

功能化有机聚合物磁球对金属离子磁固相萃取的研究进展

龙星宇¹ 吴 迪² 龚小见² 邓 琴³ 杨 珍² 付 茂²

(1.贵州师范大学学报编辑部,贵阳 550001;2.贵州师范大学贵州省山地与环境重点实验室,贵阳 550001;3.贵州师范大学科技处,贵阳 550001)

摘 要 磁固相萃取(MSPE)借助磁性材料的固有特性,通过磁分离便可实现样液分离,且操作简便快捷,效率高。综述了功能化有机聚合物、离子印迹聚合物、金属有机框架以及有机限进材料功能磁球的制备及其在金属离子 MSPE 分离富集或去除方面的应用,并对未来的研究方向进行了展望。

关键词 功能化,有机聚合物磁球,金属离子,磁固相萃取

Research progress on magnetic solid phase extraction for metal ion with functional organic polymer magnetic microsphere

Long Xingyu¹ Wu Di² Gong Xiaojian² Deng Qin³ Yang Zhen² Fu Shu²

(1.Journal Editorial Department,Guizhou Normal University,Guiyang 550001;
2.Guizhou Normal University,Key Laboratory of Mountain and Environment of Guizhou Province, Guiyang 550001;3.Science Technology Department,Guizhou Normal University,Guiyang 550001)

Abstract Because of the intrinsic properties of magnetic materials in magnetic solid phase extraction, the separation of between sample and matrix by magnetic separation was simple and fast, with high efficiency. The preparation of functional organic polymers, imprinted polymers, metal organic frameworks, organic restricted-access materials functional magnetic materials and their applications in the separation, enrichment and removal of MSPE from metal ions were reviewed. The research prospect of functional organic polymer magnetic microspheres were pointed out.

Key words functionalization, organic polymer magnetic microsphere, metal ion, magnetic solid-phase extraction

重金属离子对环境破坏性大、易在生物体内累积且难降解,已经造成了严重的环境污染问题。污水中含有大量的重金属离子,未经处理或处理不当的污水直接排放被水生动植物及土壤吸收后,通过食物链的方式将直接或间接地影响并危害人类的健康。然而,一般的污水处理工艺去除率低,达不到去除重金属离子的目的且运行成本高。如何运用经济、高效的手段去除重金属离子成为近年来国内外研究的热点^[1]。

对微量/痕量重金属元素进行测定和分析时,由于含量低,易受复杂基质干扰,存在仪器和方法检测不出等问题。因此,有必要通过样品前处理技术,对样品中微量元素进行分离富集和纯化,降低其他基质干扰。常见的样品前处理方法有超声辅助萃取、固相萃取、固相微萃取、磁固相萃取(MSPE)、磁固

相微萃取和基体固相分散等^[2-4]。MSPE 借助磁性颗粒的固有特性,通过外加磁场便可实现样液分离,因此可省略离心和过滤的繁琐步骤,避免离心导致未知的干扰或损失以及柱填充和相分离等问题,比常规吸附剂表现出更大的萃取能力和效率。在固相萃取中使用磁性材料作为吸附剂,引起人们极大的兴趣。而功能磁性纳米材料大多都是由 Fe_3O_4 磁核与功能涂层形成的核-壳结构。这种纳米结构结合了磁核和功能层二者固有的特性,涂层不仅能够保护磁核,而且为吸附提供丰富的活性位点,改善了目标分析物的选择性和材料的化学稳定性,从而实现从复杂基体中分离富集目标分析物的目的。

纳米吸附剂具有大比表面积和丰富的吸附位点,因材料表面的特殊性质或特殊功能基团,与金属离子之间具有静电、疏水、 π - π 堆积或螯合等相互作

基金项目:贵州省科技厅联合基金项目(黔科合 LH 字[2014]7051 号);贵州师范大学 2017 年博士科研启动项目(GZNUD[2017]4 号)

作者简介:龙星宇(1982-),男,博士,研究方向为磁性功能材料。

用,常被用于金属离子/物种的分离富集研究。将功能化有机聚合物磁性材料用于金属元素的 MSPE 分离富集,以及后续的火焰原子吸收光谱法 (FAAS)、石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS)、原子荧光光谱法 (AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 或电感耦合等离子质谱法 (ICP-MS) 检测,可以减少复杂基质带来的干扰,从而提高待测物的检测灵敏度。

