基于纳米材料的固相萃取在痕量元素及其形态分析中的应用

黄理金, 何蔓, 陈贝贝, 胡斌*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

*通讯作者, E-mail: binhu@whu.edu.cn

收稿日期: 2015-12-25; 接受日期: 2016-01-29; 网络版发表日期: 2016-04-25

国家自然科学基金(编号: 21375097, 21575107)资助项目

摘要 作为新型材料的典型代表, 纳米材料具有粒径小、比表面积大、表面原子活性高等优点, 已成为一类极具潜力的固相萃取材料, 在痕量元素及其形态分析领域得到了广泛的应用. 本文对不同类型纳米材料与原子光谱相结合在痕量元素及其形态分析中的应用现状进行了评述, 包括零维纳米材料(如纳米球、富勒烯、量子点等)、一维纳米材料(如碳纳米管、纳米棒、纳米线等)、二维纳米材料(如纳米纤维、石墨烯/氧化石墨烯、层状双氢氧化物等)及三维纳米材料(如三维碳材料、纳米海绵、树枝状大分子等). 为了改善其选择性、拓宽其在不同实际样品中的应用潜力、或进一步提高其吸附容量, 一些新型的纳米材料包括离子印迹材料、限制性进入材料、金属有机框架材料等也被用于环境及生物样品中痕量元素及其形态的分析, 推动了其在该研究领域的进一步发展.

关键词 纳米材料, 固相萃取, 痕量元素, 形态分析, 原子光谱

1 引言

随着科学技术的不断发展以及人们对健康的日益重视, 环境及生物等样品中痕量/超痕量元素及其形态的分析受到了人们的极大关注^[1,2]. 然而, 在实际样品分析中, 通常会面临待测元素含量极低及复杂基体干扰等问题, 需对样品进行合适的前处理, 达到分离基体、富集待测元素的目的. 在诸多的样品前处理技术中, 固相萃取(SPE)因具有富集倍数高、有机溶剂用量少、操作简单、回收率高、无乳化现象、

易于自动化等优点, 已成为使用最广泛的样品前处理技术之一^[3].

在 SPE 中, 固相萃取材料直接决定方法的选择性与其在实际样品分析中的应用潜力. 一种理想的固相萃取材料必须具备: (1) 多孔性——具有大的比表面积, 提供更多的活性位点, 增强材料的吸附能力; (2) 低空白——纯度高, 减小由吸附剂引入的污染, 降低方法的检出限; (3) 吸附可逆——吸附解吸动力学快, 提高分析速度; (4) 高稳定性——热、化学与机械稳定性好, 从而提高材料的耐酸碱腐蚀性能、提高

引用格式: 黄理金, 何蔓, 陈贝贝, 胡斌. 基于纳米材料的固相萃取在痕量元素及其形态分析中的应用. 中国科学: 化学, 2016, 46: 452–465
Huang LJ, He M, Chen BB, Hu B. Nanomaterials-based solid phase extraction for the separation/preconcentration of trace elements and their species. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 452–465, doi: 10.1360/N032015-00268

材料的温度适用范围, 实现材料的重复使用, 降低成本; (5) 高选择性——具有对目标分析物选择性结合能力, 从而提高方法的抗干扰能力; (6) 高回收率——具有恒定的回收率, 从而保证分析结果的可靠性与准确性^[4]. 目前, 已报道的固相萃取材料种类繁多, 但是探索新型高效的固相萃取材料用于复杂基体样品中痕量/超痕量元素萃取仍然是固相萃取技术中的关键问题.

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料^[5], 具有小尺寸效应、体积效应、量子效应及宏观量子隧道效应等独特的理化性质^[6,7]. 由于表面原子数增多、原子配位数不足、表面能增高, 纳米材料表现出很好的反应活性, 可快速吸附多种有机物和无机物, 其在 SPE 中的应用引起了人们的极大兴趣^[4,8~12]. 与传统的块状固相萃取材料相比, 纳米材料大的比表面积及表面化学活性, 不仅有利于提高材料的吸附容量, 而且可以大大加快材料的萃取动力学. 此外, 纳米材料具有种类繁多、易于合成及改性等优势. 本文对不同维数纳米材料用于 SPE-原子光谱(包括等离子体原子发射光谱/质谱(ICP-OES/MS)、火焰原子吸收光谱(FAAS)和电热原子吸收光谱(ETAAS)等)分析痕量元素及其形态进行了综述, 包括零维纳米材料、一维纳米材料、二维纳米材料和三维纳米材料等, 图1列出了一些不同维数纳米材料的典型示例.

2 纳米材料在 SPE 中的应用

2.1 零维纳米材料

零维纳米材料是指在三维尺度上均处于纳米级别的球型粒子, 在痕量元素及其形态分析中应用到的零维纳米材料主要包括粉体纳米粒子、介孔纳米粒子、磁性纳米粒子及富勒烯等.

图1 零维-三维纳米材料示例图(网络版彩图)

2.1.1 粉体纳米粒子

无机氧化物纳米粒子在 SPE 分离/富集金属离子领域得到了广泛应用^[13], 目前常用的无机氧化物纳米粒子包括 TiO_2 ^[14,15]、 Al_2O_3 ^[16]、 ZrO_2 ^[17]和 CeO_2 ^[18]等. 其中, 纳米 TiO_2 不仅制备方法简单、成本低廉, 而且稳定性与再生性能良好. 本课题组率先开展了纳米 TiO_2 用作痕量元素分析的固相萃取材料研究, 建立了纳米 TiO_2 -SPE-ICP-OES 分析环境样品中痕量 Cu、Cr、Mn 和 Ni^[14]以及稀土元素^[15]的新方法, 这种自制纳米 TiO_2 易于再生, 且可重复使用 15 次以上, 其对 La、Y、Yb、Eu 和 Dy 的吸附容量分别为 7.0、6.1、9.8、8.3 和 8.8 mg g^{-1} ^[15]. 自制的纳米 Al_2O_3 也被用作多种金属离子的固相萃取材料, 其对 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cd 和 Pb 的吸附容量分别为 11.7、13.6、15.7、9.5、12.2、13.3、17.1、17.7 和 17.5 mg g^{-1} , 高于常规的粉体材料; 同时, 由于该纳米材料的吸附/解吸动力学快, 用于在线 SPE-ICP-OES 分析时具有较高的样品通量(15 h^{-1})^[16]. 这些氧化物纳米粒子吸附金属离子的机理如图2所示(其中 L 代表配体, M_1O_n 代表氧化物, M_2^{n+} 代表金属阳离子).

单纯的纳米金属氧化物对金属离子的吸附主要是基于表面的醇羟基, 因此对目标分析物的选择性不佳; 另外, 纳米材料在水溶液中容易团聚, 使材料活性降低. 采用物理或化学的方式对材料表面进行改性可以解决上述问题. 物理负载的方式操作简单, 但是材料的稳定性相对较差; 化学改性的材料稳定性好, 可满足多次重复使用的要求. Pesek 等^[19]对 Al_2O_3 表面化学改性进行了较全面的综述. 本课题组^[20]采用 γ -巯丙基三甲氧基硅烷(γ -MPTMS)对纳米 Al_2O_3 进行了化学改性, 成功地制备了巯基改性纳米 Al_2O_3 . 这种巯基改性纳米 Al_2O_3 对痕量金属元素 Cu、Hg、Au 和 Pd 具有良好的选择性, 可用于生物、环境

图2 氧化物纳米材料对金属离子吸附机理示意图^[4]

和地质样品中上述痕量金属元素分析. Ramesh 等^[21]采用变色酸改性纳米 Al_2O_3 , 建立了变色酸改性纳米 Al_2O_3 -SPE-ICP-OES 联用技术分析环境中痕量金属元素的方法. 这种变色酸改性的纳米 Al_2O_3 对 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附容量分别为 10.3、11.3、14.5、16.4、15.1、11.7、15.4 和 16.8 mg g^{-1} , 且具有良好的稳定性. Nomngongo 等^[22]采用含有丰富氨基的[3-(2-氨基乙基)氨基丙基]三甲氧基硅烷(AAPTMS)对纳米 Al_2O_3 进行化学改性, 建立了 AAPTMS 改性纳米 Al_2O_3 -SPE-ICP-MS 分析汽油样品中 Co、Cr、Mn、Ni 和 Ti 等多种痕量元素的方法.

