

磁性纳米材料在样品前处理中的应用进展与展望

丁青青¹, 张文敏², 张 兰^{1*}

(1. 福州大学化学学院, 食品安全与生物分析教育部重点实验室, 福建 福州 350116;

2. 福州大学石油化工学院, 福建 福州 350116)

摘要:在样品前处理技术中,吸附剂材料起关键作用。随着纳米材料的发展,越来越多的纳米材料被用作吸附剂以提高对目标物的萃取效率。磁性纳米材料因其具有易于分离、表面可修饰、吸附能力强和良好的生物相容性等优异性能,已广泛应用于分析方法的样品前处理技术中。该文通过对磁性纳米材料在磁性固相萃取和在其他样品前处理技术中的研究与应用展开总结和论述,对磁性纳米材料的稳定性、作用力、比表面积及孔径调控的制备进行了阐述,展望了磁性纳米材料在分离科学中的应用前景,为进一步研究磁性纳米材料的应用提供了参考。

关键词:磁性纳米材料;前处理技术;综述

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2020)01-0014-08

Advances in magnetic nanomaterials for sample pretreatment and future prospects

DING Qingqing¹, ZHANG Wenmin², ZHANG Lan^{1*}

(1. Key Laboratory for Analytical Science of Food Safety and Biology (Ministry of Education),

College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China; 2. College of

Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: Adsorbent materials play a key role in sample preparation techniques. With the recent developments in this field, increasing numbers of nanomaterials are being used as adsorbents to improve the extraction efficiency of the target compound. Because of their advantages such as ease of separation, facile surface modification, strong adsorption capacity, and good biocompatibility, magnetic nanomaterials have been widely used for sample preparation techniques in analytical chemistry. In this paper, research trends in magnetic nanomaterials and their application to magnetic solid-phase extraction and other sample pretreatment techniques are summarized and discussed. The stability, force, specific surface area, and pore size control of the magnetic nanomaterials are also described. The application prospects of magnetic nanomaterials in separation science are prospected, which provides a clear outlook and reference for further research into their application.

Key words: magnetic nanomaterials; pretreatment technique; review

作为分析过程中最关键的一环,样品前处理直接影响分析方法的灵敏度、检出限、选择性、准确度和速度等。探索与研究样品前处理新技术、新方法已成为当代色谱分析的主要发展方向之一^[1-5]。发展快速、简便、自动化、绿色的前处理技术不仅省时

省力,还能避免使用大量的有机试剂从而减少对环境的污染。自1996年,Towler等^[6]使用二氧化锰包裹磁球(Fe_3O_4)作为磁性吸附剂回收水样中的镉、铅和钋之后,磁性纳米材料被逐步地应用到样品前处理过程当中^[7-9]。该过程被称为磁性固相萃取

收稿日期:2019-07-01

* 通讯联系人.Tel:(0591)22866135,E-mail:zlan@fzu.edu.cn.

基金项目:国家自然科学基金项目(21575028).

Foundation item: National Natural Sciences Foundation of China (No. 21575028).

(magnetic solid phase extraction, MSPE),现已成为一种广泛使用的样品前处理技术^[10-12]。该技术先将磁性吸附剂直接加入到样品溶液中吸附目标分析物,待吸附完成后,通过施加外部磁场快速地将磁性吸附剂与样品溶液分离,之后再将磁性吸附剂分散到适当的洗脱溶液中,通过磁性分离来收集洗脱液并进样分析(见图1)。MSPE 不仅能降低样品基质干扰、减小传质阻力、缩短萃取时间、提高检测灵敏度,而且具有操作简单、环境友好等优点。它解决了传统样品前处理,如液液萃取(liquid liquid extraction, LLE)、固相萃取(solid phase extraction, SPE)、索氏提取(Soxhlet extraction, SE)、超声波辅助萃取(ultrasonic assisted extraction, UAE)等技术中存在的耗时长、萃取效率低、重现性差、操作复杂、传质阻力大和使用大量有害有机溶剂等问题。在 MSPE 中,磁性纳米吸附剂是影响萃取效率和选择性的关键因素。因此,发展具有良好的稳定性、选择性、分散性和强吸附能力的磁性吸附剂是至关重要的。作为目前研究的一个热点领域,可通过对磁性纳米材料进一步的调控来满足复杂基质中痕量物质的高效检测。同时,将磁性纳米材料与其他样品前处理技术相结合,也能大幅度提高对目标分析物的萃取效率。

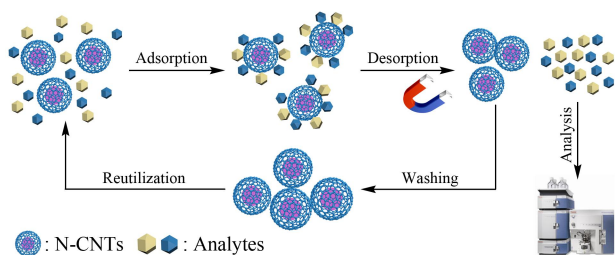


图 1 磁性固相萃取过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of magnetic solid-phase extraction (MSPE)

本文将结合近年来本课题组以及国内外其他研究者报道的相关研究工作,对磁性纳米材料的制备与调控以及基于纳米材料的样品前处理技术的发展进行总结和评述,以便更好地了解该研究方向的进展。此外,我们还对磁性纳米材料在样品前处理中的应用进行了展望。

