

磁性固相萃取在检测分析中的应用研究进展

吴科盛^{1,2}, 许恒毅¹, 郭亮², 梁语嫣¹, 熊勇华^{1,2,*}

(1.南昌大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047;

2.南昌大学中德联合研究院, 江西 南昌 330047)

摘要:近年来, 磁性固相萃取(MSPE)技术被越来越多的用于样品的预处理, 与普通的固相萃取技术相比, MSPE 具有操作简便、萃取时间短、有机溶剂使用量少、易于自动化等优点, 在检测分析中具有广阔的应用前景。本文对 MSPE 技术进行了简介, 并综述了近 10 年来 MSPE 在检测分析中的应用概况。

关键词: 磁性固相萃取; 样品预处理; 磁性固体; 应用概况

Progress in Applications of Magnetic Solid Phase Extraction in Detection and Analysis

WU Ke-sheng^{1,2}, XU Heng-yi¹, GUO Liang², LIANG Yu-yan¹, XIONG Yong-hua^{1,2,*}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. Sino-German Joint Research Institute, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Magnetic solid phase extraction (MSPE) is widely used for sample pre-treatment in recent years. MSPE has become a promising alternative to the conventional solid phase extraction and has a broad prospect for applications in the field of analysis due to its simplicity, short extraction time, low consumption of organic solvents and automation. In this paper, MSPE is specifically introduced, and its applications in the field of analysis that have been reported over the past 10 years are reviewed.

Key words: magnetic solid phase extraction; sample preparation; magnetic solids; current applications

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)23-0317-04

在检测分析过程中, 由于大多数样品的组成较复杂, 且目标分析物的含量较低, 不能直接用于仪器分析, 检测前必须对样品进行有效的处理, 分离和富集目标分析物。但样品预处理过程一般都较繁琐, 易受到基质干扰, 且耗时较长, 严重影响检测的效率和可靠性。因此, 高效的富集目标分析物至关重要, 是整个检测分析过程中的关键步骤。固相萃取(SPE)技术是近十几年迅速发展起来的一种基于液相色谱分离机理的样品预处理技术, 具有简单、高效、易自动化和有机溶剂耗量少等优点, 已广泛应用于检测分析工作中。固相微萃取(SPME)、基质固相分散萃取(MSPDE)、免疫亲和(IAC)固相萃取、分散固相萃取(DSPE)、分子印记固相萃取(MISPE)等是在固相萃取基础上发展起来的新型样品预处理技术。

近年来, 一些分析工作者开始用磁性固相萃取(MSPE)技术进行样品预处理, 并取得了很好的应用效

果, 它避免了普通固相萃取技术繁琐的过柱操作、吸附柱容易堵塞、重复性差等问题, 因而具有很好的应用前景。本文综述了 MSPE 在检测分析中的应用概况, 以期关注 MSPE 技术的工作者们提供一定的帮助。

1 MSPE 简介

1.1 原理和操作步骤

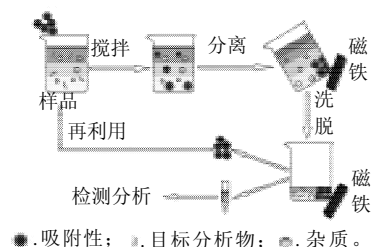


图 1 MSPE 操作示意图

Fig.1 Schematic diagram of MSPE

收稿日期: 2011-06-30

基金项目: 食品科学与技术国家重点实验室青年骨干研究基金项目(SKLF-QN-201115);

江西省自然科学基金项目(2010GZN0143)

作者简介: 吴科盛(1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品安全与分析。E-mail: wufei56@126.com

* 通信作者: 熊勇华(1970—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为食品生物技术。E-mail: yhxiongchen@163.com