1 有机高分子聚合物功能磁球

一般情况下,功能磁性纳米吸附剂的萃取性能取决于功能材料的表面修饰层。文献报道,引入官能团(例如—OH,—COOH,—CN,—SH,—NH₂等)有助于增强材料对金属离子/物种的吸附能力,从而在吸附剂表面产生更多的含氧官能团(—OH,—C=O 和—COOH),有利于通过络合作用捕获金属离子/物种。有机高分子聚合物材料含丰富的官能团,通常具有较好的生物相容性,且该类材料对磁性纳米表面进行修饰后,可以克服材料抗氧化性、稳定性以及生物相容性差等缺陷。

Abolhasani 等^[5]合成了 Fe₃O₄@SiO₂@聚吡咯磁性纳米吸附剂,用于富集海产品中的 Cd(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)离子。Tahmasebi 等^[6]将聚噻吩成功修饰到 Fe₃O₄ 上,并成功应用于环境水样中 Ag⁺, Au³⁺, Cu²⁺, Pd²⁺ 离子的 MSPE-流动注射-ICP-OES 检测。Molaei 等^[7]将聚吡咯-聚噻吩共聚物 (coPPy-PTh) 成功修饰到 SiO₂ 包裹的磁性氧化石墨烯 (mGO/SiO₂) 层上,合成了 mGO/SiO₂@coPPy-PTh 磁性共聚物吸附剂,并成功应用于环境和农业样品中痕量离子(如 Cu²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Cd²⁺) 的 MSPE-FAAS 检测。Chen 等^[8]通过戊二醛与聚乙烯亚胺 (PEI) 和 Fe₃O₄ 氨基官能团之间的交联反应形成共价键,用 PEI 修饰 Fe₃O₄ 表面,成功制备 PEI 修饰的磁性纳米粒子 (PEI-MNPs),用于工业废水中 Cr(Ⅵ) 离子的 MSPE 吸附,该吸附材料可以重复利用 20 次。Manoochehri 等^[9]合成了 Fe₃O₄@SiO₂@聚氨基喹啉复合物,将其用于海产品和农产品中 Cd(Ⅱ) 和 Pb(Ⅱ) 离子的 MSPE-FAAS 检测。

通过两步法合成的 Fe₃O₄@SiO₂@聚苯胺 (PAIN)-氧化石墨烯 (GO) 复合磁性吸附剂,GO 通过非共价键作用固定到 Fe₃O₄ 表面,PAIN 作为磁核和 GO 的中间物,该吸附剂用于富集稀土元素^[10]可以重复利用 30 次。Chen 等^[11]用磺化聚苯乙烯

(PSS) 修饰 Fe₃O₄,合成了磁性纳米吸附剂 Fe₃O₄@PSS,将其填充到微流控芯片 (on-chip) 中,通过 MSPE-高效液相色谱 (HPLC) 分离,对酵母细胞中含硒氨基酸和含硒肽段进行 on-chip MSPE-HPLC-ICP-MS 检测。与传统方法相比,MSPE-HPLC-ICP-MS 具有样品量少和集成度高的独特优势。Rezvani 等^[12]通过苯胺自动氧化聚合将 PAIN 包裹到 Fe₃O₄ 表面形成 Fe₃O₄@PAIN,用其成功吸附 Cr(Ⅵ) 离子。Zhou 等^[13]用壳聚糖 (CT) 修饰磁性多壁碳纳米管 (MNP),合成了 MNP-CT 纳米吸附剂,用其吸附四溴双酚 A 和 Pb(Ⅱ) 离子。Cui 等^[14]通过微乳法制备 CT 改性的磁性纳米吸附剂,并用于环境水样中 Cr(Ⅲ) 和 Cr(Ⅵ) 离子的 MSPE-ICP-OES 检测。该方法具有操作简单、快速吸附/解吸动力学、富集因子高和检测限低等优点,适合于环境水样中无机铬的分析。

2 离子印迹聚合物功能磁球

若修饰的高分子层是一种分子或离子印迹层,则制备的复合材料称为磁性分子/离子印迹聚合物。磁性分子/离子印迹聚合物具有磁性纳米材料和印迹材料的优点,因而兼具良好的超顺磁性和高度的识别选择性。

