

评述与进展

磁性萃取材料在重金属检测及形态分析中的应用进展

廖颖敏¹ 宋逍冲² 黄晓佳^{*2}

¹(厦门大学嘉庚学院, 河口生态安全与环境健康福建省高校重点实验室, 厦门 363105)

²(厦门大学环境与生态学院, 福建省海陆界面生态环境重点实验室, 厦门 361005)

摘 要 随着工业化进程的加快, 重金属污染问题日益凸显, 对生态环境和人体健康造成潜在威胁。利用磁固相萃取法(MSPE)对基底复杂、目标物含量低的样品进行有效前处理, 对于重金属的检测及形态分析至关重要。近年来, 经过优化设计和功能化修饰制备的磁性萃取材料因其高选择性、高吸附能力和高效分离能力等特性而备受关注。本文分类评述了近年来基于离子印迹聚合物、壳聚糖、金属有机框架、离子液体和其它聚合物的磁性复合材料在萃取环境水样、海产品、放射性废物和食品等样品中的重金属离子, 以及与其它检测技术联用实现对重金属离子检测及形态分析中的应用研究进展, 主要讨论了代表性材料的制备及其对重金属离子的吸附效果, 分析了此研究面临的挑战, 并展望了其未来的发展趋势。

关键词 磁性材料; 重金属离子; 萃取; 形态分析; 评述

随着工业化进程的加速和人类活动的不断增加, 大量重金属离子进入环境, 不仅污染土壤和水体^[1], 还经食物链进入人体, 引发慢性中毒和疾病^[2]。因此, 对重金属污染的监测和治理非常重要。实际样品通常成分复杂, 含有的重金属离子浓度低, 在检测前通常需要进行样品前处理以降低样品基底的干扰和实现目标物的富集。目前, 在诸多前处理技术中, 磁固相萃取(Magnetic solid-phase extraction, MSPE)将磁分离的优点与传统的分散固相萃取技术相结合, 具有萃取速度快、操作简便、成本低、样品和有机溶剂用量少等优点, 已成为重金属检测及形态分析中理想的样品前处理技术^[3]。

在 MSPE 技术中, 制备和选择适当的功能化磁性纳米粒子(Magnetic nanoparticles, MNPs)吸附剂是 MSPE 用于分离富集重金属离子的关键。磁铁矿(Fe_3O_4)纳米材料因具有超顺磁性, 并且易于功能化而被广泛应用于磁性吸附剂的制备^[4]。为了解决 Fe_3O_4 纳米材料易聚集、对酸敏感、相容性和选择性差等问题, 同时提高其对目标金属离子的吸附能力和萃取性能, 通常需要对其进行改性, 如引入特定的官能团和配体等^[5-6]。目前已有多种材料, 包括离子印迹聚合物(Ion imprinted polymers, IIPs)、壳聚糖(Chitosan, CS)、金属有机框架(Metal organic frameworks, MOFs)、离子液体(Ionic liquids, ILs)和其它功能化材料被用于修饰 Fe_3O_4 粒子, 在 MSPE 模式下富集各种重金属离子, 实现对痕量重金属离子的准确分析。本文对近年来用于重金属离子富集的磁性萃取材料的研究进展进行了总结, 对存在的问题和面临的挑战进行了分析, 并对未来的发展趋势进行了展望, 旨在为重金属元素检测及形态分析的发展提供参考, 以推动 MSPE 技术的发展和應用。

1 离子印迹聚合物

IIPs 是一种新型的功能分子材料, 具有与目标离子互补的三维空腔结构, 可以特异性识别目标离子。目前, 可通过本体聚合和表面印迹聚合的方法制备 IIPs。其中, 本体聚合是单体在不加溶剂以及其它分散剂的条件下, 在引发剂或光、热、辐射作用下, 其自身进行聚合引发的聚合反应。该方法制得的 IIPs

2024-05-19 收稿; 2024-07-01 接受

国家自然科学基金项目(No. 21976149)和广东省基础与应用基础研究基金项目(No. 2024A1515011556)资助。

* E-mail: hxj@xmu.edu.cn

含杂质少,制备过程简便,不需要复杂的分离和提纯操作,生产成本低;但存在模板离子难以彻底去除和对目标离子特异性识别能力较低等缺点^[7]。表面印迹聚合是一种在多孔材料表面上接枝或覆盖上一层印迹聚合物薄膜的印迹聚合物制备方法,所制备的 IIPs 传质阻力小,可以充分去除模板离子,具有较高的特异性识别能力,但吸附容量相对较低^[8]。为提高 IIPs 的吸附容量,研究者在不同基底(如磁性氨基碳纳米管、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 以及介孔二氧化硅/磁性氧化石墨烯复合材料)上,采用表面印迹聚合法制备 IIPs^[9-18]。

多壁碳纳米管(MWCNTs)由于具有独特的物理和化学性质而得到了广泛应用。Taghizadeh 等^[9]以 4-乙炔基吡啶为络合单体、甲基丙烯酸 2-羟乙酯为共聚单体、铬(VI)阴离子为模板、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)为交联剂,在磁性多壁碳纳米管(MMWCNTs)表面进行沉淀聚合,制备了一种新型 IIPs。该材料具有较高的选择性,对 Cr^{6+} 的最大吸附容量为 56.1 mg/g。Kasiri 等^[10]以硅烷化磁性氨基功能化碳纳米管为单体、丙烯酰胺为共聚单体、亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、偶氮二异丁腈(AIBN)为自由基引发剂,采用表面印迹法制备了新型硅烷化磁性氨基化碳纳米管离子印迹聚合物(SMACNT-MIIP)。在吸附过程中,SMACNT-MIIP 表面的羟基可被另一种类似配体的靶金属离子取代,金属离子和羟基之间形成表面络合物,从而提升吸附性;同时,以 SMACNT-MIIP 为目标离子设计的特定空腔或形状可实现对目标离子的选择性吸附。SMACNT-MIIP 对污水中的 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的最大吸附容量分别为 105.34、91.79、75.03 和 63.54 mg/g,高于相应的非离子印迹聚合物(SMACNT-NIP)的最大吸附容量(28.41、25.36、21.24 和 19.57 mg/g)。在其它干扰离子存在下,SMACNT-MIIP 对目标离子仍具有高选择性,并且最大吸附容量没有显著降低;同时,其吸附容量在连续 7 次吸附-脱附循环后仅下降约 22%,表现出良好的可重复使用性和稳定性。

介孔二氧化硅(Mesoporous silica, MS)纳米颗粒因具有高比表面积、低毒性、良好的力学性能和热稳定性等优点而备受关注^[11], $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 常被作为表面印迹法制备纳米磁性 IIPs 的载体。Xu 等^[12]以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 为载体、甲基丙烯酸和丙烯酰胺为双功能单体、乙烯基三甲氧基硅烷为配体、AIBN 为引发剂、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)为交联剂,采用表面印迹法制备了镉离子磁性印迹聚合物(MIIP),对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的选择性因子分别为 3.17、2.97 和 2.57(均大于 1)。另外,该吸附剂还具有较高的吸附能力,对 Cd^{2+} 的最大吸附容量为 46.8 mg/g, 优于磁性非印迹聚合物的吸附容量(14.7 mg/g); 6 次吸附-解吸循环过程后,MIIP 对 Cd^{2+} 的回收率仍高于 90%,在大米实际样品分析中显示出良好的回收率(80%~103%)和低的检出限(0.05 $\mu\text{g/L}$),有望成为测定食品和环境样品中 Cd^{2+} 的理想吸附剂。功能单体的选择是影响 IIPs 吸附能力的关键因素之一^[13]。研究结果显示,以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 为载体,分别以双齿配体衣康酸^[14]、4-乙炔基吡啶^[15]、甘氨酸^[16]为功能单体合成的 MIIPs 对水溶液中 Pb^{2+} 的最大吸附容量可从 51.2 mg/g^[14] 上升至 105 mg/g^[15] 以及 158.56 mg/g^[16]。因此在制备 MIIPs 时,需对功能单体进行优化选择。

氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)作为最具吸引力的碳基纳米材料之一,具有独特的二维结构、高比表面积以及丰富的含氧官能团(如羧基)等特性,并且易与其它功能材料相互作用,是制备新型复合材料的理想物质^[17]。为了充分发挥 GO、MS 和 Fe_3O_4 的优异性能,实现多组分之间的协同增效, Fang 等^[18]以 MS/磁性氧化石墨烯(MGO)复合材料为载体、通过 *N*-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(A-1120)与水杨酸(SA)反应合成的含席夫碱的有机硅烷为功能单体,采用表面印迹法制备了基于 Cu(II)的印迹材料 Cu(II)-IIP-2(图 1)。研究结果表明,在 298 K 下, Cu(II)-IIP-2 对水样中的 Cu^{2+} 在 30 min 内的平衡吸附容量为 195.3 mg/g,循环使用 6 次后吸附能力未明显降低,说明 Cu(II)-IIP-2 具有较高的吸附选择性、较好的动力学性能和使用寿命,但该材料的制备过程较繁琐。

2 壳聚糖

CS 及其衍生物含有丰富的氨基,并且可通过氨基的络合作用吸附多种重金属离子,近年来被广泛应用于废水中重金属离子的去除^[19]。然而,CS 在酸性条件下会迅速溶解,使用时需要过滤或离心等复杂操作,限制了 CS 的实际应用。为了克服以上不足,同时提高 CS 对金属离子的吸附选择性,研究者将 CS 修饰在 Fe_3O_4 纳米粒子表面制得 CS 功能化的 MNPs(CS@MNPs),对 Cs^+ 、 Cr^{6+} 和 Cu^{2+} 的吸附容量分别为

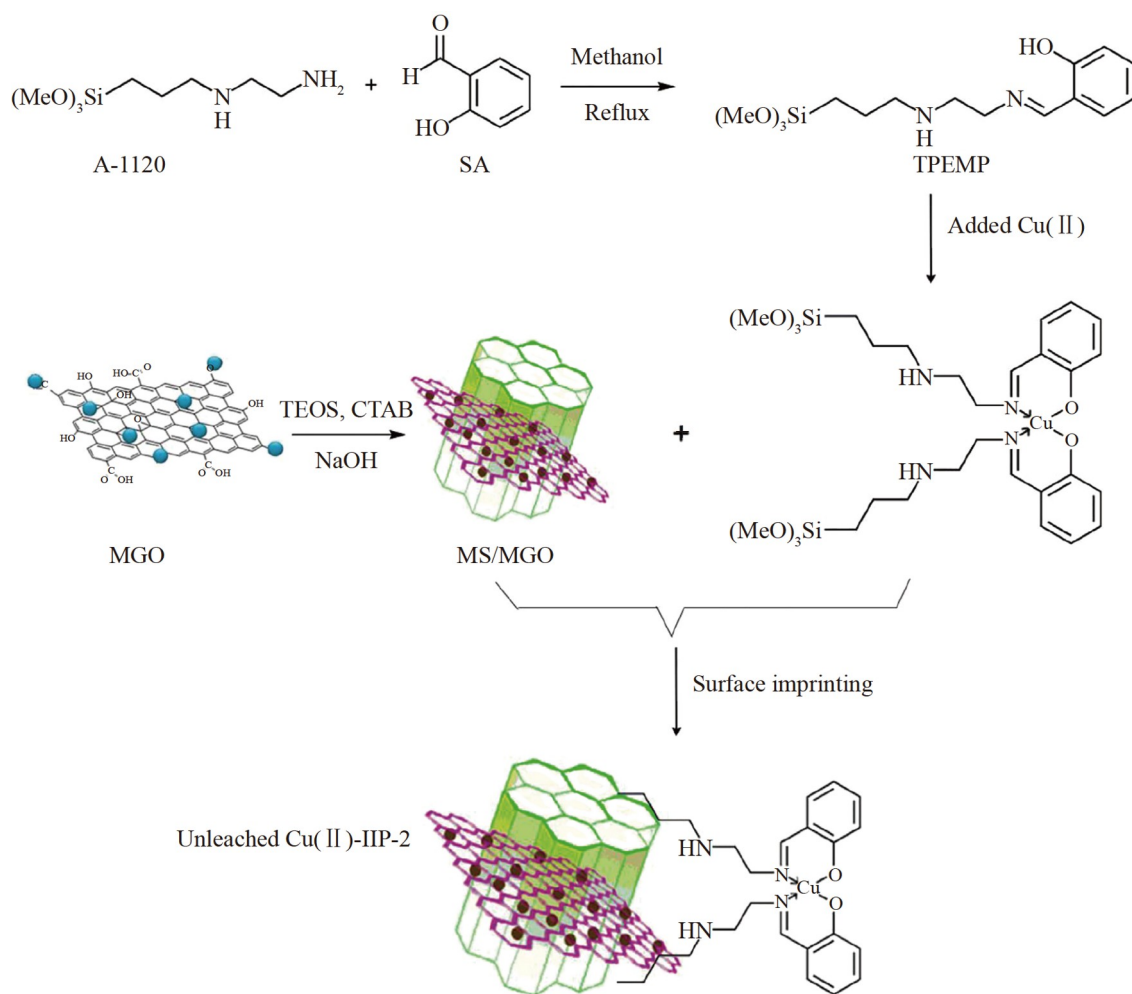


图1 Cu(II)-离子印迹聚合物-2(Cu(II)-IIP-2)的合成示意图^[18]

Fig.1 Schematic of synthesis process for Cu(II)-ion imprinted polymers-2 (Cu(II)-IIP-2)^[18]

161.3^[20]、130.80^[21]和 90.90 mg/g^[22]。为进一步提高 CS@MNPs 对 Cu^{2+} 的吸附能力, Xiao 等^[23]首先采用无乳化剂乳液聚合法和共沉淀法合成了羧基官能化的磁性聚苯乙烯(PS/ Fe_3O_4), 将 CS 薄膜涂覆在 PS 上并进行戊二醛交联, 然后通过 Michael 加成反应和酰胺化反应将分子链上具有大量氨基的支链聚乙烯亚胺(PEI)接枝到 PS/ Fe_3O_4 /CS 表面, 制备出富含氨基的磁性复合材料(PS/ Fe_3O_4 /CS-PEI)(图 2)。该材料在吸附过程中展现出理想的络合性能, 对水样中的 Cu^{2+} 的最大吸附容量高达 204.6 mg/g; 对目标离子的吸附速度快, 仅需 15 min 即可达到吸附平衡; 经过 6 次循环使用后, 该材料的吸附能力未明显降低, 显示出良好的重复利用性。

