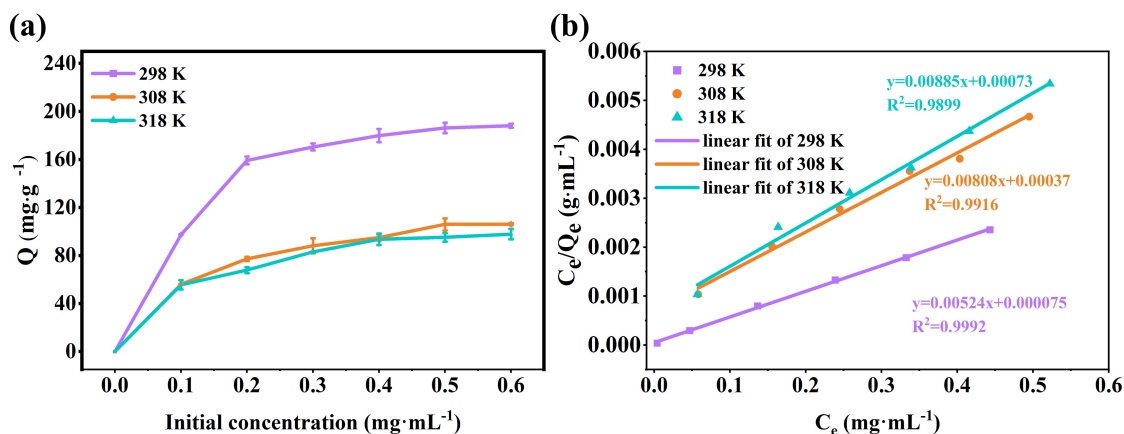


图 2-12 DCF 的吸附等温线 (a), 用 Langmuir 等温线模型拟合 DCF 的曲线 (b)

Figure 2-12 Adsorption isotherms of DCF (a), fitting curves by Langmuir isotherm model for DCF (b)

表 2-5 Langmuir 等温线模型拟合参数

Table 2-5 Fitting parameters of Langmuir isotherm models

Langmuir isotherm				
T (K)	Linear equation	$Q_{e,cal}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_l	R^2
298	$y=0.00524x+0.000075$	190.8	69.87	0.9992
308	$y=0.00808x+0.00037$	123.8	21.84	0.9916
318	$y=0.00885x+0.00073$	113.0	23.92	0.9899

Langmuir 等温线方程拟合曲线结果如图 2-12 (b) 和表 2-5 所示。由 Langmuir 模型得到的 DCF 拟合曲线相关系数 (R^2) 均大于 0.9899。结果表明, DES-MCS 对 DCF 的吸附过

程适合于 Langmuir 等温线模型,表明[ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 的吸附过程是单分子吸附^[118]。

2.3.5 抗干扰能力

在 DCF 存在的实际环境中,有许多共存的离子物种和中性物质可能会影响 DCF 的提取过程。为评估[ChCl][Fru]-MCS 的抗干扰能力,本研究选取水体中普遍存在的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 以及葡萄糖 (Glu)、脯氨酸 (Pro) 和蔗糖 (Suc) 等典型共存物质进行干扰实验,各共存离子的浓度为 $1.8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,为 DCF 浓度的 3 倍,以及其它吸附条件保持不变。通过系统研究这些物质对 DCF 萃取效率的影响,验证 [ChCl][Fru]-MCS 在实际复杂水体中的应用潜力。

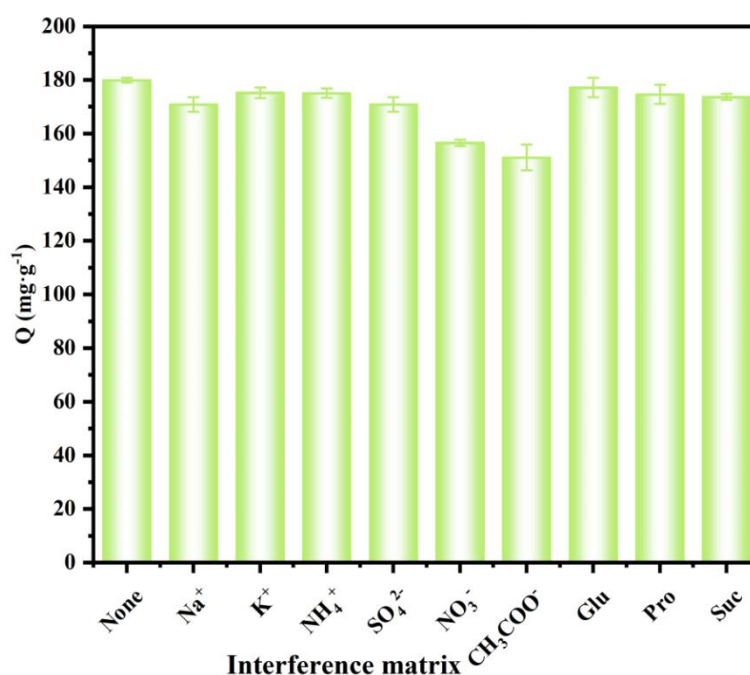


图 2-13 不同物种对 DCF 吸附容量的干扰

Figure 2-13 Interference of various species on adsorption capacity of DCF

从图 2-13 中表明,阳离子和中性物质的存在对吸附能力的影响较小,而阴离子的干扰能力强于阳离子和中性物质。阴离子的存在会降低[ChCl][Fru]-MCS 的吸附能力,这可能是由于阴离子与 DCF^- 竞争吸附位点所致。从理论上讲,二价阴离子的干扰能力比一价阴离子更明显,这可能是由于高价态造成的。但在本实验中,二价阴离子的抑制作用要小于一价阴离子。这可能是由于盐析效应^[74,119,120]。据报道^[121],当盐离子加入到水溶液中时,它们被电离并结合水分子到水化壳中。由于被分析物不能溶解在结合的水分子中,因此被分析物在水溶液中的溶解度降低了。结果,分析物与另一相(吸附剂)的分配增加了。因此,“盐析”效应可以提高[ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 的吸附作用。换句话说,盐离子的“盐

析”效应不利于它们与 DCF 的竞争吸附。由于二价阴离子的电荷密度高于一价阴离子，因此它会结合更多的水分子。因此，二价阴离子比一价阴离子更能促进 DCF 的吸附^[122]。总体而言，物质类型的变化对[ChCl][Fru]-MCS 的吸附行为影响不大，说明[ChCl][Fru]-MCS 具有较强的抗干扰能力。

2.3.6 吸附机理及再生实验的探讨

2.3.6.1 pH 分析

研究表明，DCF 与[ChCl][Fru]-MCS 的表面电荷性质均受溶液 pH 值调控。因此，我们探讨了不同的 pH 对[ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 吸附的影响。考虑到 DCF 在较低的 pH 下溶解度较低，pH 范围设为 5-10。如图 2-14 (a) 所示，吸附剂在 pH 为 5~6 时吸附能力增加，从 pH = 6-10^[123]呈下降趋势。显然，我们发现[ChCl][Fru]-MCS 在 pH = 6 下达到了最高的吸附能力。如前所述，[ChCl][Fru]-MCS 的 pI 为 7.39，这意味着[ChCl][Fru]-MCS 在 pI < 7.39 时，MCS 携带正电荷，反之 MCS 携带负电荷。DCF 的分布曲线如图 2-14 (b) 所示，DCF 的 pKa 为 4.15，当 pKa < 4.15 时，DCF 以带正电荷的为主。反之，DCF 则以带负电荷为主。当溶液的 pH 值为 6 时，[ChCl][Fru]-MCS 呈现正电荷，而 DCF 表面主要携带负电荷，因此在[ChCl][Fru]-MCS 和 DCF 之间出现了较强的静电吸引。在 pH = 7 时，吸附量小于在 pH = 6 时。这是因为当 pH 值从 6 到 7 之间变化时，[ChCl][Fru]-MCS 的正电荷减小，进一步削弱了静电效应。当 pH 高于 7.39 时，[ChCl][Fru]-MCS 带负电荷，而 DCF 也处于负电荷状态，因此[ChCl][Fru]-MCS 与 DCF 之间发生静电斥力，导致吸附能力逐渐下降。在 pH = 5 时，DCF 部分带正电荷，部分带负电荷，吸附剂与 DCF 之间同时发生静电吸引和静电斥力，所以，吸附能力低于 pH = 6。总之，静电相互作用很可能在吸附过程中起到了至关重要的作用。

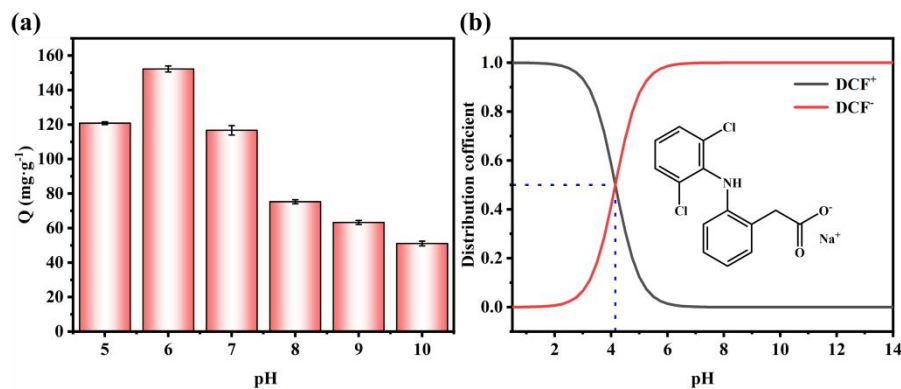


图 2-14 pH 值对[ChCl][Fru]-MCS 吸附 DCF 的影响 (a)，DCF 的分布曲线 (b)

Figure 2-14 Effect of pH on DCF adsorption by [ChCl][Fru]-MCS (a), distribution curve of DCF (b)

2.3.6.2 XPS 分析

为深入解析[ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 的吸附机制,我们通过高分辨 X 射线光电子能谱(XPS)对比分析了材料吸附 DCF 前后的化学状态变化,全谱的高分辨率能谱如图 2-15(a)所示

图 2-15(b)表示的是吸附前后 O1s 的 XPS 结合, [ChCl][Fru]-MCS 在 532.70、531.35 和 529.53 eV 处的三个结合能峰分别对应于 C=O、-OH 和 Fe-O^[124,125]。吸附 DCF 后,可以清楚地看到 Fe-O 键的面积减少,这可能是由于 DCF 的覆盖范围所致。同时,在 [ChCl][Fru]-MCS 中出现了 DCF 的 COO⁻ 峰,进一步说明 DCF 被成功地吸附在 [ChCl][Fru]-MCS 上。在吸附 DCF 后, C=O 和 -OH 的能量变化较高,说明 DCF 在 [ChCl][Fru]-MCS 上的吸附可能与氢键有关。换句话说, DCF 分子有 -COOH 基团,而 [ChCl][Fru]-MCS 在表面有许多羟基和其他基团。-COOH 和 -OH 的活性基团的结合能发现变化,表明与污染物之间是氢键作用力^[76,118]。因此, DCF 可以通过氢键与 [ChCl][Fru]-MCS 相互作用。

图 2-15(c)为 N1s 吸附前后的 XPS 结合能, N1s 的峰分为两个亚峰:一个峰在 399.47 eV 处属于 CS^[126]的 -NH₂, 另一个峰在 402.03 eV 处属于氯化胆碱的 N⁺(CH₃)。吸附后,结合能分别为 402、399.70 和 398.80 eV, 分别为 N⁺(CH₃)、-NH₂ 和 -NH。-NH 的新峰归因于 DCF 的成功吸附,以上结果验证了 DCF 的存在以及 [ChCl][Fru]-MCS 仅通过恒温震荡箱就能提取 DCF 的可行性。N⁺(CH₃)的结合能负向偏移 0.03 eV,说明了 [ChCl][Fru]-MCS 与 DCF 之间的静电相互作用。-NH₂的结合能从低能转移到高能场是氢键作用^[77]的直接证据。

图 2-15(d)为吸附前后 C1s 的 XPS 结合能, C=O、C-O/C-C 和 C-C 吸附前的结合能分别为 287.00、285.40 和 284.20 eV, 分别来自 CS 和 [ChCl][Fru]。经过 DCF 吸附后, C-C 的结合能几乎保持不变,说明没有参与吸附反应。而 C-O/C-N 从 285.40 eV 转移到较低的 284.33 eV,说明 C-O/C-N 可能参与了 DCF 的吸附。由于氢键相互作用, C=O 在 287.00 eV 处的峰值负偏移了 1.63 eV。此外,在 DCF 中,吸附后的 288.11 eV 峰属于 -COO⁻, 为 DCF 成功吸附了提供了直接证据^[119,39]。

在图 2-15(e)中,吸附前, Cl 2p 中 199.35 eV 和 197.50 eV 的结合能与 [ChCl][Fru]中的 [ChCl]有关。吸附后,结合能发生变化,说明 DCF⁻在 [ChCl][Fru]中与 Cl⁻发生离子交换,发生静电相互作用^[119,127]。

在图 2-15F 中, Fe2p 的结合能归属于 Fe₃O₄, 包括 Fe²⁺2p_{3/2}、Fe²⁺2p_{1/2}、Fe³⁺2p_{3/2} 和

$\text{Fe}^{3+}2p_{1/2}$, 吸附后的变化也表明它们参与了污染物的去除。

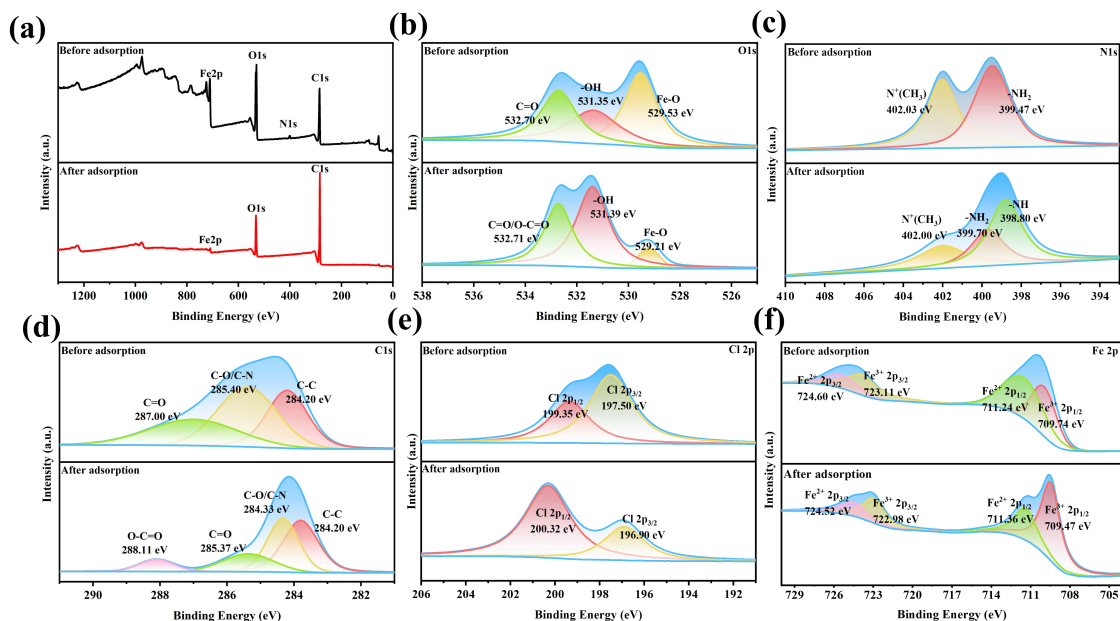


图 2-15 [ChCl][Fru]-MCS 和吸附 DCF 的全光谱 (a), O1s (b), N1s (c), Cl1s (d) 和 Cl2p (e) Fe2p (f) XPS 光谱的反卷积分析

Figure 2-15 Deconvolution analysis of full spectrum (a), O1s (b), N1s (c), Cl1s (d), and Cl 2p (e) Fe2p (f) XPS spectra of [ChCl][Fru]-MCS and with DCF adsorbed

2.3.6.3 红外分析

收集了 DCF、[ChCl]-MCS 和 [ChCl][Fru]-MCS 吸附后 ([ChCl][Fru]-MCS + DCF) 的 FT-IR 光谱, 结果如图 2-16 所示。对于 DCF, 3387 cm^{-1} 处的宽峰是由 N-H 组引起的, 而 745 、 1453 和 1576 cm^{-1} 处的典型谱峰分别是由 C-Cl、N-H 和 C-C 伸缩振动引起的。对于 [ChCl][Fru]-MCS, 在 3459 、 1648 、 1561 、 1427 、 1392 和 1080 cm^{-1} 处有 6 个峰分别归属于 -OH、C=O、N-H、-CN、-CH 和 C-O-C。对于 [ChCl][Fru]-MCS + DCF, 在 749 cm^{-1} ^[50] 处出现了一个新的峰, 这与 DCF 中的 C-Cl 的伸缩振动相对应, 证明了 DCF 被成功吸附。DCF 的 C-Cl 的振动, 证明了 DCF 被成功吸附。C=O 和 C-O-C 的峰值分别从 1648 和 1080 cm^{-1} 红移到 1635 和 1070 cm^{-1} 。N-H 伸缩从 1561 蓝移到 1567 cm^{-1} 。此外, DCF 中的 -COO- 伸缩振动被红移了 5 cm^{-1} 。此外, DCF 和 [ChCl][Fru]-MCS 的宽峰分别在约 3387 和 3459 cm^{-1} 处偏移。综上所述, DCF 与 [ChCl][Fru]-MCS 之间的相互作用是由于 N-HO 和 O-HO^[76,77,128] 的氢键的形成。综上所述, 在本研究中, [ChCl][Fru]-MCS 对 DCF 的吸附主要依赖于氢键和静电作用力。主要机理图如图 2-17 所示。

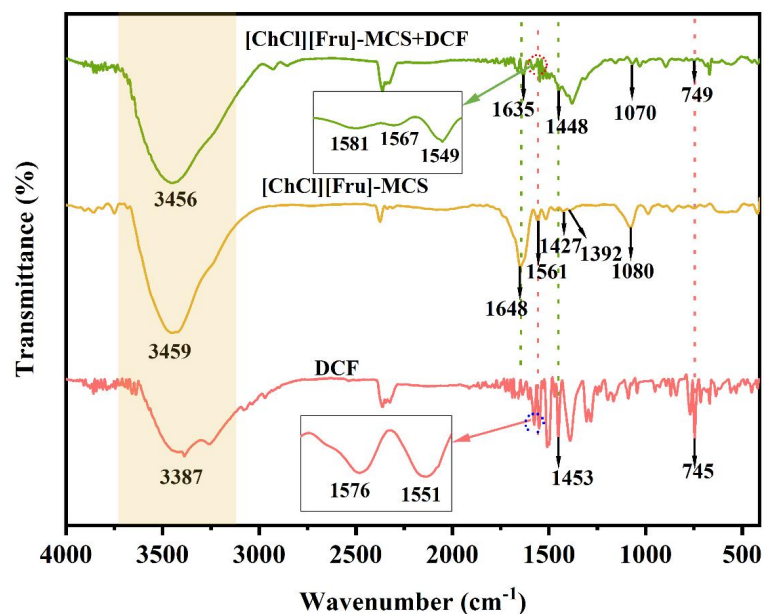


图 2-16 DCF、[ChCl][Fru]-MCS 和吸附 DCF 的[ChCl][Fru]-MCS-MCS 的 FT-IR 光谱

Figure 2-16 The FT-IR spectra of DCF, [ChCl][Fru]-MCS and [ChCl][Fru]-MCS with DCF adsorbed

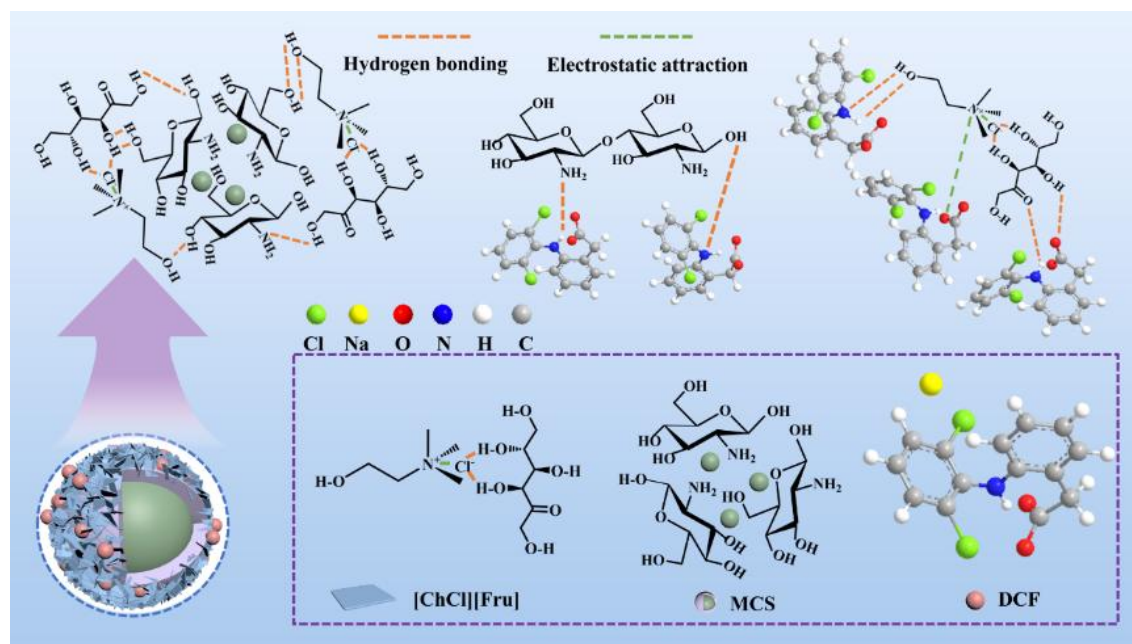


图 2-17 [ChCl][Fru]-MCS 和 DCF 之间的作用力示意图

Figure2-17 Illustration of the force between [ChCl][Fru]-MCS and DCF

2.3.6.4 [ChCl][Fru]-MCS 的再生与再利用

吸附剂的再生和再利用在工业应用中至关重要。因此，研究了该吸附剂的吸附-洗脱循环，以评价其实用性。根据条件优化的结果，选择 20 %的乙酸作为洗脱剂。

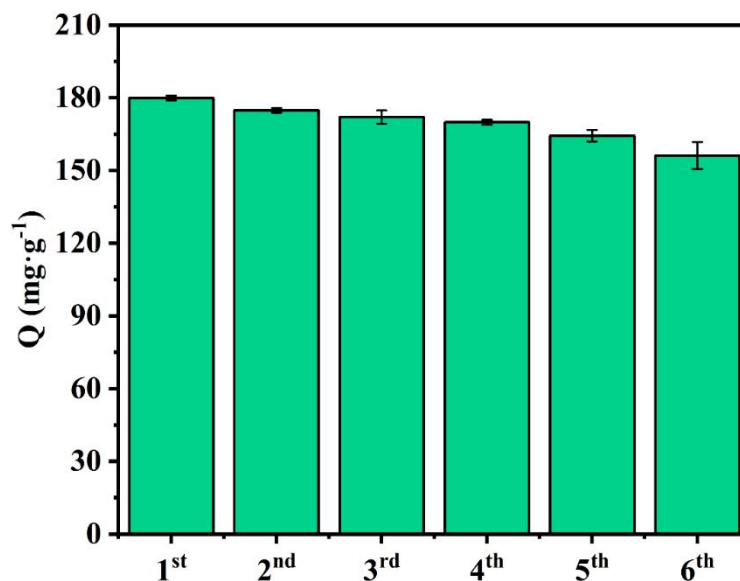
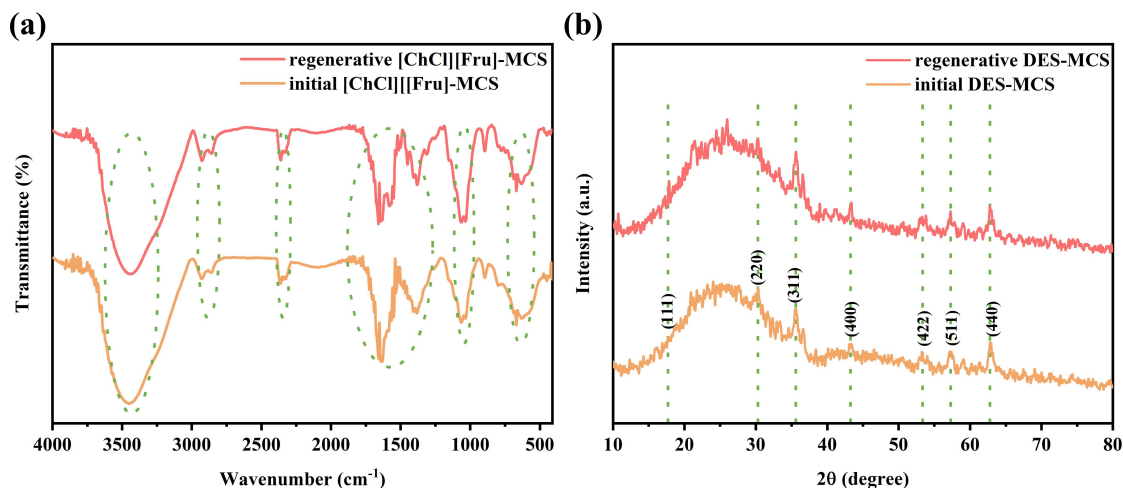