He 等^[15]通过表面印迹技术合成了磁性 Th(Ⅳ) 离子印迹高聚物 (Fe₃O₄@SiO₂-IIPs, IIP 为离子印迹聚合物) 和磁性非印迹高聚物 (Fe₃O₄@SiO₂-NIPs),并且对比了两种材料的 Th(Ⅳ) 吸附动力学。Zhao 等^[16]成功合成了磁性 Cd(Ⅱ) 离子印迹介孔硅吸附剂 (Cd(Ⅱ)-II-MMS),将其应用于环境水样、人体尿样和大米样品中痕量 Cd(Ⅱ) 离子的 MSPE-GFAAS 检测。

基于 Cd(Ⅱ) 离子印迹磁性的 MSPE 表现出优异的抗干扰能力,对 Cd(Ⅱ) 离子有良好的选择性。Khoddami 等^[17]以四乙氧基硅烷 (TEOS) 为交联剂, N-(2-氨基乙氨基) 丙基三甲氧基硅烷 (AAPTS) 为功能配体, Co(Ⅱ) 为模板剂,结合表面印迹技术通过溶胶-凝胶法合成了氨基功能化磁性离子印迹聚合物 (Fe₃O₄@TiO₂@SiO₂-IIP),将其用于环境和生物样品中痕量 Co(Ⅱ) 离子的 MSPE-FAAS 检测。与非印迹聚合物相比, Fe₃O₄@TiO₂@SiO₂-IIP 吸附剂对 Co(Ⅱ) 离子具有良好的选择性。

Asgharinezhad 等^[18]成功合成了磁性 Ni(Ⅱ) 离子印迹聚合物吸附剂,将其应用于环境样品中痕量 Ni(Ⅱ) 离子的 MSPE-FAAS 检测。Panjali 等^[19]

合成了磁性 Co(II) 离子印迹聚合物吸附剂(Fe_3O_4 @Cd-IIP), 将其应用于废水中痕量 Co(II) 离子的 MSPE-FAAS 检测。

Fan 等^[20]以 Ag(I) 为模板离子, 成功合成了硫脲 CT 修饰的磁性高聚物(Ag-TCM), 用于去除溶液中 Ag^+ 。该吸附动力学符合 Langmuir 模型。Dahaghin 等^[21]成功制备了磁性 Pb(II) 离子印迹聚合物(Fe_3O_4 @ SiO_2 @IIP), 用于选择性富集农产品中的 Pb(II) 离子并通过 FAAS 检测。

3 金属有机框架功能磁球

金属有机骨架化合物(MOF)是由含氧、氮等多齿有机配体(大多是芳香多酸或多碱)与过渡金属离子自组装而成的配位聚合物, 磁性 MOF 结合了 MOF 和磁性材料的优势, 在分离富集金属离子中显示出广阔的应用前景。

Wang 等^[22]成功合成双硫脲磁性 MOF 复合物 [$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-H}_2\text{Dz}$], 并用于环境中痕量 Pb(II) 离子的 MSPE-ETAAS 检测。Sohrabi 等^[23]将 Fe_3O_4 @吡啶和 Cu^{2+} 的均苯三酸络合物混合加热, 制备了磁性 MOF 复合物吸附剂, 用于鱼、沉积物和水样中痕量 Cd(II)、Pb(II) 离子的富集和 FAAS 检测。Bagheri 等^[24]将相同材料用于 Pd(II) 离子的 MSPE-FAAS 检测。

Hu 等^[25]通过预合成制备了双功能磁性 MOF 复合物(Fe_3O_4 @ SiO_2 @HKUST-1/Bi-1)。该材料吸附量大, 对 Hg(II) 离子有良好选择性, 能够快速捕获和去除 Hg(II) 离子, 作为吸附剂在环境监测中应用潜力巨大。

由于 MOF 材料在水溶液中不稳定, Hu 等^[26]用抗水的 Zr-MOFs(UIO-66) 修饰磁性 Fe_3O_4 表面, 这种巯基功能化磁性 Zr-MOF 复合物对 Hg(II) 离子吸附量大, 可以重复利用 5 次。Rizzo 等^[27]通过改变 2-氨基对苯二甲酸/二甲酸的比例合成了氨基功能化磁性复合物 MIL-53, 用于吸附 Pb(II) 离子。被吸附的 Pb(II) 离子通过磁加热方式脱附, 而不是通过改变 pH 洗脱。与传统脱附方法相比, 磁加热提供了一种新的目标分析物的洗脱方法, Wu 等^[28]将配体负载到磁性介孔 SiO_2 纳米粒子上, 利用 K(I) 离子诱导超分子自组装嵌入到 3D 配体, 制备出一种原位磁性金属有机框架复合物, 用于分离 Na(I), K(I), Mg(II) 和 Ca(II) 混合溶液中的 K(I) 离子。

