



新型纳米材料在复杂样品固相萃取中的应用

张雪, 白玉*

北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家研究中心, 教育部生物有机与分子工程重点实验室, 北京 100871

* 联系人, E-mail: yu.bai@pku.edu.cn

2023-01-17 收稿, 2023-04-08 修回, 2023-04-10 接受, 2023-04-12 网络版发表

国家杰出青年科学基金(22125401)、国家自然科学基金(22074003)和国家重点研发计划(2022YFC3400700)资助

摘要 复杂样本体系如生物、制药、环境和食品安全等领域中痕量目标物的分析, 由于样品基质复杂、干扰严重、动态分布范围宽等因素, 面临检测方法灵敏度不足的挑战. 操作简便、可重复的样品预处理步骤可实现被分析物的富集或干扰物的去除, 是提高目标物信号强度和检测方法灵敏度的关键. 固相萃取(solid-phase extraction, SPE)是最重要和最常用的样品预处理手段之一. 由于纳米材料具有尺寸小、表面能高、表面原子分数大等特点, 在样品预处理方法中展现出优异的性能并被广泛应用. 本文针对不同类型的纳米材料, 如碳基纳米材料、金属/共价有机框架、金属氧化物等, 在基于SPE的样品预处理方法及其应用方面展开了全面和系统的综述, 并对该领域的发展和挑战进行了展望.

关键词 纳米材料, 样品预处理, 固相萃取, 分离分析

生物、制药、环境和食品等领域与国民经济和生产、生活密不可分, 其中化学组分的精准分析意义重大. 然而, 上述样品具有组成多样、基质复杂、干扰严重、动态分布范围宽等特点, 其中无机和有机目标分析物的浓度在 $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ 的水平, 致使其直接高灵敏检测和定量分析极具挑战^[1]. 通常在样品分析前进行样品预处理, 将目标物富集或浓缩, 从而使其检测信号达到仪器分析的要求. 在已有的样品预处理方法中, SPE是最常用的方法之一, 它利用吸附剂对目标物和干扰性杂质相互作用能力的差异, 对样品进行提取和净化, 从而达到被分析物浓缩或者杂质去除的目的^[2]. 吸附剂是预富集效果和吸附效率的决定因素, 它不仅取决于分析物与吸附剂的相互作用, 还取决于样品基质的性质. 然而, 样品预处理方法常常面临复杂组分中性质相似的化合物分离效果差, 以及传统吸附剂在极端pH下物理和化学稳定性差、吸附容量

低、重复使用性有限等问题, 因此亟须开发新型高效的SPE吸附剂, 以实现复杂基质中目标物的高效分离.

纳米材料具有独特的光学、电学、磁学和催化性能, 已经被广泛应用于结构材料、电子信息、化工医药和物质分离等领域^[3-5]. 此外, 比表面积大、易于功能化和可重复利用等优越特性使纳米材料在分离科学领域得到了积极的研究, 成为新兴的分离材料^[6,7]. 将新型纳米材料作为固相萃取吸附剂, 为解决微量目标物质难以集中分析和现有方法检测灵敏度低等问题提供了解决方案. 本文综述了近5年基于纳米材料的SPE分离分析新方法及其在不同领域中的应用, 主要根据纳米材料的组成分类, 包含碳基纳米材料、金属/共价有机框架、金属氧化物纳米颗粒等, 并从材料制备、方法开发和实际应用角度对不同纳米材料进行总结(图1).

引用格式: 张雪, 白玉. 新型纳米材料在复杂样品固相萃取中的应用. 科学通报, 2023, 68: 2619–2633

Zhang X, Bai Y. Applications of novel nanomaterial-based solid phase extraction for complex samples (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 2619–2633, doi: 10.1360/TB-2023-0055

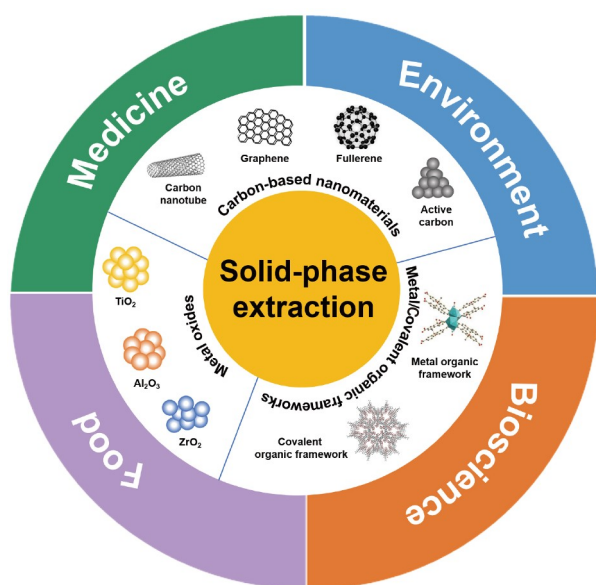


图1 (网络版彩色)复杂体系中基于新型纳米材料的样品预处理
Figure 1 (Color online) The sample pretreatment based on novel nanomaterials for complex systems