图 2-18 循环次数

Figure 2-18 Cycle times

图 2-18 表明, 经过连续 6 次吸附-洗脱实验, $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 对 DCF 仍具有良好的吸附能力, 吸附能力高达 $156 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。结果表明, 合成的 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 具有良好的工业适用性。

图 2-19 初始和再生 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 的 FT-IR (a) 和 XRD (b) 图谱Figure 2-19 FT-IR (a) and XRD (b) patterns of initial and regenerated $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$

为了进一步验证 6 次吸附-洗脱循环后再生的 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 晶型的完整性, 将 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 干燥, 并用 XRD 和 FT-IR 进行表征。如图 2-19 所示, 与初始的 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 相比, 其晶体形式和红外光谱峰经过连续 6 次吸附洗涤实验后, 几乎不受影响。因此, $[\text{ChCl}][\text{Fru}]\text{-MCS}$ 在整个吸附-洗脱过程中保持了结构和晶体形式的完整性。

可以预测,该在水污染防治领域具有较高的经济实用性和良好的应用前景。

2.3.7 实际水样

为了进一步研究[ChCl][Fru]-MCS 的实际应用能力,我们对自来水、湖水和河水等三种真实水样进行了吸附实验。最初,在三个水样中均未检测到 DCF。然后在水样中加入三种浓度分别为 10、20 和 30 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 DCF-标准品。分析结果见表 2-6。自来水、湖水和河水的回收率分别在 83.67-88.50%、79.30-85.59%和 82.37-86.97%之间。相应的相对标准差(RSDs)分别在 0.75-1.6%、0.55-3.6%和 0.45-3.6%之间。以上结果表明,该方法具有较好的准确性,适用于实际水样中微量 DCF 的分析。

表 2-6 实际水样中 DCF 的测定

Table 2-6 Determination of DCF in real water samples

Sample	Found ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Spiked ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Recovery (%)	RSD (%)
Tap water	-	10	85.18	1.60
	-	20	88.50	0.75
	-	30	83.67	0.86
Lake water	-	10	79.30	3.60
	-	20	84.41	0.66
	-	30	85.59	0.55
River water	-	10	82.37	3.60
	-	20	86.97	0.67
	-	30	84.30	0.45

2.3.8 方法学考察

为了评价该方法的准确性,测定了检测限(LOD)和定量限(LOQ)。当信噪比(S/N)分别为 3 和 10 时,LOD 和 LOQ 分别计算为 DCF 的最低浓度。DCF 获得的 LOD 和 LOQ 分别为 0.27 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 0.90 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。仪器的精密度和重现性实验如表 2-7 所示。通过检测 5 次提取的 DCF 相同上清液的吸光度,测定仪器的精密度。计算出的 RSD 为 0.71%,说明仪器精度较好。在相同的萃取条件下,对 5 组 DCF 溶液进行平行萃取实验,以验证了实验方法的可重复性。获得的 RSD 为 0.35%。方法学研究结果表明,该方法具有良好的可重复性。

表 2-7 精密度和重复性实验结果

Table 2-7 The results of precision and repeatability experiments

Experiment	Run/adsorption capacity ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)					RSD (%)
	1	2	3	4	5	
Precision	185.0	182.1	182.1	182.1	183.5	0.71
	1	2	3	4	5	
Repeatability	180.2	179.4	180.9	179.4	180.2	0.35

2.3.9 与其它方法比较

表 2-8 与其他报道的提取 PPCPs 方法的比较

表 Table 2-8 Comparison with other reported approaches for extracting PPCPs

PPCPs	Adsorbents	M (mg)	V (mL)	T (min)	Q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Refs.
DCF	LAC-1 ^a	10	20	90	44.33	[129]
DCF	MnFe ₂ O ₄ @SBC ^b	6.25	50	250	352.0	[130]
TC	DC-900 ^c	3	30	45	155.8	[131]
TC	DCPD-CS ^d	25	10	360	138.6	[132]
Ofloxacin	[BTBAC][Lac] ^e -MUiO-66-NH ₂	5	1	60	97.60	[118]
DCF	[ChCl][Fru]-MCS	5	5	120	180.2	This work

^a Lignite activated cokes

^b A MnFe₂O₄ functionalized magnetic sawdust-based biochar

^c Carbon-based materials

^d Brushite-chitosan.

^e Magnetic (Fe₃O₄) metalorganic framework was regulated by chloride/lactic acid-DES.

实验条件和与其他吸附剂的萃取性能的比较如表 2-8 所示^[118,129-132]。清晰可见，[ChCl][Fru]-MCS 的萃取效果高于所列的大多数吸附剂。虽然 MnFe₂O₄@SBC 对 DCF 具有显著的吸附能力，但与 [ChCl][Fru]-MCS^[130] 相比，它需要更大的吸附剂剂量和更长的吸附平衡时间。此外，在 [ChCl][Fru]-MCS 中引入磁性也加快了分离时间，简化了分离操作。此外，环保和绿色的性质是所开发的方法的优点之一。

2.4 结论

本研究采用 Fe_3O_4 和 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ -DES 修饰 CS 纳米颗粒, 合成了 DES-MCS, 开发了基于 DES-MCS 的磁性固相萃取方法, 并应用于 DCF 的分离。研究了 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ -MCS 的动力学和热力学过程, 得到了 $180.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在各种干扰离子的存在下, 对 DCF 的去除几乎没有影响。从机理研究可知, 氢键和静电相互作用在萃取过程中起着重要作用。重复实验表明, $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ -MCS 具有稳定的晶体结构和良好的重现性。总而言之, DES-MCS 绿色原料的优势和良好的提取性能, 使其成为 PPCPs 处理领域的候选友好吸附剂。

第3章 低共熔溶剂基磁流体结合涡流辅助技术用于染料的磁固相微萃取

3.1 引言

全球生活水平的提高和工业的快速发展导致废水排放量大幅增加。环境中的污染物浓度已超过安全水平,这一现状不仅严重影响了日常生活,更对人类健康构成直接威胁^[61,133]。尤其是有机染料,毒性很高,随着时间的推移对水生生态系统完整性及人体健康构成多层次威胁^[134]。孔雀石绿(MG)作为一种三苯甲烷阳离子染料,常用作杀菌剂和着色剂。其在水环境中的高溶解度和持久性会导致水生生物的肝脏、肾脏和神经损伤^[135]。同MG一样,亮绿(BG)^[136],也属于三苯甲烷阳离子染料,由于其广泛应用于纺织工业和其他行业,进而导致大量染料排放到水体中。BG具有引起胃肠道刺激,导致腹泻和呕吐等不良反应的弊端。此外,接触后还会引起皮肤刺激^[137]。因此,从水中去除这些染料(MG和BG)是一项紧迫的环境挑战。在传统的染料去除方法中,如液-液萃取^[138]和固相萃取^[139]等方法,往往存在加工时间长、使用有毒溶剂和提取剂消耗大等缺点。因此,迫切需要开发更有效的方法从废水中提取MG和BG。

微型化与环境友好型分析方法的开发是绿色分析化学的核心发展方向。因此,涡流辅助分散微固相萃取(VA-D- μ SPE)作为一种新型分离方法越来越受到人们的关注^[140]。该方法借助涡流混合将纳米/微米级萃取剂分散在样品溶液中。它具有提取剂的低消耗以及由于萃取剂和分析物之间接触面积的增加而增强的传质的优点。然而,目前此方法中常用的提取剂是通过离心步骤分离的,具有费时且过程复杂的缺点。因此,寻找一种更有效的分离方法是非常有必要的。铁磁流体具有强磁化率特性,因其分离过程简便,已成为微萃取领域的热门萃取剂。该流体是通过将磁性纳米粒子分散到载体液体中而形成的胶体悬浮液。常见的磁性纳米粒子包括磁铁矿、磁赤铁矿和铁与其他氧化态金属的混合物。其中, Fe_3O_4 因其成本低、毒性低、合成简单、饱和磁化强度高而得到最广泛的应用。然而,由于磁偶极吸引和范德华相互作用, Fe_3O_4 纳米粒子易结块,这种情况会损害铁磁流体的稳定性。为了解决这个问题,通常会对纳米颗粒进行表面涂层处理。3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)是一种常用的硅烷化剂,用于改性材料表面^[141]。APTES修饰不仅提供了与纳米粒子的稳定结合,增强了铁磁流体的稳定性,还引入了大量的氨基官能团,增强了分析

物的提取能力^[142]。此外，载液的选择至关重要，因为它占铁磁流体的 90%至 97%，并主导着其物理化学性质。传统的载液，如有机溶剂具有高毒性，不符合绿色化学的原理。因此，寻找更环保的替代品对于提高铁磁流体的环境可持续性和萃取性能至关重要。

DESs 代表了新一代绿色溶剂，由 HBDs 和 HBAs 组成^[143]。Abbott 等人^[2]于 2003 年首次发现了 DES，由于其无毒性、易于制备和结构可设计性，DES^[144]作为环保溶剂越来越受欢迎。最初，大多数 DES 是亲水性的，由于与水的强烈相互作用可能其导致分解，这限制了它们在水性介质中的应用。然而，van Osch 等人^[145]在 2015 年开发的疏水性 DES 克服了这一局限性。这些疏水性 DESs 大部分由癸酸和长链烷基季铵盐组成。通过使用疏水性物质作为原料，减少 DES 和水分子之间的氢键相互作用，实现了 DES 在水溶液中的稳定，从而为疏水性 DES 在水环境中的提取和分离过程中的应用带来了明显的优势。近年来，疏水性 DES 已被广泛用作铁磁流体制备中的载液。例如，Zheng 等人^[146]开发了一种基于由酚、己酸和乙酸组成的三元疏水 DES 的铁磁流体，对水、茶和果汁中的手性杀菌剂的回收率为 83.0-101.7%表现了良好回收率。Dil 等人^[147]制备了一种 (Fe_3O_4 -OA-DES) 铁磁流体，用于测定甲芬那酸。结果表明，尿液样品的回收率在 80.25%至 97.44%之间，RSD 值低于 4.60%。鉴于基于 DES 的铁磁流体表现出的优异萃取效率，进一步扩大铁磁流体的类型及其应用至关重要。

本研究制备了由 APTES 包覆的 Fe_3O_4 纳米粒子和疏水性 DES 组成的新型铁磁流体 ($\text{DES-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$)，并将其与涡流辅助磁分散微固相萃取 (VA-D- μSPE) 结合用于染料分离。DESs 是通过使用百里酚 ([Thym]) 作为 HBD，薄荷醇 ([Ment])、正癸醇 ([n-Deca]) 和 N, N-二甲基甲酰胺 ([N, N-Dime]) 作为 HBA 合成的。选择四种染料，包括阳离子孔雀石绿 (MG) 和亮绿 (BG)，以及阴离子苋菜红 (AM) 和柠檬黄 (LY) 作为目标染料，以探索铁磁流体的萃取选择性。整个萃取过程如方案 3-1 所示。对 $\text{DES-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体的结构进行了系统表征，并研究了盐浓度、pH 值、提取时间和提取剂体积的影响。此外，还评估了萃取剂的抗干扰能力，并讨论了萃取机理。证明了提取剂在真实水样（如自来水、校园湖水和长江水）中提取 MG 和 BG 的能力。

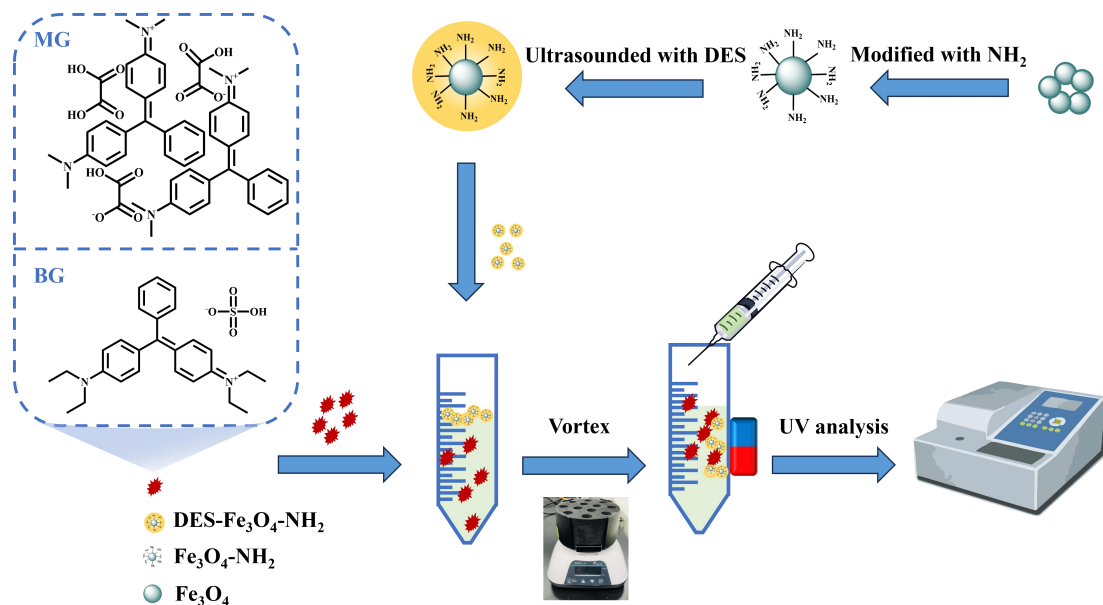


图 3-1 DES-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体的制备及其在阳离子染料（MG 和 BG）萃取中的应用

Figure 3-1 Preparation of DES-Fe₃O₄-NH₂ ferrofluids and their application in extraction of cationic dyes (MG and BG)

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料和仪器

本实验所用的药品无需进一步纯化，均为分析纯，主要试剂列于表 3-1 和 3-2。

表 3-1 实验所用化学试剂

Table 3-1 Chemical reagents used in the experiment

样品名称	分子式或英文缩写	生产厂家
孔雀石绿	MG	阿拉丁
亮绿	BG	国药
苋菜红	AM	国药
胍黄	LY	国药
百里酚	[Thym]	阿拉丁
薄荷醇	[Ment]	阿拉丁
正癸醇	[n-Deca]	阿拉丁
(3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷	APTES	国药
N, N-二甲基甲酰胺	[N, N-Dime]	泰坦
硫酸钠	Na ₂ SO ₄	苏强化工

续表 3-1 实验所用化学试剂

Table 3-1 Chemical reagents used in the experiment

样品名称	分子式或英文缩写	生产厂家
硫酸镁	Mg ₂ SO ₄	国药
乙酸钠	CH ₃ COONa	国药
葡萄糖	Glu	阿拉丁
柠檬酸钠	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	国药

表 3-2 实验仪器

Table 3-2 Experimental instruments

仪器	型号	厂家
紫外分光光度计	UV-2600	日本岛津公司
分析天平	PX224ZH-E	奥克斯仪器有限公司
傅里叶变换红外光谱	Prestige-21	日本岛津公司
pH 测定仪	PHS-25	上海仪电科学仪器有限公司
离心机	L-600A	湖南湘仪实验仪器有限公司
恒温振荡箱	SHZ-82A	南京大卫仪器设备有限公司
振动试样磁力计	EV11	美国 MicroSense 公司
涡旋搅拌器	VM-T2	泰坦科技有限公司
热重分析仪	STA 449C	德国 Netzsch 公司
X-射线衍射仪	D/Max 2500	日本 Rigaku 公司
Zeta 电位分析仪	ZS90S	美国 Marvin 公司
烘箱	DHG-914141A	上海精宏实验设备有限公司
磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华有限责任公司

3.2.2 磁流体的制备

3.2.2.1 DES 的制备

DESs 的制备是通过将百里酚 ([Thym]) 与薄荷醇 ([Ment])、正癸醇 ([n-Deca]) 和 N, N-二甲基甲酰胺 ([N, N-Dime]) 在 90 °C 的油浴中混合 40 min 合成, 三种 DES 组分的摩尔比分别为 5:1, 1:1 和 1:1。三种 DES 的组成和结构分别如表 3-3 和图 3-2 所示。选取

了[Thym]和[n-Deca]为材料代表加入至圆底烧瓶中结合磁力搅拌器进行制备，直至获得透明均匀的液体。[Thym][n-Deca]的具体合成路线如图 3-3 所示。

表 3-3 合成 DESs 的组成

Table 1 Components of the synthetic DESs

HBD	HBA	Molar ratio (HBA:HBD)	Abbreviation
Thymol	Menthol	5:1	[Thym][Ment]
Thymol	n-decanol	1:1	[Thym][n-Deca]
Thymol	N, N-dimethylformamide	1:1	[Thym][N, N-Dime]

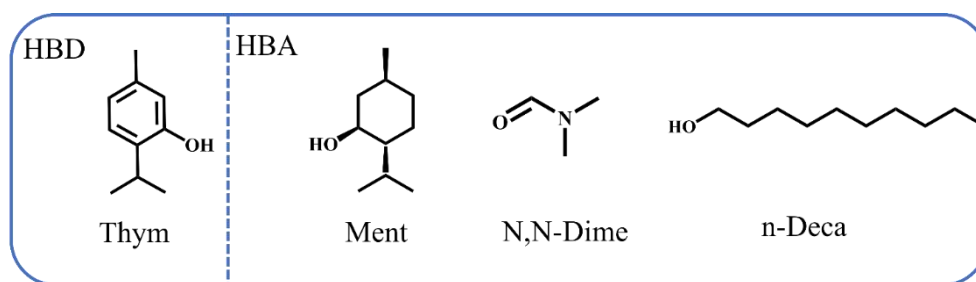


图 3-2 HBD 和 HBA 的结构

Figure 3-2 Structures of the HBD and HBAs

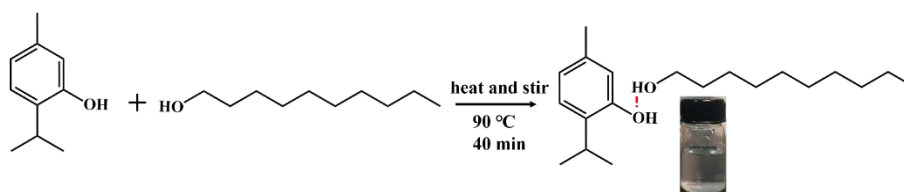


图 3-3 [Thym][n-Deca]的制备路线

Figure 3-3 The preparation route for [Thym][n-Deca]

3.2.2.2 Fe₃O₄ 纳米颗粒的制备

具体详细步骤见第 2.2.2.2 章

3.2.2.3 Fe₃O₄-NH₂ 的制备

将提前制备完成的 Fe₃O₄ 纳米颗粒称取 2 g 和 100 mL 乙醇的混合物在三口烧瓶中超声处理 10 min，然后将 APTES 逐滴加入混合物中，并继续超声处理 20 分钟。超声结束之后，向混合溶液中通入 N₂，30 min 以去除三颈烧瓶内的 O₂。然后将三颈烧瓶转移到恒温水浴锅中于 40 °C 下搅拌 24 h。反应结束后，用乙醇洗涤产物 Fe₃O₄-NH₂，并在 40 °C 的烘箱中干燥 24 h^[118]。

3.2.2.4 DES 基流体的制备

将合成的三种 DES, 即[Thym][Ment]、[Thym][n-Deca]和[Thym][N, N-Dime], 用于基于 DES 的铁磁流体的制备。通过在 7 mL 离心管中超声混合 25 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 纳米颗粒和 1 mL 相应的 DES 40 min 来制备铁磁流体^[148]。将得到的 DES- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体储存在冰箱中。

3.2.3 染料标曲的测定

使用 100 mL 的容量瓶制备四种染料 (MG, BG, AM 以及 LY) 的标准液 ($1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), 然后将四种染料的标准液分别稀释 6 种不同的浓度, 再用紫外分光光度计在其最大吸收波长下进行测定, 4 种染料的最大吸收波长分别为 617、624、520 和 426 nm, 结果如下图所示:

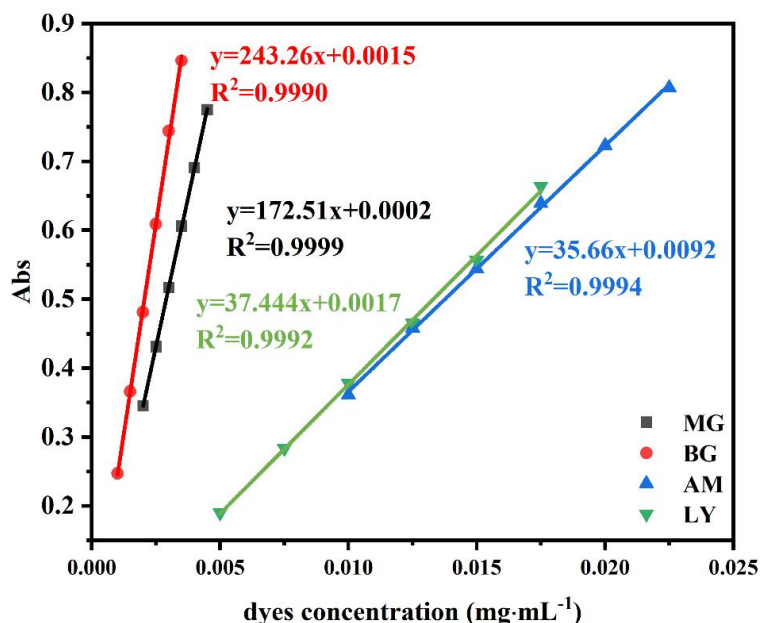


图 3-4 MG, BG, AM 以及 LY 四种染料的标准曲线图

Figure 3-4 Standard curves of four dyes, MG, BG, AM and LY

3.2.4 涡流辅助分散微固相萃取

阳离子染料 MG 和 BG, 以及阴离子染料 AM 和 LY 被选为目标分析物。在提取实验中, 将 4 mL 浓度为 $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的染料溶液和 100 μL 铁磁流体加入 7 mL 离心管中, 涡流 10 分钟, 以确保铁磁流体与染料完全接触。然后, 使用磁铁分离铁磁流体, 收集上清液进行紫外可见分光光度计分析。MG、BG、AM 和 LY 的紫外-可见光检测的最大吸收波长分别为 617、624、520 和 426 nm^[149,150]。所有提取实验均进行三次。提取效率使用以下公式计算:

$$E(\%) = (C_e - C_0) / C_0$$

其中 C_0 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和 C_e ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 是染料溶液的初始和平衡浓度。