4 有机限进材料功能磁球

有机限进材料(RAM)是近年来生物分析中广泛采用的样品前处理材料, 能够有效吸附小分子而排除大分子的干扰, 目前有关其应用于金属离子分析检测的文献还很少。

Yan 等^[29]合成了吐温 20 修饰的磁性 RAM 材料(Fe_3O_4 @ SiO_2 @PAR@TW20), 直接用于人体尿样和血清样中 Fe 离子的 MSPE-ICP-MS 检测。该吸附剂可以排除蛋白质大分子的干扰, 简化样品前处理步骤和缩短分析时间, 可用于对 Cr(III), Cd(II), La(III), Nd(III) 和 Pb(II) 离子的吸附考察研究。

5 展望

随着科技的发展和研究的深入, 虽然对功能有机聚合物磁球的研究已经取得非常大的进展, 但制备性能可靠、稳定性高、分散性良好、尺寸可控的功能有机聚合物磁球仍将是研究的重点和难点。因此, 功能化有机高分子聚合物磁球材料要实现商业化还有很长的路要走, 需要做出更大的努力。为使 MSPE 的应用更加广泛和有效, 未来功能有机聚合物磁球纳米材料的研究呈现以下趋势: (1) 开发新型功能化、选择性、特异性的有机聚合物磁球, 提高金属离子/物种的分析选择性; (2) 依据实验目的, 开发相应的新型功能聚合物磁球材料, 体现新型材料对某类金属离子/物种具有吸附作用的广适性; (3) 开发天然有机生物物质材料包覆的 Fe_3O_4 纳米复合材料将显示出环境友好优势; (4) 弄清磁性纳米材料与金属离子/物种之间的作用力、富集机理将对新型 MPSE 材料的开发提供有价值的指导意义。MPSE 研究已经成为元素分析领域的热点之一, 期望通过对其方法学和机理的进一步探讨, 发现潜在的、高效的、环境友好且可重复使用的新型功能有机聚合物磁性纳米材料。

参考文献

- [1] 江桂斌. 环境样品前处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 谢建新, 吴云英, 陈文静, 等. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ 复合纳米材料对水中刚果红吸附性能研究[J]. 贵州师范大学学报: 自然科学版, 2017, 35(6): 89-92.
- [3] 张仟春, 卢汉文, 谢思琪, 等. 磁性聚合物微球的制备及在痕量磺胺类药物分析中的应用[J]. 贵州师范大学学报: 自然科学版, 2016, 34(5): 60-66.
- [4] 龙星宇, 吴迪, 龚小见, 等. 金属有机框架(MOFs)材料在生物