1 磁性纳米材料在磁性固相萃取中的研究与应用

在 MSPE 中,磁性纳米材料对目标物的萃取与

分离起着关键作用。最早的磁性吸附剂大多以铁、钴、镍单质及其氧化物为主^[13]。磁性纳米颗粒(MNPs)(如纳米级零价铁(Fe)、磁铁矿(Fe_3O_4)和磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$))由于具有易于合成、成本低和生物相容性好等优点而受到广泛的关注^[14]。其中,由 Fe(II)和 Fe(III)组成的铁磁性黑色氧化铁磁铁矿(Fe_3O_4)研究最为广泛^[15]。其他磁性材料如铁氧体(MFe_2O_4 , $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 和 Zn 等)也被应用到 MSPE 中,迄今已经探索了多种合成超顺磁性纳米粒子的方法。一锅法(如共沉淀法、水热合成法、水介质热分解法等)制备的磁铁矿纳米粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$)表面具有较多羟基,在极性溶剂中具有较好的分散性;在非水介质中热分解制得的纳米铁,具有较高的质量比和疏水性。由于具有分散性好、分离速度快并且存在金属配位缺陷等性质, MNPs 在吸附和分离方面都显示出巨大的应用潜力^[16,17]。Cai 等^[18]通过溶剂热反应制备了亲水性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$,然后将其作为基于亲水相互作用的磁性吸附剂,直接富集植物粗提取物中的细胞分裂素(CKs)。本课题组^[19]通过溶剂热法制备了 5 种铁氧体纳米颗粒(MFe_2O_4 , $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 和 Zn),将其用于软骨藻酸(DA)的分离富集。铁氧体纳米颗粒与 DA 之间的主要作用依赖于 DA 中带负电的羧酸基团与金属离子空置轨道的高亲和性,这种高亲和性在吸附过程中能有效去除样品基质中盐的干扰。然而,由于 MNPs 内在的不稳定性和高的化学活性,其往往会形成凝聚物且易被空气氧化,这使得其磁性和分散性容易损失。MNPs 表面少量的孔和低的比表面积的特性以及与目标物的单一作用力,限制了其对目标物的有效吸附,进而限制了 MNPs 在样品前处理方向的发展。

为了解决上述提到的 MNPs 具有不稳定性和与目标物作用力单一等问题,研究者们通常通过涂覆功能材料的方式来调控 MNPs 的性质,以改善其化学稳定性和水分散性,同时提高其对复杂基质中目标物的有效吸附性和选择性^[20-22]。适当的涂层还可以最大限度地减少沉淀和凝聚物的形成,增加 MNPs 在前处理过程中的循环次数。为此,各种磁性化的纳米材料,如二氧化硅(SiO_2)、碳纳米管(CNT)、石墨烯(G)、氧化石墨烯(GO)、超分子化合物、金属有机框架(MOFs)以及共价有机框架(COFs)等,已被作为样品前处理中的高效吸附剂而被广泛应用。通过对磁性纳米材料不同性质的调

控不仅可以实现对某类目标物特异性的吸附,而且还能进一步地拓展其应用范围。

1.1 磁性纳米材料稳定性的调控

为了解决 MNPs 存在的不稳定性问题,涂覆功能化保护材料是必要的。例如将 SiO_2 、聚合物、碳材料等材料与 MNPs 结合能显著增强材料的稳定性。 SiO_2 是一种优良的表面改性剂,具有优异的生物相容性和良好的化学稳定性,在酸性和惰性氧化还原反应条件下能稳定存在^[23-27]。因此, SiO_2 被作为保护 Fe_3O_4 核的理想外壳材料。 SiO_2 包覆的核壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$),已被广泛应用于样品前处理过程。例如,Esmaeilshahri 等^[28]采用原硅酸四乙酯的 Stöber 法对 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 表面进行 SiO_2 修饰,使得材料在酸性条件下 ($\text{pH} = 3.30$) 能稳定存在。在 MNPs 表面包覆 SiO_2 能有效增强其在酸性溶液中的稳定性。为了使材料在碱性条件下也能稳定存在,Wang 等^[29]成功地合成了核/壳结构的磁性 Fe_3O_4 /聚多巴胺 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PDA}$) 纳米粒子,将其作为 MSPE 吸附剂萃取环境样品中痕量多环芳烃 (PAHs)。实验中发现萃取过程中萃取效率不受酸度 ($\text{pH} 4 \sim 11$) 和盐浓度 (达 300 mmol/L) 的影响,说明材料具有优异的稳定性。通过直接在 MNPs 表面涂覆 SiO_2 或聚合物不仅能增强其稳定性,而且还便于磁性材料的进一步功能化。

因此,对磁性纳米材料稳定性的调控能拓展其在复杂样品前处理中的应用范围。同时,为进一步提高对目标物的萃取效率,对磁性纳米材料作用力的调控也进行了探究。

1.2 磁性纳米材料吸附作用力的调控

纯相的 MNPs 大多依赖于金属的活性位点和表面较少的孔与目标物产生作用,作用力比较单一。为了提高吸附剂材料对目标物的萃取能力,需要增强材料与目标物之间的作用力,例如, π - π 相互作用、氢键相互作用、主客体相互作用及金属配位作用等。