富集系数计算如下：

$$EF = \frac{C_{er}}{C_i}$$

其中 C_{er} ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和 C_i ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 是提取相和初始相浓度。

3.3 结果与讨论

3.3.1 DES 的表征

FT-IR 是验证 DES 中氢键形成的关键技术。图 3-5 (a) 展示了 [Thym]、[n-Deca] 和 [Thym][n-Deca] 的 FT-IR 谱图。其中, 3410 cm^{-1} , 3414 cm^{-1} 处的峰值分别归属于 [Thym] 和 [n-Deca] 中的 O-H 伸缩振动^[151]。然而, 在 [Thym][n-Deca] 谱图中观察到 O-H 伸缩振动移动到 3441 cm^{-1} 。[Thym] 和 [n-Deca] 中的 C-O 伸缩振动最初分别位于 1246 cm^{-1} 和 1249 cm^{-1} 处^[152]。然而, 在 [Thym][n-Deca] 的光谱中, 这些峰移到了 1242 cm^{-1} 。以上结果表明 [Thym][n-Deca] 的制备成功。对于另外两种 DES 的结构也通过 FT-IR 进行了表征, 如图 3-5 (b) 所示, 在 [Thym][Ment] 的光谱中, 1226 cm^{-1} 处的峰被确定为 [Thym] 中的 C-O 伸缩振动。 2869 cm^{-1} 和 2960 cm^{-1} 之间的谱带属于 [Ment] 中的 C-H 伸缩振动。在 [Thym][N, N-Dime] 的光谱中, 1666 cm^{-1} 和 1231 cm^{-1} 处的峰则分别对应于 [N, N-Dime] 和 [Thym] 中的 C=O 伸缩振动^[153,154]。

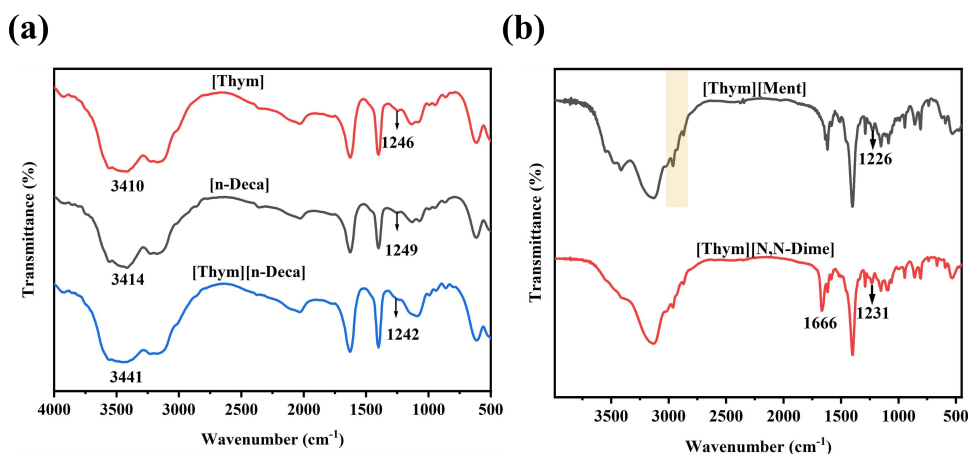


图 3-5 [Thym]、[n-Deca]和[Thym][n-Deca]的 FT-IR 光谱 (a) , [Thym][Ment]和[Thym][N, N-Dime]的 FT-IR 红外光谱 (b)

Figure 3-5 The FT-IR spectra of [Thym], [n-Deca], and [Thym][n-Deca] (a), the FT-IR spectra of [Thym][Ment] and [Thym][N,N-Dime] (b)

^1H NMR 也是表征 DESs 结构的关键方法。如图 3-6 所示，与[Thym]和[n-Deca]的光谱相比，[Thym][n-Deca]的光谱没有显示出额外的峰，这表明在[Thym][n-Deca]的形成过程中没有发生化学转化。然而，在化学变化中观察到了变化。具体来说，在[Thym][n-Deca]中，[Thym]的 O-H 化学位移从 9.07 ppm 变为 9.05 ppm。同样，在[Thym][n-Deca]中，[n-Deca]的 O-H 化学位移从 4.33 ppm 变为 4.36 ppm。这些位移可归因于[Thym][n-Deca]的共析结晶，它降低了 O-H 基团周围的电子密度，导致化学位移移动。总之，这些观察证实了 [Thym][n-Deca]^[155]的成功合成。

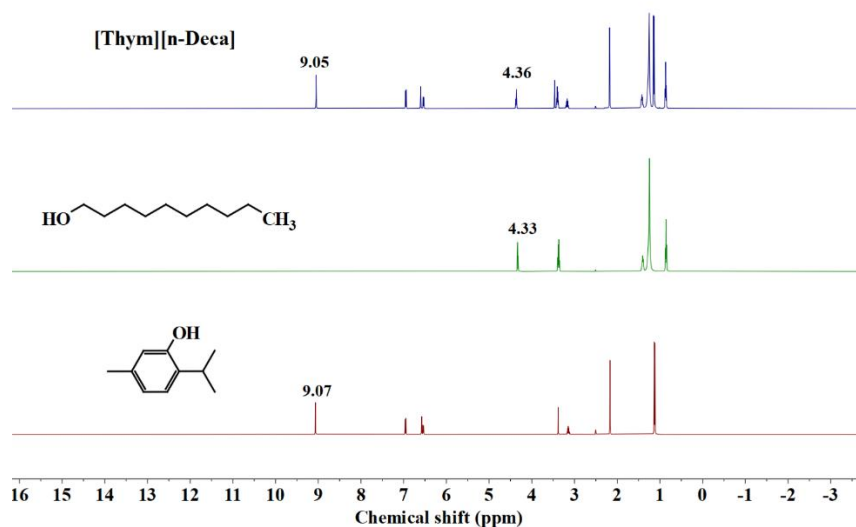


图 3-6 [Thym]、[n-Deca]和[Thym][n-Deca]的 ^1H NMR 光谱

Figure 3-6 ^1H NMR spectra of [Thym], [n-Deca], and [Thym][n-Deca]

3.3.2 DES- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体的表征

为了确保铁磁流体的成功制备，选择[Thym][n-Deca]- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 作为一系列表征实验的代表性铁磁流体。 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 、[Thym][n-Deca]- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}$ 和[Thym][n-Deca]的 FT-IR 光谱如图 3-7 (a) 所示。在 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 和[Thym][n-Deca]- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 的光谱中观察到 615 cm^{-1} 处为 Fe-O 的特征吸收峰，证实了 Fe_3O_4 纳米粒子的存在于 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 、[Thym][n-Deca]- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}$ 中^[156]。对于[Thym][n-Deca]的光谱， 3441 cm^{-1} 和 1242 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 O-H 和 C-O 键^[157]。[Thym][n-Deca]- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 形成后，[Thym][n-Deca]中 O-H 和 C-O 的峰分别移动到 3394 cm^{-1} 和 1238 cm^{-1} ^[155]。这种转变表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 和 [Thym][n-Deca]之间存在氢键。这些结果与之前的研究^[46,158]一致，该研究报告称，氢键是铁磁流体中磁性纳米粒子和 DES 之间的主要相互作用。

通过 XRD 表征确认了所制备材料,包括 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 和 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 晶体结构。如图 3-7 (b) 所示, Fe_3O_4 在 2θ 值 18.20° 、 30.34° 、 35.56° 、 43.36° 、 53.84° 、 57.20° 和 62.86° 处显示出七个特征峰,分别对应于 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面^[159]。这些峰在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 中也可检测到,表明 Fe_3O_4 的晶体结构在用 APTES 官能化后保持完整。对于 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$, 在 20° 左右观察到一个宽的衍射峰,属于 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]$ ^[160]。通过观察这一结果,结合 Fe_3O_4 峰的存在,证明了 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体的成功制备。此外, Fe_3O_4 尖锐峰的强度降低,趋于无定形,表明 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 之间形成了氢键^[160]。

采用 VSM 在 -1000 至 1000 Oe 磁场范围内对合成材料的磁性能进行了测试。如图 3-7 (c) 所示, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 和 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 的饱和磁化强度分别为 69.47、42.85 和 $0.83 \text{ em}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这种饱和磁化强度的逐渐降低的情况可归因于 Fe_3O_4 表面被 APTES 覆盖,随后被 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 表面的 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]$ 包覆。磁化强度的显著下降证实了铁磁流体的成功制备。此外,图 3-7 (c) 中的插图表明,铁磁流体可以很容易地通过磁铁与溶液分离。

采用 TGA 对 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体的热稳定性进行了探究。 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 和 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 的 TGA 曲线如图 3-7 (d) 所示。 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 表现出相似的热行为,当加热到 900°C 时,重量损失分别为 11.26% 和 11.28%。在 0°C 至 200°C 之间观察到的重量损失归因于磁性纳米颗粒表面结合水或是自由水的蒸发。此外,在 280°C 下, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 的重量明显减轻,这可能是 APTES 分解的结果。在 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体的情况下,分解发生在大约 136.2°C ,这种情况主要是由于 DES 的分解。随着温度进一步升高到 900°C ,观察到 97.07% 的显著重量损失。该结果证实,载液占铁磁流体主要成分的 90% 至 97%^[161]。此外,据报道,基于 DES 的铁磁流体的热稳定性主要取决于 DES 载体的热稳定性,DES 的沸点较低导致纳米粒子和 DES 之间的氢键较弱^[162,163]。本研究中 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 和 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体的 TGA 曲线比较支持了这一结论。另外,在 $0\text{-}100^\circ\text{C}$ 的温度范围内, $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 的重量损失仅为 4.46% 左右,表明 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体在 100°C 以下具有热稳定性,因此可以在室温下有效地用作萃取剂。

使用动态光散射 (DLS) 分析探索了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 和 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 的尺寸分布。图 3-7 (d) 显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 的平均粒径为 310.7 nm。将 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 分散到 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]$

中后，所得铁磁流体的平均粒径为 1406.0 nm。粒径的显著增加证实了 [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体的成功制备。

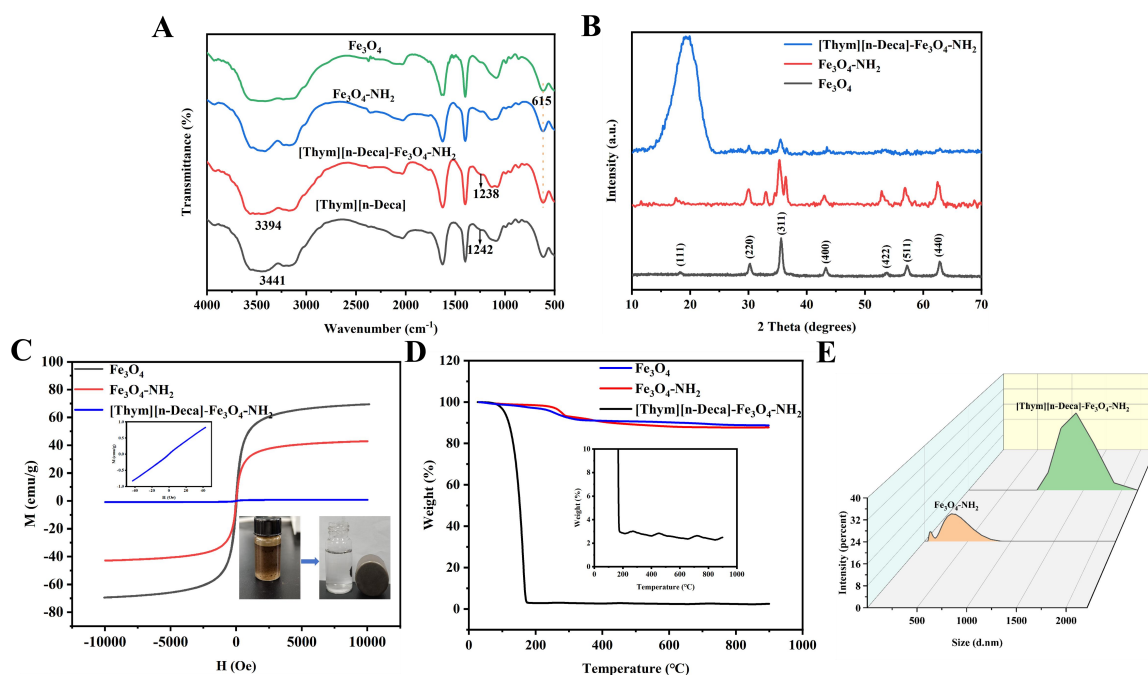


图 3-7 材料的特性: FT-IR 光谱 (a), XRD 图谱 (b), VSM 曲线 (c), TG 曲线 (d) 和粒度分布 (e)

Figure 3-7 Characterization of the materials: FT-IR spectra (a), XRD patterns (b), VSM curves (c), TG curves (d), and particle size distribution (e)

3.3.3 DES 基铁磁流体的选择

选择了三种基于 DES 的铁磁流体，包括 [Thym][Ment]-Fe₃O₄-NH₂、[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 和 [Thym][N,N-Dime]-Fe₃O₄-NH₂，用于萃取阳离子染料（MG 和 BG）和阴离子染料（AM 和 LY）。从图 3-8 可以看出，三种铁磁流体对染料的萃取效率依次为：MG > BG > AM > LY。与阴离子染料相比，铁磁流体表现出对阳离子染料的选择性萃取。我们认为这种现象有以下几个原因，首先，染料的疏水性对其萃取效率起着重要作用。染料的疏水性可以通过辛醇/水分配系数的对数（log *K_{ow}*）来评估。如表 3-4 所示，MG、BG、AM 和 LY 的 log *K_{ow}* 值通过 ALOGPS 估算分别为 4.75、2.02^[164]、-2.60^[165] 和 -1.76^[165]。Log *K_{ow}* 值越高，表明疏水性越强。因此，染料的疏水性顺序为：MG > BG > LY > AM。然而，在本研究中使用的三种 DES，包括 [Thym][Ment]、[Thym][n-Deca] 和 [Thym][N, N-Dime]，本质上是疏水的。在提取过程中，疏水性更强的染料更有可能分布到铁磁流体的疏水 DES 相中。然而，与 LY 相比，DES 基铁磁流体对 AM 的萃取效率很高，这与它们的疏水性顺

序相反。这可能是由于 AM 和 LY 之间的 $\log K_{ow}$ 值差异很小。此外, AM 比 LY 含有更多的苯环, 导致 DES 基铁磁流体中 AM 和[Thym]之间的 π - π 相互作用比 LY 和[Thym]之间的更强。其次, 萃取染料的选择性与铁磁流体的电荷特性也有关。为了研究铁磁流体在提取过程中的存在形式, 将铁磁流体与超纯水混合, 涡流, 然后磁分离。用 pH 计分析剩余溶液的 pH 值。发现基于[Thym][Ment]、[Thym][n-Deca]和[Thym][N, N-Dime]的铁磁流体的 pH 值分别为 2.90、2.95 和 2.66。这些酸性 pH 值表明, 铁磁流体在水溶液中带负电荷, 导致对阳离子染料的静电吸引和对阴离子染料的排斥。为了进一步说明铁磁流体的萃取性能, 图 3-9 (a) (b) (c) (d)、3-9 (e) (f) (g) (h) 和 3-9 (i) (j) (k) (l) 分别显示了四种染料在[Thym][n-Deca]-、[Thym][Ment]-和[Thym][N, N-Dime]-基铁磁流体提取前后的紫外-可见吸收曲线。从图 3-9 (a, b, c, d) 可以看出, 经[Thym][n-Deca]基铁磁流体提取后, MG 和 BG 的 UV-vis 吸光度显著降低, 而 AM 和 LY 的吸光度几乎保持不变。结果表明, [Thym][Ment]基铁磁流体对阳离子 MG 和 BG 表现出选择性萃取。[Thym][Ment]基铁磁性流体 (图 3-9 (e, f, g, h)) 和[Thym][N, N-Dime]基铁流体 (图 3-9 (i, j, k, l,)) 也观察到了类似的选择性。在三种铁磁流体中, [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 对阳离子染料的萃取效率最高。因此, 在后续实验中, 我们选择了[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体来萃取 MG 和 BG (图中因误差棒过小而无法明显展示)。

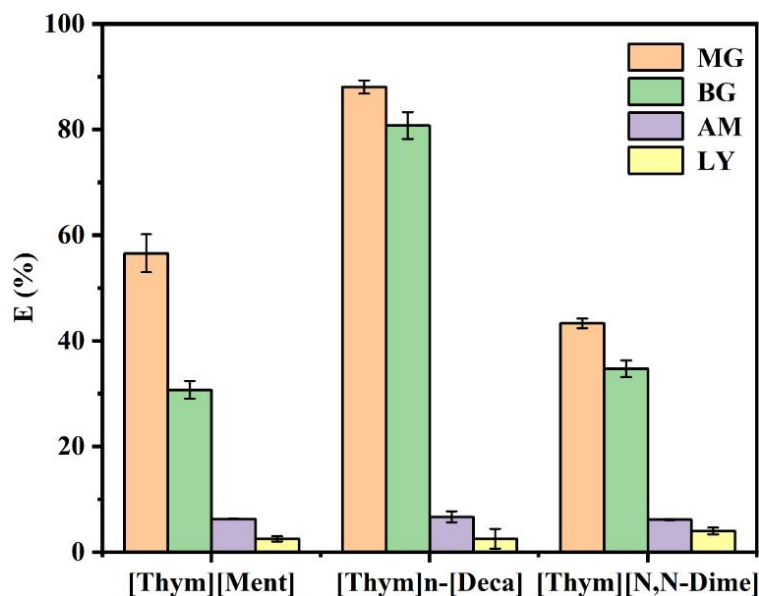


图 3-8 三种 DES-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体萃取阳离子染料 (MG 和 BG) 和阴离子染料 (AM 和 LY)

Figure 3-8 Extraction of cationic dyes (MG and BG) and anionic dyes (AM and LY) by three types of DES-Fe₃O₄-NH₂ ferrofluids

表 3-4 所研究染料的结构和性质

Figure 3-4 The structures and properties of the studied dyes

Name	Chemical structure	Log K_{ow}	Abbreviation
Malachite green oxalate		4.75	MG
Brilliant green		2.02 [164]	BG
Amaranth		-2.60 [165]	AM
Lemon yellow		-1.76 [165]	LY

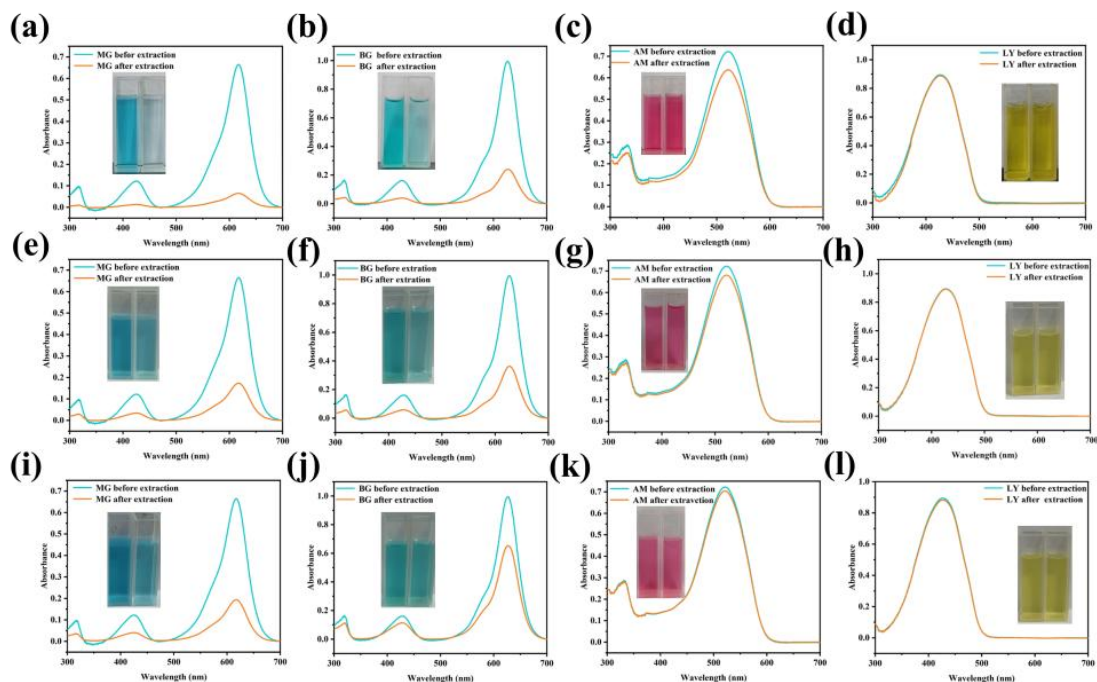


图 3-9 DES-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体萃取前后染料溶液的紫外可见光谱及实际照片：

[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 萃取 MG (a) , BG (b) , AM (c) , LY (d) , [Thym][Ment]-Fe₃O₄-NH₂ 萃取 MG (e) , BG (f) , AM (g) , LY (h) , [Thym][N,N-Dime]-Fe₃O₄-NH₂ 萃取 MG (i) , BG (j) , AM (k) , LY (l)

Figure 3-9 The UV-Vis spectra and actual photos of dye solutions before and after extraction by

DES-Fe₃O₄-NH₂ ferrofluids: Extraction of MG (a), BG (b), AM (c), and LY (d) by

[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂, extraction of MG (e), BG (f), AM (g), and LY (h) by [Thym][Ment]-Fe₃O₄-NH₂,

and extraction of MG (i), BG (j), AM (k), and LY (l) by [Thym][N, N-Dime]-Fe₃O₄-NH₂

3.3.4 提取条件的优化

3.3.4.1 DES 中摩尔比的优化

DES 是萃取剂的关键组分，萃取剂和分析物之间的相互作用受到 DES 中原料比例的影响^[166]。本节探讨了[Thym]和[n-Deca]的不同摩尔比对使用[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体萃取 MG 和 BG 效率的影响。具体来说，DES 是以[Thym]与[n-Deca]的不同摩尔比合成的，然后将其与 Fe₃O₄-NH₂ 纳米粒子结合形成相应的铁磁流体。如图 3-10 所示，铁磁流体对 MG 和 BG 的萃取效率随着 DES 中[Thym]摩尔比的增加而先增加后降低，在 [Thym]:[n-Deca]摩尔比为 1: 1 时达到最大值。提取效率的变化可归因于 DES 的 HBD 和 HBA 成分与染料之间的明显相互作用。[Thym]和[n-Deca]都具有羟基官能团，使它们能够通过氢键与染料相互作用。此外，[Thym]组分含有苯环，这使其能够与芳香染料进行 π - π