需要指出的是, 这些纳米材料在 SPE 中除了以填充固相萃取柱的方式进行操作之外, 还可以将其负载在不同的载体(如活性炭^[23]、 SiO_2 整体柱^[24]、纳米滤膜^[25]等)上, 实现待测元素的分离/富集. 这种被负载的金属纳米粒子包括 Au、Ag、Pd、Fe 等纳米粒子^[24-27]. Panichev 等^[25]发现, 将 Ag 和 Au 纳米粒子固载到尼龙滤膜上后, 在还原剂 NaBH_4 的辅助下, 所制备的材料可用于中性水溶液中 Hg^0 的萃取(图 3). 该技术与便携式 Zeeman 汞分析仪联用可实现水体中 Hg 的直接快速测定.

除痕量元素总量测定外, SPE 技术在痕量/超痕量元素分析中另一个重要的应用是元素形态分析. 众所周知, 元素的毒性、生物可给性与其存在的化学形态息息相关. 为了更好地理解元素对生命体的生物化学影响, 对实际样品中不同元素形态进行定性和定量分析具有重要的现实意义. Liang 等^[28]将纳米 TiO_2 作为固相萃取材料, 利用 TiO_2 表面丰富的羟基与不同价态的铬在不同 pH 条件下的吸附行为不同(pH>5.5时, TiO_2 对 Cr(III)的吸附可达90%以上, 而对

Cr(VI)基本无吸附), 成功实现了 Cr(III)和 Cr(VI)的形态分离. 该纳米 TiO_2 比表面积大($208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 与微米级 TiO_2 相比^[29], 其对 Cr 具有更大的吸附容量(7.8 vs. 4.0 mg g^{-1}). 基于相似的原理, Ren 等^[30]以二氧化硅负载的纳米 ZrO_2 作为固相萃取材料, 在 pH 7 条件下对 Cr(III)进行吸附和定量, Cr(VI)被还原后测定 Cr 的总量, Cr(VI)的浓度通过差减法得到. 本课题组^[31]利用没食子酸上的羧基与纳米 Al_2O_3 表面的羟基相互作用, 成功地制备了没食子酸改性的纳米 Al_2O_3 , 并将其作为柱填充材料, 建立了 SPE-ICP-OES 分析环境水样中可溶性 Fe 形态的新方法. 在 pH 5.5~6.5 条件下, Fe^{3+} 基于与改性纳米 Al_2O_3 表面没食子酸未参与配位的 3 个相邻酚羟基之间的特异相互作用而被保留; 而 Fe^{2+} 在 pH 1.0~6.5 之间不被保留. Liang 等^[32]以 SiO_2 负载纳米 TiO_2 作为柱填充材料对水样中的无机砷形态进行了检测. 在 pH 5.0~7.5 时, 纳米 TiO_2 可同时吸附 As(III)和 As(V); pH 9.5~10.5 时, 只有 As(III)可被保留而 As(V)不被保留. 在 pH 6.0 条件下对 As 的总量进行测定, pH 10.0 下对 As(III)进行检测, 最后通过差减法对 As(V)进行定量, 方法的富集倍数可达 50 倍, 对 As(III)的检出限为 24 ng L^{-1} .

2.1.2 介孔纳米粒子

有序介孔材料是 20 世纪 90 年代迅速兴起的新型纳米结构材料, 它是一种孔隙大小介于 2~50 nm 之间的多孔材料, 因具有比表面积大、孔径可调、吸附容量大等优点得到了国际物理学、化学与材料学界的广泛关注^[33]. 介孔材料具有纳米材料的优异特性, 它在痕量元素分析方面具有很多优势: (1) 其表面具有很多不饱和原子, 易与其他原子相结合而趋于稳定, 因而具有非常高的化学活性, 对一些金属离子具有很强的吸附能力; (2) 具有很高的比表面积, 反应活性位点增多, 在较短的时间内即可达到吸附平衡; (3) 介孔结构有利于传质, 能实现较快的吸附和解吸. 介孔纳米材料的广泛应用对该材料的可控合成提出了更高的要求.

Zhang 等^[34]以表面活性剂十六烷基三甲基铵盐为模板分子、小分子有机胺为矿化剂合成了公斤级介孔二氧化硅纳米颗粒, 不仅解决了介孔材料难以规模化制备的难题, 而且实现了颗粒内部介孔结构的可调控(图 4). 赵东元课题组^[35-37]在介孔材料的合成方面做了大量的工作并取得了一系列重要成果,

图 3 Au/Ag 纳米粒子改性薄膜的制备及其对水中 Hg^0 的检测原理示意图^[25] (网络版彩图)

包括介孔二氧化硅^[36]和介孔二氧化钛^[37]的可控合成等(图 5).

本课题组^[38]采用自合成的介孔 TiO_2 纳米粒子填充固相萃取微柱, 建立了流动注射在线分离预富集-ICP-OES 测定环境样品中痕量金属元素的新方法; 方法的样品通量为 20 h^{-1} , 说明介孔 TiO_2 适用于快速富集复杂基体中的痕量金属元素. Kang 等^[39]将分子印迹技术与传统的介孔材料相结合, 采用共聚的方式(图 6), 以 Cu^{2+} 为模板离子, 制备了 Cu^{2+} 离子印迹介孔硅材料. 结果表明, 这种方法制备的介孔离子印迹材料不仅具有非常大的比表面积、快的吸附动力学, 而且对模板离子 Cu^{2+} 具有非常好的选择性, 在最优条件下选择性系数可达 3.7; 该材料具有良好的稳定性, 重复使用 6 次以上仍可保持 90% 以上的吸附率.

本课题组^[40]采用二巯基丁二酸(DMSA)对介孔

图 4 MSN-L-T1 (a, b)、MSN-L-T2 (c, d)和 MSN-L-T3 (e, f) 的扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)照片^[34]

图 5 Fe_3O_4 磁球(a)、 Fe_3O_4 @RF 微球(b)和 Magn-MSMs-170 (c, d)的 TEM 图^[35]

图 6 Cu^{2+} 离子印迹介孔硅合成示意图^[39] (网络版彩图)

TiO_2 进行化学改性, 考察了其对于无机 As 和 Sb 不同形态的吸附行为. 结果表明, 在弱酸性条件下, 无机 As (As(III)和 As(V))和 Sb (Sb(III)和 Sb(V))可被 DMSA 改性介孔 TiO_2 完全保留; 在弱碱性条件下, 改性介孔 TiO_2 只保留 As(III)和 Sb(III). 推测原因可能是: TiO_2 是两性化合物, 高于其等电点 pH 条件下带负电荷; 酸性条件下, 低价的 As 和 Sb 可以通过静电力或者与巯基的亲合力吸附在改性的介孔 TiO_2 上, 高价态的 As 和 Sb 则通过静电力吸附在材料上; 在碱性条件下, 只有低价的 As 和 Sb 依靠与巯基的亲合力吸附在改性氧化钛上. 基于此, 建立了在线 SPE-ICP-OES 同时测定天然水中无机 As 和 Sb 形态的新方法, 方法对 As(III)、As(V)、Sb(III)、和 Sb(V)的检出限分别为 0.53、0.49、0.77 和 0.71 ng mL^{-1} ^[40]. 另外, 本课题组^[41]利用 DMSA 改性介孔 TiO_2 与纳米 Al_2O_3 设计了双柱体系, 首次采用非色谱方法实现了对环境及生物样品中无机 Se 及有机 Se 形态的分析, 原理如图 7 所示.

为了改善单纯介孔硅材料化学稳定性相对较差及表面活性位点较少的缺陷, 本课题组^[42]制备了 Ti 掺杂的介孔硅纳米粒子, 研究了其对 Cr(III)、Cu(II)、Pb(II)和 Cd(II)等元素的吸附行为. Ti 的加入有效提高了介孔硅材料的稳定性, 材料可重复 50 次以上; 该材料选择性好, 可以满足复杂基质环境水样及土壤样品中痕量金属离子快速、高效、灵敏检测的要求.