为防止 CS 在酸性介质中发生质变, 可在 CS 表面接枝新的官能团, 同时增加吸附中心的密度和吸附容量。Hamza 等^[24]以壳聚糖纳米磁铁矿为载体, 通过与甲醛的连续偶联和连续接枝获得了一种含不同类型官能团(氨基、膦基和羟基)的新型磁性吸附剂。当 pH=4 时, 该吸附剂对酸性浸出液中 Nd^{3+} 的吸附容量可达到 125.63 mg/g; 在 0.2 mol/L HCl 溶液中, 经过 5 次吸附-解吸循环后吸附能力降低约 3%。该吸附剂在酸性介质中显示出高吸附能力、良好的选择性和稳定性, 在选择性回收稀土元素方面展示出良好的应用前景。羧基^[25]和膦基^[26]在铀的去除方面表现出优异的螯合性能, 而 2-膦基丁烷-1, 2, 4-三羧酸(PBTCA)是一种同时含有羧基和膦基的可生物降解的表面活性剂^[27], 基于此, Huang 等^[28]采用 PBTCA 对 CS 包覆磁性二氧化硅, 不仅引入了羧基和膦基, 还提高了所制备的吸附剂($\text{CoFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{CS-PBTCA}$)在酸性环境中的稳定性。研究结果显示, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{CS-PBTCA}$ 复合材料在 pH=1.0 条件下可稳定存在, 对 U^{6+} 表现出良好的螯合性能, 吸附容量高达 83.16 mg/g, 远高于未接枝 PBTCA 的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{CS}$ 对 U^{6+} 的吸附容量

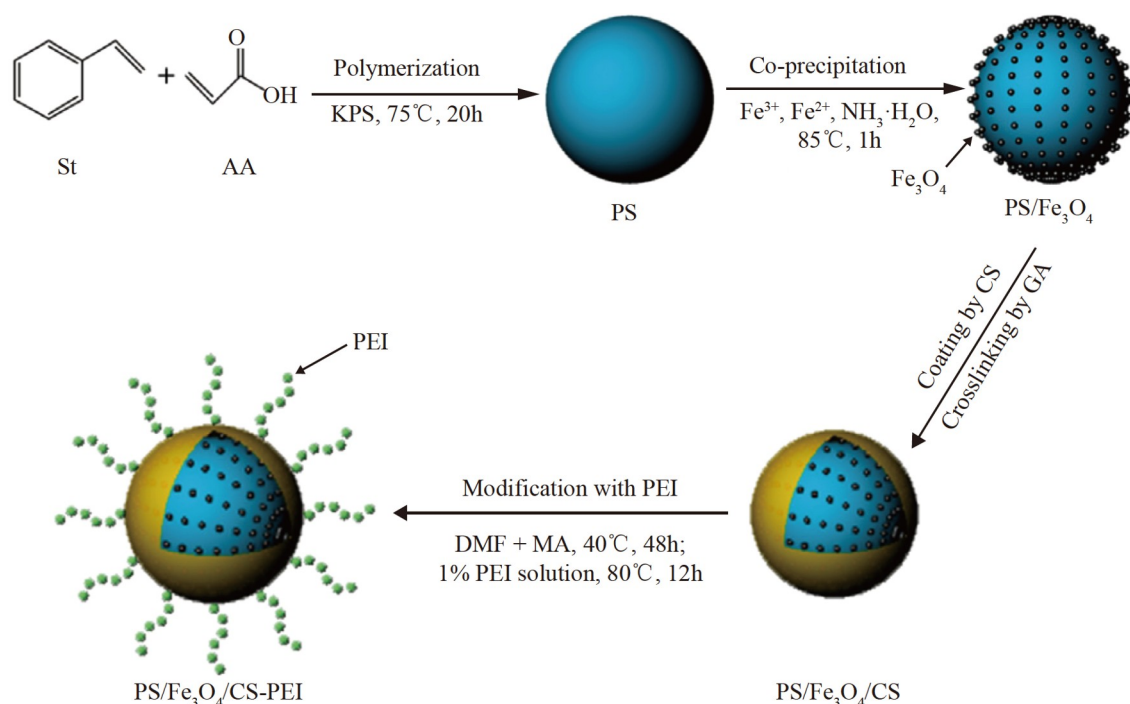


图2 聚苯乙烯/Fe₃O₄/壳聚糖-聚乙烯亚胺 (PS/Fe₃O₄/CS-PEI) 复合材料的合成示意图^[23]

Fig.2 Schematic illustration of synthesis of polystyrene/Fe₃O₄/chitosan-polyethylenimine (PS/Fe₃O₄/CS-PEI) composites^[23]

(29.99 mg/g), 并且经过 5 次重复使用后, 该复合材料仍保持出色的吸附性能。该研究为有效分离多离子溶液中的铀提供了一种高吸附容量、强耐酸性和可重复使用的功能化磁性材料。

近年来, 一些研究者将海洋工业的原材料和废弃物作为高性价比的替代材料引入吸附剂的制备中。Pourmortazavi 等^[29]将从虾壳中提取的 CS 与磷酸三元酯通过共沉淀法合成磁性壳聚糖纳米颗粒 (CS@MNPs), 对水中 Cr⁶⁺ 的吸附容量达 162.5 mg/g; Omidinasab 等^[30]采用类似的方法成功制备了 CS@MNPs, 对废水中的 V⁵⁺ 和 Pd²⁺ 的最大吸附容量分别高达 186.6 和 192.3 mg/g, 在实际废水高效处理领域展现出良好的应用前景。

3 金属有机框架

MOFs 材料因具备可变孔径、丰富的官能团和高比表面积等结构特性^[31], 被用于吸附^[32]和废水处理^[33]等领域。分子筛咪唑骨架-8(ZIF-8)作为 MOFs 家族的一员, 具有较高的热稳定性和丰富的多孔结构^[34], 其中的金属配位点可与被吸附物质形成稳定的金属络合物, 而 N 杂原子的存在可进一步增强这种络合作用^[35]。Alsaiani 等^[36]研究表明, 通过一锅法合成的 Fe₃O₄/生物炭/ZIF-8 纳米复合材料具有多孔结构、较高的比表面积、丰富的矿物成分和官能团等特点, 对水中 Cr⁶⁺ 的最大吸附容量高达 125 mg/g, 明显优于 Fe₃O₄/生物炭对水中 Cr⁶⁺ 的吸附容量(77 mg/g)。其中, ZIF-8 的存在显著提升了复合材料对水中 Cr⁶⁺ 的吸附能力。

核废料和工业废水排放的放射性核素污染物可对水生生物和人体健康构成长期威胁^[37]。因此, 高效去除水溶液中的放射性核素已成为一个亟待解决的问题。基于 ZIF-8 的诸多优点, Wu 等^[38]通过阴离子聚电解质改性结合溶剂热法合成磁性核壳微球(Fe₃O₄@ZIF-8)。首先利用阴离子聚电解质对 Fe₃O₄ 晶核表面进行处理, 赋予其负电荷属性; 然后采用溶剂热合成法吸引 Zn²⁺ 成核, 进而生长出一层 25 nm 厚的 ZIF-8 薄层, 制得 Fe₃O₄@ZIF-8 (图 3)。形貌和微观结构表征结果表明, Fe₃O₄@ZIF-8 微球不仅具备高稳定性和磁性, 还具有较高的比表面积(606.91 m²/g)以及丰富的官能团(—NH—、—OH、—COOH、Zn—O、N—O 和 C=N—), 对水溶液中的 U⁶⁺ 和 Eu³⁺ 的最大吸附容量分别高达 539.7 和 255.6 mg/g; 在 3 mol/L HNO₃ 条件下, Fe₃O₄@ZIF-8 可至少完成 5 次吸附-解吸循环, 并且结构和吸附性能基本不受影响, 展现出理想的吸