堆积相互作用。相比之下，具有长烷基链的[n-Deca]组分促进疏水相互作用。随着[Thym]与[n-Deca]的摩尔比变化，这些 π - π 堆积和疏水相互作用的相对强度也相应变化。在 1:1 的摩尔比下实现了最佳萃取效率，其中 π - π 堆积和疏水相互作用的协同效应最大化。基于这些发现，在以下实验中选择摩尔比为 1:1 的[Thym][n-Deca]用于制备铁磁流体。

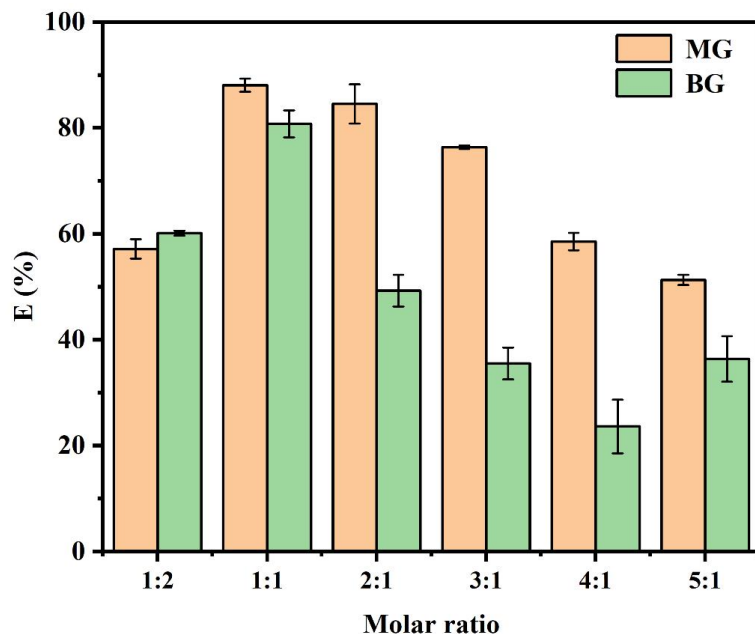


图 3-10 DES 中[Thym]与[n-Deca]摩尔比对 MG 和 BG 提取效率的影响

Figure 3-10 The effect of the [Thym] to [n-Deca] molar ratio in DES on the extraction efficiency of MG and BG

3.3.4.2 离子强度的优化

由于离子强度与溶液中的盐浓度密切相关^[119]，因此通过添加 1-6% NaCl 研究了离子强度对染料萃取效率的影响^[167]。如图 3-11 (a) 所示，添加盐后，[Thym][Ment]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体对染料的萃取效率更高。具体来说，在 1% 的盐浓度下，MG 的提取效率达到 98.04%，并且随着盐浓度的进一步增加，提取效率几乎保持不变。对于 BG，萃取效率随着盐浓度的增加而增加，当盐浓度为 4% 时达到 97.95% 的最高值，之后趋于稳定。添加盐引起的萃取效率的提高可能与盐析效应有关^[168]。当 NaCl 溶解在水中时，它会电离并与水分子结合形成水合壳，从而降低溶液中游离水的可用性^[121]。这一过程降低了染料在水相中的溶解度，因为染料无法溶解在结合的水分子中。因此，染料更有可能分配到铁磁流体相中，从而提高了萃取效率。基于以上结果，分别使用 1% 和 4% 的盐浓度进行了 MG 和 BG 的后续萃取实验。

3.3.4.3 铁磁流体体积优化

萃取效率同时受 DES 基铁磁流体用量的影响。为了确定用于染料萃取的 [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 的最佳体积, 图 3-11 (b) 考察了不同体积下的实验效果。研究发现, 当 [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 的体积为 MG 的 70 μ L 和 BG 的 100 μ L 时, MG 和 BG 的萃取效率分别达到最大值 98.40% 和 97.95%。因此, 在后续的实验, 分别选择 70 μ L [n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 和 100 μ L [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 作为萃取 MG 和 BG 最适的体积。

3.3.4.4 涡流时间的优化

涡流搅拌的利用可以加速萃取剂和分析物之间的传质过程, 从而提高萃取过程的效率。研究了涡流时间 (2 至 12 分钟) 对 MG 和 BG 萃取效率的影响。从图 3-11 (c) 可以看出, 两种染料的萃取效率都随着涡流时间的增加而增加, 并逐渐稳定。[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体中的活性位点饱和, 导致萃取效率趋于平稳, 这一趋势归因于随着涡流时间的增加。MG 和 BG 的提取平衡时间分别确定为 8 min 和 10 min, 并在以下实验中选择这些时间作为最佳涡流时间。

3.3.4.5 pH 的优化

研究了从不同 pH 值 (3-10) 的缓冲溶液中萃取 MG 和 BG 的方法, 结果如图 9 (d) 所示。与碱性溶液相比, [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体在酸性溶液中对两种染料的萃取效率更高。pH 依赖性行为可归因于溶液 pH 值对染料结构的影响。在酸性条件下, MG 和 BG 的叔胺基团中的氮原子被质子化, 导致带正电荷。如前文所述, [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体因其酸性而带负电荷。因此, 在酸性溶液中, 带负电荷的铁磁流体和带正电荷的染料之间的静电相互作用增强。这种强烈的静电吸引促进了铁磁流体对染料的萃取, 从而提高了萃取效率。然而, 酸性下的萃取率与去离子水中相比并无明显变化, 所以后续继续在超纯水中进行。

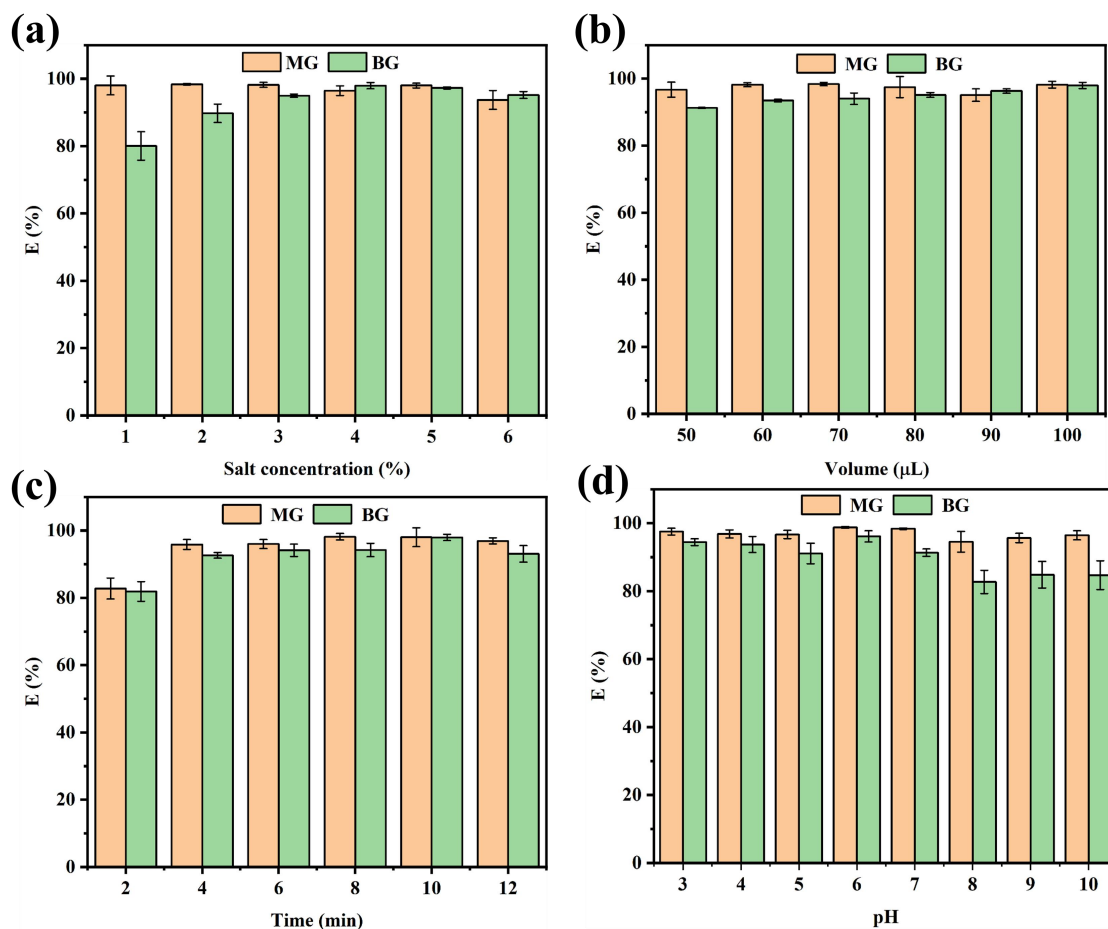


图 3-11 影响[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体提取 MG 和 BG 的因素：盐浓度的影响 (a)，铁磁流
体体积的影响 (b)，涡流时间的影响 (c) 和溶液 pH 值的影响 (d)

Figure 3-11 The factors affecting the extraction of MG and BG by [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ ferrofluid: the effect of salt concentration (a), the effect of ferrofluid volume (b), the effect of vortex time (c), and the influence of the solution pH (d)

3.3.5 抗干扰

鉴于环境水样的复杂性，必须考虑潜在干扰离子对 DES 基铁磁流体萃取性能的影响^[119]。如图 3-12 所示，一系列阳离子(Fe²⁺、Mg²⁺、Na⁺)、阴离子(SO₄²⁻、HPO₄²⁻、C₅H₇O₅COO⁻、CH₃COO⁻)和麦芽糖和蔗糖两种中性物质被选为干扰物。这些干扰物质的浓度为 30 mg·mL⁻¹，是目标染料 MG 和 BG 的 30 倍。在这些干扰物质存在的情况下，MG 的萃取效率基本不受影响，在所有测试条件下，其值始终高于 90%。对于 BG，只有 HPO₄²⁻对萃取效率有相对显著的影响，但萃取效率仍然很高，为 86.71%。结果表明，[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体具有优异的抗干扰能力，非常适合在复杂环境水样中的实际应用。

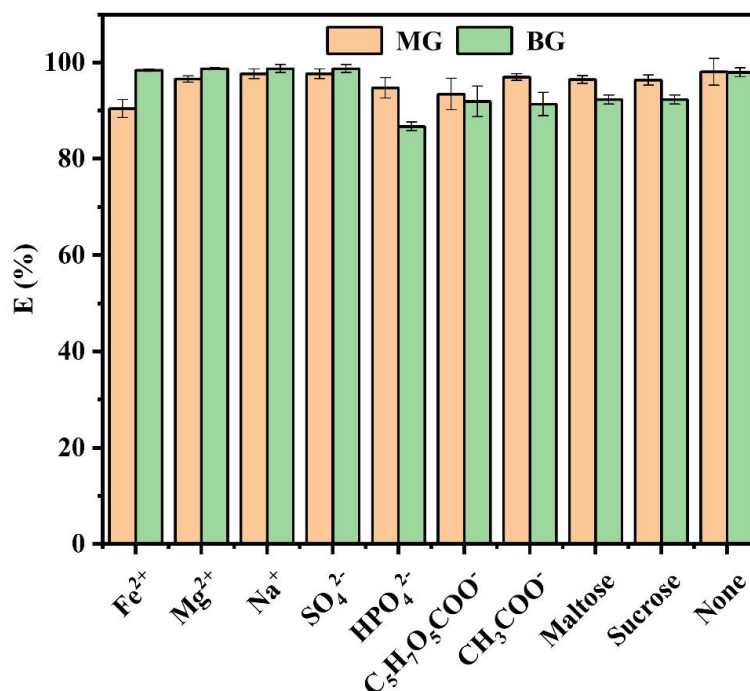


图 3-12 多种共存物质对[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体萃取性能的干扰

Figure 3-12 The interference of various coexisting substances on the extraction performance of the [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ ferrofluid

3.3.6 萃取机理的探讨

为了深入了解萃取机理，测试了 MG 和 BG 萃取前后[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体的傅里叶变换红外光谱，如图 3-13 所示。在[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 的光谱中，3394 cm⁻¹ 和 1238 cm⁻¹ 的峰分别归因于 O-H 和 C-O 的伸缩振动。在萃取 MG 后^[169,170]，上述说明的这些峰移动到 3446 cm⁻¹ 和 1252 cm⁻¹。同理，而在萃取 BG 后^[150,171]，O-H 和 C-O 分别移动到了移动到 3444 cm⁻¹ 和 1255 cm⁻¹。以上叙述的红外谱图中峰位置变化表明铁磁流体和染料之间存在氢键。此外，在 1558 cm⁻¹ 和 1559 cm⁻¹ 处观察到分别对应于 BG 和 MG 中苯环的 C=C 伸缩振动吸收峰，这些峰证实了铁磁流体对染料的成功提取。此外，在 1546 cm⁻¹ 处观察到[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 中苯环的 C=C 伸缩振动。在提取 MG 和 BG 后，该峰分别移动到 1542 cm⁻¹ 和 1541 cm⁻¹。结果表明，铁磁流体的苯环与染料之间发生了 π - π 相互作用。另外，如前所述，铁磁流体带负电荷，而染料带正电荷，这表明静电引力是萃取过程中的主要驱动力。除此以外，[n-Deca]的长烷基链促进了与染料的疏水相互作用。总之，图 3-14 中说明了[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体对染料的萃取主要是由氢键、 π - π 相互作用、静电吸引和疏水相互作用驱动的。

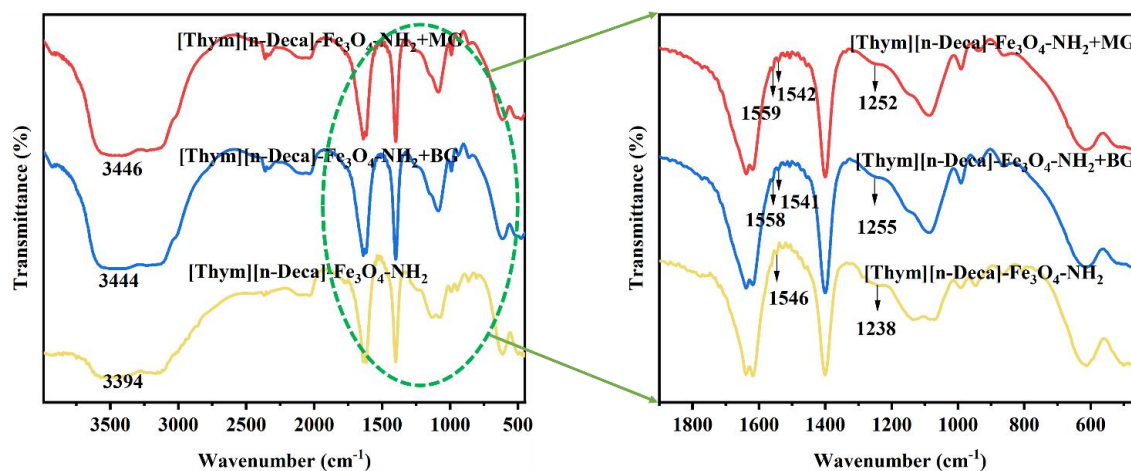


图 3-13 MG 和 BG 提取前后[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 的 FT-IR 光谱

Figure 3-13 FT-IR spectra of [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ before and after the extraction of MG and BG

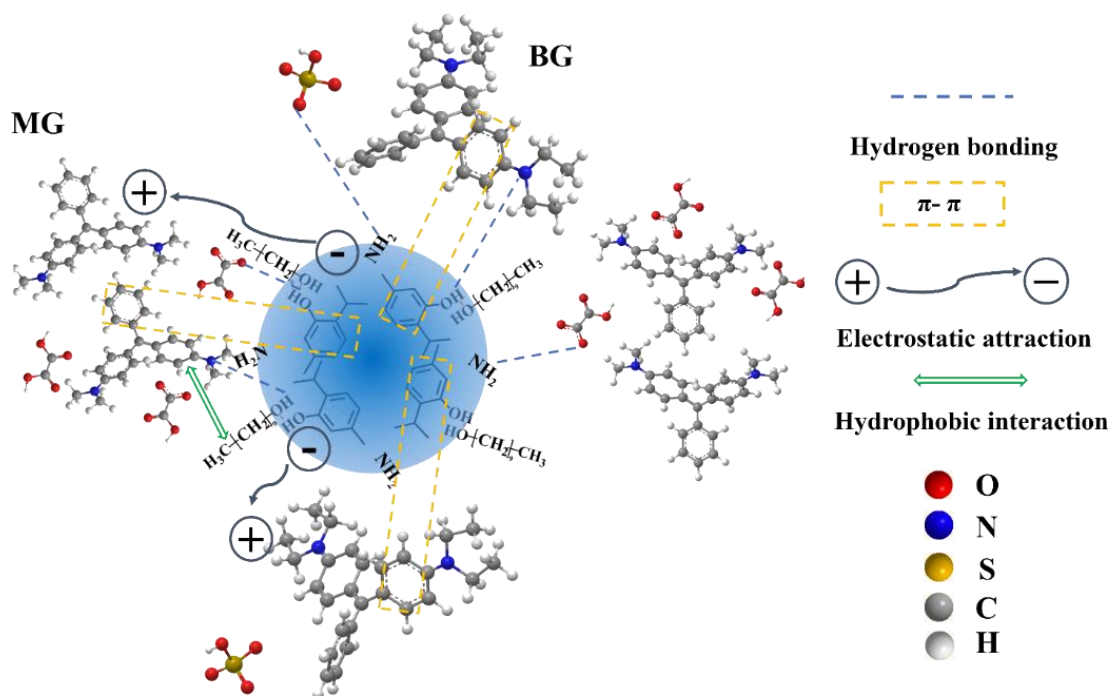


图 3-14 [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ 铁磁流体萃取 MG 和 BG 的机理说明

Figure 3-14 Illustration of the extraction mechanism for MG and BG by the [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂ ferrofluid

3.3.7 方法学考察

为了全面评估开发的 DES-ferrofluid-VA-D-μSPE 方法的性能, 检查了一系列分析特征, 包括线性、检测限 (LOD) 和定量限 (LOQ)、日内和日间精度以及富集因子 (EF)。表 3-5 总结了详细结果。MG 和 BG 均表现出良好的线性关系, 相关系数 (R^2) 超过 0.9990,

表明准确定量的线性范围很宽。LOD 和 LOQ 分别基于信噪比 (S/N) 为 3 和 10 时 MG 和 BG 的最低可检测浓度进行估算。MG 的检出限和定量限分别为 $0.017 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.058 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。对于 BG, LOD 和 LOQ 分别为 $0.012 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.041 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。此外, 还进行了日内和日间精度研究, 以评估该方法的准确性。MG 和 BG 的日内相对标准差 (RSD) 分别为 0.74% 和 0.46%, 相应的回收率分别为 96.70% 和 95.98%。同时, MG 和 BG 的日间 RSD 分别为 1.18% 和 0.83%, 回收率分别为 95.92% 和 94.75%。结果表明, 该方法具有良好的精密度和重现性。此外, MG 和 BG 的 EF 分别为 54.17 和 39.55, 表明这两种染料的提取效率都很高。总的来说, 这些发现表明, 所开发的方法具有出色的精度和强大的萃取能力, 使其成为分析 MG 和 BG 的可靠工具。

表 3-5 方法学考察

Table 3-5 Methodological investigation

Analytes	Linearity ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	R^2	LOD ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Intra-day (N=18)		Inter-day (N=3)		EF
					Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)	
MG	0.025-2	0.9999	0.017	0.058	96.70	0.74	95.92	1.18	54.17
BG	0.002-1	0.9990	0.012	0.041	95.98	0.46	94.75	0.83	39.55

3.3.8 实际水样分析

通过在实验室自来水、校园湖水和长江水中提取 MG 和 BG, 验证了 [Thym][n-Deca]- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体的实用性。最初, 在三个水样中没有检测到 MG 和 BG。表 3-6 总结检测结果。对于 MG 而言, 自来水、校园湖水和长江水中的添加浓度分别为 0.4、0.8 和 $1.5 \text{ MG}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。相应的回收率在 90.38-113.6% 之间, 对应的 RSD 在 0.53-5.9% 之间。对于 BG, 自来水、湖水和长江水中的添加浓度分别为 0.5、0.75 和 $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。三个水样的回收率在 72.96-121.1% 之间。相应的 RSD 为 0.37-4.8%。上述结果很好地证明了该方法具有良好的准确性, 适用于实际水样中 MG 和 BG 的分析。

表 3-6 实际水样分析

Table 3-6 Actual water sample analysis

Samples	Found	MG			BG		
		Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Recovery (%)	RSD (%)	Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Recovery (%)	RSD (%)
Tap water	-	0.4	98.50	2.3	0.5	72.96	1.72
		0.8	95.78	0.78	0.75	96.34	0.37
		1.5	99.15	0.68	1.00	91.89	2.1
Lake water	-	0.4	90.38	2.6	0.50	88.89	1.1
		0.8	95.98	1.5	0.75	91.94	3.4
		1.5	99.15	0.53	1.00	91.54	1.5
Yangte river	-	0.4	113.6	5.9	0.50	121.1	4.8
		0.8	107.9	5.6	0.75	109.7	0.79
		1.5	104.7	0.73	1.00	103.5	0.67

3.3.9 与其他方法比较

将开发的[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂-D- μ SPE 方法与其他染料萃取方法进行了比较, 包括液相萃取^[136,172-176]和固相萃取^[135,177]。详细的比较数据如表 3-7 所示。很明显, [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂的提取效率高于所列的大多数萃取剂。对于[ChCl][Ph]的萃取剂, 虽然它对 RR195^[173]显示出显著的萃取能力, 但它需要更大的萃取剂剂量, 是 [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂的 10 倍。此外, 尽管[ChCl][Phol]、[TBAB][Hept]和[Oct][Oxa]的萃取时间较短, 但它们在萃取过程中也需要更多的萃取剂。此外, 液相萃取方法通常依赖于繁琐的离心分离, 这使整个过程变得复杂。相比之下, [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂铁磁流体的磁性能够快速响应外部磁体, 大大简化了萃取和分离过程。与介孔石墨活性炭^[177]和磁性 Zn-Al 层状双氢氧化物^[135]等固体萃取剂相比, [Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂铁磁流体更快地达到萃取平衡。这突显了[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂-D- μ SPE 方法的卓越效率和简单性。总体而言, 这些结果证明了[Thym][n-Deca]-Fe₃O₄-NH₂-D- μ SPE 方法在染料提取中的出色萃取性能, 与现有技术相比, 提供了一种高效和简化的方法。

表 3-7 与其方法进行比较

Table 3-7 compares its methods

Analytes	Analytical methods	Extractants	V (μL)	T (min)	E (%)	Refs
Patent blue V	UA-ELPME ^a	[Choline chloride][Phrnl]	500	3	95	[172]
Reactive red 195	ELLM ^b	Choline chloride-Phrnl	1000	1	99	[173]
Brilliant blue Rhodamine B	LLME ^c	[1-Heptanol][tetrabutylammonium bromide]	400	0.75	-	[174]
Rhodamine B	LLME	[Diphenylamine][benzophenone]	500	360	97.3	[175]
Sundan II	UA-DLLME ^d	[Octylamine][oxalic acid]	500	0.5	>95	[176]
BG	SPE ^e	freeze-dried chitosan-algae-zeolite	99	300	99.5	[136]
Acid blue 113	SPE	Mesoporous graphitic activated carbon	30 (mg)	180	90.85	[177]
MG	MSPE ^f	Magnetic Zn-Al layered double hydroxides	-	360	-	[135]
MG	VA-D- μSPE	[Thym][n-Deca]- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$	70	8	98.40	This
BG			100	10	97.95	work

^a UA-ELPME: ultrasound-assisted emulsification liquid phase microextraction.