MSPE 是一种以磁性或可磁化的材料作吸附剂基质的一种固相萃取技术, 在 MSPE 过程中, 磁性吸附剂不直接填充到吸附柱中, 而是被添加到样品的溶液或悬浮液中, 将目标分析物吸附到分散的磁性吸附剂表面, 在外部磁场作用下就可使目标分析物与样品基质分离开来。基本的萃取过程见图 1。

1.2 磁性颗粒

在 MSPE 过程中, 磁场力是分离目标分析物的主要作用力, 在外部磁场力作用下, 目标分析物在磁场力的作用下随着吸附剂一起迁移, 从而与样品基质分离开来。因此, 制备对靶物质有高吸附能力的磁性吸附剂是整个 MSPE 过程中的关键。一般来说, MSPE 中的吸附剂通常由铁矿物和磁性铁氧化物组成, 如磁铁矿(Fe_3O_4)和磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)^[1]。但以上磁性粒子在萃取过程中容易因残磁的存在而聚集在一起, 降低吸附效率。因此在实际工作中往往通过制备超顺磁性的氧化铁纳米粒子(superparamagnetic iron oxide nanoparticles, SPIONs)实现磁性材料的单分散性。通过在超顺磁氧化铁颗粒表面直接修饰特定化学功能团或通过一定的包埋方式制备粒径可控的纳米或微米级磁性微球, 再在微球表面修饰特定化学功能团实现目标分析物的富集和净化。

超顺磁的纳米磁性吸附剂单分散性好、比表面积大、吸附能力强。通过对纳米颗粒表面修饰, 不仅能很好地捕获溶液中微量的目标分析物, 还能避免普通吸附柱在萃取过程中的阻塞和污染问题, 这使得分离和富集目标分析物变得简单、快速和高效, 为设计各种新型的 MSPE 奠定了基础。

1.3 MSPE 的优点

与普通的 SPE 技术相比, MSPE 主要有三方面的优势: 首先, MSPE 使得萃取过程简单化, 它不需要昂贵的设备, 就能在短时间内分离大体积样品中的微量物质; 其次, MSPE 过程中化学物质的使用量大为减少, 且没有二次污染产生, 萃取用的磁性材料也容易被合成或购买; 另外, MSPE 不仅能萃取溶液中的目标分析物, 还能萃取悬浮液中的目标分析物, 且由于样品中的杂质一般都是反磁性物质, 能有效的避免杂质的干扰^[2]。因此, MSPE 被人们越来越多的应用于环境、食品、生物、医药等领域中样品的分离和富集。

2 MSPE 在检测分析中的应用

2.1 药物残留的检测

食物中的药物残留可直接影响食品的安全性, 环境中的药物残留也可通过食物链的传递而富集, 进而危害人体健康。为了保证对环境和食品中的残留药物进行迅速和准确的检验, 建立快速、高效的检测分析体系刻

不容缓。但由于环境和食品中的农药残留量一般都比较低, 因此在进行检测分析前必须进行有效的分离和富集操作, 才能达到痕量检测的目的。早在 2002 年, Safarik 等^[3]就借助 MSPE 技术富集样品中的孔雀石绿和结晶紫, 然后仅仅依靠分光光度计法就能检测水样品中低浓度的目标分析物, 且再现性良好。Rodriguez 等^[10]也报道了用 MSPE 技术富集牛奶样品中的四环素类(TCs)药物残留, 作者制备了($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$)磁性吸附固体, 用来富集牛奶中 TCs。经 EDTA 淋洗、酸性甲醇洗脱后, 进行流动注射分析(FIA), 一组实验中 TCs 的平均回收率高达 97.0%。MSPE 在药物残留检测分析中的应用概况见表 1。

表 1 MSPE 在药物残留检测分析中的应用概况
Table 1 Application of MSPE in the analysis of drug residues