1.2.1 π - π 相互作用

为了强化吸附剂材料与目标物之间的 π - π 相互作用,含有高度离域 π 共轭体系的碳材料 (如 CNT、G) 引起广泛关注。它们具有强的 π 共轭体系、高的吸附容量、易再生、制备成本低、吸附速率快及易于功能化等优点^[30-35]。Feng 等^[36]通过共沉淀法制备了包含 Fe_3O_4 改性的羟基化多壁碳纳米管 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MWCNTs-OH}$) 材料,该材料能与马钱子碱产生强的 π - π 相互作用。Li 等^[37]采用原位化学共沉淀法合成磁性 G- Fe_3O_4 纳米复合材料,能有效

萃取环境水和果汁样品中的 4 种杀虫剂。虽然含有 π 共轭体系的碳材料能与目标物产生强的 π - π 相互作用,但其作用力单一,不利于对复杂体系目标物的高效吸附。

为了增强吸附剂材料与目标物之间的作用力,具有多种官能团 (如羧基、羟基、酮和环氧基团) 的 GO 作为可替代的吸附剂材料引起了研究人员的广泛关注^[38-40]。GO 是石墨烯的氧化衍生物,通常通过石墨的强氧化来制备,具有良好的水分散性、高的比表面积、高的机械强度和易于表面改性等优点。将 GO 与 Fe_3O_4 相结合制得的吸附剂材料与目标物之间既能产生强的 π - π 相互作用又能产生氢键相互作用。Wang 等^[41]合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{GO}$ 磁性纳米材料,以此作为 MSPE 的吸附剂,通过高效液相色谱-串联质谱 (HPLC-MS/MS) 测定了牛奶中的 15 种磺胺类药物 (SAs)。该材料含有大量的环氧基、羟基和羧基,使得它与 SAs 之间能产生更强的 π - π 相互作用和氢键相互作用,从而实现了 SAs 的高效吸附。因此,通过对磁性材料作用力有目的的调控,能有效增加材料与分析物之间的作用。

1.2.2 主客体相互作用

环糊精 (CD) 是一种由 D-吡喃葡萄糖单元聚合而成的环状低聚糖,具有疏水性的空腔和亲水性的外表面。若 CD 分子的形状与被测物质的大小相容,则这种特征能够赋予 CD 分子容纳亲脂性“客体”分子的能力^[42-44]。目前已发现 CD 的疏水内腔和微囊藻毒素 (MC) 的 Adda 基团之间存在强烈的主客体间相互作用^[45]。因此,基于 CD 的功能性复合材料是从实际样品中富集 MCs 的良好候选吸附剂。在本课题组之前的工作中,磁性多孔 β -CD 聚合物微球被用作 MCs 的 MSPE 吸附剂,取得了较高的萃取效率^[46]。然而,长的预处理时间和高的检出限 (LOD) 仍然阻碍了该方法在实际样品中的应用。原因主要是 β -CD 低的水溶性 ($< 1.8 \text{ g}/100 \text{ g}$, 25°C) 和较小的内腔 ($\text{ID} = 0.65 \text{ nm}$),阻止了目标分子进入内腔。与 β -CD 相比, γ -CD 具有更好的亲水性 ($23.2 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水, 25°C) 和更大的内腔 ($\text{ID} = 0.85 \text{ nm}$),这些特性能促进吸附剂的分散和加速 MCs 分子的扩散,因而能显著提高材料对 MCs 的富集能力。基于此,本课题组采用具有丰富氨基与羟基基团的 PDA 对 MNPs 表面进行修饰,利用所形成的聚多巴胺的黏附性,成功制备了核壳结构的磁性多孔 γ -CD 的聚合物微球 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}@ \gamma\text{-CDP}$),并将其用作 MSPE 的吸附剂对 3 种 MCs 进行分离富集。

基于相容的空腔和丰富的羟基等基团,高度分散的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}@ \gamma\text{-CDP}$ 微球对实际水样中 MCs 表现出优异的富集性能^[47]。建立了一种基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{PDA}@ \gamma\text{-CDP}$ 的 MSPE 与 HPLC-MS/MS 联用的方法,成功地用于分析湖泊和海水中的 3 种 MCs,该方法预处理时间短且有更低的检出限(0.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。Zhang 等^[48]通过化学键合法将超分子过羟基葫芦[8]脲(MPC)材料,获得磁性过羟基葫芦[8]脲(MPC)材料。MPC 对细胞分裂素具有良好的富集能力,富集因子超过 208。通过吸附实验和密度泛函理论(DFT)计算研究了 MPC 与细胞分裂素之间的相互作用,结果表明驱动力主要为主客体相互作用。将 MPC 用作 MSPE 的吸附剂,通过与超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)联用,建立了一种用于分析植物样品中细胞分裂素的方法,该方法获得了较低的检出限(0.14~0.32 ng/L),表明具有选择性富集能力的 MPC 在对复杂样品基质中超痕量目标物的分析方面具有良好的潜力。因此,通过对磁性材料主客体作用力的调控,能有效增加其对目标物的选择性吸附,这为复杂基质中超痕量目标物的高效分离富集提供了进一步的可能。