^b ELLM: emulsion liquid-liquid micro extraction.

^c LLME: liquid-liquid microextraction.

^d UA-DLLME: ultrasonic-assisted dispersive liquid-liquid microextraction.

^e SPE: Solid phase extraction.

^f MSPE: Magnetic solid phase extraction.

3.3.10 萃取剂的比较

为了突出 DES 基铁磁流体在染料萃取中的优越性,在优化的萃取条件下,使用 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 、[Thym][n-Deca]和[Thym][n-Deca]- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 作为萃取剂进行了 MG 和 BG 的萃取。如图 3-15 所示,萃取剂对 BG 和 MG 的萃取效率顺序为:[Thym][n-Deca]- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ > [Thym][n-Deca] > $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ > Fe_3O_4 。与纯 Fe_3O_4 纳米粒子相比,APTES 在 Fe_3O_4 上的涂层略微提高了它们对染料的提取能力。这是由于 Fe_3O_4 表面引入了酰胺基团,增强了纳米粒子与染料之间的氢键相互作用。此外,[Thym][n-Deca]对 MG 和 BG 表现出很高的萃取效率,因为它能够通过多种机制与染料相互作用,包括氢键、 π - π 堆积相互作用、静电吸引和疏水相互作用。[Thym][n-Deca]- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体的形成进一步提高了 MG 和 BG 的萃

取效率。通过将 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 纳米粒子分散到 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]$ 中，增加了可用于染料相互作用的活性位点。结果表明， $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体具有优异的萃取性能，这是磁性纳米粒子和 DES 基液协同结合的结果。

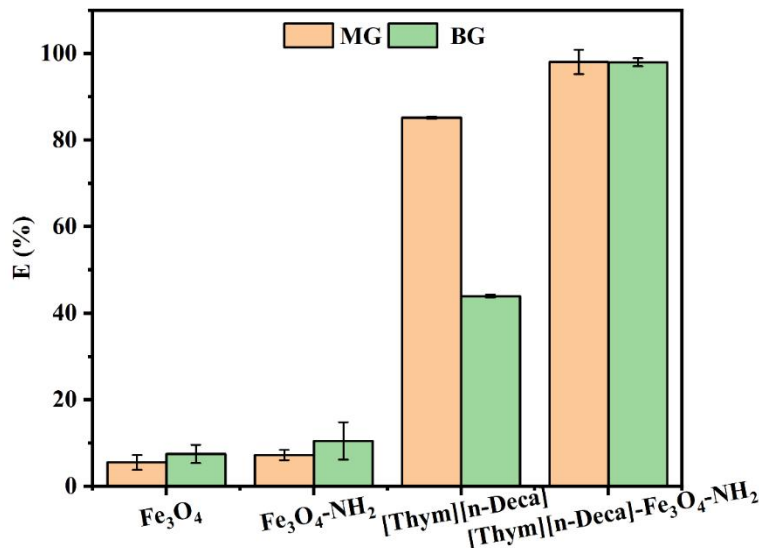


图 3-15 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 不同组分之间萃取效果的比较

Figure 3-15 Comparison of extraction effects of different components of $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$

3.4 结论

本研究成功制备了新型 $\text{DES-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体，并将其与涡流辅助磁分散微固相萃取相结合，用于阳离子染料（MG 和 BG）的选择性分离。铁磁流体结合了磁性和流动性的独特优势。磁性能够快速响应外部磁体，大大简化了萃取和分离过程。同时，流体性质确保了优异的溶剂化能力，从而提高了萃取效率。经过对各种影响因素的系统研究， $\text{DES-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 对 MG 和 BG 的萃取效率分别达到 98.40% 和 97.95%。即使在存在多种干扰物质的情况下， $\text{DES-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 对两种染料都保持了很高的萃取效率。机理探索表明，萃取过程中的主要驱动力是氢键、 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用、静电吸引和疏水相互作用。此外， $\text{DES-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 已成功应用于真实水样的分析，目标染料的回收率很高。总之，开发的基于 $\text{DES-Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ 铁磁流体的 VA-D- μSPE 方法的优异性能使其成为染料处理应用的理想和环保的萃取方法。

第 4 章 低共熔溶剂基磁流体结合涡流辅助的磁固相微萃取技术用于氯酚的分离分析

4.1 前言

氯酚类化合物 (CPs) 是一类广泛分布于土壤和水生环境中的新兴持久性污染物, 具有致癌性、致畸性和致突变特性^[178]。由于各种人为活动, CPs 在环境中普遍存在, 其在农业领域被广泛用作消毒剂, 同时在除草剂、杀虫剂和木材防腐剂等产品中占据重要地位, 其全球市场年消费量超过 10 万吨^[179]。然而, CPs 普遍表现出极强的环境持久性, 即使在痕量浓度下仍能抵抗生物降解过程, 对人类健康和水生生态系统构成严重威胁。在众多的酚类化合物中, 2, 4-二氯苯酚 (2, 4-DCP) 因其高致癌性和致突变性, 被美国环境保护局 (EPA) 列为优先污染物^[180, 181]。2, 4-DCP 可通过工业生产和农业活动向大气和水体环境释放。大量研究表明, 长期暴露于 2, 4-DCP 会提升甲状腺癌症和肺癌的发病风险^[182, 183]。因此, 发展高效且成本效益低的 2, 4-DCP 去除技术对于水环境中污染物治理具有重要的意义。

目前的研究已经开发了各种物理和化学方法来去除 2, 4-DCP, 包括光催化^[184]、吸附^[185]以及生物电催化^[186]等, 但是这些方法存在萃取过程复杂, 时间长, 萃取效率低等缺点, 所以寻找一种快速去除 2, 4-DCP 的方法迫在眉睫。

本工作所使用的方法依然是前面第 3 章节介绍的涡旋辅助分散微固相萃取, 不同之处在于 DES 的种类以及所合成的磁性纳米颗粒种类。具体方法如下: 本工作选择薄荷醇和正癸醇为 DES 原料, 油酸包覆的四氧化三铁 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$) 为磁性纳米颗粒, 通过将两者混合超声制备 $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ 磁流体, 同时与涡旋-固相微萃取技术相结合用于 2, 4-DCP 污染物的去除。通过 FT-IR 和 ^1H NMR 对 DES 进行结构表征, 同时利用 FT-IR、XRD、TGA 和 VSM 进一步验证流体 $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ 的成功制备。探究了萃取过程的影响因素, 如离子强度, 流体体积, 涡流时间以及分析物浓度。研究了过程的吸附动力学和热力学。为了评价其实用性能, 探究了磁流体的抗干扰性能和重复利用性能。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂和仪器

本实验所用的药品无需进一步纯化, 均为分析纯, 主要试剂列于表 4-1 和 4-2。

表 4-1 实验所用试剂

Table 4-1 Reagents used in the experiment

样品名称	分子式或英文缩写	生产厂家
2, 4-二氯酚	2, 4-DCP	国药
薄荷醇	[Men]	国药
正癸醇	[Dec]	阿拉丁
油酸	OA	国药
聚乙二醇（600）	PEG	国药
聚丙二醇（600）	PPG	国药
乙酸	CH ₃ COOH	国药
乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	国药
氯化钠	NaCl	国药

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 Experimental instruments

仪器	型号	厂家
紫外分光光度计	UV-2600	日本岛津公司
分析天平	PX224ZH-E	奥克斯仪器有限公司
傅里叶变换红外光谱	Prestige-21	日本岛津公司
pH 测定仪	PHS-25	上海仪电科学仪器有限公司
离心机	L-600A	湖南湘仪实验仪器有限公司
恒温震荡箱	SHZ-82A	南京大卫仪器设备有限公司
振动试样磁力计	EV11	美国 MicroSense 公司
涡旋搅拌器	VM-T2	泰坦科技有限公司
热重分析仪	STA 449C	德国 Netzsch 公司
X-射线衍射仪	D/Max 2500	日本 Rigaku 公司
烘箱	DHG-914141A	上海精宏实验设备有限公司
磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华有限责任公司

4.2.2 磁流体的制备

4.2.2.1 DES 的制备

选取了薄荷醇为氢键供体，正癸醇为氢键受体，摩尔比为 1: 1，在 90 °C 油浴下搅拌 40 min，获得透明均一的 DES。具体合成过程如图 4-1 所示：

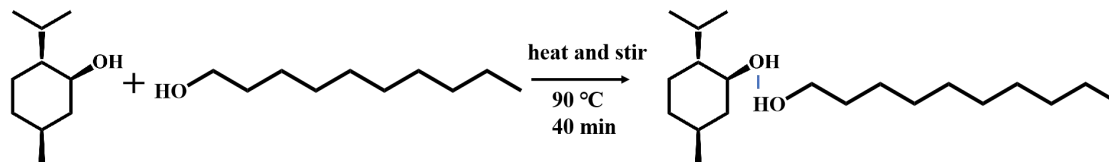


图 4-1 [Men][Dec] DES 的制备流程

Figure 4-1 Preparation process of [Men][Dec] DES

4.2.2.2 Fe₃O₄-OA 粒子的制备

称量 3.25 g FeCl₃ 于 250 mL 三口烧瓶中，加入 30 mL 超纯水，机械搅拌使其溶解，再加入 2.78 g FeSO₄·7H₂O，继续搅拌溶解。然后依次加入 1 mL 水合肼、10 mL 氨水。在 200 rpm 的转速下室温反应 30 min，随后将水浴锅升温至 80 °C，继续搅拌 1 h。之后加入 2 mL 油酸继续搅拌 1 h，转速改为 300 rpm，当反应完全结束后，加入少量乙酸使颗粒迅速沉降下来，再用去离子水和乙醇混合洗涤干净，最后烘箱 60 °C 烘干。

4.2.2.3 DES 基流体的制备

将合成的 [Men][Dec] 用于 DES 铁磁流体的制备^[148]。通过在 10 mL 离心管中超声混合 25 mg Fe₃O₄-OA 纳米颗粒和 1 mL DES 40 min 制备铁磁流体。将得到的 DES-Fe₃O₄-OA 铁磁流体储存在冰箱中。

4.2.3 标准曲线的测定

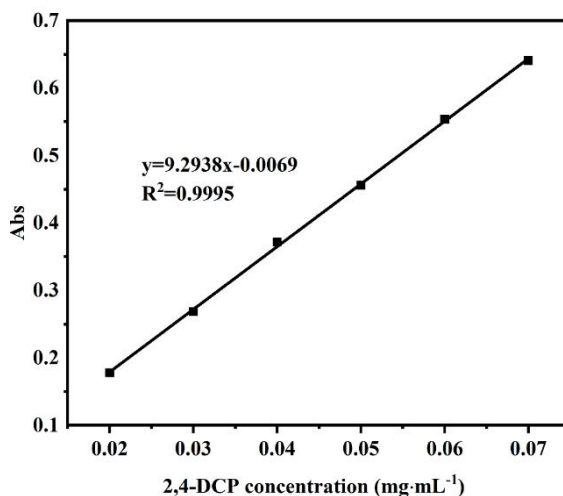


图 4-2 2, 4-二氯酚的标准曲线图

Figure 4-2 Standard curve of 2, 4-DCP

使用 100 mL 容量瓶制备 2, 4-二氯酚标准溶液 ($1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)，然后将 2, 4-二氯酚的标准溶液稀释获得 6 个不同的浓度梯度，用紫外分光光度计在其最大吸收波长 284 nm 下进行测定，所得标准曲线如图 4-2 所示：

4.2.4 涡流辅助分散微固相萃取

选取氯酚类污染物 2, 4-二氯苯酚为目标分析物。在萃取实验中，将 5 mL 浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 溶液加入 10 mL 离心管中，使用涡旋仪涡流 12 min 使流体与 2, 4-DCP 充分接触。然后用磁铁分离铁流体并取上清液进行紫外分析。2, 4-DCP 的紫外可见光最大吸收波长为 284 nm。所有的实验均平行进行三次。萃取率公式如下所示：

$$E(\%) = (C_e - C_0) / C_0$$

其中 C_0 ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 和 C_e ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 是 2, 4-DCP 溶液的初始和平衡浓度。

4.3 结果与讨论

4.3.1 DES 表征

FT-IR 和 ^1H NMR 都是验证 DES 组分之间作用力的重要表征。采用 FT-IR 和核磁技术手段研究了 DES 中 [Men][Dec] 组分之间氢键的形成。如图 4-3 (a) 分别为 [Men], [Dec], 以及 [Men][Dec] 红外谱图, 3418 cm^{-1} 和 3410 cm^{-1} 处的伸缩振动分别为 [Men], [Dec] 中 OH 的吸收峰^[187], 当成功合成 [Men][Dec] 后, O-H 的吸收峰移动至 3381 cm^{-1} , 表明 [Men] 和 [Dec] 之间氢键的形成, 同时可以观察到 [Men][Dec] 成功合成后, $3600\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ 处的波长变宽, 这是氢键形成的重要标志。

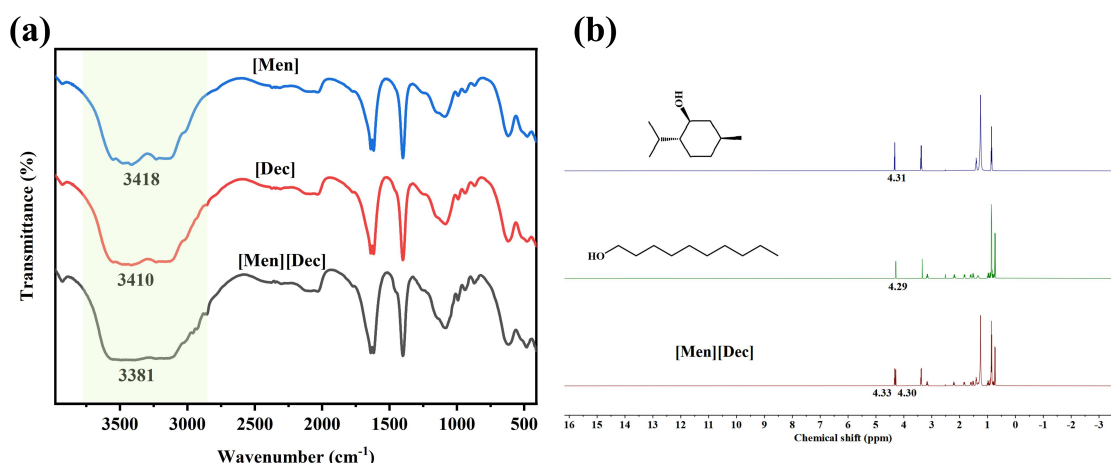


图 4-3 [Men][Dec], [Men] 以及 [Dec] 的红外谱图 (a), [Men][Dec], [Men] 以及 [Dec] 的核磁谱图 (b)

Figure 4-3 FT-IR spectra of [Men][Dec], [Men] and [Dec] (a), ^1H NMR spectra of [Men][Dec], [Men] and [Dec] (b)

为了进一步验证[Men][Dec]的成功制备, 分别测定了[Men], [Deca]和[Men][Dec]的核磁谱图如图 4-3(b)所示, [Men][Dec]的谱图中没有新的峰出现, 说明没有发生化学反应^[188], 在谱图中 4.31 ppm 和 4.29 ppm 分别对应于[Men]以及[Dec]的化学位移, 经合成[Men][Dec]后, 两者分别向高场移动到了 4.30 ppm 以及 4.33 ppm, 证明了[Men]和[Dec]之间是通过氢键作用力结合的。

4.3.2 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 表征

为了验证[Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 的成功制备, 对[Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 流体做了 FT-IR, XRD, VSM 和 TGA 一系列表征。

[Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 表征如图 4-4 (a) 所示, 615 cm⁻¹ 为 Fe₃O₄ 的特征吸收峰^[156], 同理, 在 Fe₃O₄-OA, [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 均观察到了 Fe₃O₄ 特征吸收峰的存在。[Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 制备成功后, [Men][Dec]和 Fe₃O₄-OA 的 O-H 的伸缩振动峰分别从 3381 cm⁻¹ 和 3406 cm⁻¹ 移动至 3445 cm⁻¹。同时, 图 (a) 中 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 处为[Dec]的 C-O 伸缩振动峰, 这种现象证明了[Men][Dec]和 Fe₃O₄-OA 之间存在氢键作用力^[46,153,158]。

XRD 证明了所合成材料的晶型结构。具体如图 4-4 (b) 所示, Fe₃O₄ 纳米颗粒在 2θ 值为 18.20°, 30.34°, 35.56°, 43.36°, 53.84°, 57.20° 以及 62.86° 处显示了七个特征峰^[159]。Fe₃O₄-OA 的晶型结构中出现了 Fe₃O₄ 的特征吸收峰, 且包覆 OA 成功后 Fe₃O₄ 晶型依然保持完整。[Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 在 20° 左右有一个较宽的衍射峰, 属于[Men][Dec], 证明了[Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 流体的成功制备。此外, 通过观察[Men][Dec]-Fe₃O₄-OA, 发现 Fe₃O₄ 的尖锐峰的强度降低, 并趋于无定形, 证明[Men][Dec]和 Fe₃O₄-OA 之间形成了氢键^[160]。

测量了合成材料的 VSM 曲线评估其磁性。如图 4-4 (c) 所示, Fe₃O₄, Fe₃O₄-OA 和 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 的磁强饱和度分别为 69.47 emu·g⁻¹, 45.22 emu·g⁻¹ 和 0.60 emu·g⁻¹, 合成的材料磁饱强度层层递减的原因是 Fe₃O₄ 表面被 OA 包裹, 随后 Fe₃O₄-OA 表面又被 [Men][Dec]覆盖。此外, [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 的磁化强度低可能是因为流体中基液所占比例较大而磁性粒子较少。磁化强度的降低证明了[Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 的成功制备。图 4-4 中插图表明, 尽管 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 饱和磁力强度不高, 但是所合成了 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 流体很容易通过磁铁进行分离。

通过 TGA 探究了所合成材料的热稳定性。如图 4-4 (d) 所示, Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄-OA 热损失重量较为相似, 当热量升高至温度 900 °C 时, 二者的剩余质量分别为 88.74% 以及 87.66%。在 0-200 °C 观察到, 热损失可能是由于纳米材料表面结合水和自由水的蒸发^[113]。

此外, 在 300 °C 下, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ 的重量明显减轻, 可能是 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ 中 OA 基团分解的结果。对于 $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$, 分解温度大概在 180 °C, 25-900 °C 观察到了 80% 的损失, 主要是 $[\text{Men}][\text{Dec}]$ 的分解。从图中可以推测出, 基于 DES 的铁磁流体的热稳定性主要取决于基液的热稳定性。此外, 在 0-100 °C 内 $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ 的损失质量仅为 3%, 证明 $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ 在室温下能够有效的作为萃取剂。

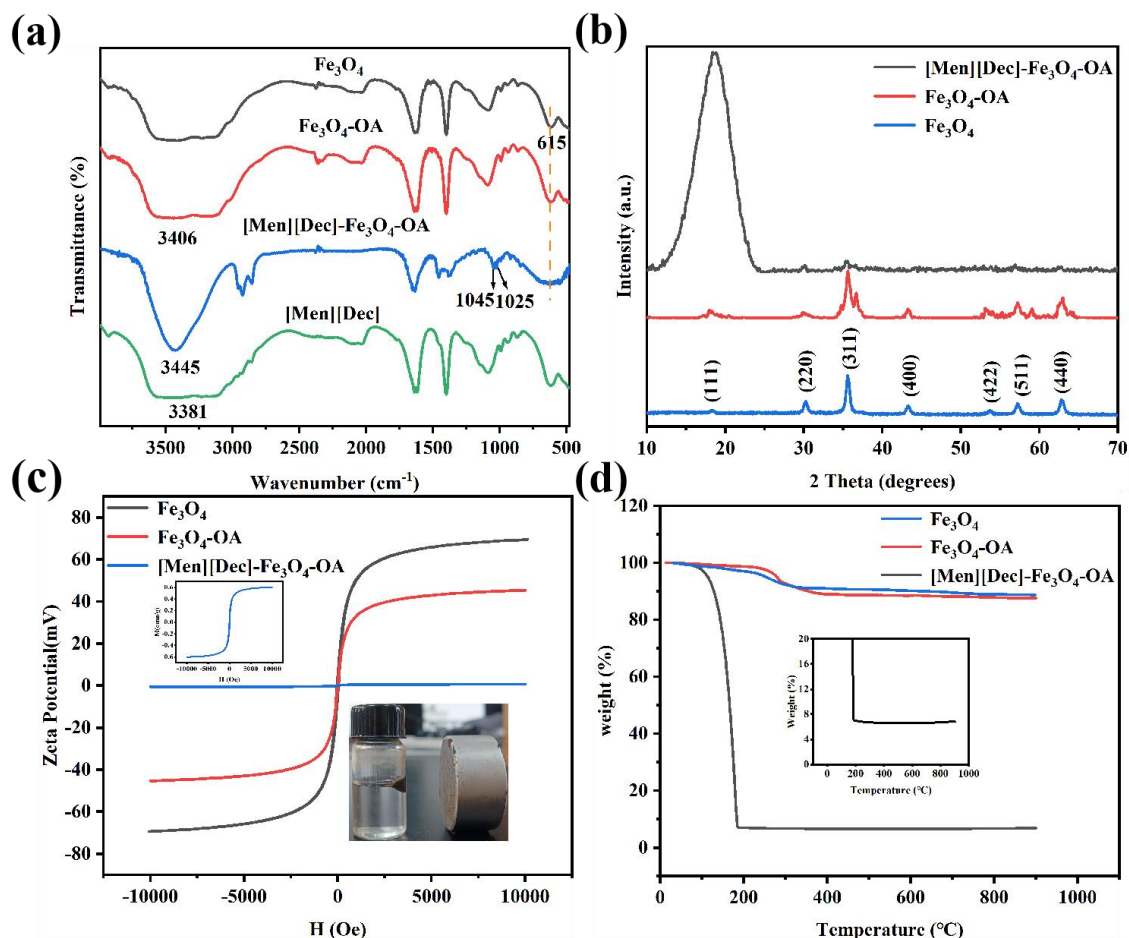


图 4-4 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$, $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$, $[\text{Men}][\text{Dec}]$ 的红外光谱 (a), Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$, $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ 的 XRD 谱图 (b), Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$, $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ 的 VSM 曲线 (c), Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$, $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ 的 TG 曲线 (d)

Figure 4-4 The FT-IR spectra of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$, $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$, $[\text{Men}][\text{Dec}]$ (a), The XRD pattern of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$, $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ (b), the VSM curves Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$, $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-O}$ (c), the TGA curves of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$, $[\text{Men}][\text{Dec}]\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-OA}$ (d)

4.3.3 萃取条件的优化

4.3.3.1 离子强度

通过加入 1%-6% 不同比例的 NaCl 探究了离子强度对萃取效果的影响, 如图 4-5 (a)