2.1.3 磁性纳米粒子

磁性纳米粒子本身具有超顺磁性, 在外加磁场

图7 纳米 Al_2O_3 与二巯基丁二酸改性介孔纳米 TiO_2 对不同Se形态的吸附机理^[41] (网络版彩图)

下,可以很快地实现吸附/键合有目标分析物的磁性纳米材料与基体分离,操作简单、快速。本课题组^[43-52]在磁固相萃取(MSPE)技术及痕量元素与形态分析应用方面进行了深入系统研究,建立了一系列MSPE-ICP-MS分析环境和生物样品中(包括细胞)痕量元素与形态(包括纳米粒子)的新方法。早在2008年,本课题组就报道了 γ -MPTMS改性磁纳米硅球MSPE与ICP-MS联用测定环境和生物试样中痕量Cd、Cu、Hg和Pb^[44]以及海水中超痕量无机碲形态^[43]的新方法。该纳米磁硅球在外加磁场的条件下可以很快地与样品溶液分离,无需过滤或离心操作;与其他方法相比较,具有分离速度快、检出限低、吸附容量大和富集倍数高的优点。

在后续的工作中,本课题组^[45]制备了负载 Al^{3+} 的亚氨基二乙酸(IDA)改性的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{IDA}-\text{Al}^{3+}$),建立了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{IDA}-\text{Al}^{3+}$ -MSPE-ICP-MS联用同时分析环境水样中金纳米粒子(AuNPs)和 Au^{3+} 的新方法(图8)。在一定的条件下,自制的磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{IDA}-\text{Al}^{3+}$ 能够同时吸附AuNPs和 Au^{3+} ,通过用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 对 Au^{3+} 和AuNPs进行顺序洗脱,可以有效地将两者分离。该方法对10~140 nm粒径及不同表面改性的AuNPs均可实现定量检测,且萃取前后AuNPs的形貌不发生变化。与已报道的方法相比,所建立的方法具有操作简单、灵敏度高、快速及分离富集后含有AuNPs的洗脱液可以直接用常规溶液雾化

的ICP-MS进行检测而无需消解等优点。

为了改善磁性材料的选择性,本课题组^[46]制备了磁性介孔硅Cd(II)离子印迹材料,并将其用于尿样及大米中Cd(II)的检测,检出限低至 6.1 ng L^{-1} 。与非离子印迹材料相比,该材料对Cd(II)表现出更大的吸附容量以及更好的选择性。为了提高磁材料的吸附容量,本课题组^[47]采用简单的后功能化方式,制备了巯基功能化磁性金属有机骨架化合物(MOFs)材料,实现了对水体中 Hg^{2+} 高选择性吸附(图9)。该材料制备方法简单,成本低廉,对 Hg^{2+} 的吸附容量大(264 mg g^{-1}),在痕量元素及其形态分析方面具有非常好的应用前景。为了拓展磁性纳米粒子在生物样品直接分析中的应用潜力,本课题组将非离子表面活性剂(Tween 20)自组装在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ 4-(2\text{-吡啶偶氮})\text{-间苯二酚(PAR)}$ 纳米磁性颗粒表面,形成多孔亲水性的限制性进入涂层,制备了磁性限制进入材料,建立了限制性进入磁固相萃取与ICP-MS联用新方法^[48],实现了人尿及人血清中Cr(III)、Cd(II)、La(III)、Nd(III)

图8 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{IDA}-\text{Al}^{3+}$ 用于同时分析 Au^{3+} 和AuNPs示意图^[45] (网络版彩图)

图9 Bi-I功能化磁性HKUST-1合成示意图^[47] (网络版彩图)

和 Pb(II)等多种金属离子的直接检测, 具有富集倍数高、分析速度快、操作简便、抗干扰能力强等优点.

传统的磁固相萃取技术往往需要相对大的体积样品, 限制了其在某些小体积珍稀样品(如生物样品、药物等)分析方面的应用. 本课题组^[49]率先将 MSPE 与微流控芯片相结合, 利用 γ -MPTMS 改性磁纳米硅球在芯片通道内自组装所形成的填充柱作为固相萃取微柱, 建立了芯片 MSPE 与电热蒸发(ETV-ICP-MS)检测联用的新方法, 实现了 HepG2 细胞中 Cd、Hg 和 Pb 的高灵敏检测(图 10(a)), 其检出限分别为 0.72、0.86 和 1.12 ng L⁻¹. 通过对大约 5000 个细胞进行总量分析, 得到了单个细胞中 Cd、Hg 和 Pb 含量约为几个 fg^[49]. 为了解决离线检测技术中存在的操作繁琐、易造成目标分析物丢失、样品易被污染等缺陷, 本课题组^[50]将 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTES)改性磁球填充的磁固相萃取芯片通过微同心雾化器与 ICP-MS

在线联用, 实现了 HepG2、Jurkat T 和 MCF7 3 种细胞中 Cu、Zn、Cd、Hg、Pb 和 Bi 等多种痕量元素的在线检测.

芯片 MSPE 与 HPLC-ICP-MS 联用可以解决细胞中元素形态分析这一难题, 为金属组学研究提供了强大的技术平台. 本课题组^[51]以部分磺化聚苯乙烯纳米磁球(Fe₃O₄@PSS)作为芯片磁固相萃取填充材料, 构建了集细胞进样、细胞破膜和磁固相萃取于一体的微流控芯片, 建立了芯片 MSPE-HPLC-ICP-MS 联用技术平台, 实现了酵母细胞中 Se 形态分析, 其消耗细胞约 800 个. 在后续的工作中, 本课题组^[52]设计并构建了集成有细胞破膜区、样品萃取区和微气阀的芯片样品前处理装置, 通过毛细管和六通阀将其与微柱高效液相色谱(microHPLC)-ICP-MS 检测相结合, 实现了芯片 MSPE 与 microHPLC-ICP-MS 的在线联用(图 10(b)), 并成功地用于细胞样品(0.1 mL)中汞形态的分析. 该方法具有试剂/样品消耗量低、重现性好、高度集成化和自动化的优势, 适用于细胞中的痕量元素及形态分析. 有关磁性纳米材料在痕量元素及其形态分析方面的应用见表 1.

2.1.4 富勒烯

富勒烯是由 SP² 杂化的碳和周围的 3 个碳原子形成五元或六元环, 组成多面体的碳笼结构的纳米材料. 它拥有一系列相似结构的异构体, 包括 C₆₀、C₇₀、C₂₄₀、C₅₄₀、C₇₂₀ 等. 因具有种类繁多、表面积大、易于制备等优势, 富勒烯在金属离子分离/富集领域倍受关注. 其中 C₆₀ 应用于分离富集金属离子的研究最早是由 Valcarcel 等^[53]提出的. 他们发现, 通过吡咯烷二硫代氨基甲酸铵与水溶液中的 Pb²⁺形成络合物后, 可以被 C₆₀ 填充柱所萃取. 有关富勒烯用于金属离子分离/富集的研究工作, Valcarcel 等^[54,55]已报道了相关综述.

2.2 一维纳米材料

一维纳米材料, 如纳米管、纳米线、纳米棒和纳米带等, 是目前科学领域研究的热点. 它们均在电子、硬度和导热等方面表现出优良的性能. 目前, SPE 中应用较多的包括纳米管和纳米线等材料.