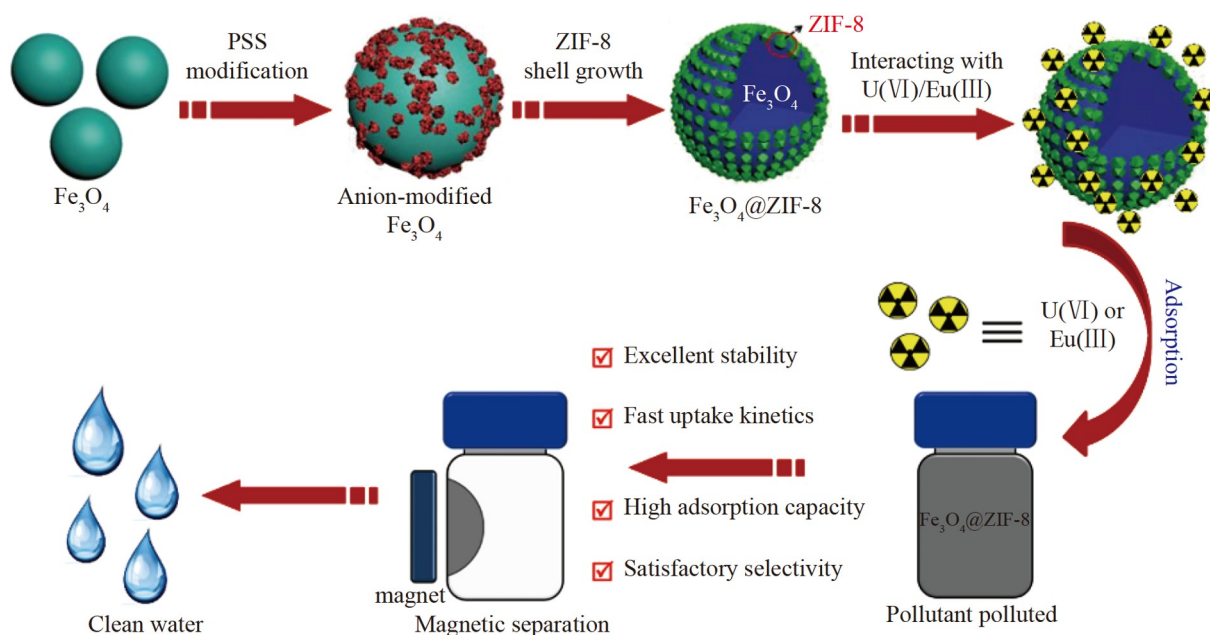


图3 Fe_3O_4 @分子筛咪唑骨架-8(ZIF-8)磁性微球的合成和应用过程^[38]

Fig.3 Synthesis and application processes of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) magnetic microsphere^[38]

附能力、快速的反应动力学特性(约 30 min 达到平衡状态)、高选择性和良好的理化稳定性,可在环境恶劣的情况(极端酸性和海水)下提取放射性核素,具有广阔的应用前景。

目前,基于 MOFs 制备的磁性复合材料已被广泛用于环境和食品等多个领域中重金属离子的吸附,一些应用实例见表 1^[36,38-46]。

然而,在高温、高压或酸碱等严苛条件下,多数 MOFs 的水热和化学稳定性普遍较低,容易发生结构坍塌^[47],导致活性中心减少,从而降低了其对重金属的络合和吸附性能。将 MOFs 和 GO 复合,不仅能提高复合材料的稳定性,有效减少 GO 纳米片的聚集和堆积现象^[48],而且 GO 的引入可增强复合吸附材料对水溶液中 U^{6+} ^[49]和 As^{5+} ^[50]的吸附能力。Wang 等^[46]通过共沉淀法和水热法分别合成了 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{GO}$,将二者溶解后机械搅拌,成功制备了一种新型功能化金属有机骨架和磁性氧化石墨烯纳米复合材料($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}-\text{GO}-\text{MOF}$)(图 4)。该材料展现出优良的吸附特性:(1)具有大的比表面积($332.260 \text{ m}^2/\text{g}$)和可接受的孔隙率($0.271 \text{ cm}^3/\text{g}$);(2)以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 纳米颗粒作为磁芯,易分离;(3)该材料含有丰富的氨基(源于 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$)、羧基和羟基(源于 GO)等含氧基团,可增强与水溶液中 Pb^{2+} 的络合,对 Pb^{2+} 的最大吸附容量达到 344.83 mg/g ,远高于由聚多巴胺(PDA)改性的钴基金属有机骨架($\text{UiO}-66$)合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO}-66-\text{PDA}$ ^[43]、磁性金属-有机骨架纳米复合材料 MIL-68(Ga)^[44]和新型介孔磁性 $g-\text{C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UiO}-66-\text{COOH}$ ^[45](121.42 、 220 和 285.71 mg/g)。该纳米复合材料在 7 种共存离子的混合溶液中对 Pb^{2+} 表现出高的吸附选择性,并具有良好的稳定性,经过 5 次吸附-解吸循环后仍具有良好的回收性能。

4 离子液体

ILs 是由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的低温熔融盐^[51],具有蒸气压较低、热稳定性和化学稳定性高、不易挥发和结构功能可设计等优点^[52],在样品前处理领域中应用广泛^[53]。其中,磁性离子液体(Magnetic ionic liquids, MILs)作为 ILs 的重要分支,因其结构中含有顺磁性成分,在外部磁场下操作简单^[54],可萃取 Cd^{2+} ^[55-56]、 As^{3+} ^[56]、 Pb^{2+} ^[56]和 Cr^{3+} ^[56]等多种重金属离子。对 MGO 进行氨基硅烷化后获得的二氧化硅外壳,不仅可使该吸附剂在萃取过程中保持良好的磁性,同时,引入的氨基可以提高其与重金属离子之间的络合作用,增强吸附效果^[57]。将 MGO 与 ILs 复合,可以进一步提高复合材料的吸附性能^[58]。Dong 等^[59]首次利用 GO 的无机磁性纳米粒子、氨基硅烷化壳层和 ILs(1-己基-3-甲基-1H-咪唑-3-六氟磷酸盐, $[\text{HMIM}^+][\text{PF}_6^-]$)成功合成了离子液体包裹氨基硅烷化磁性氧化石墨烯吸附剂($\text{MGO}@\text{SiO}_2-\text{APTES}-\text{IL}$)。

表 1 金属有机框架(MOF)基磁性复合材料的磁固相萃取技术的应用实例
Table 1 Application examples of metal organic frameworks (MOFs)-based magnetic composite materials