所示。通过添加 NaCl 后, [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 对 2, 4-DCP 的萃取率相对来说有一定的提高, 当加盐量为 2% 时, 对 2, 4-DCP 的提取率达 82.00%, 并且随着盐浓度的增加, 萃取率几乎保持不变。NaCl 的加入, 降低了 2, 4-DCP 在水中的溶解度, 从而使 2, 4-DCP 更容易与 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 结合提高萃取效率。因此, 后续实验以 2 % 盐浓度进行 (图中因误差棒过小而无法明显展示)。

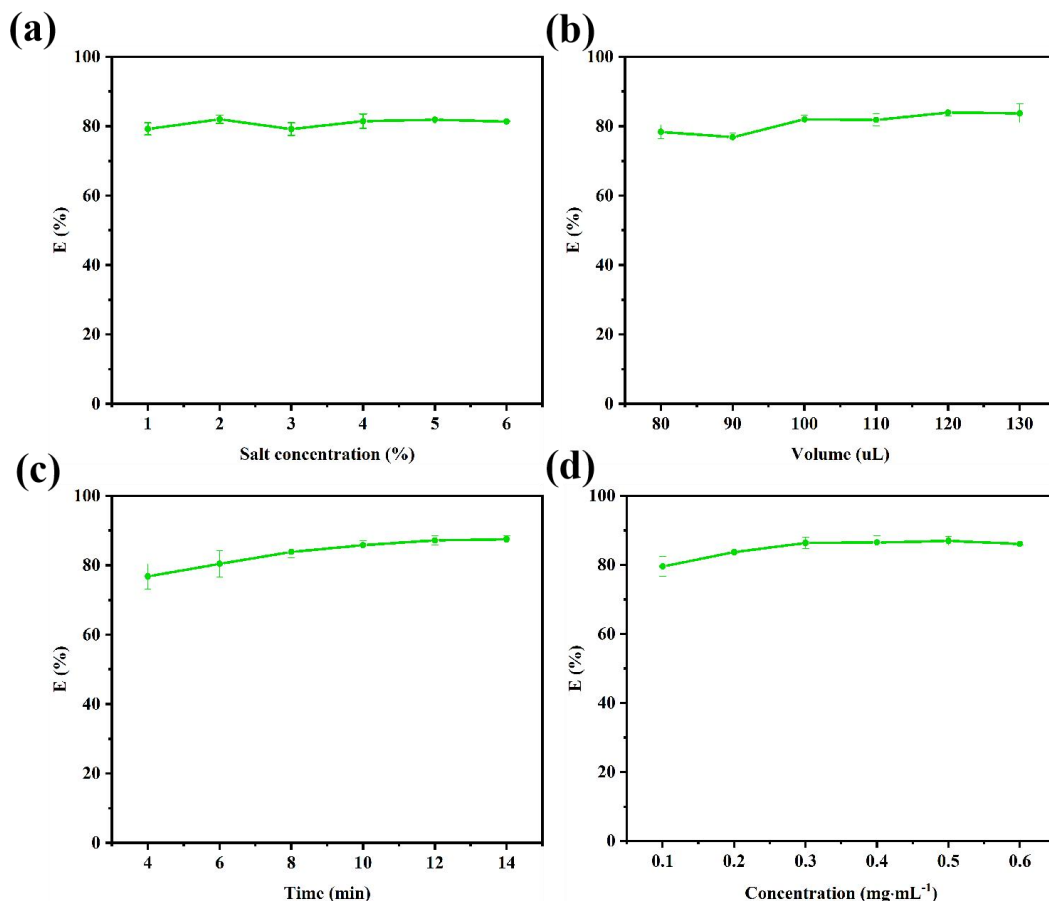


图 4-5 盐浓度探究 (a), 分析液体积探究 (b), 时间探究 (c), 分析物浓度探究 (d)

Figure 4-5 Salt concentration (a), analytical liquid volume (b), time (c), analyte concentration (d)

4.3.3.2 分析液体积

流体体积加入量的多少也会影响萃取效率。为了确定萃取 2, 4-DCP 的最佳体积, 进行了不同体积下的 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 萃取实验。如图 4-5 (b) 所示, 研究发现, 当 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 的加入量为 120 μ L 时, 萃取率最高可为 83.92%, 因此, 在后续实验中, 选取 120 μ L 为萃取 2, 4-DCP 的最佳体积。

4.3.3.3 涡流时间

分析了涡流时间为 4-14 min 时对 2, 4-DCP 的萃取的影响, 如图 4-5 (c) 所示, 萃取效率随着时间的增加而增加, 直到 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 的活性位点接近饱和, 所以萃取

时间为 12 min 时，萃取达到平衡，后续实验选 12 min 为最佳萃取时间。

4.3.3.4 浓度探究

探究了初始浓度对 2, 4-DCP 萃取效率的影响，为了获得萃取率的最大化，从图 4-5 (d) 中可以明显的看出萃取率随着浓度的增加而增加，当浓度过低时，活性位点不足支持低浓度萃取平衡饱和，随着浓度的增加，活性位点逐渐被占据，直到浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时，萃取剂的活性位点已经饱和。因此，选择初始浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 继续后续实验。以上所有实验均在常温下进行（图中因误差棒过小而无法明显展示）。

4.3.4 吸附动力学

对 2, 4-DCP 浓度和固相萃取吸附的动力学研究有助于理解整个固液界面的固相萃取吸附平衡过程。分别选取了 2, 4-DCP 初始浓度为 0.1, 0.3 以及 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的条件下，在 4-14 min 范围内进行固相萃取动力学研究。基于拟二级动力学模型拟合的吸附曲线如图 4-6 所示，相关动力学参数如表 4-3 所示。三条曲线的相关系数均大于 0.97，表明 [Men][Dec]- Fe_3O_4 -OA 对 2, 4-DCP 的固相萃取可以用拟二级动力学模型进行适当描述。此外，对应于 2, 4-DCP 浓度为 0.1、0.3 和 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的吸附容量分别为 5.21、15.99 和 $25.62 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，与根据拟二级动力学模型计算的 $Q_{e,cal}$ (6.34 、 18.41 和 $28.80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 几乎一致。结果表明，吸附过程更接近于化学吸附。

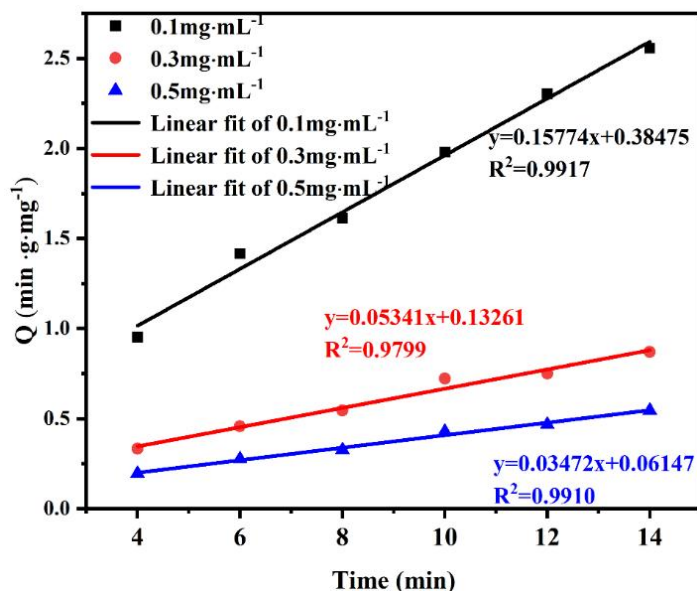


图 4-6 2, 4-DCP 的拟二级动力学模型拟合曲线

Figure 4-6 Fitting curve of the pseudo-second-order dynamic model of 2, 4-DCP

相关拟二级动力学模型计算公式如下：

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

式中, $Q_t(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 为固相萃取吸附时间 $t(\text{min})$ 的实时固相萃取吸附能力。 $K_2(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ 为拟二级动力学模型的速率常数。 Q_e 是通过拟合拟二阶动力学模型得到的理论固相萃取吸附能力。

表 4-3 拟二级动力学模型拟合曲线参数

Table 4-3 Fitting curve parameters of the pseudo-second-order dynamics model

$C_0 (\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	Linear equation	$Q_{e,cal} (\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	K_2	R^2
0.1	$y=0.15774x+0.38475$	6.34	0.9385	0.9917
0.3	$y=0.05431x+0.13261$	18.41	0.3293	0.9799
0.5	$y=0.03472x+0.06147$	28.80	0.1088	0.9910

4.3.5 吸附等温线

研究了在分析物浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的条件下, 291 K, 298 K 以及 308 K 条件下固相萃取吸附等温模型。采用了 Freundlich 等温模型拟合数据, 具体线性方程如下:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e$$

其中式中 $q_e (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 是萃取平衡状态下的萃取容量, $C_e (\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$ 是平衡时的浓度。 $1/n$ 和 K_F 分别是与萃取强度和容量相关的 Freundlich 常数。如果 $1/n=1$, 则表明萃取过程是均相的且氯酚分子间无相互作用。如果 $0<1/n<1$, 则有利于萃取过程进行。否则氯酚分子不利于被萃取。

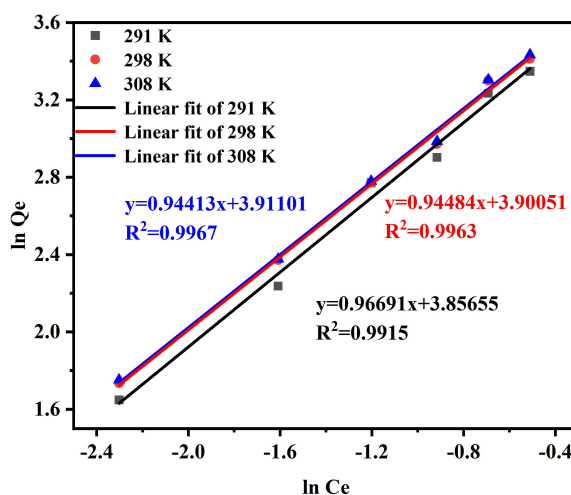


图 4-7 Freundlich 等温线模型拟合 2, 4-DCP 的曲线

Figure 4-7 The Freundlich isotherm model fits the curves of 2, 4-DCP

表 4-4 的结果表明随着温度的升高固相萃取的萃取容量越高, 表明此反应进程是吸热

反应，在温度为 308 K 时固相萃取容量为 $34.23 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，对应的萃取率为 94.15%。故而后续实验在此条件下展开。

表 4-4 Freundlich 等温线拟合曲线参数

Table 4-4 The Freundlich isotherm fits the curve parameters

Freundlich					
T (K)	Linear equation	$Q_{e,cal} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_F (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$1/n$	R^2
291	$y=0.96691x+3.85655$	25.39	47.30	1.034	0.9915
298	$y=0.94484x+3.90051$	27.13	49.43	1.058	0.9963
308	$y=0.94413x+3.91101$	34.23	49.95	1.059	0.9967

4.3.6 pH 条件的影响

溶液 pH 值对于萃取剂对目标污染物的亲和力有重要影响。探讨了初始 pH 值在 4.0 至 8.0 范围内对萃取 2, 4-DCP 的影响。从图可以看出，pH 值从 4.0 增加到 7.0 时 [Men][Dec]- Fe_3O_4 -OA 对 2, 4-DCP 的萃取率没有明显的增加，然而，当 pH 为 8.0 时，萃取率显著降低。酸性条件下的萃取率和去离子水条件下的萃取率相比几乎无相差，故而后续实验继续在超纯水中进行（图中因误差棒过小而无法明显展示）。

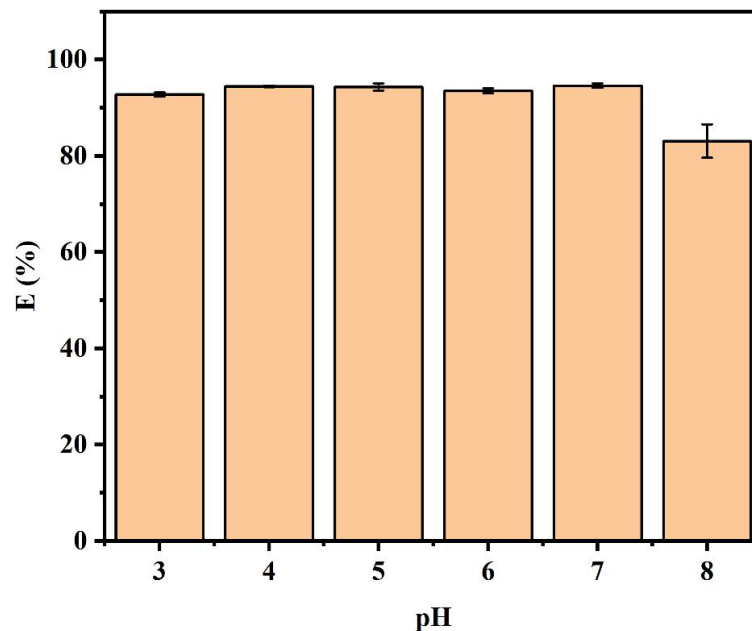


图 4-8 pH 探究

Figure 4-8 pH exploration

4.3.7 抗干扰实验

2, 4-DCP 实际被排放到废水环境中时，环境中存在的离子以及中性物质可能会影响 2,

4-DCP 的萃取过程。

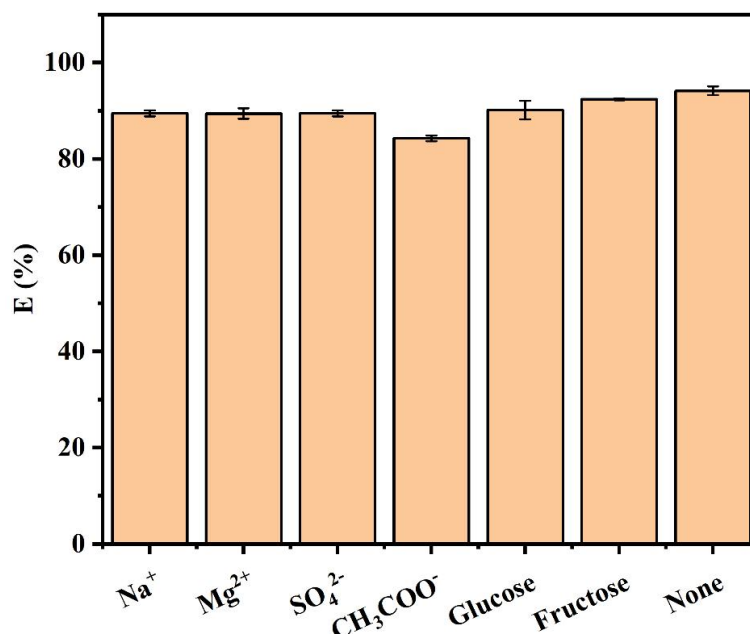


图 4-9 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 抗干扰性能研究

Figure 4-9 Research on anti-interference performance of [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA

鉴于 Na⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻、CH₃COO⁻、葡萄糖以及果糖等物质通常存在于水环境中，选择它们作为共存物质，探索其对 2, 4-DCP 提取的影响，以评估 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 的抗干扰能力。每种共存物质的浓度为 15 mg·mL⁻¹，是 2, 4-DCP 浓度的 30 倍。从图 4-9 中可以明显地看出对于存在各种干扰物质下，相较于无干扰物质而言，萃取率几乎不变，证明 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 的抗干扰性较好。

4.3.8 洗脱实验

萃取剂的循环再生性是否良好，取决于该萃取剂是否有实际应用能力。对于洗脱剂的种类，洗脱时间以及萃取剂的循环再生性进行了详细的探究。选取了 2 % CH₃COOH，聚乙二醇 PEG（分子量为 600），10 % 的乙醇，分子量均为 600 的聚乙二醇和聚丙二醇的混合物，以及聚丙二醇（PPG，分子量为 600）和 3 mg·mL⁻¹ 的 NaCl 与 PPG600 的混合液为六种洗脱剂，探讨了其对 2, 4-DCP 的洗脱效果。图 4-10（a）是六种洗脱剂洗脱一次后的萃取剂的再生性，表明六种洗脱剂均具有好的洗脱效果，但是纯 PPG, PPG + PEG, 3 mg·mL⁻¹ NaCl + PPG 洗脱后的再生效果最佳，遵循绿色原则，最终选取 PPG 为 2, 4-DCP 的洗脱剂。

洗脱时间的长短影响着萃取剂的再生性能。洗脱时间太长，萃取剂的结构容易被破坏，影响萃取剂的再生性能，而洗脱时间较短，磁流体上活性位点还残留 2, 4-DCP，直接影响再次萃取效果。如图 4-10（b）所示，当洗脱时间为 20 min 时洗脱剂的效果最佳。

高性能的萃取剂应该具有优异的高萃取性能以及好的循环再生性能以便于实际生活中的应用。在洗脱时间为 20 min 的条件下，对萃取剂的循环再生性进行了探究。结果表明（如图 4-10（c））在循环 6 次后，萃取剂依然保持高达 88.45% 的萃取效果（图中因误差棒过小而无法明显展示）。

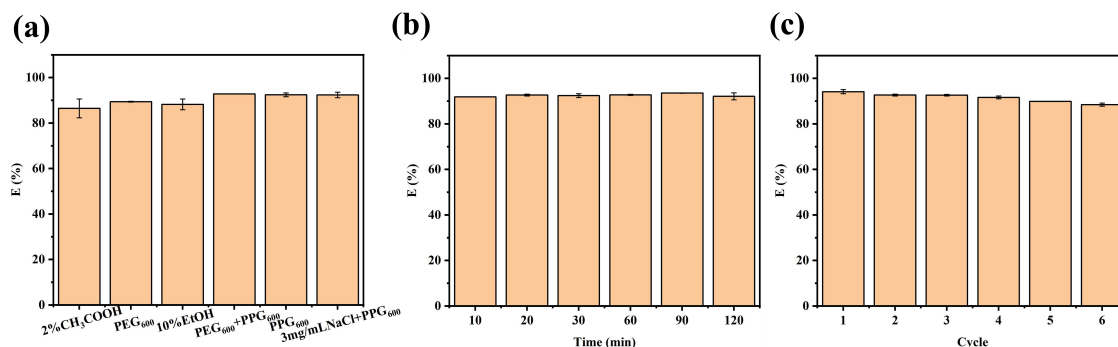


图 4-10 洗脱剂的类型 (a)，洗脱时间 (b)，循环再生次数 (c)

Figure 4-10 Types of eluents (a), elution time (b), number of cycles (c)

4.4 结论

本研究成功制备了基于新型 DES-[Men][Dec]、以油酸为表面涂层的 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 铁磁流体，并将其与涡流辅助分散微固相萃取相结合，用于 2, 4-DCP 的分离。铁磁流体基于磁性以及 DES 为基液的基础之上既能够快速响应外部磁体，简化提取分离过程又能提高了萃取效率。经过对离子强度、分析液体积、萃取时间浓度等系统研究，[Men][Dec]-Fe₃O₄-NH₂ 对 2, 4-DCP 的提取效率达到 94.15%。动力学实验说明了该固相萃取吸附模型符合拟二级动力学模型，等温线固相萃取吸附实验验证符合 Freundlich 模型，即使在存在多种干扰物质的情况下，[Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 对 2, 4-DCP 仍保持了很高的提取效率。对该流体评估了再生性能，结果证明循环再生性较优异。总之，开发的 [Men][Dec]-Fe₃O₄-OA 新型铁磁流体结合 VA-D-μSPE 的方法使其能够快速高效的处理氯酚污染物。

第 5 章 总结和展望

5.1 总结

本研究设计合成了一系列亲/疏水性 DES, 并与磁性材料相结合用于环境污染物 PPCPs、染料以及氯酚的分离分析, 有以下结论:

(1) 合成了四种天然 DES, 与 MCS 超声制备 DES-MCS 复合材料, 并结合固相萃取技术去除环境中的 PPCPs。比较了 Fe_3O_4 、MCS 和 DES-MCS 对 DCF 和 TC 的萃取性能, 选择萃取效果最佳的 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ -MCS 和 DCF 进行了后续实验; 证实了吸附过程符合拟二级动力学模型以及 Langmuir 等温线模型; 同时证明了 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ -MCS 的抗干扰性和循环再生性较好; 根据 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ -MCS 的 zeta 电位以及 DCF 的表面电荷状态, 结合 FT-IR 以及 XPS 辅助探讨了 DES-MCS 与 DCF 之间的吸附机理, 结果表明主要为氢键以及静电作用; 方法学考察证明了仪器具有良好的精密度以及实验准确性较好; 最后通过实际样品分析, 表明所合成的 $[\text{ChCl}][\text{Fru}]$ -MCS-MCS 具有良好的实际应用能力。

(2) 合成了一种新型磁性流体 DES- Fe_3O_4 - NH_2 , 其中, 以 DES 为基液, 以 APTES 包覆后的 Fe_3O_4 为磁性纳米颗粒。选择性实验证明了四种 DES- Fe_3O_4 - NH_2 中 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]$ - Fe_3O_4 - NH_2 对阳离子染料 MG 和 BG 有较高的萃取效果。系统的探究了盐浓度, 时间, 体积以及 pH 的影响, 结果表明 $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]$ - Fe_3O_4 - NH_2 对 MG 以及 BG 最佳萃取率分别可高达 98.40% 和 97.95%。萃取机理研究表明, $[\text{Thym}][\text{n-Deca}]$ - Fe_3O_4 - NH_2 铁磁流体可以通过氢键、 π - π 相互作用、静电吸引和疏水作用力与染料相互作用。同时该磁流体具有较强的抗干扰性能, 并通过检测限和定量限、日内和日间精密度、富集因子评估了该方法的可靠性。

(3) 将 $[\text{Men}]$ 和 $[\text{Dec}]$ 组成的 HDES 与 Fe_3O_4 -OA 混合超声制备了一种新型磁性流体 $[\text{Men}][\text{Dec}]$ - Fe_3O_4 -OA, 并将该磁性流体用于 2, 4-二氯酚的分离分析。离子强度, 流体用量, 时间和浓度的探究确定了萃取过程中的最佳参数, 动力学和等温线实验表明吸附过程中的模型符合拟二级动力学模型以及 Freundlich 等温线模型, 同时证明该吸附过程为吸热过程, 达到平衡时萃取率高达 94.15%。考察了溶液 pH 以及有多种干扰组分存在下体系的萃取性能, 结果表明萃取率几乎不受影响。选择 PPG 为最佳洗脱剂, 最佳洗脱时间为 20 min, 同时重复利用实验表明重复 6 次后萃取率依然保持较高结果。

5.2 展望

随着绿色化学理念的出现,绿色溶剂已逐渐成为分析化学研究的重点。基于 DES 的磁性纳米颗粒以及纳米流体的集成已成为分析化学领域的一种创新方法,特别是用于样品制备。DES 以其绿色化学属性(如可生物降解性以及低毒性)而闻名,是传统有机溶剂的可持续替代品。DES 的独特特性,包括可调粘度、显著的溶解度和可设计的结构,已被用于提高磁性复合材料在各种提取技术中的稳定性和提取效率。尽管具有许多优点,但在分析和检测方法开发中,基于 DES 的磁性材料的应用存在一些固有的局限性:

(1) 磁性纳米颗粒作为 DES 基复合材料的关键组分,其制备过程通常涉及有机溶剂的使用,可能引起环境问题。后续应聚焦于开发绿色合成方法,并引入生物相容性原料以有效缓解这些问题。

(2) DES 因其高度可调控的物化性质,已成为绿色化学与功能材料领域的研究热点。可以根据 DES 组成成分,有望实现具有导向功能 DES 的定制和传感智能响应型 DES 基材料的开发。因此,DES 基材料有望在医药、能源、环境领域实现突破性应用。