2.2.1 纳米管

纳米管直径仅为人头发直径的万分之一, 由于

图 10 芯片磁固相微萃取在细胞中痕量元素^[49] (a)及其形态^[52] (b)分析中的装置原理示意图(网络版彩图)

表 1 磁性纳米材料在痕量元素及其形态分析方面的应用

涂层	磁性吸附材料	检测手段	目标元素	实际样品	样品体积 (mL)	富集倍数	文献
无机 涂层	γ -MPTMS modified silica coated MNPs	ICP-MS	Cd、Cu、Hg、Pb	东湖底泥、奶粉、海水	250	413(Pb)-476(Cu)	[44]
	γ -MPTMS modified silica coated MNPs	ICP-MS	Te(VI)、Te(IV)	海水	160	320	[43]
	Mercapto-functionalized MNPs	ICP-MS	Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Au	岩石、人发	50	38~46	[56]
	γ -MPTMS modified silica coated MNPs	ETV-ICP-MS	Cd、Hg、Pb	HepG2 细胞	0.5	50	[49]
	Mesoporous $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{IDA}$	ICP-MS	Cd、Mn、Pb	奶粉、长江水	100	200	[57]
	Al^{3+} immobilized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{IDA}$	ICP-MS	Au NPs 和 Au(III)	东湖水、长江水、生活污水	25	50	[45]
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$	ICP-MS	Cd、Cr、Mn、Cu	自来水、东湖水	50	100	[58]
	Bismuthiol-II-immobilized MNPs	ICP-OES	Cr、Cu、Pb	河水、湖水	100	100	[59]
	TMSPT modified AMT immobilized MNPs	ICP-OES	Ag、Cd、Cu、Zn	自来水、矿泉水	200	200	[60]
	Dithizone modified MNPs	ICP-OES	Cr、Cu、Pb、Zn	湖水、河水、雨水、人发	100	95-99	[61]
	Zircon-immobilized silica-coated MNPs	ETAAS	Pb	矿泉水、饮用水	100	200	[62]
	Crown ether-coated MNPs	ETAAS	Au、Pd、Pt	矿藏	6	13.9(Pd)~24.3(Au)	[63]
	3-mercaptopropionic acid modified silica coated MNPs	ETAAS(Al) FAAS(Cr)	Al(III)、Cr(III)	自来水、矿泉水 人尿、人血浆	200	99(Al), 92(Cr)	[64]
	CPBr functionalized silica-modified MNPs	ETAAS	Cu、Ni、Co、Cd、Pb and Mn	自来水、河水	100	400	[65]
	DPC doped MNPs	CVAAS	Hg	河水、自来水、苦瓜叶片	200	100	[66]
	DTZ-immobilized alumina-coated MNPs	FAAS	Ag	水、污水	500	100	[67]
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ nanoparticles	FAAS	Cr(III)	湖水、河水、底泥、血清、人尿	75	25	[68]
	Unmodified manganese ferrite nanoparticles	ICP-MS	V、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Pb	人尿	50	10	[69]
有机 涂层	Polyacrylamide/acrylic acid coated MNPs	ICP-AES	Cu	自来水、泉水	200	100	[70]
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{IIP}$	FAAS	Pb	自来水、湖水、河水	300	50	[71]
	Gold ion imprinted MNPs	FAAS	Au	蒸馏水、自来水、污水	750	375	[72]
	Decanoic acid coated MNPs	ICP-OES	Cd、Co、Cr、Ni、Pb、Zn	自来水、泉水、海水	50	116~150	[73]
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PSS}$ MNPs	HPLC-ICP-MS	SeCys ₂ 、MeSeCys、SeMet、GluMeSeCys、SeEt	富硒酵母细胞	0.300	8~19	[51]
	SDS coated MNPs	FI-ICP-OES	Hg	自来水、泉水、矿泉水	1000	1230	[74]
	γ -MPTMS modified silica coated MNPs	microHPLC-ICP-MS	Hg ²⁺ 、MeHg ⁺	HepG2 细胞	0.10	10	[52]

其独有的空间结构,其硬度比钢材坚硬 100 倍,可以耐受 3593℃ 的高温,并且具有卓越的吸附性能. 根据组成成分的不同,可将其分为碳纳米管(carbon nanotube, CNT)与无机纳米管等.

(1) 碳纳米管

CNT 可以简单描述为一层石墨片卷曲成为纳米尺寸的圆管(通常称为单壁 CNT, SWCNT),或者多层

呈六边形排列的碳原子构成的同轴圆管(称为多壁 CNT, MWCNTs), CNT 的直径一般为几 nm~几十 nm,长度最长可以到几厘米,两端一般是类似富勒烯的结构. 作为一种新型的纳米吸附材料,其具有比表面积大、化学稳定性好、易于化学改性等优点,而在痕量元素分析领域得到了广泛的应用^[75,76]. El-Sheikh 等^[77]研究了 MWCNT 尺寸大小对 Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)

和 Zn(II)等金属离子的富集效率的影响. 结果发现, 长度为 5~15 μm , 直径处于 10~30 nm 的材料具有更好的富集效果. 未经改性的 CNTs 在溶液中的分散性差, 容易团聚, 不利于其对目标金属离子的吸附. 为了改善材料的分散度, 增加材料表面的功能基团, 对 CNTs 进行一定的化学改性十分必要^[78]. 通常情况下, 需要先对 CNTs 进行氧化, 以增加材料表面本身的羧基、羟基、羰基等与金属离子有较强相互作用的含氧基团的数目, 常用的氧化剂包括 HNO_3 、 NaClO 、 KMnO_4 等^[79]. 之后再通过化学改性的方式对材料进行进一步后功能化. 本课题组^[80]以 3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷(AAPTS)改性的 MWCNT 为柱填充材料, 建立了 SPE-ICP-MS 联用技术同时分析环境水样中的无机 As、Se 及 Cr 形态的新方法, 该方法测定 As(V)、Cr(VI)和 Se(VI)的检出限分别为 15、38 和 16 ng L^{-1} . 有关 CNT 在痕量元素及其形态分析方面的应用见表 2.

(2) 无机纳米管

在 CNT 被发现后不久, 具有类似结构的非碳无机类过渡金属硫化物纳米管等也相继被人们发现. 这类非碳无机纳米材料具有很大的比表面积及孔体积, 在催化、能源和分离化学等领域具有广泛的应用前景. Zhou 等^[97]以 TiO_2 纳米管作为固相萃取材料, 建立了 SPE-FAAS 联用测定环境水样中痕量 Ni^{2+} 和

Cd^{2+} 的新方法, 检出限分别为 1 和 0.25 ng mL^{-1} . 与粉体 TiO_2 (208 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)相比, TiO_2 纳米管具有更大的比表面积(400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), 表现出更好的富集效果与分析性能. Chen 等^[98]采用 TiO_2 纳米管填充柱 SPE 与 ICP-MS 联用, 成功实现了茶叶样品中 Cr 的形态分析, 方法操作简单, 检出限达 7.5 ng L^{-1} . 基于 pH 3~5 条件下表面带正电荷的 TiO_2 纳米管与 AgCl^{2-} 和 AuCl^{4-} 之间的静电作用, 类似的方法被用于水及生物样品中 Ag^+ 和 Au^{3+} 的定量分析^[99].

2.2.2 纳米线

纳米线被定义为一种横向上被限制在 100 nm 以下(纵向没有限制)的一维材料. 根据组成材料的不同, 纳米线可分为不同的类型, 包括金属纳米线(如 Ni、Pt、Au 等)、半导体纳米线(如 InP、Si、GaN 等)和绝缘体纳米线(如 SiO_2 、 TiO_2 等). Zhang 等^[100]考察了自制的 MnO_2 聚合纳米线对金属离子的吸附行为, 发现纳米线对几个目标离子具有很好的吸附性能, 其吸附平衡分配系数 K_d 的大小顺序为 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Li}^+$. 虽然纳米线的种类繁多, 但其在痕量元素及其形态检测方面的应用还较少.