- 富集中的应用[J].贵州师范大学学报:自然科学版,2017,35(6):104-110.
- [5] Abolhasani J, Khanmiri R H, Ghorbani-Kalhor E, et al. An $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{polypyrrole}$ magnetic nanocomposite for the extraction and preconcentration of $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ [J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(1): 313-320.
- [6] Tahmasebi E, Yamini Y. Polythiophene-coated Fe_3O_4 nanoparticles as a selective adsorbent for magnetic solid-phase extraction of silver(I), gold(III), copper(II) and palladium(II) [J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181(5/6): 543-551.
- [7] Molaei K, Bagheri H, Asgharinezhad A A, et al. SiO_2 -coated magnetic graphene oxide modified with polypyrrole-polythiophene: a novel and efficient nanocomposite for solid phase extraction of trace amounts of heavy metals [J]. *Talanta*, 2017, 167: 607-616.
- [8] Chen B, Zhao X, Liu Y. Highly stable and covalently functionalized magnetic nanoparticles by polyethyleneimine for $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorption in aqueous solution [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(2): 1398-1405.
- [9] Manoochehri M, Asgharinezhad A A, Shekari N. Synthesis, characterisation and analytical application of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{polyaminoquinoline}$ magnetic nanocomposite for the extraction and pre-concentration of $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ in food samples [J]. *Food Additives And Contaminants Part A-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment*, 2015, 32(5): 737-747.
- [10] Su S, Chen B, He M, et al. Determination of trace/ultra-trace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{polyaniline-graphene oxide}$ composite [J]. *Talanta*, 2014, 119: 458-466.
- [11] Chen B, Hu B, He M. Speciation of selenium in cells by HPLC-ICP-MS after (on-chip) magnetic solid phase extraction [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(3): 334-343.
- [12] Rezvani M, Asgharinezhad A A, Ebrahimzadeh H, et al. A polyaniline-magnetite nanocomposite as an anion exchange sorbent for solid-phase extraction of chromium(VI) ions [J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181(15/16): 1887-1895.
- [13] Zhou L, Ji L, Ma P C, et al. Development of carbon nanotubes/ CoFe_2O_4 magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and $\text{Pb}(\text{II})$ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 265: 104-114.
- [14] Cui C, He M, Chen B, et al. Chitosan modified magnetic nanoparticles based solid phase extraction combined with ICP-OES for the speciation of $\text{Cr}(\text{III})$ and $\text{Cr}(\text{VI})$ [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(21): 8577-8583.
- [15] He F F, Wang H Q, Wang X F, et al. Magnetic $\text{Th}(\text{IV})$ -ion imprinted polymers with salophen schiff base for separation and recognition of $\text{Th}(\text{IV})$ [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 295(1): 167-177.
- [16] Zhao B, He M, Chen B, et al. Novel ion imprinted magnetic mesoporous silica for selective magnetic solid phase extraction of trace Cd followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detection [J]. *Spectrochimica Acta Part B-atomic Spectroscopy*, 2015, 107: 115-124.
- [17] Khoddami N, Shemirani F. A new magnetic ion-imprinted polymer as a highly selective sorbent for determination of cobalt in biological and environmental samples [J]. *Talanta*, 2016, 146: 244-252.
- [18] Asgharinezhad A A, Jalilian N, Ebrahimzadeh H, et al. A simple and fast method based on new magnetic ion imprinted polymer nanoparticles for the selective extraction of $\text{Ni}(\text{II})$ ions in different food samples [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(56): 45510-45519.
- [19] Panjali Z, Asgharinezhad A A, Ebrahimzadeh H, et al. A simple and fast method based on new magnetic ion imprinted polymer as a highly selective sorbent for preconcentration and determination of cadmium in environmental samples [J]. *Iranian Journal of Public Health*, 2016, 45(8): 1044-1053.
- [20] Fan L, Luo C, Lv Z, et al. Removal of Ag^+ from water environment using a novel magnetic thiourea-chitosan imprinted Ag^+ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 194: 193-201.
- [21] Dahaghin Z, Mousavi H Z, Sajjadi S M. A novel magnetic ion imprinted polymer as a selective magnetic solid phase for separation of trace lead(II) ions from agricultural products, and optimization using a Box-Behnken design [J]. *Food Chemistry*, 2017, 237: 275-281.
- [22] Wang Y, Xie J, Wu Y, et al. Preparation of a functionalized magnetic metal-organic framework sorbent for the extraction of lead prior to electrothermal atomic absorption spectrometer analysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(31): 8782-8789.
- [23] Sohrabi M R, Matbouie Z, Asgharinezhad A A, et al. Solid phase extraction of $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ using a magnetic metal-organic framework, and their determination by FAAS [J]. *Microchimica Acta*, 2013, 180(7/8): 589-597.
- [24] Bagheri A, Taghizadeh M, Behbahani M, et al. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework (MOF) as a novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples [J]. *Talanta*, 2012, 99: 132-139.
- [25] Hu B, Huang L, He M, et al. Designable magnetic MOF composite and facile coordination-based post-synthetic strategy for the enhanced removal of Hg^{2+} from water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(21): 11587-11595.
- [26] Hu B, Huang L, He M, et al. Mercapto functionalized magnetic Zr-MOF by solvent-assisted ligand exchange for Hg^{2+} removal from water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(14): 5159-5166.
- [27] Ricco R, Konstas K, Styles M J, et al. Lead(II) uptake by aluminium based magnetic framework composites (MFCs) in water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(39): 19822-19831.
- [28] Wu W, Kirillov A M, Yan X, et al. Enhanced separation of potassium ions by spontaneous K^+ -induced self-assembly of a novel metal-organic framework and excess specific cation- π interactions [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(40): 10649-10653.
- [29] Yan P, He M, Chen B, et al. Restricted accessed nanoparticles for direct magnetic solid phase extraction of trace metal ions from human fluids followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection [J]. *Analyst*, 2015, 140(12): 4298-4306.

收稿日期: 2017-12-20

修稿日期: 2018-06-12