样品	目标分析物	吸附剂直径	表面修饰	检测方法	回收率	参考文献
水样	孔雀石绿	NA	铜酞菁染料	UV-Vis	22%	[3]
	结晶紫	NA	铜酞菁染料	UV-Vis	60%	[3]
	磺胺类药	10~20nm	十八烷基三甲基溴化铵	HPLC-UV	70%~102%	[4]
	甲氧苄氨嘧啶	NA	十二烷基硫酸钠	HPLC	67%~86%	[5]
	氟西汀	50nm	十二烷基硫酸钠	FLD	80%~105%	[6]
	草甘膦	20~30nm	氧化铝	CE-ECL	NA	[7]
废水	非甾族消炎药	3 μm	辛基	HPLC	90%	[8]
尿样	氟西汀	50nm	十二烷基硫酸钠	FLD	80%~105%	[6]
番石榴	草甘膦	20~30nm	氧化铝	CE-ECL	NA	[7]
土壤	磺胺类药	NA	氧化铝	LC-MS	71%~93%	[9]
牛奶	磺胺类药	2 μm	甲基丙烯酸	LC-MS/MS	87.6%~115.6%	[2]
	四环素类药	1.1~10.0 μm	二氧化硅	FIA	97.0%	[10]
	四环素类药	NA	苯基	CE-HPLC	94.2%~99.8%	[11]

注: NA 表示文献中未报道。下同。

2.2 有机污染物的检测

表 2 MSPE 在有机污染物检测分析中的应用概况
Table 2 Application of MSPE in the analysis of organic pollutants

样品	目标分析物	吸附剂直径	表面修饰	检测方法	回收率	参考文献
水样	番红 O	1~5 μm	铜酞菁染料	UV-vis	63.8%	[12]
	结晶紫	1~5 μm	铜酞菁染料	UV-vis	77.3%	[12]
	多环芳烃	10nm	C	HPLC	76%~110%	[13]
	氯酚	10~20nm	溴化十六烷基三甲基铵	HPLC-UV	83%~98%	[14]
	全氟化合物	10nm	溴化十六烷基三甲基铵	LC-MS	66%~123%	[15]
	邻苯二甲酸盐	225nm	聚吡咯	GC-MS	91.1%~113.4%	[16]
废水	刚果红	45nm	氨基	UV-vis	95%	[17]
海水	甲基水银	50~100nm	聚苯胺	GC-MS	98%	[18]
	内分泌干扰质	300~700nm	甲基丙烯酸	LC-MS	69.1%~110.0%	[19]
自来水	内分泌干扰质	300~700nm	甲基丙烯酸	LC-MS	71.2%~108.3%	[19]
污水	内分泌干扰质	300~700nm	甲基丙烯酸	LC-MS	55.9%~107.8%	[19]

环境水样中的有机污染物对动植物的生存造成了严重威胁, 由于有机污染物在水体中残留浓度较低或污染

水体中干扰成分复杂,往往无法直接进行检测,需要将目标分析物进行有效的分离、富集后,才能用于随后的仪器分析。水样中微量污染物的预处理过程一直是影响检测准确性和检测效率的关键步骤。近年来,分析研究者们开始用 MSPE 技术来分离、富集水中的微量化合物,取得了不错的效果。MSPE 在有机污染物检测中的应用概况见表 2。

2.3 重金属离子的检测

表 3 MSPE 在重金属离子检测分析中的应用概况
Table 3 Application of MSPE in the analysis of heavy metal ions