2.3 二维纳米材料

二维纳米材料是一种厚度为 1~100 nm 的膜材料,

表 2 CNT 在痕量元素及其形态分析方面的应用

吸附材料	目标元素	螯合/氧化剂	实际样品	检测手段	样品体积(mL)	富集倍数	文献
CNTs	Pb		水	AAS			[81]
CNTs	Ni	NaClO	水	FAAS			[82]
CNTs	Cd	H_2O_2 , KMnO_4 , HNO_3	饮用水	AAS			[83]
CNTs	Zn	NaClO	水	FAAS	100		[84]
CNTs	Zn	NaClO	水	FAAS	100		[85]
CNTs	Pb	HNO_3	污水	AAS	100		[86]
MWCNTs	Cd、Mn、Ni		环境样品	ICP-OES	50	25	[87]
CNTs	Pb	HNO_3	污水	AAS	100		[88]
MWCNTs	Pb、Cu、Cd	HNO_3	—	AAS	100		[89]
MWCNTs	Ni	HNO_3	工业废水	AAS	200		[90]
MWCNTs	Pb	HNO_3	水、中药	FAAS	20	44.2	[91]
MWCNTs	Pb、Cu、Zn、 MnO_4^-		自来水、库区水、溪水	FAAS	200	10	[92]
MWCNTs	Co、Cd、Pb、Mn、Cr、Ni	绿脓杆菌	生物样品、水样	AAS	500	50	[93]
MWCNTs	Cr(III)、Cr(VI)	吡咯烷二硫代氨基甲酸铵	天然水体	AAS	500	100	[94]
MWCNTs	V(IV)、V(V)	HNO_3	天然水	ETAAS	1.0	20	[95]
MWCNTs	As(V)、As(III)、Se(IV)、Se(VI)、Cr(III)、Cr(VI)	HNO_3	雨水、长江水、东湖水	ICP-MS	4	10	[80]
MWCNTs	As(V)、As(III)		大蒜	ETAAS	5	70	[96]

包括纳米纤维、氧化石墨烯/石墨烯、层状氧化物/氢氧化物等。

2.3.1 纳米纤维

纳米纤维作为一种常见的二维纳米材料, 被广泛用于电器、机械和化学等领域。人们可以通过电纺的方式制备各种直径大小在纳米级的聚合物纳米膜^[101]。电纺纤维构成的膜具有相当大的比表面积和形状规则的孔隙, 是一种理想的固相萃取材料。纳米膜作为吸附材料检测痕量元素及其形态已有多篇文献报道。Hota 等^[102]考察了自制的负载有纳米勃姆石的纳米电纺膜对重金属离子 Cd 的吸附性能, 该方法有效改善了纳米粒子易进入水中及难以分离的问题, 简化了分离流程, 降低了实验成本。Chen 等^[103]采用经 HNO₃ 氧化后的碳纳米纤维膜作为固相萃取材料, 利用 ICP-MS 作为检测手段, 系统考察了其对于稀土元素的吸附行为。经改性后, 碳纳米纤维膜上丰富的羧基、羰基及羟基等功能基团为稀土元素的吸附提供了大量的活性位点, pH 2.0~5.0 时, 稀土离子可以被定量保留, 采用 0.5 mol HNO₃ 可以达到定量回收, 方法的富集倍数达 100 倍, 材料可重复使用 50 次以上。与 CNTs 相比, 碳纳米纤维膜更易大量制备, 成本更低, 且对稀土元素具有更好的吸附性能。

2.3.2 氧化石墨烯/石墨烯

石墨烯(graphene)作为一种新型的二维碳基纳米材料, 是目前发现的最薄、强度最大、导电导热性能最强的一种新型纳米材料, 自诞生以来, 受到了各界的广泛关注并成为科学研究的热点之一。石墨烯的理论比表面积高达 2630 m² g⁻¹, 因此它是一种理想的固相吸附材料。然而, 单纯的石墨烯缺乏可以与金属离子相互作用的功能基, 在痕量元素及形态分析方面应用较少^[104,105]。

通过简单的制备方法^[106]可以得到具有多种含氧基团(羟基、羧基、环氧基等)的氧化石墨烯(graphene oxide, GO)。这些丰富的含氧基团可以提供更多的活性位点用于金属离子的吸附且更易进行后功能化, 因而 GO 在痕量元素及其形态分析方面得到了广泛的应用。Deng 等^[107]充分利用具有良好的水溶性及分散性的 GO 在加入 NaCl 时易发生团聚这一特性, 发展了一种类似浊点萃取的新方法并用于实际水体中的 Pb(II)、Cd(II)、Bi(III)和 Sb(III)等多种金属离子的

快速高效高灵敏检测。然而, 将 GO 直接用于 SPE 时, 通常需要采用高速离心或过滤的方法对材料进行回收, 而 GO 良好的水溶性及分散性导致其在高速离心时也难以回收完全^[108]。为了解决材料回收困难的问题, 本课题组^[109]利用聚吡咯(polypyrrole, PPy)功能化的磁球 Fe₃O₄@SiO₂@PPy 与 GO 间强的氢键、静电及π-π相互作用, 制备了磁性 Fe₃O₄@SiO₂@PPy-GO 复合材料, 建立了 Fe₃O₄@SiO₂@PPy-G-MSPE-ICP-MS 测定茶叶及天然水中痕量/超痕量稀土元素的新方法, 方法灵敏、快速。为了解决 GO 作为填柱材料时容易流失及柱压过大的问题, Sitko 等^[110]将氨基功能化的硅球与 GO 上的羧基以共价键的形式相连, 制备了硅胶改性的 GO 材料, 并将其成功地应用到水样中痕量 Cu²⁺和 Pb²⁺的检测, 氨基功能化硅球的引入有效地解决了单纯 GO 材料在萃取过程中易损失、柱压过大及对金属离子选择性较差的问题。有关石墨烯/氧化石墨烯在痕量元素及其形态分析中的应用见表 3。

2.3.3 层状氧化物/氢氧化物

层状双氢氧化物^[120](layer double hydroxide, LDH)是一种阴离子型层状二维功能纳米材料, 其通式可表达为:

其中 M²⁺和 M³⁺分别表示二价和三价金属离子, A^{x-}表示层间可交换的阴离子。因具有种类繁多、制备简单、比表面积大、永久性阳离子层结构、强的阴离子交换能力、水稳定性好等优势得到了人们的广泛关注。Abdolmohammad-Zadeh 等^[121]采用纳米 Ni-Al LDH 作为一种新型的固相材料, 利用材料本身层间丰富的 NO₃⁻与溶液中 F⁻的交换, 成功实现了水溶液中 F⁻离子的检测。之后, 他们利用不同种类 LDH 层间的阴离子如 NO₃⁻、CO₃²⁻等强的离子交换能力, 建立了水溶液中 Cr 与 Mn^[122]、无机 As^[123]、无机 Se^[124]的形态分析方法。

2.4 三维纳米材料在固相萃取中的应用

三维纳米材料是指由零维、一维、二维中的一种或多种基本结构单元组成的复合材料, 目前应用于固相萃取分析痕量元素及其形态的三维纳米材料包括纳米花、枝状聚合物等。

表 3 石墨烯/氧化石墨烯在痕量元素及其形态分析中的应用

材料	实际样品	目标元素	检测手段	样品体积/mL	富集倍数	文献
GO@SiO ₂	水	Cu(II), Pb(II)	FAAS	Cu(II):500 Pb(II):400	Cu(II):250 Pb(II):200	[110]
GO@titanium phosphate	水	Eu(III)	—	—	—	[111]
GO@SiO ₂ coating hollow fiber	水	Mn、Co、Ni、 Cu、Cd、Pb	ICP-MS	1	10	[112]
GO Immobilized Polystyrene	水、食品	Pb	FAAS	2000	400	[113]
Chitosan/GO composite	矿石	Au(III)、Pd(II)	FAAS	—	—	[114]
Graphene/Co ₃ O ₄	水、猕猴桃、小麦	Pb(II)、Cu(II)、Fe(III)	FAAS	350	175	[115]
PAS-GO composite	污水	Pb(II)	AAS	—	—	[116]
TEA-GO	—	Cu(II)	—	—	—	[117]
Graphene-zinc oxide composites	水	Cu(II)、Pb(II)、Cr(III)	FAAS	—	—	[118]
GO	模拟海水、湖水、河水	Pb(II)、Cd(II)、 Bi(III)、Sb(III)	HG-AFS	50	10~30	[107]
G-COOH	水、血清、人尿	As(V)、As(III)	HGAAS	50	50.2	[119]

2.4.1 纳米花

纳米花是指在纳米尺度下形成了具有花状或者树状结构的纳米材料. 与纳米粒子、纳米线、纳米管材料相比, 纳米花具有三维层状结构, 具有更大的比表面积、更强的机械稳定性及不易团聚等优势. Huang 等^[125]采用水热法制备了 TiO₂ 纳米花(图 11), 与 TiO₂ 纳米管、TiO₂ 纳米线相比, TiO₂ 纳米花作为固相萃取材料对水体系中的金属离子进行萃取具有更大的吸附容量(纳米花 305 mg g⁻¹>纳米管 147 mg g⁻¹>纳米线 106 mg g⁻¹)及更快的吸附动力学, 他们的二级吸附速率 k_2 分别为纳米花 1280 g mol⁻¹ min⁻¹>纳米管 589 g mol⁻¹ min⁻¹>纳米线 268 g mol⁻¹ min⁻¹. 主要原因在于 TiO₂ 纳米花是由许多纳米片状结构组成的三维结构材料, 具有更大的比表面积(290 m² g⁻¹), 因而能提供更多有效吸附位点, 传质速度更快.