MOFs 基磁性复合材料 MOFs-based magnetic composite materials	分析物 Analyte	样品名 Sample	吸附容量 Adsorption capacity/(mg/g)	参考文献 Ref.
Fe ₃ O ₄ /biochar/ZIF-8	Cr ⁶⁺	环境水样 Environmental water	125	[36]
Fe ₃ O ₄ @ZIF-8	U ⁶⁺ , Eu ³⁺	放射性废物 Radioactive wastes	255.6 ~ 539.7	[38]
Magnetic MIL-53(Fe)@DAN	Se ⁴⁺	食品, 水 Food, Water	≤264	[39]
Magnetic Luffa@MOF-199	Ni ²⁺ , Pb ²⁺ Cr ³⁺ , Cd ²⁺	食品, 烟草, 废水 Food, Tobacco, Wastewater	—	[40]
Functionalized magnetic MIL-101(Fe)	Hg ²⁺	虾, 金枪鱼罐头, 鱼, 海水 Shrimp, Canned tuna, Fish, Sea water	≤213	[41]
SNN-MIL-125(Ti)@Fe ₃ O ₄	Hg ²⁺	废水 Wastewater	511.4	[42]
Fe ₃ O ₄ @UiO-66-PDA	Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Cd ²⁺	废水 Wastewater	97.99 ~ 130.72	[43]
Magnetic MIL-68(Ga)	Pb ²⁺ , Cu ²⁺	废水 Wastewater	220 ~ 130	[44]
g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ /UiO-66-COOH	Pb ²⁺	废水 Wastewater	285.71	[45]
Fe ₃ O ₄ @C-GO-MOF	Pb ²⁺	海水, 湖水 Seawater, Lake water	344.83	[46]

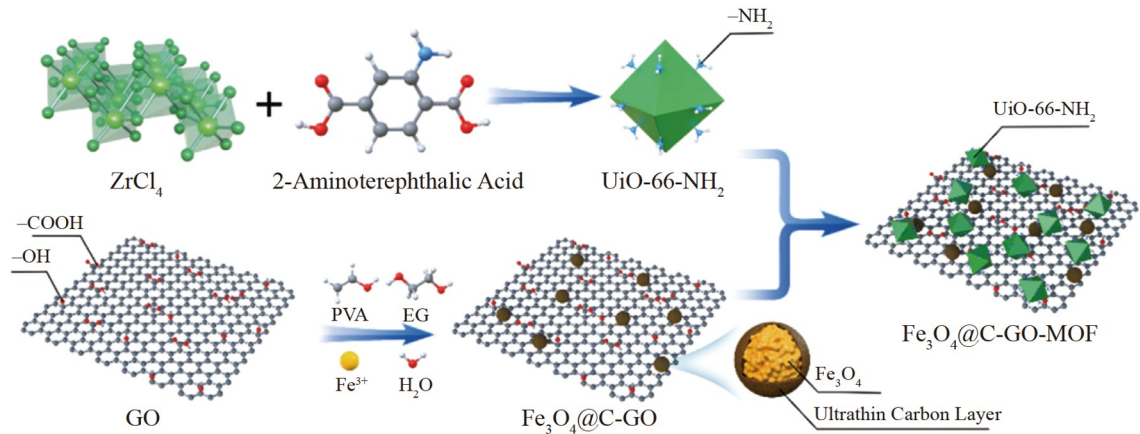


图4 Fe₃O₄@C-氧化石墨烯(GO)-MOF 复合材料的合成示意图^[46]
Fig.4 Schematic of synthesis of the Fe₃O₄@C-graphene oxide (GO)-MOF composite^[46]

表征结果表明, 因 ILs 和 GO 纳米片的引入, 该材料含有丰富的氨基和羧基, 表面呈褶皱状, 具有高比表面积、高吸附能力、可重复使用性和稳定性。通过化学吸附和静电作用对贝类中的 Cu²⁺、Pb²⁺和 Cd²⁺的吸附容量分别达到 138.51、251.23 和 159.31 mg/g, 并可重复利用 4 次, 在贝类样品中重金属离子的分离和富集方面展现出良好的应用前景。

ILs 在使用过程中易流失, 并且流失的部分难以处理, 降解速度慢。为了改善 ILs 的耐用性, 研究者利用含有可聚合双键的 ILs 在引发剂作用下发生聚合反应制备聚离子液体(Polyionic liquids, PILs)。与 ILs 相比, PILs 具有更好的耐用性、可加工性和更高的热化学稳定性等优点, 以及丰富的结构单元, 可提供更多吸附位点^[60]。Sahebi 等^[61]合成了 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)基 ILs 单体([VB-DBC-SA]2Cl,

图 5A), 然后通过自由基聚合技术接枝到磁性 Fe_3O_4 纳米粒子上涂覆二氧化硅层($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NPs}$) (图 5B), 制得一种 PILs 功能化磁性吸附剂($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{p}[\text{VB-DBC-SA}]\text{NPs}$)。该磁性吸附剂具有丰富的中孔、大表面积、可快速简单分离以及高吸附效率等优点, 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大吸附容量分别为 69.53、88.74 和 80.37 mg/g, 将其与电热原子吸收光谱法相结合检测金属离子, 对水样和果汁中目标金属离子的检出限分别为 3.2~9.2 ng/L 和 0.0103~0.1082 $\mu\text{g/kg}$, 回收率分别为 94.1%~101.3%和 93.6%~105.1%。

汞是空气、土壤和水中毒性较强的污染物之一, 可通过吸入和口服进入人体, 在人体组织中蓄积。因此, 痕量汞的测定具有重要的现实意义。Jamshidi 等^[62]使用 ILs (1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐, $[\text{BMim}]\text{PF}_6$) 和 MGO 的混合物制备磁性巴基凝胶, 采用分散萃取和冷原子吸收光谱分析联用技术, 对河水、牛奶、欧米伽-3 补充剂和口红中的汞含量进行测定, 最大吸附容量达到 286 mg/g, 方法的检出限、定量限、浓缩因子、加标回收率和相对标准偏差(RSD)分别为 0.57 $\mu\text{g/L}$ 、1.88 $\mu\text{g/L}$ 、21、84%和 6.5%。研究表明, 该方法不仅操作简便快捷, 而且具备灵敏度高和萃取效率高等特点, 为痕量汞的测定提供了技术支持。