样品	目标分析物	吸附剂直径	表面修饰	检测方法	检测限	参考文献
水样	Ag(I)	50 nm	2-氨基-5-巯基-1,3,4-噻二唑	ICP	0.12 ng/mL	[20]
	Cd(II)				0.12 ng/mL	
	Cu(II)				0.13 ng/mL	
	Zn(II)				0.11 ng/mL	
	Cd	50 nm	癸酸	ICP-OES	0.3 µg/L	[21]
	Co				0.7 µg/L	
	Cr				0.5 µg/L	
	Ni				0.6 µg/L	
	Pb				0.8 µg/L	
	Zn				0.2 µg/L	
奶粉	As(V)	3.8~18.4 nm	辛醚	ICP-OES	NA	[22]
	Cd	50~70 nm	γ-巯基丙基三甲氧基硅烷	ICP-MS	0.024 ng/L	[23]
	Cu				0.092 ng/L	
	Hg				0.107 ng/L	
	Pb				0.056 ng/L	
	Ru	400 nm	硫醇基和巯基	ICP-MS	2.1 ng/L	[24]
	Rh				1.9 ng/L	
	Pd				2.5 ng/L	
	Pt				1.8 ng/L	
	Ir				1.9 ng/L	
	Au				1.7 ng/L	
金属溶液	As(III)	NA	聚-L-半胱氨酸($n=20$)	ICP-MS	22%	[25]
	Cu(II)				60%	
	Cd(II)				回 71%	
	Ni(II)				收 89%	
	Pb(II)				率 67%	
	Zn(II)				50%	

来自机械、煤炭、冶金等行业的废金属离子进入环境后,会对动植物和生态环境造成严重的威胁,这些重金属离子很容易进入食物链传播,即使重金属离子浓度很低,它们也会通过生物富集作用不断累积,对有机体产生长期的毒性效应。因此,发展一种高效的方法来检测和除去环境和生物样品中的金属离子有重要的意义。传统的火焰法、分光光度计法、液相色谱等检测方法由于基质干扰、检测效率低等问题,不能满足样品中微量金属离子的检测。近来,很多分析研究者们把目光转向了 MSPE 技术,合成了许多新型的吸附

剂,用于检测重金属离子。Mashhadizadeh 等^[20]用一种磁性纳米粒子作吸附剂来富集环境水样中的 Ag(I)、Cd(II)、Cu(II)和 Zn(II),4 种离子的回收率都高达 90%。实验也表明即使存在毫克数量级的干扰离子,也不影响目标分析物的检测限和回收率,这说明 MSPE 技术在分离、富集重金属离子时能有效排除杂质干扰。MSPE 在重金属离子检测中的应用概况见表 3。

2.4 生物样品的检测

随着分析仪器和检测方法的不断改进,检测分析体液中药物成分的灵敏度和靶向性也越来越高。对于体液中微量的物质,普通的萃取方法难以满足需要。水杨酸是被广泛用作止疼药和消炎药阿司匹林的有效成分,在人体血液中以离子形式存在,高浓度的水杨酸盐对人体有很强的毒性。Parharm 等^[26]报道了一个快速、简单的新方法来检测和分析血清样品中微量的水杨酸,实验得出这种磁性吸附剂吸附水杨酸的最大能力为 1.152 mg/g,最高回收率达到了 98.9%。

此外,MSPE 还被许多分析研究者们用于提取基因组。特别是随着转基因技术的发展,转基因作物的数量和种植面积逐年增长,转基因食品被人们大量生产,在给人类带来巨大的福利和经济效益的同时,也增加了我们对食品安全和生态环境问题的忧虑。因此,建立一种快速检测转基因食品的方法很有必要。Shi 等^[27]将 MSPE 应用于提取豆类食品中的基因组,并成功地鉴定出了杂交 DNA。MSPE 在生物样品检测中的应用概况见表 4。

表 4 MSPE 在生物样品检测分析中的应用概况
Table 4 Application of MSPE in the analysis of biological samples

样品	目标分析物	吸附剂直径	表面修饰	检测方法	回收率	参考文献
血清	水杨酸	50 nm	Fe ³⁺	UV-Vis	98.9%	[26]
豆类食品	基因组	3 µm	SiO ₂	PCR-AE	NA	[27]
人类基因组	目标 DNA	2 µm	DNA 捕获探针	PCR-AE	80%	[28]
尿样	大黄酸	10 nm	溴化十六烷	HPLC-FLD	92.76%~109.90%	[29]
血清样品	大黄素	10 nm	基三甲基铵	HPLC-FLD	97.53%~107.72%	[29]
玉米粉	植物基因	NA	硅醇基	UV-AED	90%	[30]
小牛胸腺	组 DNA	NA	硅醇基	UV-AED	90%	[30]