(3) 选择性萃取是 DES 基材料的一个显著优势,结合计算机方面的技术建立含有 DES 组分数据库,筛选出具有特定官能团(如-SH、-NH₂)的功能化 DES 修饰的复合物材料,以实现 对污染物的选择性提取。

(4) 目前大部分研究对萃取机理的探讨仅停留在浅层。未来,DES 基材料的萃取机理研究将从静态描述向动态转变,从经验总结向通过理论剖析跨越。这一领域的突破将推动分离科学进入新阶段,为开发新一代智能分离技术奠定理论基础。

参考文献

- [1] Farooq Muhammad Farooq, Abbasi Nabeel Mujtaba, Anderson Jared L, Deep eutectic solvents in separations: methods of preparation, polarity, and applications in extractions and capillary electrochromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1633: 461613.
- [2] Abbott Andrew P, Capper Glen, Davies David L, etc. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J], *Chemical Communications*, 2003, 1: 70-71.
- [3] Laura Wils, Soukaina Hilali, Leslie Boudesocque-Delaye, Biomass valorization using natural deep eutectic solvents: What's New in France [J]? *Molecules*, 2021, 26 (21): 6556.
- [4] Guo Yingying, Li Yueshan, Yu Chen, etc. A new capillary-channel agarose sponge assembled with deep eutectic solvent based magnetic fluid for rapid hemostasis and prevention of bacterial infection [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16 (24): 30874-30889.
- [5] Liu Zhuang, Hou Yi, Lei Lirong, etc. Easy hydrogel preparation with high-purity lignin separated from DES pretreatment with excellent-performance for moisture-electric generators and motion sensors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12: 9701-9713.
- [6] Wang Shengping, Feng Yijun, Yu Xianyi, etc. Integrated deep eutectic solvent extraction and resin adsorption for recovering polyphenols from citrus reticulata Blanco peels: Process optimization, compositional analysis, and activity determination [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 355: 129560.
- [7] Xiao Tianyuan, Hou Minjie, Guo Xu, etc. Recent progress in deep eutectic solvent (DES) fractionation of lignocellulosic components: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 192: 114243.
- [8] Panbachi Shaida, Beranek Josef, Kuentz Martin, Abiraterone acetate fixed-dosed combinations with ibuprofen-based therapeutic eutectic and deep eutectic solvents [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2025, 617: 125279.
- [9] Schuh Luísa, Reginato Marcella, Florêncio Isadora, etc. From nature to innovation: the uncharted potential of natural deep eutectic solvents [J]. *Molecules*, 2023, 28: 7653.
- [10] Xu Panli, Wang Yuzhi, Chen Jing, etc. A novel aqueous biphasic system formed by deep eutectic solvent and ionic liquid for DNA partitioning [J]. *Talanta*, 2018, 189: 467-479.
- [11] Karadendrou Maria-Anna, Kostopoulou Ioanna, Kakokefalou Vasiliki, etc. L-proline-based

- natural deep eutectic solvents as efficient solvents and catalysts for the ultrasound-assisted synthesis of aurones via knoevenagel condensation [J]. *Catalysts*, 2022, 12(3): 249.
- [12] Gutiérrez María C, Ferrer María L, Mateo C Reyes, etc. Freeze-drying of aqueous solutions of deep eutectic solvents: A suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures [J]. *Langmuir*, 2009, 25: 5509-5515.
- [13] Tian Yu, Zhu Manman, Hu Tiantian, Liu Chenguang, Natural deep eutectic solvent-a novel green solvent for protein stabilization [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023 247: 125477.
- [14] Florindo C, Oliveira F S, Oliveira L P N, etc. Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2: 2416-2425.
- [15] Gorka Marco Velasco, A Review on the application of deep eutectic solvents in polymer-based membrane preparation for environmental separation technologies [J]. *Polymers*, 2024, 16 (18): 2604.
- [16] Zhao Hua, Baker Gary A, Holmes Shaletha, New eutectic ionic liquids for lipase activation and enzymatic preparation of biodiesel [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2011, 9: 1908-1916.
- [17] Javad Saien, Mansoureh Bahiraei & Farnaz Jafari. A green hydrophobic deep eutectic solvent for extraction of phenol from aqueous phase [J]. *Scientific Reports*, 2023, 17: 17449.
- [18] Gygli Gudrun, Xu Xinmeng, Pleiss Jürgen, Meta-analysis of viscosity of aqueous deep eutectic solvents and their components [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 21395..
- [19] Zhang Man, Zhao Xiaomeng, Tang Siyang, etc. Structure-properties relationships of deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Experimental and computational study [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1273: 134283.
- [20] Moradi Mahtab, Ferreira Ana M, Neves Catarina M S S, etc. Extraction of ofloxacin from water using hydrophobic eutectic solvents [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12: 113075.
- [21] Mehrabi Fatemeh, Ghaedi Mehroang, Dil Ebrahim Alipanahpour, DL-carnitine-based green hydrophobic deep eutectic solvent for the enrichment of bisphenol A in mineral water based on ultrasound-assisted liquid-phase microextraction [J]. *Talanta*, 2024, 266: 125045.

- [22] Zhang Hongmei, Xu Kaijia, Wang Yuzhi, Constructing a phase-controllable aqueous biphasic system by using deep eutectic solvent as adjuvant [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 256: 117816.
- [23] Yeow Andrew T H, Chan Mieow Kee, Ong Chi Siang, etc. Effects of hydrogen bond donors on PVDF membrane modification using choline chloride-based deep eutectic solvents [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 139: 514-524.
- [24] Dehqan Ahmad, Zinatizadeh Ali Akbar, Zinadini Sirus, etc. Fabrication of high-performance and high-fouling resistance reverse osmosis membrane by a natural deep eutectic solvent (NDES) as a new generation of co-solvents [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 699: 122679.
- [25] Chen Qianqian, Cai Libing, Zhou Meng, etc. High-strength and recyclable hydroplastic films from hydrophobic cellulose nanofibers produced via deep eutectic solvents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146771.
- [26] Svirgelj Rossella, Dossi Nicolo, Pizzolato Stefania, etc. Truncated aptamers as selective receptors in a gluten sensor supporting direct measurement in a deep eutectic solvent [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 165: 112339.
- [27] Cernat, Andreea, Petica, Aurora, Anastasoie, Veronica, etc. Detection of hydrogen peroxide involving bismuth nanowires via template-free electrochemical synthesis using deep eutectic solvents[J]. *Electrochemistry Communications*, 2020, 121: 106869.
- [28] Nia Negar Noorae, Hadjmohammadi Mohammad Reza, Development of magnetic dispersive micro-solid phase extraction based on magnetic adipic acid nanoparticles and deep eutectic solvents for the isolation and pre-concentration of phenolic compounds in fruit juice samples prior to determination by HPLC-UV [J]. *Microchemical Journal*, 2021, 170: 106721.
- [29] Wang Rong, Mao Zhenkun, Chen Zilin, Monolithic column with polymeric deep eutectic solvent as stationary phase for capillary electrochromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1577: 66-71.
- [30] Boateng Isaac Duah, A critical review of emerging hydrophobic deep eutectic solvents' applications in food chemistry: trends and opportunities [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2022, 70: 11860-11879.

- [31] Baby Jeena N, Sriram Balasubramanian, Wang Sea-fue, etc. Effect of various deep eutectic solvents on the sustainable synthesis of MgFe_2O_4 nanoparticles for simultaneous electrochemical determination of nitrofurantoin and 4-nitrophenol [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 1479-1486.
- [32] Sriram Balasubramanian, Baby Jeena N, Wang Sea-fue, etc. Eutectic solvent-mediated synthesis of NiFe-LDH/Sulfur-Doped carbon nitride arrays: investigation of electrocatalytic activity for the dimetridazole sensor in human sustenance [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8 (48): 17772-17782.
- [33] Khodadadeian, Fariba, Sadr Moayad Hossaini, Mogaddam Mohammad Reza Afshar, etc. Synthesis of 1,2,4-triazole-based deep eutectic solvents modified nickel ferrite nanoparticles and their application in dispersive solid phase extraction of triazole pesticides prior to LC-MS/MS analysis [J]. *Talanta*, 2025, 283: 127050.
- [34] Liao Honggang, Jiang Yanxia, Zhou Zhiyou, etc. Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure functionality relationships in electrocatalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47 (47): 9100-9103.
- [35] Wu Shiyu, Shen Feiyue, Fan Yang, etc. All-biomass-based solar steam generator with deep eutectic solvent lignin porous carbon/silver nanoparticle coatings for efficient water evaporation [J]. *ACS Applied Nano Materials* 2024, 7 (14): 16564-16574.
- [36] Castell Ana, Arroyo-Manzanares Natalia, Viñas Pilar, etc. Advanced materials for magnetic solid-phase extraction of mycotoxins: A review [J]. *Trends in Analytical Chemistry* 2024, 178: 117826.
- [37] Dil Ebrahim Alipanahpour, Ghaedi Mehrorang, Asfaram Arash, etc. A ferrofluidic hydrophobic deep eutectic solvent for the extraction of doxycycline from urine, blood plasma and milk samples prior to its determination by high-performance liquid chromatography-ultraviolet [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1613: 460695.
- [38] Na Yue, Gao Xun, Hong Jiawei, etc. Vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on the hydrophobic deep eutectic solvent-based ferrofluid for extraction and detection of myclobutanil [J]. *Microchimica Acta*, 2023, 190: 352.
- [39] Hu Dalin, Huang Haoyu, Jiang Ran, etc. Adsorption of diclofenac sodium on bilayer amino-functionalized cellulose nano crystals/chitosan composite [J]. *Journal of Hazardous*

- Materials, 2019, 369: 483-493.
- [40] Liu Hongmei, Li Yue, Wang Sikai, etc. Magnetic solid-phase extraction of tetracyclines from milk using metal-organic framework MIL-101(Cr)-NH₂ functionalized hydrophilic magnetic nanoparticles [J]. Food Chemistry, 2024, 452: 139579.
- [41] Liu Ya, Yang Xiaofang, Hua Jiayi, etc. A novel deep eutectic solvent modified magnetic covalent organic framework for the selective separation and determination of trace copper ion in medicinal plants and environmental samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2024, 1290: 342197.
- [42] Ojeda C Bosch, Rojas F Sánchez, Vortex-assisted liquid-liquid microextraction (VALLME): The latest applications [J]. Chromatographia, 2018, 81: 89-103.
- [43] Adewuyi Yusuf G. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40 (22): 4681-4715.
- [44] Galan Cano Francisco, Lucena Rafael, Cardenas Soledad, etc. Dispersive micro-solid phase extraction with ionic liquid-modified silica for the determination of organophosphate pesticides in water by ultra performance liquid chromatography [J]. Microchemical Journal, 2013, 106: 311-317.
- [45] Cai Qianqian, Zhang Lianjun, Zhao Pan, etc. A joint experimental-computational investigation: metal organic framework as a vortex assisted dispersive micro-solid-phase extraction sorbent coupled with UPLC-MS/MS for the simultaneous determination of amphenicols and their metabolite in aquaculture water [J]. Microchemical Journal, 2017, 130: 263-270.
- [46] Rastbood Samira, Hadjmohammadi Mohammad Reza, Majidi Maedeh, Development of a magnetic dispersive micro-solid-phase extraction method based on a deep eutectic solvent as a carrier for the rapid determination of meloxicam in biological samples [J]. Analytical Methods, 2020, 18: 2331-2337.
- [47] Li Zhanwu, Hua Linlin, Deng Bowen, etc. One-pot synthesis of magnetic adsorbent with integrated pH regulation for convenient and rapid determination of antidepressant in biofluids [J]. Microchemical Journal, 2025, 209: 112834.
- [48] Zhou Wei, Wang Xin, Liu Youping, etc. Novel Cu²⁺-based immobilized metal affinity magnetic nanoparticles for fast magnetic solid-phase extraction of trace Sudan dyes in food

- samples [J]. *Food Chemistry*, 2023, 404: 134432.
- [49] Fernandes Virgínia Cruz, Freitas Maria, Pacheco João P G, etc. Magnetic dispersive micro solid-phase extraction and gas chromatography determination of organophosphorus pesticides in strawberries [J], *Journal of Chromatography A*, 2018, 1566: 1-12.
- [50] Wei Xiaoxiao Wang Yuzhi, Chen Jing, etc. Poly(deep eutectic solvent)-functionalized magnetic metal-organic framework composites coupled with solid-phase extraction for the selective separation of cationic dyes [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1056: 47-61.
- [51] Zhai Yixin, Bao Yue, Ning Tao, etc. Room temperature fabrication of magnetic covalent organic frameworks for efficient enrichment of parabens in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2023, 1692: 46385.
- [52] Osman Ahmed I, Abd El-Monaem Eman M, Methods to prepare biosorbents and magnetic sorbents for water treatment: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21: 2337-2398.
- [53] Jia Ruobing, Ye Hong, Zhang Yingying, etc. Magnetic adsorbents for removal of bisphenol A: Design strategies of materials and adsorption mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2024, 368: 143790.
- [54] Bagheri Ahmad Reza, Shokrollahi Ardeshtir, Chitosan-based sorbents for the micro-solid-phase extraction of pesticides [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2025, 45: e00258.
- [55] Xuan Zhihong, Ye Jin, Ni Baoxia, etc. Immunomagnetic metal-organic frameworks based coupling-free and extraction-free sensitive detection of aflatoxin B1 in peanut oils [J]. *Food Chemistry*, 2025, 474: 143203.
- [56] Mehrabi Fatemeh, Ghaedi Mehrorang, Dil Ebrahim Alipanahpour, Magnetic nanofluid based on hydrophobic deep eutectic solvent for efficient and rapid enrichment and subsequent determination of cinnamic acid in juice samples: Vortex-assisted liquid-phase microextraction [J]. *Talanta*, 2023, 260: 124581.
- [57] Hui Yao, Liu Rukuan, Lan Jingwen, etc. Recyclable chitosan adsorbent: Facile functionalization strategy, excellent removal capacity of dyes and adsorption mechanism [J]. *Chemosphere*, 2024, 359: 142291.
- [58] Bruckmann Franciele da Silva, Schnorr Carlos Eduardo, Salles Theodoro da Rosa, etc.

- Highly efficient adsorption of tetracycline using chitosan-based magnetic adsorbent [J]. *Polymers*, 2022, 14: 4854.
- [59] Lin Xiaoyu, Song Myung-Hee, Lei Ling, etc. Rapid and efficient recovery of Au(I) from cyanide gold leachate via quaternary ammonium-functionalized chitosan fibers: Insights into synthesis mechanism and adsorption behavior [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 362: 131830.
- [60] Khan Mohd Aamir, Kuldeep, Yadav Sachin, etc. Enhanced adsorption of congo red dye using dried chitosan functionalized MnFe_2O_4 viscoelastic fluid, *colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects* [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 709: 136166.
- [61] Yildirim Sercan, Karabulut Sema Nur, Cicek Muekafat, Deep eutectic solvent-based ferrofluid for vortex-assisted liquid-liquid microextraction of nonsteroidal anti-inflammatory drugs from environmental waters [J]. *Talanta*, 2024, 268: 125372.
- [62] Boxall Alistair B A, Brooks Bryan W, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: What are the big questions? *Environ [J]. Health Perspect*, 2012, 120: 1221-1229.
- [63] Liu Yujian, Liu Yuanchen, Liu Zhimin, etc. Chiral molecularly imprinted polymeric stir bar sorptive extraction for naproxen enantiomer detection in PPCPs [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122251.
- [64] Brausch John M, Rand Gary M, A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity [J]. *Chemosphere*, 2011, 82: 1518-1532.
- [65] Wang Yu, Yang Qianzhan, Zhang Huadong, etc. For the occurrence of PPCPs from source to tap: A novel approach modified in terms of sample preservation and SPE cartridge to monitor PPCPs in our water supply [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2024, 1308: 342662.
- [66] Hoeger Birgit, Kollner Bernd, Dietrich Daniel R, etc. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2005, 75: 53-64.
- [67] Du Xiaoyu, Nie Hailiang, Qu Yanqing, etc. Revisiting the efficacy of COF treatment for dyes in wastewater: A comprehensive review [J]. *Journal of Environmental Chemical*

- Engineering, 2025, 13: 115660.
- [68] Parida Sudhamayee, Mandal Amiya Kumar, Behera Akshaya Kumar, etc. A comprehensive review on phycoremediation of azo dye to combat industrial wastewater pollution [J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 70: 107088.
- [69] Zou Shasha, Zhang Yongming, Chen Fu, etc. Nitrifying biomass can retain its acclimation to 2,4,6-trichlorophenol [J]. Water Research, 2020, 185: 116285.
- [70] Batool Saima, Idrees Muhammad, Ahmad Munir, etc. Design and characterization of a biomass template/SnO₂ nanocomposite for enhanced adsorption of 2,4-dichlorophenol [J]. Environmental Research, 2020, 181:108955.
- [71] Wang Xuemei, MaYuan, Zhou Zheng, etc. Ultrarapid synthesis of dumbbell-shaped carbon black-doped Ce (III, IV)-MOF composites for fabrication of simultaneous electrochemical sensor of dopamine and acetaminophen [J]. Microchemical Journal, 2023, 195: 109430.
- [72] Guo Xiaotong, Lv Min, Song Lehui, etc. Occurrence, distribution, and trophic transfer of pharmaceuticals and personal care products in the Bohai Sea [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57: 21823-21834.
- [73] Zhang Wenkun, Huang Ting, Ren Yu, etc. A multifunctional chitosan composite aerogel for PPCPs adsorption [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 298: 120102.
- [74] Xiong Ting, Yuan Zhongxing, Wang Hou, etc. Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly(m-phenylenediamine) composite [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 83-91.
- [75] Jiang Xincheng, Ding Wei, Li Hong, etc. Facile synthesis of Poly (epichlorohydrindiethylenetriamine) hydrogel for highly selective diclofenac sodium removal [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 283:120215.
- [76] Mo Peiying, Fu Daijun, Chen Ping, etc. Ionic covalent organic frameworks for non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) removal from aqueous solution: Adsorption performance and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 278: 119238.
- [77] Xu Haihua, Zhu Sidi, Xia Mingzhu, etc. Rapid and efficient removal of diclofenac sodium from aqueous solution via ternary core-shell CS@PANI@LDH composite: Experimental

- and adsorption mechanism study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,402: 123815.
- [78] Duong Duong Song Thai, Jang Chang Hyun, Optical sensing of tetracycline concentration using a liquid crystal-based platform targeting the chelating properties of tetracycline [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1270: 341459.
- [79] She Wenzhi, Hua Chunhua, Li Rongsheng, Construction of two-dimensional fluorescent covalent organic framework nanospheres for the detection and removal of tetracycline [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330:125294.
- [80] Song Junya, Liu Xinfang, Zhang Xiaoyu, etc. A smartphone-assisted paper-based ratio fluorescent probe for the rapid and on-site detection of tetracycline in food samples [J]. *Talanta*, 2023, 265:124874.
- [81] Chen Guanyu, He Song, Shi Guibin, etc. In-situ immobilization of ZIF-67 on wood aerogel for effective removal of from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130184.
- [82] Yang Yunjia, He Man, Chen Beibei, ect. The amino-functionalized magnetic graphene oxide combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of trace inorganic arsenic species in water samples [J]. *Talanta*, 2021, 232: 122425.
- [83] G Bharath, Banat Fawzi, Haija Mohammad Abu, Photoelectrochemical advanced oxidation processes for simultaneous removal of antibiotics and heavy metal ions in wastewater using 2D-on-2D WS₂@CoFe₂O₄ heteronanostructures [J]. *EnvironmentalPollution*, 2023, 339: 122753.
- [84] Mao Shuai, Bao Rui, Fang Dong, etc. Fabrication of sliver/graphitic carbon nitride photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic efficiency through ultrasonic spray atomization [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 538: 15-24.
- [85] Mabrouk Mokhta, Hammad Sherin F, Abdella Aya A, etc. Tips and tricks for successful preparation of molecularly imprinted polymers for analytical applications: A critical review [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 193: 109152.
- [86] Ji Xuanyu, Tiraferri Alberto, Zhang Xiaofei, etc. Dissolved organic matter in complex shale gas wastewater analyzed with ESI FT-ICR MS: Typical characteristics and potential of biological treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 447: 130823.
- [87] Bian Yuying, Han Yuxin, Ma Jicheng, etc. β -Diketone functionalized covalent organic framework for detection of europium(III) and successive detection of tetracycline

- antibiotics [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 197: 109832.
- [88] Ibukun Aduloju Emmanuel, Yahaya Noorfatimah, Mohamed Ahmad Husaini, etc. Recent developments in synthesis and characterization of graphene oxide modified with deep eutectic solvents for dispersive and magnetic solid-phase extractions [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 199: 110111.
- [89] Karić Nataša, Vukčević Marija, Maletić Marina, etc. Physico-chemical, structural, and adsorption properties of amino-modified starch derivatives for the removal of (in)organic pollutants from aqueous solutions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 241: 124527.
- [90] Mujmule Rajendra B. Rajpur Manoj M, Kim Uisik, etc. Engineered cellulose-based porous carbon adsorbents for superior gas adsorption and selective separation of CH₄/H₂ and CH₄/N₂ [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124922.
- [91] Chen Wu, Xie Huijia, Jiang Nan, etc. Synthesis of magnetic sodium lignosulfonate hydrogel (Fe₃O₄@LS) and its adsorption behavior for Cd²⁺ in wastewater [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 245: 125498.
- [92] Liu Shihong, Wang Jun, Exploring the potential of cellulose benzoate adsorbents modified with carbon nanotubes and magnetic carbon nanotubes for microplastic removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 143910.
- [93] Rageh Azza H, Abdel-aalFatma A M, Farrag Sherien A, etc. A surfactant-based quasi-hydrophobic deep eutectic solvent for dispersive liquid-liquid microextraction of gliflozins from environmental water samples using UHPLC/fluorescence detection [J]. *Talanta*, 2024, 266: 124950.
- [94] Salamat Qamar, Soylak Mustafa, Novel reusable and switchable deep eutectic solvent for extraction and determination of curcumin in water and food samples [J]. *Talanta*, 2024, 269: 125401.
- [95] Pang Yanjun, Zhang Kefeng, Luan Xinxin, etc. Cellulose eutectic gel electrolytes based on ethylene glycol/zinc chloride deep eutectic solvent for flexible solid-state capacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 146974.
- [96] Zhang Yuqi, Zhu Chunying, FuTaotao, etc. CO₂ absorption and desorption performance by ChCl-MEA-PZ deep eutectic solvent aqueous solutions [J]. *Separation and Purification*