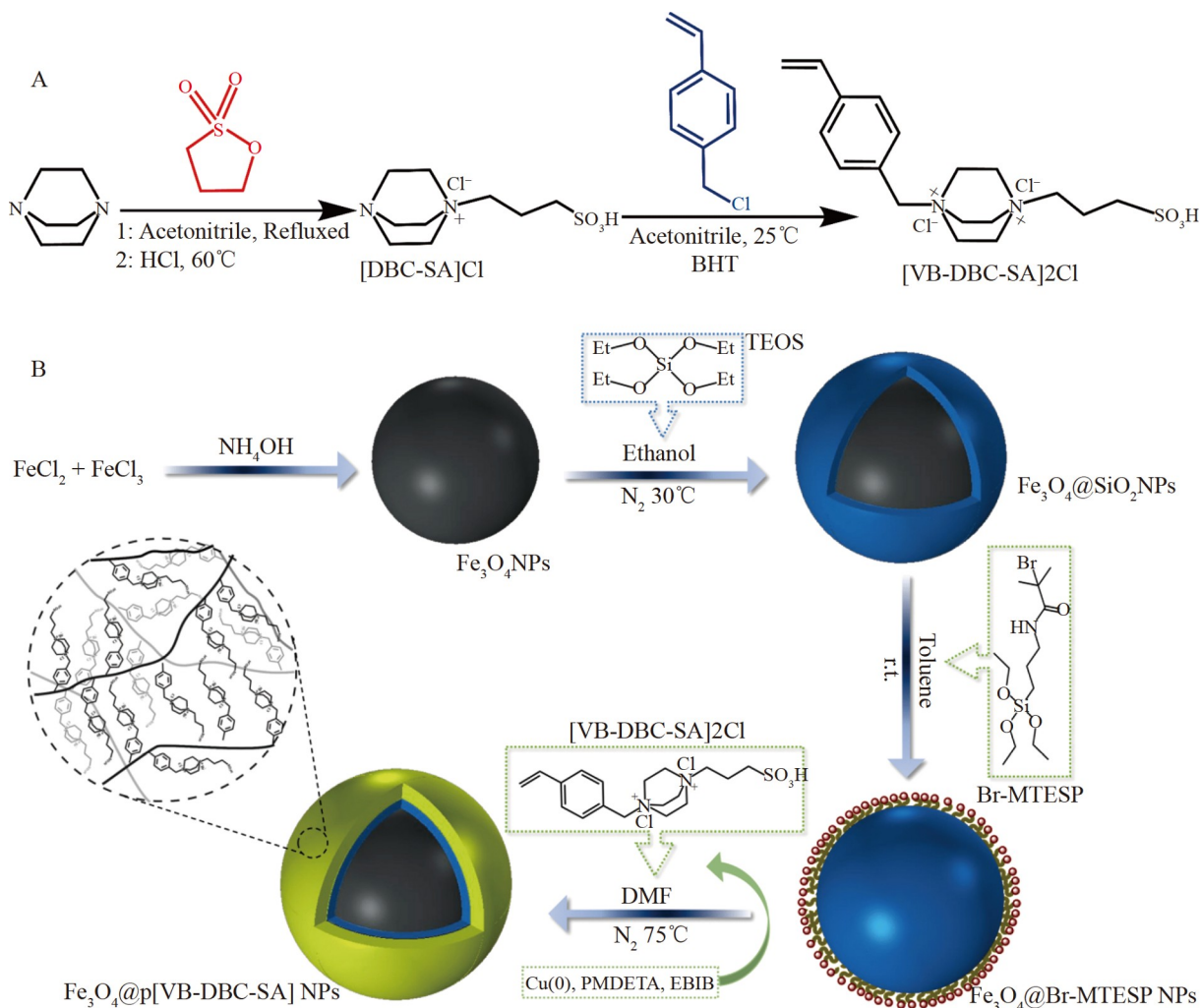


图5 离子液体(IL)单体的制备(A)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{p}[\text{VB-DBC-SA}]\text{NPs}$ 的合成(B)^[61]

Fig.5 Synthesis of ionic liquid (IL) monomer (A) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{p}[\text{VB-DBC-SA}]\text{NPs}$ (B)^[61]

5 其它聚合物

除上述磁性萃取材料外, 还有其它功能化的磁性聚合物材料被应用于复杂样品中重金属的检测及形态分析。本研究组^[63]将富含硫和氮原子的烯丙基硫脲与二甲基丙烯酸乙烯酯在 Fe_3O_4 纳米粒子表面进

行共聚反应,制备了一种新型的 MSPE 吸附剂。该吸附剂对水和豆类样品中 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的测定性能较好,加标回收率为 80.5%~118%, $\text{RSD}<10\%$ 。此外,本研究组^[64]还以 4-乙烯基苯硼酸和 9-乙烯基蒽为功能单体,采用“一锅水热法”制备了新型磁性吸附剂。在最佳条件下,结合高效液相色谱/二极管阵列检测器(HPLC/DAD)技术,建立了可用于测定水样中痕量甲基汞、乙基汞、苯基汞和无机汞的方法。该方法对 4 种汞形态的检出限和定量限分别为 0.012~0.074 $\mu\text{g/L}$ 和 0.041~0.24 $\mu\text{g/L}$,精密度在 2.5%~9.8% 范围内,实际水样中汞的加标回收率为 79.8%~119.0%,为汞形态分析提供了新的检测技术。为实现萃取和分析的在线自动化,近年来本研究组开展了一系列工作,在毛细管中原位制备了基于掺杂磁性纳米粒子的多孔整体固相微萃取柱,开发了磁场辅助管内固相微萃取技术(MA-IT-SPME),并将该技术成功应用于在线测定水和海产品中的 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Hg^{2+} ^[65]、环境水和土壤样品中的铬形态分析^[66]、水样中的无机硒形态检测^[67]以及水和海产品中不同有机锡的测定^[68]。

最近,本研究组^[69]以 1-乙烯基咪唑(VI)和 1-烯丙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(AMI)为混合功能单体,与二甲基丙烯酸乙烯酯(EDMA)和 AIBN 溶解混合后,加入 3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(γ -MAPS)预改性的 Fe_3O_4 ,在内表面用 γ -MAPS 修饰的熔融二氧化硅毛细管中,70 $^{\circ}\text{C}$ 下原位制备了一种掺杂磁性纳米粒子的整体微萃取柱(MBMC),合成过程如图 6A 所示。表征结果显示,MBMC 具有高磁导率和良好的超顺磁性。图 6B 为本研究组构建的在线 MBMC@MA-IT-SPME-HPLC/DAD 联用系统,自制的 MBMC 新型微萃取柱作为萃取相,在 HPLC/DAD 定量分析之前在线捕获蔬菜和环水样中的 V^{4+} 和 V^{5+} ,可使 V 物种与乙二胺四乙酸生成络合物。在吸附和解析过程中施加不同磁场,可将萃取率从 55.7%~65.1% 提高至 80.1%~90.0%。在最佳萃取条件下,对环境水样和蔬菜样品中 V 物种的检出限分别为 0.054~0.060 $\mu\text{g/L}$ 和 1.4~1.5 $\mu\text{g/kg}$,加标回收率在 82.5~118.0% 之间。研究结果显示,构建的在线联用分析系统不仅成本低、自动化程度高,而且具有灵敏度高、抗干扰能力强以及环境友好等优点,可用于水、蔬菜和其它复杂样品中 V^{4+} 和 V^{5+} 残留的监测。

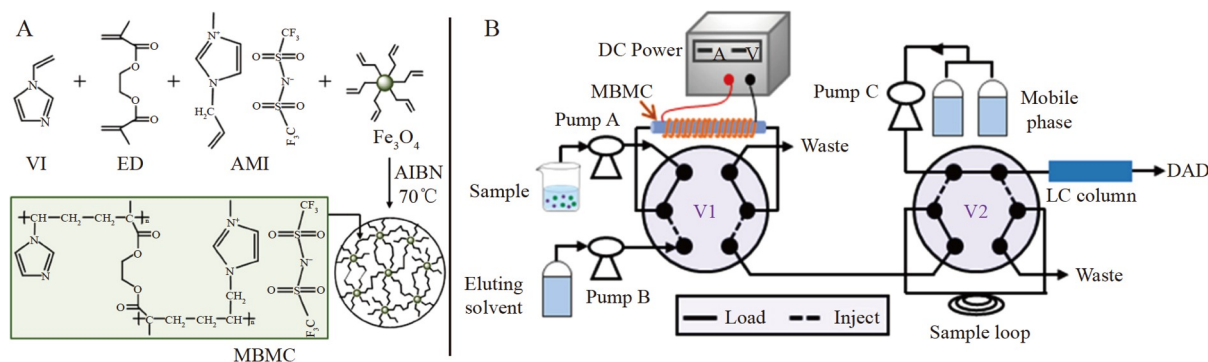


图6 (A)掺杂磁性纳米粒子的整体微萃取柱(MBMC)的原位合成示意图^[69]; (B)在线 MBMC@MA-IT-SPME-HPLC/DAD 联用系统^[69]