3 MSPE 的应用现状及展望

近年来,MSPE 已经被越来越多地应用于环境、食品和生物医药领域中复杂样品的预处理,由于它具有操作简单、萃取时间短、有机试剂使用量少、吸附能力强、易于自动化等优点,受到许多分析研究者的关注,并取得了很好的应用效果。但由于 MSPE 技术的发展时间较短,起步较晚,影响 MSPE 效果的因素较多,如磁性吸附剂的种类及用量、pH 值、萃取时间、洗脱剂种类及

用量等,分析工作者们在应用其处理样品时往往要经过繁琐的条件优化过程,给分析工作带来了许多不便。

发展高选择、高效的新型吸附剂,扩宽样品处理范围、研究自动化的萃取装置、优化在线连用技术等将是今后发展 MSPE 技术的重要方向。此外,如何提高目标分析物的回收率、检测限以及检测结果的准确性和重现性,将是研究 MSPE 技术的长期目标。随着技术的不断发展与完善,今后 MSPE 技术必将在样品预处理中发挥越来越大的作用。

参考文献:

- [1] AGUILAR-ARTEAGA K, RODRIGUEZ J A, BARRADO E. Magnetic solids in analytical chemistry: a review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 674: 157-165.
- [2] GAO Qiang, LUO Dan, DING Jun, et al. Rapid magnetic solid-phase extraction based on magnetite/silica/poly (methacrylic acid-ethylene glycol dimethacrylate) composite microspheres for determination of sulfonamide in milk samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217 (35): 5602-5609.
- [3] SAFARÍK I, SAFARIKOVÁ M. Detection of low concentrations of malachite green and crystal violet in water[J]. *Water Research*, 2002, 36 (1): 196-200.
- [4] SUN Lei, CHEN Ligang, SUN Xin, et al. Analysis of sulfonamides in environmental water samples based on magnetic mixed hemimicelles solid-phase extraction coupled with HPLC-UV detection[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(10): 1306-1312.
- [5] SUN Lei, ZHANG Chuankou, CHEN Ligang, et al. Preparation of alumina-coated magnetite nanoparticle for extraction of trimethoprim from environmental water samples based on mixed hemimicelles solid-phase extraction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 638(2): 162-168.
- [6] BAGHERA H, ZANDI O, AGHAKHANI A. Extraction of fluoxetine from aquatic and urine samples using sodium dodecyl sulfate-coated iron oxide magnetic nanoparticles followed by spectrofluorimetric determination [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 692(1/2): 80-84.
- [7] HSU C C, WHANG C W. Microscale solid phase extraction of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and guava fruit extract using alumina-coated iron oxide nanoparticles followed by capillary electrophoresis and electrochemiluminescence detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(49): 8575-8580.
- [8] AGUILAR-ARTEAGA K, RODRIGUEZ J A, MIRANDA J M, et al. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewaters by magnetic matrix solid phase dispersion-HPLC[J]. *Talanta*, 2010, 80 (3): 1152-1157.
- [9] SUN Lei, SUN Xin, DU Xiaobo, et al. Determination of sulfonamides in soil samples based on alumina-coated magnetite nanoparticles as adsorbents[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 665(2): 185-192.
- [10] RODRIGUEZ J A, ESPINOSA J, AGUILAR-ARTEAGA K, et al. Determination of tetracyclines in milk samples by magnetic solid phase extraction flow injection analysis[J]. *Microchimica Acta*, 2010, 171: 407-413.
- [11] IBARRA I S, RODRIGUEZ J A, MIRANDA J M, et al. Magnetic solid phase extraction based on phenyl silica adsorbent for the determination of tetracyclines in milk samples by capillary electrophoresis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(16): 2196-2202.
- [12] SAFARIKOVA M, SAFARIK I. Magnetic solid-phase extraction[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 194: 108-112.
- [13] ZHANG Shengxiao, NIU Hongjun, HU Zhengjun, et al. Preparation of carbon coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(29): 4757-4764.
- [14] LI Jidong, ZHAO Xiaoli, SHI Yali, et al. Mixed hemimicelles solid-phase extraction based on cetyltrimethylammonium bromide-coated nanomagnets Fe₃O₄ for the determination of chlorophenols in environmental water samples coupled with liquid chromatography/spectrophotometry detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1180(1/2): 24-31.