1.2.3 金属配位作用

随着纳米材料的不断发展,具有金属配位缺陷、可调孔径、杰出的热稳定性、高的比表面积和良好的

耐化学腐蚀性能等特征的 MOFs 已被广泛应用于化学、材料科学及生物医药等诸多领域^[49-53]。MOFs 是由有机配体与金属离子或团簇通过配位键自组装形成的一类多孔有机-无机杂化材料。对比传统的无机、有机多孔材料,具有更多金属配位缺陷、结构及功能更加多样化的 MOFs 材料在样品前处理技术中具有更多的优势。例如,DA 是由含 3 个羧基基团的链状小分子物质组成,针对其结构特征,本课题组制备了 2 种 MOFs 材料,分别是由 UiO-66(一种基于锆离子的具有刚性立方 3D 空洞的 MOFs)修饰的磁性核壳微球($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{UiO-66}$)^[54]和 MNPs 表面包覆锌离子后修饰沸石咪唑骨架(ZIF-8)的磁性微球($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SPs}@ \text{ZIF-8}/\text{Zn}^{2+}$)^[55]。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{UiO-66}$ 微球对 DA 的吸附过程中,UiO-66 起关键作用。UiO-66 与 DA 之间的作用力依赖于带负电性的羧酸基团对锆离子空置轨道的高亲和力,且 UiO-66 拥有大量的金属位点和高的比表面积,赋予了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{UiO-66}$ 微球对实际贝类样品中 DA 的杰出萃取能力。作为 MOFs 家族的一员,ZIFs 有着优异的化学稳定性、良好的水分散性及丰富的表面 Zn^{2+} 位点,是一种潜在的样品前处理吸附剂。利用一种简便有效的合成后修饰策略,制备了表面含有大量缺配位锌位点的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SPs}@ \text{ZIF-8}/\text{Zn}^{2+}$ 微球(见图 2)。合成的

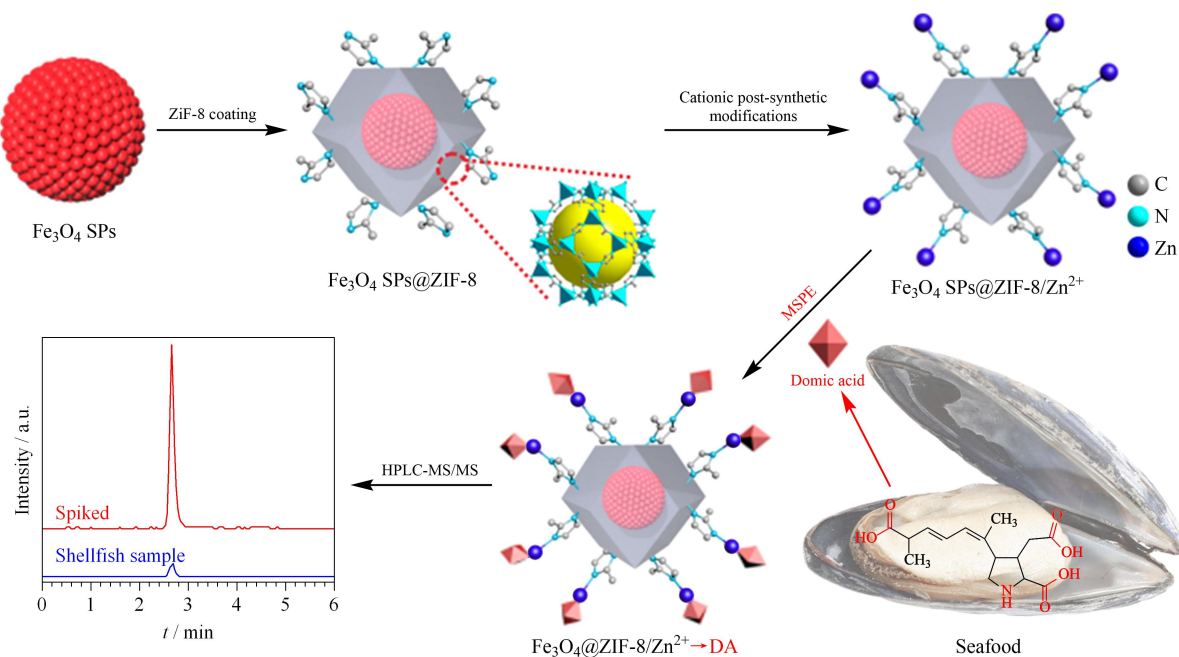


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SPs}@ \text{ZIF-8}/\text{Zn}^{2+}$ 粒子的制备机制及 DA 的 MSPE 过程^[55]

万方数据 Fig. 2 Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SPs}@ \text{ZIF-8}/\text{Zn}^{2+}$ particles and MSPE of domoic acid^[55]

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SPs@ZIF-8/Zn}^{2+}$ 粒子具有高的化学稳定性和水热稳定性,能与 DA 产生更强的静电相互作用,因此对 DA 表现出优越的萃取能力。将 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SPs@ZIF-8/Zn}^{2+}$ 作为 MSPE 的吸附剂并结合 HPLC-MS/MS 技术,建立了一个快速、高效、灵敏的分析方法,该方法检出限低(0.2 pg/mL),预处理时间短(5 min),回收率在 93.1%~102.3% 之间,且分析物不受常见的盐离子和海鲜样品中基质成分的干扰。因此,对磁性材料金属配位作用的调控能有效降低样品基质干扰,增加与分析物之间的作用力,这有利于促进样品前处理技术的发展。