2.4.2 聚合物

树枝形聚合物是一类具有超支化、三维网结构的聚合物, 包括单分散的树形分子和多分散的超支化

聚合物两种, 具有规整、精致的结构, 其分子体积、形状和功能可在分子水平精确控制, 是现代材料科学领域的一种新兴材料.

Liu 等^[126]将树枝状聚合物纳米颗粒作为柱填料, 实现了合金样品中痕量 Pt 的在线分离与富集. Wu 等^[127]合成出一种新型的树枝型聚合物 PAMAMSG 纳米颗粒(图 12), 利用材料上丰富的氨基与 Pd²⁺ 之间强的相互作用, 建立了 SPE-FAAS 测定环境样品中痕量 Pd 的新方法. 该方法的检出限低至 3.9 ng mL⁻¹, 被成功用于合金样品及阳极泥中痕量 Pd 的测定.

离子印迹技术的引入在很大程度上改善了材料的选择性, Fu 等^[128]对离子印迹材料近年来的发展与应用进行了全面综述. Hashemi 等^[129]采用 1-(2-乙酰基苯基)-3-(4-甲基苯基)三嗪与甲基丙烯酸为单体,

图 11 TiO₂ 纳米花(a)低倍和(b)高倍下的扫描电镜图

图 12 PAMAMSG 合成路线示意图

以二甲基丙烯酸乙二醇酯为交联剂, 制备了对 Hg^{2+} 具有高选择性的离子印迹聚合物, 建立了 GFAAS 联用测定环境水样中痕量 Hg^{2+} 的新方法. 所制备的 Hg^{2+} 离子印迹聚合物材料具有吸附动力学快、选择性好、抗干扰能力强、再生性能好的优点.

此外, 为了实现生物流体样品的直接分析, 本课题组^[130]以表面印迹技术-乳液法合成了聚甲基丙烯酸-聚乙二醇-限制性进入- Cu^{2+} 印迹聚合物, 建立了 SPE-ICP-OES 联用直接分析尿液和经稀释的血清中 Cu 的新方法. 比较血清和尿液中 Cu 经 SPE-ICP-OES 直接分析与经消解后再分析的结果相比, 血清和尿液直接分析的结果明显小于经消解后分析的结果, 说明在血清和尿液中 Cu 主要以与其他分子络合的形式存在. 该方法不仅适合于生物体液中痕量金属元素分析, 而且可用于此类样品中自由金属离子和络合态金属的组形态分析.

3 结论与展望

纳米材料具有比表面积大、表面反应活性高、吸附动力学快、吸附容量高、化学稳定性好等优势, 是非常理想的固相萃取材料. 不同类型的纳米材料已被大量用于痕量/超痕量元素及其形态分析中, 如 CNT、无机纳米管、纳米线、纳米膜、纳米颗粒、磁

性纳米微球、富勒烯及其衍生物和聚合物纳米颗粒等; 离子印迹、MOFs、限制进入材料等新型纳米材料由于其良好的选择性/抗基质干扰能力、极高的吸附容量等已在基质复杂的环境和生物样品痕量元素及其形态分析方面显示出良好的应用前景.

虽然纳米材料在痕量元素及其形态分析应用方面取得了巨大的进展, 然而其对金属离子的吸附具有广谱性, 特异选择性较差; 未经功能化的纳米粒子, 在水中易发生团聚, 从而导致活性位点减小, 降低材料吸附性能. 为了发挥纳米材料在 SPE 技术中的优势, 拓展其应用领域, 分析工作者们致力于: 制备在水中具有良好分散性的新型纳米材料, 并对其表面进行功能化, 以提高对目标分析物的选择性; 提高纳米材料的化学稳定性(耐酸抗碱能力), 使其易于再生, 以满足重复使用的要求; 发展简单、成本低廉的制备方法, 满足绿色分析化学的需要; 改善纳米材料的抗干扰能力, 以实现基质复杂样品的直接分析; 开发具有多组分的纳米复合材料, 以提高材料的吸附性能; 与其他技术联用, 满足原位、实时、在线及小体积珍稀样品分析的检测需求. 另一方面, 我们还应关注伴随纳米材料广泛应用而来的潜在环境问题, 加强纳米材料生物安全性方面的研究, 建立并完善纳米粒子的安全评价方法及技术平台.

参考文献

- 1 Türker AR. *Sep Purif Rev*, 2012, 41: 169–206
- 2 Wan Ibrahim WA, Abd Ali LI, Sulaiman A, Sanagi MM, Aboul-Enein HY. *Crit Rev Anal Chem*, 2014, 44: 233–254
- 3 Spietelun A, Marcinkowski L, de la Guardia M, Namieśnik J. *J Chromatogr A*, 2013, 1321: 1–13
- 4 Hu B, He M, Chen BB. *Anal Bioanal Chem*, 2015, 407: 2685–2710
- 5 Rohrer H. *Microelectron Eng*, 1995, 27: 3–15
- 6 Macwan DP, Dave P, Chaturvedi S. *J Mater Sci*, 2011, 46: 3669–3686
- 7 Wigginton NS, Haus KL, Hochella Jr MF. *J Environ Monitor*, 2007, 9: 1306–1316
- 8 Kyzas GZ, Matis KA. *J Mol Liq*, 2015, 203: 159–168
- 9 Khajeh M, Laurent S, Dastafkan K. *Chem Rev*, 2013, 113: 7728–7768
- 10 Jiang XM, Huang K, Deng DY, Xia H, Hou XD, Zheng CB. *TrAC Trends Anal Chem*, 2012, 39: 38–59
- 11 Liu CT, Tang AN. *Anal Lett*, 2015, 48: 1031–1043
- 12 Tseng WC, Hsu KC, Shiea CS, Huang YL. *Anal Chim Acta*, 2015, 884: 1–18
- 13 Liang P, Qin YC, Hu B, Li CX, Peng TY, Jiang ZC. *Fresen J Anal Chem*, 2000, 368: 638–640
- 14 Liang P, Qin YC, Hu B, Peng TY, Jiang ZC. *Anal Chim Acta*, 2001, 440: 207–213
- 15 Liang P, Hu B, Jiang ZC, Qin YC, Peng TY. *J Anal Atom Spectrom*, 2001, 16: 863–866
- 16 Yin J, Jiang ZC, Chang G, Hu B. *Anal Chim Acta*, 2005, 540: 333–339
- 17 Hu B, Suleiman JS, Pu XL, Huang CZ, Jiang ZC. *Microchimica Acta*, 2007, 159: 379–385