Fig.6 (A) In situ preparation sketch of microextraction column based on monolith MBMC^[69]; (B) Schematic of the fabricated online MBMC@MA-IT-SPME-HPLC/DAD system^[69]

MA-IT-SPME: 磁场辅助管内固相微萃取(Magnetic field-assisted in-tube solid phase microextraction); HPLC-DAD: 高效液相色谱-二极管阵列检测器(High performance liquid chromatography-diode array detector)

6 结论与展望

MSPE 作为绿色样品前处理方法之一,研究者已制备出基于 IIPs、CS、MOFs、ILs 和其它聚合物改性的多种磁性萃取材料,可从复杂样品中有效萃取和分离重金属离子。然而,MSPE 也面临着诸多挑战。具体而言,磁性 IIPs 复合材料结构稳定、具有高的特异性识别能力和选择性,但在制备过程中,仍需注意对模板的彻底去除,提升印迹位点的稳定性与可再生性。对于磁性 CS 复合材料而言,其生物相容性好,但使用寿命、特异性识别能力和吸附容量有待提高。磁性 MOFs 复合材料凭借其大的比表面积和可调

的孔径而展现出巨大的应用潜力,然而繁琐且冗长的制备过程、相对较低的材料稳定性和较高的成本已成为其发展的瓶颈。尽管磁性 ILs 复合材料因含有丰富的功能基团等优点而广受青睐,但较高的制备成本以及其对环境可能造成的影响限制了其应用范围。基于其它聚合物合成的磁性复合材料在选择聚合物基体和改性单体方面的灵活度较高,可制备出不同特异性吸附的磁性吸附剂,但在选择最适合的聚合物基体和改性单体方面具有一定的挑战性。

未来,磁性萃取材料的研究应聚焦于提高性能、降低成本和拓宽应用领域等多个维度。应致力于开发新型制备技术,优化材料结构,增强其稳定性和选择性;同时,通过与其它材料复合或引入功能基团,有望进一步提升材料的吸附容量、萃取效率和抗干扰能力;应努力实现功能化磁性粒子的批量化制备,实现良好性能磁性吸附剂的商品化。另外,应构筑高度自动化的萃取装置,实现 MSPE 过程从吸附到解析的自动化,减少人工操作,提高制样效率,推动磁性萃取材料在重金属检测及形态分析中的持续发展和创新,并进一步拓展 MSPE 的应用领域。

References

- [1] ACAR O, SANKAZAN R, YALÇINKAYA Ö. *Gazi Univ. J. Sci.*, 2023, 36(1): 96-106.
- [2] KORKMAZ C, AGILKAYA G Ş, KARAYTUG S, AY Ö. *J. Food Compos. Anal.*, 2022, 111: 104606.
- [3] ZHAO M M, WU H Z, DENG X K, YI R N, YANG Y. *Anal. Methods*, 2024, 16(3): 333-343.
- [4] FARAJI M, SHIRANI M, RASHIDI-NODEH H. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2021, 141: 116302.
- [5] NICULESCU A G, MIHAIESCU B, MIHAIESCU D, HADIBARATA T, GRUMEZESCU A. *Polymers*, 2024, 16(5): 709.
- [6] ZHANG K, SONG X, LIU M, CHEN M, LI J, HAN J. *Water*, 2024, 15(17): 3077.
- [7] WANG H, SHANG H, SUN X, HOU L, WEN M, QIAO Y. *Colloid Surf., A*, 2020, 585: 124139.
- [8] FAYAZI M, TAHER M A, AFZALI D, MOSTAFAVI A, GHANEI-MOTLAGH M. *Mater. Sci. Eng., C*, 2016, 60: 365-373.
- [9] TAGHIZADEH M, HASSANPOUR S. *Polymer*, 2017, 132: 1-11.
- [10] KASIRI E, ARABKHANI P, HADDADI H, ASFARAM A, VARMA R S. *New J. Chem.*, 2022, 46(45): 21704-21716.
- [11] KADAM R G, PETR M, ZBOŘIL R, GAWANDE M B, JAYARAM R V. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, 6(10): 12935-12945.
- [12] XU X, WANG M, WU Q, XU Z, TIAN X. *Polymers*, 2017, 9(8): 360.
- [13] BOUDIAS M, KORCHI S, GOURGIOTIS A, COMBÈS A, CAZALA C, PICHON V, DELAUNAY N. *Chem. Eng. J.*, 2022, 450: 138395.
- [14] KONG D, QIAO N, WANG N, WANG Z, WANG Q, ZHOU Z, REN Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(18): 12870-12878.
- [15] DAHAGHIN Z, MOUSAVI H Z, SAJJADI S M. *Food Chem.*, 2017, 237: 275-281.
- [16] YANG L, LI S F, SONG W J, SUN C Y. *Mater. Environ. Eng.*, 2017, 12: 1125-1141.
- [17] AHMAD H, FAN M, HUI D. *Composites, Part B*, 2018, 145: 270-280.
- [18] FANG P, XIA W, ZHOU Y, AI Z, YIN W, XIA M, YU J, CHI R A, YUE Q. *Chem. Eng. J.*, 2020, 385: 123847.
- [19] AHMED M A, MOHAMED A A. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, 242: 124787.
- [20] XIA T, YIN L, XIE Y, JI Y. *Chem. Phys. Lett.*, 2020, 746: 137293.
- [21] BAHADOR F, FOROUTAN R, ESMAEILI H, RAMAVANDI B. *Carbohydr. Polym.*, 2021, 251: 117085.
- [22] ANUSH S M, VISHALAKSHI B. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, 133: 1051-1062.
- [23] XIAO C, LIU X, MAO S, ZHANG L, LU J. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 394: 378-385.
- [24] HAMZA M F, MIRA H, KHALAFALLA M S, WANG J, WEI Y, YIN X, NING S, ALTHUMAYRI K, FOUDA A. *Catalysts*, 2023, 13(4): 672.
- [25] HAN B, ZHANG E, CHENG G, ZHANG L, WANG D, WANG X. *Chem. Eng. J.*, 2018, 338: 734-744.
- [26] ZHANG M, LI Y, BAI C, GUO X, HAN J, HU S, JIANG H, TAN W, LI S, MA L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(34): 28936-28947.
- [27] XU Z B, WANG W L, HUANG N, WU Q Y, LEE M Y, HU H Y. *Water Res.*, 2019, 148: 334-343.
- [28] HUANG Y, ZHENG H, LI H, ZHAO C, ZHAO R, LI S. *Chem. Eng. J.*, 2020, 388: 124349.
- [29] POURMORTAZAVI S M, SAHEBI H, ZANDEVAR H, MIRSADEGHI S. *Composites, Part B*, 2019, 175: 107130.
- [30] OMIDINASAB M, RAHBAR N, AHMADI M, KAKAVANDI B, GHANBARI F, KYZAS G Z, MARTINEZ S S, JAAFAZADEH N. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, 25(34): 34262-34276.
- [31] WANG S, LIU Y, HU Y, SHEN W. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, 226: 1054-1065.
- [32] ALZHRANI F M, ALSAIARI N S, KATUBI K M, AMARI A, TAHOON M A. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2022, 2022: 3513829.