1.3 磁性纳米材料物理性质的调控

除了上述 π - π 相互作用、氢键相互作用、主客体相互作用及金属配位作用能有效增强吸附剂材料对目标物的萃取效率之外,磁性吸附剂材料的一些物理性质,如比表面积及孔隙结构等也对萃取效率有一定的影响。

随着纳米材料的不断发展,具有高比表面积、微孔结构的 COFs 已在化学、材料科学及生物医药等领域广泛应用^[56-58]。COFs 是 2005 年由 Yaghi 和他的同事发现的一类多孔结晶有机材料,由有机单体通过稳固的共价键构建而成,密度比 MOFs 低,同时又有与 MOFs 相似的特性。它们具有更大的比表面积、更高的孔隙率、更加多样化的结构及功能等特征,已被成功地用作样品前处理技术中的高效吸附剂^[59-61]。Li 等^[62]用单体介导的原位生长策略在磁性纳米球上可控地生长 COF 壳以构建磁性核-壳结构的 COF 纳米球。其中,以超顺磁性 Fe_3O_4 纳米球为核,以高度稳定的多孔 COF(TpBD, Tp 和 BD 分别指 1,3,5-三甲基间苯三酚和联苯胺)为壳。用 COF 的单体 Tp 官能化 Fe_3O_4 纳米球来促进 COF 壳的均匀生长,使得磁球具有良好的稳定性。实验还通过调节单体的浓度来调整 COF 壳的厚度。与 Fe_3O_4 (比表面积为 26.98 m²/g,孔体积为 0.054 5 cm³/g)相比,制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TpBD}$ 具有典型的 TpBD 孔径(1.70 nm),且其比表面积(272.6 m²/g)和孔体积(0.457 cm³/g)均显著增加。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TpBD}$ 与双酚 A 之间强的 π - π 相互作用和氢键相互作用,使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TpBD}$ 对双酚 A 具有高的萃取性能,如材料具有吸附时间快、吸附容量高、易解析和良好的可重复使用性等优点。这种策略为具有磁性可调多孔 COF 壳的核-壳复合材料提供了合理的设计方案,从而能进一步拓展其应用。

因此,对磁性 COFs 材料比表面积及孔径的调控,能有效增加其作为 MSPE 吸附剂的吸附性能。

2 磁性纳米材料在其他样品前处理技术中的研究与应用

磁性纳米材料不仅可以作为 MSPE 技术的吸附剂单独使用,也可以通过与其他技术相结合以实现目标物更高的萃取效率^[63]。近年来很多研究者尝试将磁性纳米材料与液相微萃取(liquid phase microextraction, LPME)技术结合来实现对食品中微量物质的分析检测^[64,65]。LPME 是 20 世纪 90 年代开始出现的一种样品前处理技术,由 Jeannot 和 Cantwell 首次提出。LPME 的基本原理是利用分析物在样品与微升级(μL)萃取溶剂之间分配系数的不同,实现对目标物的萃取富集。它克服了传统 LLE 技术繁琐、耗时、昂贵和污染环境等缺点,具有试剂用量少(仅需 μL 级)、成本低廉、操作简便(萃取、纯化、浓缩同时进行)、富集倍数大、萃取效率高和便于实现分析自动化等优点。磁性纳米材料与 LPME 的结合,能更充分地展现 LPME 简单、快速、溶剂消耗低和富集因子高等优点。因此,若将其用于复杂基质中痕量物质的检测有望实现更低的检出限。磁性材料大多被设计用来萃取水样品中的分析物,而较少用来对疏水性脂肪样品中的分析物直接进行萃取。而磁性材料与 LPME 技术的结合,能实现对疏水性脂肪样品中分析物的有效分析。如 Zhao 等^[66]利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ 表面良好的亲水性质,将其浸渍在水中得到“磁性水”,然后再将该“磁性水”加入到食用油样品中,利用 LPME 的原理快速地萃取油中的 3-氯-1,2-丙二醇,最后通过磁分离技术实现油水分离。该方法简单、快速,在样品前处理方面显示出明显的优势,为从复杂脂肪样品中富集亲水性物质提供了一种思路。

分散液-液微萃取(dispersive liquid liquid microextraction, DLLME)是在 LPME 的基础上发展而来的一项样品前处理技术,具体过程如下:先将萃取剂和分散剂加入到样品溶液中,通过振荡混合使其形成乳浊液,经过离心分层后,用微量进样器取出萃取剂直接用于进样分析。DLLME 继承了 LPME 技术操作简单、富集倍数高和分析成本低等优点,可以在极短的时间内达到平衡,进一步缩短了萃取时间,因而被广泛应用于水溶性样品中目标分析物的萃取^[67-69]。Ebrahimpour 等^[70]用聚吡咯包

覆的 Fe_3O_4 作为 MSPE 的吸附剂通过结合 DLLME 建立了一种有效的样品预处理方法,用于萃取生物和废水样品中痕量水平的醋酸甲地孕酮和左炔诺孕酮。在样品处理过程中将 MSPE 的洗脱剂用作 DLLME 的分散剂,向其中加入适量的萃取剂,然后将该混合物迅速注入水样中得到乳化溶液。通过在线过滤,从乳液中分离出萃取相,将萃取相注入 HPLC 的分离柱来进行分析检测。该方法简化了样品制备过程,提高了预浓缩因子,实现了对痕量有机化合物的高效分析。Lu 等^[71]以 MIL-101(Cr)基的