- 18 Dados A, Kartsiouli E, Chatzimitakos T, Papastephanou C, Stalikas CD. *Talanta*, 2014, 130: 142–147
- 19 Pesek JJ, Matyska MT. *J Chromatogr A*, 2002, 952: 1–11
- 20 Pu XL, Jiang ZC, Hu B, Wang HB. *J Anal Atom Spectrom*, 2004, 19: 984–989
- 21 Ramesh A, Devi BA, Hasegawa H, Maki T, Ueda K. *Microchem J*, 2007, 86: 124–130
- 22 Nomngongo PN, Ngila JC. *RSC Adv*, 2014, 4: 46257–46264
- 23 Ghaedi M, Tashkhourian J, Montazerzohori M, Soylak M. *Int J Environ An Ch*, 2013, 93: 386–400
- 24 Huber J, Heimbürger LE, Sonke JE, Ziller S, Lindén M, Leopold K. *Anal Chem*, 2015, 87: 11122–11129
- 25 Panichev N, Kalumba MM, Mandiwana KL. *Anal Chim Acta*, 2014, 813: 56–62
- 26 Zhang HY, Liu Q, Wang T, Yun ZJ, Li GL, Liu JY, Jiang GB. *Anal Chim Acta*, 2013, 770: 140–146
- 27 Karimipour G, Ghaedi M, Sahraei R, Daneshfar A, Biyareh M. *Biol Trace Elem Res*, 2012, 145: 109–117
- 28 Liang P, Shi TQ, Lu HB, Jiang ZC, Hu B. *Spectrochim Acta B*, 2003, 58: 1709–1714
- 29 Yu JC, Wu XJ, Chen Z. *Anal Chim Acta*, 2001, 436: 59–67
- 30 Ren YH, Fan ZF, Wang JY. *Microchimica Acta*, 2007, 158: 227–231
- 31 Pu XL, Hu B, Jiang ZC, Huang CZ. *Analyst*, 2005, 130: 1175–1181
- 32 Liang P, Liu R. *Anal Chim Acta*, 2007, 602: 32–36
- 33 Croissant JG, Cattoen X, Wong Chi Man M, Durand JO, Khashab NM. *Nanoscale*, 2015, 7: 20318–20334
- 34 Zhang K, Xu LL, Jiang JG, Calin N, Lam KF, Zhang SJ, Wu HH, Wu GD, Albela B, Bonneviot L, Wu P. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2427–2430
- 35 Yue Q, Li JL, Luo W, Zhang Y, Elzatahry AA, Wang XQ, Wang C, Li W, Cheng XW, Alghamdi A, Abdullah AM, Deng YH, Zhao DY. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13282–13289
- 36 Shen DK, Yang JP, Li XM, Zhou L, Zhang RY, Li W, Chen L, Wang R, Zhang F, Zhao DY. *Nano Lett*, 2014, 14: 923–932
- 37 Li W, Wu Z, Wang J, Elzatahry AA, Zhao DY. *Chem Mater*, 2014, 26: 287–298
- 38 Huang CZ, Jiang ZC, Hu B. *Talanta*, 2007, 73: 274–281
- 39 Kang CC, Li WM, Tan L, Li H, Wei CH, Tang YW. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7147–7153
- 40 Huang CZ, Hu B, Jiang ZC. *Spectrochim Acta B*, 2007, 62: 454–460
- 41 Huang CZ, Hu B, He M, Duan J. *J Mass Spectrom*, 2008, 43: 336–345
- 42 Cui C, Peng H, Zhang Y, Nan K, He M, Chen B, Hu B. *J Anal Atom Spectrom*, 2015, 30: 1386–1394
- 43 Huang C, Hu B. *J Sep Sci*, 2008, 31: 760–767
- 44 Huang CZ, Hu B. *Spectrochim Acta B*, 2008, 63: 437–444
- 45 Su SW, Chen BB, He M, Xiao ZW, Hu B. *J Anal Atom Spectrom*, 2014, 29: 444–453
- 46 Zhao BS, He M, Chen BB, Hu B. *Spectrochim Acta B*, 2015, 107: 115–124
- 47 Huang LJ, He M, Chen BB, Hu B. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 11587–11595
- 48 Yan P, He M, Chen BB, Hu B. *Analyst*, 2015, 140: 4298–4306
- 49 Chen BB, Heng SJ, Peng HY, Hu B, Yu X, Zhang ZL, Pang DW, Yue X, Zhu Y. *J Anal Atom Spectrom*, 2010, 25: 1931–1938
- 50 Wang H, Wu ZK, Chen BB, He M, Hu B. *Analyst*, 2015, 140: 5619–5626
- 51 Chen BB, Hu B, He M, Huang Q, Zhang Y, Zhang X. *J Anal Atom Spectrom*, 2013, 28: 334–343
- 52 Wang H, Chen BB, Zhu SQ, Yu XX, He M, Hu B. *Anal Chem*, 2016, 88: 796–802
- 53 Gallego M, Petit de Pena Y, Valcarcel M. *Anal Chem*, 1994, 66: 4074–4078
- 54 Baena JR, Gallego M, Valcarcel M. *Trac-Trend Anal Chem*, 2002, 21: 187–198
- 55 Valcarcel M, Cardenas S, Simonet BM, Moliner-Martinez Y, Lucena R. *Trac-Trend Anal Chem*, 2008, 27: 34–43
- 56 Li Y, Huang YF, Jiang Y, Tian BL, Han F, Yan XP. *Anal Chim Acta*, 2011, 692: 42–49
- 57 Zhang N, Peng HY, Wang S, Hu B. *Microchimica Acta*, 2011, 175: 121–128
- 58 Zhang N, Peng H, Hu B. *Talanta*, 2012, 94: 278–283
- 59 Suleiman JS, Hu B, Peng H, Huang C. *Talanta*, 2009, 77: 1579–1583
- 60 Mashhadizadeh MH, Karami Z. *J Hazard Mater*, 2011, 190: 1023–1029
- 61 Cheng GH, He M, Peng HY, Hu B. *Talanta*, 2012, 88: 507–515
- 62 Jiang HM, Yan ZP, Zhao Y, Hu X, Lian HZ. *Talanta*, 2012, 94: 251–256
- 63 Ye JJ, Liu SX, Tian MM, Li WJ, Hu B, Zhou WH, Jia Q. *Talanta*, 2014, 118: 231–237
- 64 Mashhadizadeh MH, Amoli-Diva M. *J Anal Atom Spectrom*, 2013, 28: 251–258