- Technology, 2024, 330: 125275.
- [97] Wang Rong, Li Wenqing, Chen Zilin, Solid phase microextraction with poly(deep eutectic solvent)monolithic column online coupled to HPLC for determination of nonsteroidal anti-inflammatory drug [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1018: 111-118.
- [98] Yin Hang, Bai Xiao, Yang Ziyin, Activating Ni nanoparticles into Ni single atoms by N doping for high-performance electrochemical sensing of glucose [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 478: 147510.
- [99] Xiao Hanyu, Dai Jiangbei, Kuang Jie, etc. Nanofibrous carbon microspheres with hierarchical porosity for deep eutectic solvent loading and highly efficient SO₂ adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 304: 122345.
- [100] Huynh Quang Tam, Huang Qing, Leu Shao Yuan, etc. Combination of deep eutectic solvent and functionalized metal-organic frameworks as a green process for the production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural from sugars [J]. *Chemosphere*, 2023, 342: 140126.
- [101] Xia Ting, Yang Xiaofang, Zhang Rui, etc. Simultaneous determination of Co and Pb in *P.polyphylla* var. *yunnanensis* by ICP-OES after GO-TiO₂-DES-based dispersive micro solid phase extraction [J]. *Talanta*, 2023, 256: 124316.
- [102] Zang Limin, Qiu Jianhui, Wu Xueli, etc. Preparation of magnetic chitosan nanoparticles as support for cellulase immobilization [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 3448-3454.
- [103] Tolessa Tesfaye, Zhou Xiaoxia, Made Meseret, etc. Development of reusable magnetic chitosan microspheres adsorbent for selective extraction of trace level silver nanoparticles in environmental waters prior to ICP-MS analysis [J]. *Talanta*, 2017, 169: 91-97.
- [104] Hu Yi, Wang Zhuxian, Liang Peiyi, etc. Exploring the molecular mechanisms of isoliquiritin extraction using choline chloride-citric acid deep eutectic solvents [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023, 33: 101099.
- [105] Shafie Muhammad Hakim, Yusof Rizana, Gan Chee-Yuen, Synthesis of citric acid monohydrate-choline chloride based deep eutectic solvents (DES) and characterization of their physicochemical properties [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 288: 11081.
- [106] Yan Yin, He Changliu, Dong Huifeng, etc. Freeze-resistant, rapidly polymerizable, ionic conductive hydrogel induced by deep eutectic solvent (DES) after lignocellulose

- pretreatment for flexible sensor [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 224: 143-155.
- [107] Su Weiyin, Chang Zeyu, Li Jie, etc. Polysaccharides-based ultra-thin membrane with high haze, conductivity, and recyclability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144923.
- [108] Jakubowska Ewelina, Gierszewska Magdalena, Szydłowska-Czerniak Aleksandra, etc. Development and characterization of active packaging films based on chitosan, plasticizer, and quercetin for repassed oil storage [J]. *Food Chemistry*, 2023, 399: 133934.
- [109] Singh Narbir, BainslaKamalika, Basinasla Y K, etc. Preparation of electrochemically stable choline chloride-sugar based sustainable electrolytes and study of effect of water on their electrochemical behaviour [J]. *Materials Today Proceedings*. 2022, 53: 179-184.
- [110] SahebiHamed, Talaei Amir Jouya, Abdollahi Elham, etc. Rapid determination of multiclass antibiotics and their metabolites in milk using ionic liquid-modified magnetic chitosan nanoparticles followed by UPLC-MS/MS [J]. *Talanta*, 2023, 253: 124091.
- [111] Bhuavaneswari Chandran, Elangovan Arumugam, Sudhan Narayanan, etc. A low-cost hybrid GQDs/Fe₃O₄/polypyrrole nanocomposite based chemo-sensor for electrochemical non-enzymatic selective determination of creatinine in biological samples [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 149: 109-259.
- [112] Fu Dongxue, Wang Guifang , Zha Yuwen, etc. Design of ion-imprinted amino-modified chitosan for selective chromium (III) ion removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 336: 126341.
- [113] Hamdan Youssef Ait, Elouali Samia, Eladlani Nadia, etc. Investigation on *Akis granulifera* (Coleoptera, Sahlberg, 1823) as a potential source of chitin and chitosan: Extraction, characterization and hydrogel formation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 252: 126292.
- [114] Chen Bo, Long Fengxia, Chen Sijiang, etc. Magnetic chitosan biopolymer as a versatile adsorbent for simultaneous and synergistic removal of different sorts of dyestuffs from simulated wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123926.
- [115] Hsu Liang Ching, Liu Yuting, Syu Chien Hui, etc. Adsorption of tetracycline on Fe (hydr)oxides: effects of pH and metal cation (Cu²⁺, Zn²⁺ and Al³⁺) addition in various molar ratios [J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5: 171941.

- [116] Yang Xiaoyang, Wang Baofeng, Cheng Fangqin, Adsorption performance on tetracycline by novel magnetic adsorbent derived from hydrochar of low-rank coal and sewage sludge [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125482.
- [117] Bentley Joanne, Olsen Elisabeth K, Moore John P, etc. The phenolic profile extracted from the desiccation-tolerant medicinal shrub *myrothamnus flabellifolia* using natural deep eutectic solvents varies according to the solvation conditions [J]. Phytochemistry, 2020, 173: 112323.
- [118] Wei Xiaoxiao, Wang Yuzhi, Chen Jing, etc. Adsorption of pharmaceuticals and personal care products by deep eutectic solvents-regulated magnetic metal-organic framework adsorbents: Performance and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 124808.
- [119] Li Haoze, Long Cheng, Qian Hailong, etc. Room-temperature synthesis of ionic covalent organic frameworks for efficient removal of diclofenac sodium from aqueous solution [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306: 122704.
- [120] Park Myong Nam, Yang Jiaojiao, Li Qimeng, etc. Highly efficient and reusable magnetic anion-exchange microbeads for reactive dye removal [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11: 111093.
- [121] Chang Gang gang, Bao Zongbi, Zhang Zhiguo, etc. Salt-enhanced removal of 2-ethyl-1-hexanol from aqueous solutions by adsorption on activated carbon [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 412: 7-12.
- [122] Lei Ping, Wang Lu, YanYun, etc. Improved solid-phase microextraction extraction procedure to detect trace-level epichlorohydrin in municipal water systems by HS-SPME-GC/MS [J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10: 1004269.
- [123] Hasan Zubair, Khan Nazmul Abedin, Jhung Sung Hwa, Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 1406-1413.
- [124] Bulin Chaoke, Combination mechanism of the ternary composite based on Fe_3O_4 -chitosan-graphene oxide prepared by solvothermal method [J]. International journal of biological macromolecules, 2023, 231: 123337.
- [125] Karthika Viswanathan, AlSalhi Mohamad S, Devanesan Sandhanasamy, etc. Chitosan

- overlaid Fe₃O₄/rGO nanocomposite for targeted drug delivery, imaging, and biomedical applications [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 18912.
- [126] Jin Shiyun, Liu Liming, Li Shanhong, etc. Removal of low concentration of perchlorate from natural water by quaternized chitosan sphere (CGQS): Efficiency and mechanism research [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 466: 133595.
- [127] Yi Shunmo, Zhang ChengRong, Jiang Wei, etc. Ionic liquid modified covalent organic frameworks for efficient detection and adsorption of ReO₄⁻/TcO⁻ [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 107666.
- [128] Soares Sofia F, Ferenands Tiago, Sacramento Margarida, etc. Magnetic quaternary chitosan hybrid nanoparticles for the efficient uptake of diclofenac from water [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 203: 35-44.
- [129] Wu Liyuan, Du Chunxiao, HeJuan, etc. Effective adsorption of diclofenac sodium from neutral aqueous solution by low-cost lignite activated cokes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 1211284.
- [130] Zhang Bin, Mei Meng, Li Kaiwei, etc. One-pot synthesis of MnFe₂O₄ functionalized magnetic biochar by the sol-gel pyrolysis method for diclofenac sodium removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 381: 135210.
- [131] He Yujie, Zhao Zhongjing, Wang Tao, etc. Carbon-based materials as efficient adsorbents for the removal of antibiotics: The real contributions of carbon edge sites [J]. *Chemosphere*, 2023, 344: 140341.
- [132] Said Hamid Ait, Elbaza Hamza, Lahcini Mohammed, etc. Development of calcium phosphate-chitosan composites with improved removal capacity toward tetracycline antibiotic: Adsorption and electrokinetic properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 5: 128610.
- [133] Li Wenxuan, Zhang Qinfeng, Liu Yuwei, etc. Simultaneous effervescence-assisted microextraction and magnetic adsorbent generation for rapid and cost-effective organochlorine pesticides analysis [J]. *Food Chemistry*, 2024, 457: 140192.
- [134] Su Ting, Su Xinru, Sun Zhixian, etc. Facile synthesis of ATTM@ZIF-8 modified pullulan hydrogels for enhanced adsorption of Congo red and malachite green [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 279: 135465.

- [135] Tang Yuqi, Zhang Xiangling, Li Xuhao, etc, Facile synthesis of magnetic ZnAl layered double hydroxides and efficient adsorption of malachite green and Congo red [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 322: 124305.
- [136] Suhaimi Aiman, Jawad Ali H, Yusoff Mohd Zaki Mohd, etc. Design of composite chitosan/algae/zeolite by freeze- or air-drying: A comparative adsorbent analysis for optimized removal of brilliant green dye [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 288: 138650.
- [137] Kashi Elmira, Surip S N, Khadiran Tumirah, etc. High adsorptive performance of chitosan-microalgae-carbon-doped TiO₂ (kronos)/salicylaldehyde for brilliant green dye adsorption: Optimization and mechanistic approach [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 259: 129147.
- [138] Li Wenxuan, Xu Yaxi, Wang Meifei, etc. Effervescence-assisted salting-out liquid-liquid extraction for rapid and convenient analysis of pyrethroid pesticide residues [J]. Talanta, 2025, 287: 127704.
- [139] Wang Bin, Xu Shuang Jiao, Li Wenxuan, etc. Polyaniline-coated kapok fibers for convenient in-syringe solid-phase microextraction and determination of organochlorine and pyrethroid pesticide residues [J]. Talanta, 2024, 271: 125706.
- [140] Zheng Xiaojiao, Guo Xingle, Zhang Yawen, etc. Determination of triazine herbicides from water, tea, and juice samples using magnetic dispersive micro-solid phase extraction and magnetic dispersive liquid-liquid microextraction with HPLC [J]. Food Chemistry, 2025, 468: 142430.
- [141] Sytabekova Marzhan, Hagemann Aidan, RhoDonggee, etc. Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) deposition methods on oxide surfaces in solution and vapor phases for biosensing applications [J]. Biosensors, 2023, 13: 36.
- [142] Wu Xinzhi, Zhang Jingwen, Zhang Liusheng, etc. Thermal stability of APTES surface modified nano SiO₂ insulating oil [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 366: 120228.
- [143] Mehrabi Fatemeh, Ghaedi Mehrorang, Dil Ebrahim Alipanahpour, Magnetic nanofluid based on hydrophobic deep eutectic solvent for efficient and rapid enrichment and subsequent determination of cinnamic acid in juice samples: Vortex-assisted liquid-phase microextraction [J]. Talanta, 2023, 260: 124581.

- [144] Peng Feixia, Liu Mei, Wang Xuelian, etc. Synthesis of low-viscosity hydrophobic magnetic deep eutectic solvent: Selective extraction of DNA [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1181: 338899.
- [145] van Osch Dannie J G P, Zubeir Lawien F, van den Bruinhorst Adriaan, etc. Hydrophobic Deep eutectic solvents as water-immiscible extractants [J]. *Green Chemistry*, 2015, 9: 4518-4521.
- [146] Zheng Xiaojiao, Ma Weiwei, Wang Qihui, etc. Development of self-dispersion ferrofluid-based dispersive liquid-liquid microextraction for determining chiral fungicide hexaconazole in water, tea, and juice using high-performance liquid chromatography [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 196: 109593.
- [147] Dil Ebrahim Alipanahpour, GhaediMehrorang, AsfaramArash, Application of hydrophobic deep eutectic solvent as the carrier for ferrofluid: a novel strategy for pre-concentration and determination of mefenamic acid in human urine samples by high performance liquid chromatography under experimental design optimization [J]. *Talanta*, 2019, 202: 526-530.
- [148] Na Yue, Gao Xun. Hong Jiawei etc. Vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on the hydrophobic deep eutectic solvent-based ferrofluid for extraction and detection of myclobutanil [J]. *Microchimica Acta*, 2023, 190: 352.
- [149] Wei Weiqi, Wang Baoxian, Huang Xinrui, etc. Potassium salts activated lignin-based biochar as an effective adsorbent for malachite green adsorption [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 277: 134209.
- [150] Khan Mohammad K A, Abdulhameed Ahmed Saud, Alshahrani Hassan, etc. Chitosan/functionalized fruit stones as a highly efficient adsorbent biomaterial for adsorption of brilliant green dye: Comprehensive characterization and statistical optimization [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263: 130465.
- [151] Zoratti Marianela, Mercadal Pablo A, Igarzabal Cecilia I Alvarez, etc. Development of active films with thymol-based hydrophobic eutectic solvents [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 283: 137970.
- [152] Tutar Bahar Karademir, Tutarb Ömer Faruk, Bodur Süleyman, etc. Determination of copper at trace levels in fennel tea samples by flame atomic absorption spectrometry after the implementation of simultaneous complexation and supramolecular solvent based

- spraying assisted liquid phase microextraction [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2025, 137: 106993.
- [153] Duque Alaine, Grau José, Benedé Juan L, etc. Low toxicity deep eutectic solvent-based ferrofluid for the determination of UV filters in environmental waters by stir bar dispersive liquid microextraction [J]. *Talanta*, 2022, 243: 123378.
- [154] Cheng Yanyan, Li Fujian, Wu Qingrong, etc. Efficient ethylene/ethane separation by rare earth metal-containing ionic liquids in N, N-dimethylformamide [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 310: 123094.
- [155] Harifi-Mood Ali Reza, Sarafrazi Marzieh, Akbarzadeh Hamed, etc. Combined experimental and molecular dynamic simulation study on low pressure solubility of CO₂ in thymol-decanol based hydrophobic deep eutectic solvent and its binary mixtures with ethylene glycol [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122575.
- [156] Sahebi Hamed, Talaei Amir Jouya, Abdollahi Elham, etc. Rapid determination of multiclass antibiotics and their metabolites in milk using ionic liquid-modified magnetic chitosan nanoparticles followed by UPLC-MS/MS [J]. *Talanta*, 2023, 253: 124091.
- [157] Jiang Guangyang, He Kaiwen, Chen Mingrui, etc. Improvement of mechanical and bioactive properties of chitosan films plasticized with novel thymol-based deep eutectic solvents [J]. *Food Hydrocolloids*, 2025, 158: 110480.
- [158] Samsudin Siti Suraiya, Mohammad Rania Edrees Adam, Yahaya Noorfatimah, etc. Development of deep eutectic solvent based ferrofluid liquid phase microextraction for the determination of ofloxacin in egg and milk samples [J]. *Food Analytical Methods*, 2024, 17: 628-639.
- [159] Hingrajiya Roshni D, Patel Manish P, Fe₃O₄ modified chitosan based co-polymeric magnetic composite hydrogel: Synthesis, characterization and evaluation for the removal of methylene blue from aqueous solutions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 244: 125251.
- [160] Shi Feng, Hai Xiaoping, Zhu Yun, etc. Ultrasonic assisted extraction of polyphenols from bayberry by deep eutectic supramolecular polymer and its application in bio-active film [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 92: 106283.
- [161] Farahani Malihe Davudabadi, Shemiran Farzaneh, Gharehbaghi Maysam, Ferrofluid-based

- dispersive solid phase extraction of palladium [J]. *Talanta*, 2013, 109: 121-127.
- [162] Li Tiemei, Li Duan, Lichong, etc. Novel ferrofluid based on hydrophobic deep eutectic solvents for separation and analysis of trace estrogens in environmental water and urine samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2024, 416: 4057-4070.
- [163] Sazali Nur Hidayah, Miskam Mazidatulakmam, Suah Faiz Bukhari Mohd, etc. Low toxicity liquid phase microextraction using deep eutectic solvent-based ferrofluid for enrichment polycyclic aromatic hydrocarbon in environmental samples [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2024, 41: 1725-1742.
- [164] Oke Emmanuel A, Ijardar Sushma P, Partitioning behavior of dyes in ionic liquids induced aqueous biphasic systems of PPG 725 & ammonium salts [J]. *Separation Science and Technology*, 2023, 58: 2463-2481.
- [165] Ferreira Ana M, Esteves Pedro D O, Boal-Palheiros Isabel, et al. Enhanced tunability afforded by aqueous biphasic systems formed by fluorinated ionic liquids and carbohydrates [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 1070-1079.
- [166] Aktas Havva, Kurek Marcin A, Deep eutectic solvents for the extraction of polyphenols from food plants [J]. *Food Chemistry*, 2024, 444: 138629.
- [167] Aladaghlo Zolfaghar, Sahragard Ali, Fakhari Alireza, etc. Fe_3O_4 @nitrogen-doped carbon @Pd core-double shell nanotubes as a novel nanosorbent for ultrasonic assisted dispersive magnetic solid phase extraction of organophosphorus pesticides [J]. *Talanta*, 2025, 281: 126911.
- [168] Xiong Ting, Yuan Xingzhong, Wang Hou, etc. Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly(mphenylenediamine) composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 83-91.
- [169] Du Boyu, Wang Yumeng, Zheng Qian, etc. A novel modified lignin-based adsorbent for removal of malachite green and Pb^{2+} ions from wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125495.
- [170] Tang Ruihao, Hong Wei, Srinivasakannan C, A novel mesoporous Fe-silica aerogel composite with phenomenal adsorption capacity for malachite green [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 119950.

- [171] Sulthana Razia, Taqui Syed Noeman, Mir Rayees Afzal, Studies on adsorption of Brilliant Green from aqueous solution onto nutraceutical industrial pepper seed spent [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2024, 17: 105981.
- [172] Kanberoglu Gulsah Saydan, Yilmaz Erkan, Soylak Mustafa, Developing a new and simple ultrasound-assisted emulsification liquid phase microextraction method built upon deep eutectic solvents for Patent Blue V in syrup and water samples [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 145: 813-818.
- [173] Uğan Muhammet, Onac Muhammet, Kaya Ahmet, etc, Removal of Reactive Red 195 dye from textile industry wastewater with deep eutectic solvent-based green extraction [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 398: 124249.
- [174] Namlı Hakan, Bişgin Abdullah Taner, Simultaneous deep eutectic solvent based microextraction for monitoring Brilliant blue and rhodamine B in foodstuff and industrial samples [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 127: 105980.
- [175] Lan Chen, Liao Shouwei, Yu Dongkun, etc. Innovative aryl-based hydrophobic deep eutectic solvent for efficient removal of dyes and nanoplastics [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308: 122903.
- [176] Soylak Mustafa, Ahmed Hassan Elzain Hassan, Konneh Hassan Elzain Hassan, Octylamine-oxalic acid (Oct-Oxa) deep eutectic solvent for the separation of Sudan II from food samples [J]. *Food Chemistry*, 2025, 464: 141658.
- [177] Reddy Y Subba, Rotte Naresh Kumar, Hussain Sahid, etc. Sustainable mesoporous graphitic activated carbon as biosorbent for efficient adsorption of acidic and basic dyes from wastewater: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies [J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2023, 9: 100214.
- [178] Liang Xinyue, Yao Xiaolong, Chen Sijie, etc. Investigation of efficient adsorption-electrochemical degradation performance of ZIF-8/MWCNTs nanocomposites toward 2,4-dichlorophenol [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 385: 130385.
- [179] Cui Xuedan, Hou Daibing, Tang Yiming, etc. Natural magnetite as an efficient green catalyst boosting peroxydisulfate activation for pollutants degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151076.
- [180] Yadav Shivani, Kumar Sunil, Haritash A K, A comprehensive review of chlorophenols:

- Fate, toxicology and its treatment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 342: 118254.
- [181] Li Shaolin, Wang Wei, Liang Feipeng, Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 163-171.
- [182] Yang Wanjun, Wu Huabing, Zhang Chi, etc. Exposure to 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol and risk of thyroid cancer: a case-control study in China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28 (43): 61329-61343.
- [183] Zendeheel Rezvan, Tayefeh-Rahimian Raana, Kabir Ali, Chronic exposure to chlorophenol related compounds in the pesticide production workplace and lung cancer: a meta-analysis [J]. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 2014, 15 (13): 5149-5153.
- [184] Sin Jinchung, Lam Szemun, Zeng Honghu, etc. Construction of visible light-driven Eu-doped BiOBr hierarchical microflowers for ameliorated photocatalytic 2,4-dichlorophenol and pathogens decomposition with synchronized hexavalent chromium reduction [J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 22: 100340.
- [185] Batoo Saima, Idrees Muhammad, Ahmad Munir, etc. Design and characterization of a biomass template/SnO₂ nanocomposite for enhanced adsorption of 2,4-dichlorophenol [J]. *Environmental Research*, 2020, 181: 108955.
- [186] Zhu Minjie, Liu Xiaomei, Liu Linan, etc. MFC based in situ electrocatalytic persulfate activation for degradation of 2,4-dichlorophenol: process and mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 10 (6): 108803.
- [187] Dalmaz Aslihan, Özak Sezen Sivrikaya, DES-based vortex-assisted liquid-liquid microextraction procedure developed for the determination of paraben preservatives in mouthwashes [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 179: 107445.
- [188] Yang Xiaoqing, Zhang Yating, Liu Fei, etc. Deep eutectic solvents consisting of EmimCl and amides: Highly efficient SO₂ absorption and conversion [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117273.

攻读硕士学位期间的科研成果

硕士期间发表的论文

- [1] Huiru Dong, Kai Chen, YinYin Qian*, Sa Sun, Yan Zhao, Ziyi Ni, Yuzhi Wang*, Kaijia Xu*. A biomass composite based on natural deep eutectic solvent and magnetic chitosan for the solid phase extraction of PPCPs [J]. Microchemical Journal, 2024, 204: 110986.
- [2] Huiru Dong, Zhiwen Ren, Sa Sun, Shuli Pan, Yan Zhao, Ziyi Ni, YinYin Qian*, Yuzhi Wang*, Kaijia Xu*. Ferrofluid composed of amino-functionalized magnetic nanoparticles and hydrophobic deep eutectic solvent for selective dispersive micro-solid-phase extraction of cationic dyes. (in preparation)

致 谢

时光荏苒，岁月如梭，转眼间我的硕士求学生涯即将画上句号。回首这段充满挑战与收获的旅程，心中充满了感激与不舍。在此，我想借此机会，向所有在我求学路上给予帮助和支持的人表达最诚挚的谢意。

首先，我要衷心感谢我的导师徐凯佳。这位美丽与智慧交相辉映，大方得体如春风化雨治学态度严谨和学识渊博并存的女士真的是一位非常好的导师。初入实验室给予我无尽的耐心，传授于我知识，指导我实验操作；每当我倍感困惑时，徐老师总是能够耐心的为我答疑解惑，抚平我焦虑的心情；从实验室到生活中的循环，徐老师的鼓励与支持让我能够在遇到困难时能够坚定信心，让我在迷茫时找到前进的动力。能够成为徐老师的学生，是我硕士三年求学路上最大的幸运。

十分感谢我的家人，感谢我的爸爸妈妈和弟弟一直在背后默默的支持我，对于我所做的决定他们给予无限的支持和鼓励，任我放肆的追逐自己的梦想。特别感谢陪伴我成长的准男朋友张先生提供的情绪价值，是无数失眠夜晚的一剂良药。

同时感谢实验室陈凯师兄，孙飒师妹，以及赵焱、任志文师弟在实验过程中给予我的特别帮助，希望他们一路生花，也祝潘舒丽，倪紫怡师妹顺风顺水。祝愿“徐-课题组”越来越好！

最后，我要特别感谢的是自己，三年磨一剑，祝愿自己山海可跨，日月可迎，勇往直前！