- [33] LI J, LIN G, ZENG B, WANG Z, WANG S, FU L, HU T, ZHANG L. *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, 653: 528-539.
- [34] LI K, MIWORNUNYUIE N, CHEN L, JINGYU H, AMANIAMPONG P S, ATO KOOMSON D, EWUSI-MENSAH D, XUE W, LI G, LU H. *Sustainability*, 2021, 13(2): 984.
- [35] YU F, BAI X, LIANG M, MA J. *Chem. Eng. J.*, 2021, 405: 126960.
- [36] ALSAIARI N S, ALSAIARI M S, ALZAHRANI F M, AMARI A, TAHOON M A. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2023, 62(1): 20230145.
- [37] LI Z J, HUANG Z W, GUO W L, WANG L, ZHENG L R, CHAI Z F, SHI W Q. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51(10): 5666-5674.
- [38] WU Y, LI B, WANG X, YU S, PANG H, LIU Y, LIU X, WANG X. *Chem. Eng. J.*, 2019, 378: 122105.
- [39] ALTHOMALI R H, SALEH E A M, ALSAAB H O, ABDULLAEV S S, ALSALAMY A, RAMADAN M F, ADILE M, ALKHAYYAT S. *Microchem. J.*, 2024, 199: 110019.
- [40] AHMED H E H, SOYLAK M. *J. Food Compos. Anal.*, 2023, 121: 105396.
- [41] HAGHIGHAT H. *Microchem. J.*, 2022, 181: 107770.
- [42] LI J, LIN G, TAN F, FU L, ZENG B, WANG S, HU T, ZHANG L. *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, 651: 659-668.
- [43] TIAN S, SHI X, WANG S, HE Y, ZHENG B, DENG X, ZHOU Z, WU W, XIN K, TANG L. *J. Colloid Interface Sci.*, 2024, 665: 465-476.
- [44] ZHANG Y, LIU L, YU D, LIU J, ZHAO L, LIU J, LIU S. *Molecules*, 2022, 27(11): 3443.
- [45] ALVANDI S, HOSSEINIFARD M, BABABMORADI M. *RSC Adv.*, 2024, 14(13): 8990-9002.
- [46] WANG Y, LIN K, LIU Y, DENG X. *J. Solid State Chem.*, 2022, 313: 123300.
- [47] RU J, WANG X, WANG F, CUI X, DU X, LU X. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2021, 208: 111577.
- [48] VENTURA K, ARRIETA R A, MARCOS-HERNÁNDEZ M, JABBARI V, POWELL C D, TURLEY R, LOUNSBURY A W, ZIMMERMAN J B, GARDEA-TORRESDEY J, WONG M S, VILLAGRÁN D. *Sci. Total Environ.*, 2020, 738: 139213.
- [49] WANG Z, ZHAO D, WU C, CHEN S, WANG Y, CHEN C. *Appl. Radiat. Isot.*, 2020, 162: 109160.
- [50] JI W, LI W, WANG Y, ZHANG T C, WEI Y, YUAN S. *Sep. Purif. Technol.*, 2024, 339: 126681.
- [51] WIESZCZYCKA K, FILIPOWIAK K, WOJCIECHOWSKA I, AKSAMITOWSKI P. *Sep. Purif. Technol.*, 2020, 236: 116313.
- [52] SINGH S K, SAVOY A W. *J. Mol. Liq.*, 2020, 297: 112038.
- [53] FENG J, LOUSSALA H M, HAN S, JI X, LI C, SUN M. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2020, 125: 115833.
- [54] ALVES M S, NETO L C F, SCHEID C, MERIB J. *J. Sep. Sci.*, 2022, 45(1): 258-281.
- [55] NAUSHAD M, KHAN M R, AHAMAD T. *Desalin. Water Treat.*, 2023, 293: 208-215.
- [56] ABDI HASSAN A, TANIMU A, GANIYU S A, YAAGOOB I Y, ALHOOSHANI K. *Arabian J. Chem.*, 2022, 15(10): 104136.
- [57] JAMROZ E, KOCOT K, ZAWISZA B, TALIK E, GAGOR A, SITKO R. *Microchem. J.*, 2019, 149: 104060.
- [58] BARIK B, KUMAR A, NAYAK P S, ACHARY L S K, ROUT L, DASH P. *Mater. Chem. Phys.*, 2020, 239: 122028.
- [59] DONG X, GAO X, SONG J, ZHAO L. *Food Chem.*, 2021, 360: 130023.
- [60] ZHAO B, WU D, CHU H, WANG C, WEI Y. *J. Sep. Sci.*, 2019, 42(10): 1896-1904.
- [61] SAHEBI H, MASSOUD BAHROLOLOOMI FARD S, RAHIMI F, JANNAT B, SADEGHI N. *Food Chem.*, 2022, 396: 133637.
- [62] JAMSHIDI S, ROFOUEI M K, SEIDI S, EMMER Å. *Sep. Sci. Technol.*, 2020, 55(8): 1505-1514.
- [63] HUANG Y, PENG J, HUANG X. *Microchim. Acta*, 2019, 186(2): 51.
- [64] ZHANG H, HUANG Y, SONG X, PENG J, XU Y, ZHANG Y, HUANG X. *J. Chromatogr. A*, 2020, 1685: 463622.
- [65] MEI M, PANG J, HUANG X, LUO Q. *Anal. Chim. Acta*, 2019, 1090: 82-90.
- [66] PANG J, CHEN H, HUANG X. *Microchem. J.*, 2021, 164: 105956.
- [67] SONG X, LUO S, LIU J, WU Y, HUANG X. *Analyst*, 2022, 147(7): 1499-1508.
- [68] SONG X, LUO Q, HUANG X. *Anal. Chim. Acta*, 2022, 1223: 340175.
- [69] SONG X, PENG M, LUO Q, HUANG X. *Talanta*, 2024, 270: 125528.

Application Progress of Magnetic Extraction Materials in Determination and Speciation Analysis of Heavy Metal Elements

LIAO Ying-Min¹, SONG Xiao-Chong², HUANG Xiao-Jia^{*2}

¹(*Estuarine Ecological Security and Environmental Health Key Laboratory of Provincial University, Tan Kah Kee College, Xiamen University, Xiamen 363105, China*)

²(*Fujian Provincial Key Laboratory for Coastal Ecology and Environmental Studies, College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

Abstract With the acceleration of industrialization, the issue of heavy metal pollution has become increasingly severe, and the potential threat to the ecological environment and human health is increasing. It is necessary and important to detect the contents and species of heavy metal ions. To reduce the influence of complex sample matrices and enrich low contents of analytes, suitable sample pretreatment is usually required before analysis. In recent years, magnetic solid phase extraction (MSPE) based on magnetic extraction materials prepared by rational design and functional modification have attracted much attention in the analysis of heavy metal ions due to their high selectivity, satisfactory adsorption capacity and efficient separation ability. In this paper, the application progress of magnetic composite materials based on ion imprinted polymers, chitosan, metal organic frameworks, ionic liquids and other polymers in the extraction of heavy metal ions from environmental water samples, seafood, radioactive waste and food in recent years was reviewed. The current review focused on the preparation of representative materials in the same category and their adsorption performance towards heavy metal ions. The challenges were analyzed and the future development trend was also prospected.

Keywords Magnetic materials; Heavy metal ions; Extraction; Speciation analysis; Review

(Received 2024-05-19; accepted 2024-07-01)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21976149) and the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (No. 2024A1515011556).