复合材料作为 MSPE 的吸附剂,通过与 DLLME 结合,对水样和茶叶样品中微量的拟除虫菊酯进行了高效检测。

综上所述,开发以磁性纳米材料为核心的样品前处理新技术和新方法,能有效去除复杂基质中的干扰物质、大幅度提高材料对目标物的富集倍数,有望解决环境中复杂基质里某些痕量物质难以进行高效分析的问题。表 1 中总结了近几年来磁性纳米材料在样品前处理过程中的应用情况。

表 1 磁性纳米材料在样品前处理过程中的应用
Table 1 Application of magnetic nanomaterials in sample preparation processes

Material	Analyte	Method	Technique	Sample	Reference
Ferrite nanospheres	domoic acid	MSPE	HPLC-MS/MS	seawater	[19]
Fe_3O_4 -N-(<i>n</i> -propyl) ethylenediamine	pesticide multiresidue	QuEChERS	UPLC-MS/MS	kiwifruit	[22]
Fe_3O_4 @ SiO_2	benzodiazepines	mixed hemimicelle-SPE	HPLC	hair and water	[28]
Fe_3O_4 @ GO	sulfonamides	MSPE	HPLC-MS/MS	milk	[41]
Magnetic Perhydroxy- cucurbit [8]uril	cytokinins	MSPE	UPLC-MS/MS	plant	[48]
MIL-53 (Fe)@ PDA@ Fe_3O_4	sulfonylurea herbicides	MSPE	HPLC	water	[53]
Fe_3O_4 SPs@ ZIF-8/ Zn^{2+}	domoic acid	MSPE	HPLC-MS/MS	seafood	[55]
Fe_3O_4 @ TpBD	bisphenols	-	UV-Vis	aqueous solution	[62]
Water-coated Fe_3O_4	3-monochloropropane-1,2-diol	LPME	GC-MS	edible oils	[66]

MSPE: magnetic solid phase extraction; LPME: liquid phase microextraction; GO: graphene oxide; PDA: polydopamine; SPs: superparticles; TpBD: 1,3,5-triformylphloroglucinol and benzidine; MIL: materials of institute Lavoisier.

3 总结与展望

磁性纳米材料结合了磁性颗粒和功能材料的优点,例如,包裹 SiO_2 或聚合物能增加 MNPs 的稳定性,接枝 CNT、G 和 GO 能增加材料与目标物之间的 π - π 相互作用和氢键相互作用,官能化超分子聚合物能增加材料与目标物之间的主客体相互作用,修饰 MOF 和 COF 能进一步增加材料的比表面积、孔径和官能团等。功能化的磁性纳米材料虽然已经有了较为广泛的应用,但在上述各种纳米材料磁性化的过程中,所描述的获得磁性的方法还有很多缺点。如通过共沉淀法、水热合成法、溶胶凝胶法、原位生长法及合成后修饰法等方法制备的磁性纳米材料大多是以 MNPs 为主体对其表面直接进行修饰改性或进行后修饰改性,这些方法往往都需要繁琐耗时的操作步骤,从而在一定程度上制约了磁性吸附材料的发展。因此,进一步研究开发简单易行、可高效构建磁性纳米材料的方法,将对磁性吸附材料的发展起到积极的推动作用。例如,Hao 等^[72]将钴盐与二甲苯胺形成的 ZIF-67 进行一步碳化,成功

制备了磁性纳米多孔碳材料(MNC)。如此制备的 Co-MNPC 由于在碳化过程中形成 Co 纳米颗粒而具有强磁性,且 Co 被碳材料包裹在其中,从而保护了材料的磁性稳定性,简化了磁化过程。该材料在较宽的 pH 范围内(2~12)能保持良好的稳定性,将其作为 MSPE 吸附剂对水样和蔬菜样品中的烟碱类杀虫剂进行了有效吸附。Sun 等^[73]通过简单的一步化学共沉淀法在 N_2 氛围下将 FeCl_3 、 FeCl_2 加入到 GO 分散体中,向其中加入氨溶液以沉淀金属离子,经过快速搅拌(30 min)后,即可得到 Fe_3O_4 /GO 材料。该材料在酸性溶液中能稳定存在,且对 5 种重金属离子(Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+})具有高的吸附能力和重复利用率。近年来报道的“物理共混”法在制备磁性纳米材料的基础上提出了原位磁化策略,Li 等^[74]用木质纤维素纤维(LCF)作为原料通过水热碳化工工艺成功制备了碳修饰的木质纤维素纤维(C@ LCF),再将 C@ LCF 和 MNPs 添加到染料溶液中,MNPs 由于具有自发黏附到吸附剂颗粒表面的趋势,因此可以通过原位形成可磁性回收的吸附剂材料。在这个过程中,对磁性吸附剂的制

备和染料的吸附进行了有效合并,在吸附磁性化材料的同时实现了对染料的高效清除,简化了材料的磁性化过程。因此,为使材料具有更好的萃取性能、更长的使用寿命以及更短的前处理时间,如何设计更简便的制备过程和更新颖的功能化方式仍是研究者们不断探索的方向。