- 65 Karatapanis AE, Fiamegos Y, Stalikas CD. *Talanta*, 2011, 84: 834–839
- 66 Zhai YH, Duan SE, He Q, Yang XH, Han Q. *Microchimica Acta*, 2010, 169: 353–360
- 67 Karimi MA, Hatefi-Mehrjardi A, Mohammadi SZ, Mohadesi A, Mazloum-Ardakani M, Kabir AA, Kazemipour M, Afsahi N. *Int J Environ An Ch*, 2012, 92: 1325–1340
- 68 Wu YW, Zhang J, Liu JF, Chen L, Deng ZL, Han MX, Wei XS, Yu AM, Zhang HL. *Appl Surf Sci*, 2012, 258: 6772–6776
- 69 Stefanova V, Georgieva D, Kmetov V, Roman I, Canals A. *J Anal Atom Spectrom*, 2012, 27: 1743–1752
- 70 Ashtari P, Wang K, Yang X, Huang S, Yamini Y. *Anal Chim Acta*, 2005, 550: 18–23
- 71 Zhang ML, Zhang ZH, Liu YN, Yang X, Luo LJ, Chen JT, Yao SZ. *Chem Eng J*, 2011, 178: 443–450
- 72 Ebrahimzadeh H, Moazzen E, Amini MM, Sadeghi O. *Anal Methods*, 2012, 4: 3232–3237
- 73 Faraji M, Yamini Y, Saleh A, Rezaee M, Ghambarian M, Hassani R. *Anal Chim Acta*, 2010, 659: 172–177
- 74 Faraji M, Yamini Y, Rezaee M. *Talanta*, 2010, 81: 831–836
- 75 Rao GP, Lu C, Su F. *Sep Purif Technol*, 2007, 58: 224–231
- 76 Herrero Latorre C, Álvarez Méndez J, Barciela García J, García Martín S, Peña Crecente RM. *Anal Chim Acta*, 2012, 749: 16–35
- 77 El-Sheikh AH, Sweileh JA, Al-Degs YS. *Anal Chim Acta*, 2007, 604: 119–126
- 78 Sitko R, Zawisza B, Malicka E. *Trac-Trend Anal Chem*, 2012, 37: 22–31
- 79 Trojanowicz M. *Trac-Trend Anal Chem*, 2006, 25: 480–489
- 80 Peng HY, Zhang N, He M, Chen BB, Hu B. *Talanta*, 2015, 131: 266–272
- 81 Li YH, Wang SG, Wei JQ, Zhang XF, Xu CL, Luan ZK, Wu DH, Wei BQ. *Chem Phys Lett*, 2002, 357: 263–266
- 82 Lu CY, Liu CT. *J Chem Technol Biot*, 2006, 81: 1932–1940
- 83 Li YH, Wang SG, Luan ZK, Ding J, Xu CL, Wu DH. *Carbon*, 2003, 41: 1057–1062
- 84 Lu CY, Chiu HS. *Chem Eng Sci*, 2006, 61: 1138–1145
- 85 Lu CS, Chiu H, Liu CT. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 2850–2855
- 86 Li YH, Zhu YQ, Zhao YM, Wu DH, Luan ZK. *Diam Relat Mater*, 2006, 15: 90–94
- 87 Liang P, Liu Y, Guo L, Zeng J, Lu HB. *J Anal Atom Spectrom*, 2004, 19: 1489–1492
- 88 Li YH, Di ZC, Ding J, Wu DH, Luan ZK, Zhu YQ. *Water Res*, 2005, 39: 605–609
- 89 Li YH, Ding J, Luan ZK, Di ZC, Zhu YF, Xu CL, Wu DH, Wei BQ. *Carbon*, 2003, 41: 2787–2792
- 90 Chen CL, Wang XK. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 9144–9149
- 91 Barbosa AF, Segatelli MG, Pereira AC, Santos AD, Kubota LT, Luccas PO, Tarley CRT. *Talanta*, 2007, 71: 1512–1519
- 92 El-Sheikh AH, Sweileh JA, Al-Degs YS. *Anal Chim Acta*, 2007, 604: 119–126
- 93 Tuzen M, Saygi KO, Usta C, Soylak M. *Bioresource Technol*, 2008, 99: 1563–1570
- 94 Tuzen M, Soylak M. *J Hazard Mater*, 2007, 147: 219–225
- 95 Gil RA, Goyanes SN, Polla G, Smichowski P, Olsina RA, Martinez LD. *J Anal Atom Spectrom*, 2007, 22: 1290–1295
- 96 Grijalba AC, Escudero LB, Wuilloud RG. *Spectrochim Acta Part B: Atom Spectrosc*, 2015, 110: 118–123
- 97 Zhou QX, Zhao XN, Xiao JP. *Talanta*, 2009, 77: 1774–1777
- 98 Chen SZ, Zhu SP, He YY, Lu DB. *Food Chem*, 2014, 150: 254–259
- 99 Chen SZ, Guo XL, Zhang Y, Lu DB. *Anal Methods*, 2014, 6: 3668–3673
- 100 Zhang QH, Sun SY, Li SP, Jiang H, Yu JG. *Chem Eng Sci*, 2007, 62: 4869–4874
- 101 Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S. *Compos Sci Technol*, 2003, 63: 2223–2253
- 102 Hota G, Kumar BR, Ramakrishna WJNS. *J Mater Sci*, 2008, 43: 212–217
- 103 Chen SZ, Xiao MF, Lu DB, Zhan XL. *Anal Lett*, 2007, 40: 2105–2115
- 104 Wang Y, Gao S, Zang X, Li J, Ma J. *Anal Chim Acta*, 2012, 716: 112–118
- 105 Chang QY, Song SJ, Wang YK, Li JC, Ma JJ. *Anal Methods*, 2012, 4: 1110–1116
- 106 Hummers WS, Offeman RE. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339
- 107 Deng DY, Jiang XM, Yang L, Hou XD, Zheng CB. *Anal Chem*, 2014, 86: 758–765
- 108 Liu Q, Shi JB, Sun JT, Wang T, Zeng LX, Jiang GB. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5913–5917
- 109 Su SW, Chen BB, He M, Hu B, Xiao ZW. *Talanta*, 2014, 119: 458–466
- 110 Sitko R, Zawisza B, Talik E, Janik P, Osoba G, Feist B, Malicka E. *Anal Chim Acta*, 2014, 834: 22–29
- 111 Li CR, Huang Y, Lin Z. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 14979–14985
- 112 Su SW, Chen BB, He M, Hu B. *Talanta*, 2014, 123: 1–9

- 113 Islam A, Ahmad H, Zaidi N, Kumar S. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, 6: 13257–13265
- 114 Liu L, Li C, Bao CL, Jia Q, Xiao PF, Liu XT, Zhang QP. *Talanta*, 2012, 93: 350–357
- 115 Yavuz E, Tokalioglu S, Sahan H, Patat S. *RSC Adv*, 2013, 3: 24650–24657
- 116 Luo SL, Xu XL, Zhou GY, Liu CB, Tang YH, Liu YT. *J Hazard Mater*, 2014, 274: 145–155
- 117 Liu GG, Gui S, Zhou H, Zeng FT, Zhou YH, Ye HQ. *Dalton Trans*, 2014, 43: 6977–6980
- 118 Zhao XW, Hu B, Ye JJ, Jia Q. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 2395–2401
- 119 Khaligh A, Mousavi HZ, Shirkhanloo H, Rashidi A. *RSC Adv*, 2015, 5: 93347–93359
- 120 Wang Q, O'Hare D. *Chem Rev*, 2012, 112: 4124–4155
- 121 Abdolmohammad-Zadeh H, Rezvani Z, Sadeghi GH, Zorufi E. *Anal Chim Acta*, 2011, 685: 212–219
- 122 Abdolmohammad-Zadeh H, Sadeghi GH. *Talanta*, 2012, 94: 201–208
- 123 Abdolmohammad-Zadeh H, Jouyban A, Amini R. *Talanta*, 2013, 116: 604–610
- 124 Abdolmohammad-Zadeh H, Jouyban A, Amini R, Sadeghi G. *Microchimica Acta*, 2013, 180: 619–626
- 125 Huang JQ, Cao YG, Liu ZG, Deng ZH, Tang F, Wang WC. *Chem Eng J*, 2012, 180: 75–80
- 126 Liu P, Wu XZ, Pu QS, Su ZX. *Ann Chim-Rome*, 2005, 95: 695–701
- 127 Wu XZ, Liu P, Pu QS, Sun QY, Su ZX. *Talanta*, 2004, 62: 918–923
- 128 Fu JQ, Chen LX, Li JH, Zhang Z. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 13598–13627
- 129 Hashemi B, Shamsipur M, Javadi A, Rofouei MK, Shockravi A, Tajarrod N, Mandumy N. *Anal Methods*, 2015, 7: 9641–9648
- 130 Cui C, He M, Chen BB, Hu B. *Talanta*, 2013, 116: 1040–1046

Nanomaterials-based solid phase extraction for the separation/preconcentration of trace elements and their species

Lijin Huang, Man He, Beibei Chen, Bin Hu^{*}

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 400372, China

^{*}Corresponding author (email: binhu@whu.edu.cn)

Abstract: Nanomaterials, featuring with small size, easy preparation, high surface area and strong adsorption capacity, have become a kind of good adsorbents with extensive application potential for trace elements analysis and their speciation. Herein, the recent progress and advances in designing nanostructured solid phase extraction adsorbents based on various dimensions and their applications in trace elemental analysis and their speciation is reviewed, including zero dimensional nanomaterials (e.g. nanoparticles, mesoporous nanoparticles, magnetic nanoparticles, fullerenes), one dimensional nanomaterials (e.g. carbon nanotubes, inorganic nanotubes, nanowires), two dimensional nanomaterials (e.g. nanofibers, graphene/graphene oxide, layered double hydroxide) and three dimensional nanomaterials (e.g. nanoflowers, dendritic polymers). To further improve the selectivity, adsorption capacity and the application potential in direct sample analysis, some other novel nanometer materials, including ion imprinting materials, metal-organic frameworks and restricted access materials, are also developed and employed for the analysis of trace elements and their species in environmental and biological samples.

Keywords: nanomaterials, solid phase extraction, trace elements, speciation, atomic spectroscopy

doi: 10.1360/N032015-00268