- [15] ZHAO Xiaoli, CAI Yaqi, WU Fengchang, et al. Determination of perfluorinated compounds in environmental water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry using surfactant-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as adsorbents [J]. *Microchemical Journal*, 2011, 98(2): 207-214.
- [16] MENG Jiaoran, BU Jing, DENG Chunhui, et al. Preparation of polypyrrole-coated magnetic particles for micro solid-phase extraction of phthalates in water by gas chromatography-mass spectrometry analysis [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(12): 1585-1591.
- [17] AFKHAM I, MOOSAVI R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1/3): 398-403.
- [18] MEHDINIA A, ROOHI F, JABBARI A. Rapid magnetic solid phase extraction with in situ derivatization of methylmercury in seawater by Fe₃O₄/polyaniline nanoparticle[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(28): 4269-4274.
- [19] LI Qingling, LAM M H W, WU R S S, et al. Rapid magnetic-mediated solid-phase extraction and pre-concentration of selected endocrine disrupting chemicals in natural waters by poly (divinylbenzene-co-methacrylic acid) coated Fe₃O₄ core-shell magnetite microspheres for their liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(8): 1219-1226.
- [20] MASHHADIZADEH M H, KARAMI Z. Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanol and modified with 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole and their determination by ICP-OES[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/3): 1023-1029.
- [21] FARAJI M, YAMINI Y, SALEH A, et al. A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 659(1/2): 172-177.
- [22] TUUTIJ RVI T, LU J, SILLANP M, et al. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2/3): 1415-1420.
- [23] HUANG Chaozhang, HU Bin. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with [gamma]-mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy*, 2008, 63(3): 437-444.
- [24] LI Yan, HUANG Yanfeng, JIANG Yan, et al. Displacement solid-phase extraction on mercapto-functionalized magnetite microspheres for inductively coupled plasma mass spectrometric determination of trace noble metals[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 692(2): 42-49.
- [25] WHITE B R, STACKHOUSE B T, HOLCOMBE J A. Magnetic [gamma]-Fe₂O₃ nanoparticles coated with poly-L-cysteine for chelation of As (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 848-853.
- [26] PARHAM H, RAHBAR N. Solid phase extraction-spectrophotometric determination of salicylic acid using magnetic iron oxide nanoparticles as extractor[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2009, 50(1): 58-63.
- [27] SHI Ruobing, WANG Yucong, HU Yunli, et al. Preparation of magnetite-loaded silica microspheres for solid-phase extraction of genomic DNA from soy-based foodstuffs[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(36): 6382-6386.
- [28] ARCHER M J, LIN Baochuan, WANG Zheng, et al. Magnetic bead-based solid phase for selective extraction of genomic DNA[J]. *Analytical Biochemistry*, 2006, 355(2): 285-297.
- [29] ZHU Li, PAN Di, DING Li, et al. Mixed hemimicelles SPE based on CTAB-coated Fe₃O₄/SiO₂ NPs for the determination of herbal bioactive constituents from biological samples[J]. *Talanta*, 2010, 80(5): 1873-1880.
- [30] ZHANG Zhichao, YUAN Cui, WAN Qianhong. Surface modification of magnetic silica microspheres and its application to the isolation of plant genomic nucleic acids[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(1): 31-36.