除了对磁性纳米材料新的制备方法进行研究之外,对样品前处理新技术的探索也尤为重要。近期 Xiong 等^[75]报道动态磁性纳米混合器通过消除扩散限制改进了微阵列分析,使用一种基于聚多巴胺的方法来制备涂覆有聚乙二醇(PEG)的刚性磁性纳米链。将超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子($\approx 200\text{ nm}$)和多巴胺分散在甘氨酸缓冲液($\text{pH} = 8.5$)中,置于均匀磁场(0.05 T)中以形成线性阵列。磁性纳米链的长度和宽度可以通过反应时间和初始多巴胺的浓度来控制。在这项研究中得到的磁纳米链平均长度为 $20\text{ }\mu\text{m}$,宽度为 400 nm 。在微阵列分析中,将磁性纳米链与液体样品预混合并装载在微阵列室中,在旋转磁场下样品溶液中的磁性纳米链作为微小的搅拌棒,能促进动态混合并有效加速目标分子向互补探针附近的运输。这种基于磁性纳米链的微型搅拌子为样品前处理拓展了一种新技术。将磁性纳米链作为一种微型磁力搅拌子具有非常好的应用前景,这种技术不仅能克服磁性材料不能与磁力搅拌联用的技术瓶颈,还能同时兼顾搅拌均质与吸附的作用。而且磁性纳米链搅拌子同样可以作为功能材料的载体进行进一步的修饰。对比 MSPE 的吸附过程中需要对磁性材料进行涡旋、振荡来促进其对目标物的吸附,这种基于磁性纳米链的样品前处理技术能够极大地降低方法的操作难度,更易被推广使用。因此磁性纳米材料新的发展和应用还有更多可探索的空间。

参考文献:

- [1] Wiśniewski J R, Zougman A, Nagaraj N, et al. *Nat Methods*, 2009, 6(5): 359
- [2] Zhang Y, Li Y W, Hu Y L, et al. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(47): 7337
- [3] Lian L L, Lü J Y, Liu T T, et al. *Journal of Molecular Science*, 2016, 32(6): 443
连丽丽, 吕进义, 刘婷婷, 等. *分子科学学报*, 2016, 32(6): 443
- [4] Zhang X, Niu J, Zhang X, et al. *J Chromatogr B*, 2017, 1046: 58
- [5] Wang C, Wang Z. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(12): 1223
王春, 王志. *色谱*, 2015, 33(12): 1223
- [6] Towler P H, Smith J D, Dixon D R, et al. *Anal Chim Acta*, 1996, 328(1): 53
- [7] Li N, Jiang H L, Wang X L, et al. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2018, 102: 60
- [8] Zhang S, Niu H, Hu Z, et al. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 4757
- [9] Guo S, Duan N, Dan Z, et al. *J Mol Liq*, 2018, 258: 225
- [10] Wu R, Liu J, Zhao L, et al. *J Environ Chem Eng*, 2014, 2(2): 907
- [11] Zhang H, Yuan Y, Sun Y, et al. *Analyst*, 2018, 143(1): 175
- [12] Gao Q, Luo D, Ding J, et al. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(35): 5602
- [13] Reddy L H, Arias J L, Nicolas J, et al. *Chem Rev*, 2012, 112(11): 5818
- [14] Kaur R, Hasan A, Iqbal N, et al. *J Sep Sci*, 2014, 37(14): 1805
- [15] Beveridge J S, Stephens J R, Williams M E. *Annu Rev Anal Chem*, 2011, 4(1): 251
- [16] Zhang J, Shao J, Guo P, et al. *Anal Methods*, 2013, 5(10): 2503
- [17] Jia Y, Yu H, Wu L, et al. *Anal Chem*, 2015, 87(12): 5866
- [18] Cai B D, Zhu J X, Gao Q, et al. *J Chromatogr A*, 2014, 1340: 146
- [19] Zhang W, Lin M, Tong P, et al. *J Chromatogr A*, 2016, 1443: 54
- [20] Zhu S, Chen B, He M, et al. *Talanta*, 2017, 171: 213
- [21] Yu X, Yang H. *Food Chem*, 2017, 217: 303
- [22] Liu Z Z, Qi P P, Wang X Q, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2016, 34(8): 762
刘真真, 齐沛沛, 王全新, 等. *色谱*, 2016, 34(8): 762
- [23] Liu Q, Xu Z, Finch J A, et al. *Chem Mater*, 1998, 10: 3936
- [24] Sun H, Lou D W, Lian L L, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2015, 33(5): 449
孙红, 娄大伟, 连丽丽, 等. *色谱*, 2015, 33(5): 449
- [25] Zhao X, Shi Y, Wang T, et al. *J Chromatogr A*, 2008, 1188: 140
- [26] Wang J, Zheng S, Shao Y, et al. *J Colloid Interf Sci*, 2010, 349: 293
- [27] Chen H, Deng C, Zhang X. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(3): 607
- [28] Esmaeilishahri E, Es' Haghi Z. *J Sep Sci*, 2015, 38(23): 4095
- [29] Wang Y, Wang S, Niu H, et al. *J Chromatogr A*, 2013, 1283: 20
- [30] Tang S, Zhang H, Lee H K. *Anal Chem*, 2016, 88: 228
- [31] Dago A, Navarro J, Ariño C, et al. *J Chromatogr A*, 2015, 1409: 210
- [32] Abujaber F, Ahmad S M, Neng N R, et al. *J Chromatogr A*, 2019, 1600: 17
- [33] Yuan Y, Wang M, Jia N, et al. *J Chromatogr A*, 2019, 1600: 30
- [34] Nian Q X, Liu Y M, Sun B, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(3): 252
念琪循, 刘园满, 孙冰, 等. *色谱*, 2019, 37(3): 252
- [35] Qu S, Huang F, Yu S, et al. *J Hazard Mater*, 2008, 160:

- 643
- [36] Feng Z, Yang R, Du B. *J Anal Chem*, 2017, 72(8): 862
- [37] Li Z, Hou M, Bai S, et al. *Anal Sci*, 2013, 29(3): 325
- [38] Guo M, Yu F, Jia K L, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2016, 34(4): 407
国明, 于峰, 贾科玲, 等. 色谱, 2016, 34(4): 407
- [39] Zeng S, Gan N, Weideman-Mera R, et al. *Chem Eng J*, 2013, 218: 108
- [40] Chen L J, Zhu C L, Cao X J, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(5): 762
陈林吉, 朱晁乐, 曹小吉, 等. 分析化学, 2017, 45(5): 762
- [41] Wang Y, Liu L, Xiao C, et al. *Food Anal Method*, 2016, 9(9): 2521
- [42] Sinha A, Jana N R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(18): 9911
- [43] Sun H L, Chen Y, Zhao J, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 9367
- [44] Liu P, Sun S, Guo X C, et al. *Anal Chem*, 2015, 87: 2665
- [45] Miyamae K, Nakahata M, Takashima Y, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(31): 8984
- [46] Zhang W, Lin M, Wang M, et al. *J Chromatogr A*, 2017, 1503: 1
- [47] Huang C, Wang Y, Huang Q, et al. *Anal Chim Acta*, 2019, 1054: 38
- [48] Zhang Q, Li G, Xiao X, et al. *Anal Chem*, 2016, 88(7): 4055
- [49] Gu Z, Yang C, Chang N, et al. *Acc Chem Res*, 2012, 45(5): 734
- [50] Ruan C P, Ai K L, Lu L H. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(2): 224
阮长平, 艾可龙, 逮乐慧. 分析化学, 2016, 44(2): 224
- [51] Li Z, Schweitzer N M, League A B, et al. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(6): 1977
- [52] Wu M, Yang Y. *Advanced Materials*, 2017, 29(23): 1606134
- [53] Deng Y L, Li A T, Wang Y F, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(3): 253
邓玉兰, 李傲天, 王燕飞, 等. 色谱, 2018, 36(3): 253
- [54] Zhang W, Yan Z, Gao J, et al. *J Chromatogr A*, 2015, 1400: 10
- [55] Huang C, Qiao X, Sun W, et al. *Anal Chem*, 2019, 91: 2418
- [56] Yang C X, Yan X P. *Chinese Journal of Chromatography*, 2018, 36(11): 1075
杨成雄, 严秀平. 色谱, 2018, 36(11): 1075
- [57] Lin G, Gao C, Zheng Q, et al. *Chem Commun*, 2017, 53(26): 3649
- [58] Deng Z, Wang X, Wang X, et al. *Microchim Acta*, 2019, 186: 108
- [59] Zheng J, Lin Z, Lin G, et al. *J Mater Chem B*, 2015, 3: 2185
- [60] Maya F, Cabello C P, Frizzarin R M, et al. *Trends Anal Chem*, 2017, 90: 142
- [61] Li Q, Wang L, Wang X, et al. *J Chromatogr A*, 2016, 1449: 39
- [62] Li Y, Yang C X, Yan X P. *Chem Commun*, 2017, 53: 2511
- [63] Pena-Pereira F, Lavilla I, Bendicho C. *Spectrochim Acta B*, 2009, 64(1): 1
- [64] Nazari S, Mehri A, Hassannia A S. *Microchim Acta*, 2017, 184(9): 3239
- [65] Hu Y, Liu R, Zhang Y, et al. *Talanta*, 2009, 79(3): 576
- [66] Zhao Q, Wei F, Xiao N, et al. *J Chromatogr A*, 2012, 1240: 45
- [67] Liu L, He L, Jiang X, et al. *J Sep Sci*, 2014, 37(8): 1004
- [68] Chen X, Sakurazawa A, Sato K, et al. *Appl Spectrosc*, 2012, 66(7): 798
- [69] Yao C, Li T, Twu P, et al. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(12): 1556
- [70] Ebrahimpour B, Yamini Y, Seidi S, et al. *Anal Chim Acta*, 2015, 885: 98
- [71] Lu N, He X, Wang T, et al. *Microchem J*, 2018, 137: 449
- [72] Hao L, Wang C, Wu Q H, et al. *Anal Chem*, 2014, 86(24): 12199
- [73] Sun J, Liang Q, Han Q, et al. *Talanta*, 2015, 132: 557
- [74] Li M, Wang S, Luo W, et al. *J Chem Technol Biot*, 2015, 90(6): 1124
- [75] Xiong Q, Lim A, Lim Y, et al. *Adv Healthcare Mater*, 2018, 8: 1801022