1 碳基纳米材料

碳基纳米材料表面含有大量的亲水基团(如环氧基、羟基、羧基),凭借自身优异的吸附容量、比表面积、化学稳定性以及生物相容性,在食品安全、环境治理、生物检测等领域应用非常广泛^[8~11]。常见的碳基纳米材料包括碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、石墨烯、活性炭、富勒烯(fullerene, C_{60})等。由于上述材料在水溶液中形成的悬浮液难以回收,通常利用共价或非共价作用将其与磁性纳米颗粒结合,形成功能化的磁性纳米碳基材料^[12,13],在提高材料回收利用率的同时,吸附性能得以优化,在样品前处理中展现出巨大的应用潜力。

1.1 碳纳米管

CNTs具有纳米尺寸以及高度多孔的中空结构,表面碳原子为 sp^2 和 sp^3 杂化形式,它的反应性末端易于功能化,是理想的分离提取介质。然而,CNTs与分析物之间形成的疏水作用和 π - π 相互作用较弱,对复杂基质中目标物的分离较困难^[14]。通过改性CNTs实现特定官能团修饰,可以显著增强吸附剂-分析物的相互作用。针对样品中痕量药物残留的检测需求,一系列基于CNTs的样品预处理方法被报道。Zhu等人^[15]用石墨化的多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)作为

SPE吸附剂,采用在线凝胶渗透色谱-气相色谱-串联质谱(gel permeation chromatography-gas chromatography tandem mass spectrometer, GPC-GC-MS/MS)方法测定了茶叶中131种农药的残留。Hanapi团队^[16]开发了一种海藻酸盐掺杂的多壁碳纳米管(Alg-MWCNT)用作分散微固相萃取(dispersive micro solid phase extraction, D- μ -SPE)吸附剂,利用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)分析了水样中的5种非甾体类抗炎药(non-steroidal anti-inflammatory drugs, NSAIDs)。Martínez等人^[17]将氧化的CNTs作为吸附剂,提取水样中的3种微量孕激素,并将其应用于河流、地下水和废水样品中孕激素的特异性提取。以上研究表明,利用CNTs不同的吸附形式,如粉末、填充柱等,可以获得较高的吸附容量和重复使用率,在SPE过程中具有较好的应用前景。

为了简化离心等耗时的分离步骤,同时回避纳米材料尺寸小、分散度高、不易离心等问题,CNTs及其复合材料与磁性纳米颗粒结合,通过磁性固相萃取(magnetic solid-phase extraction, MSPE)或超声辅助提取等技术,能够快速完成样品预处理。CNTs在结构和物理化学性质方面的优势,如高孔隙率、高比表面积和易于功能化,使其成为MSPE应用中的理想萃取剂。然而,由于广泛存在的弱 π - π 相互作用和疏水相互作用^[18,19],磁性CNTs材料存在对不同类型分析物特异性不足的问题。因此,大量的改性策略被报道,主要可分为3类:官能团、功能试剂和功能材料改性。Yang等人^[19]通过低温煅烧工艺将MWCNTs原位锚定在铁基金属有机框架中合成磁性MIL-101(γ - Fe_2O_3)/MWCNTs复合材料,通过 π - π 相互作用、疏水相互作用富集痕量的多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)(图2(a))。微量金属可导致蛋白质的分子结构发生变化,被视为有毒和潜在致癌物,其测定已成为环境、食品和农业化学领域关注的问题^[20]。Iqbal等人^[21]使用Ni-Fe-Co/ Al_2O_3 催化剂通过乙炔的化学气相沉积法合成磁性多壁碳纳米管(Fe_3O_4 -o-MWCNTs),成功用于电子废弃物中贵金属离子的富集,提高经济效益的同时,有望减少环境污染。Aydin等人^[22]采用绿色水热法合成MWCNTs/ Cu_2O - CuO 球状混合材料,结合电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS),实现了环境水和地质岩石样品中铀的提取与分析。近年来,基于磁性纳米材料的超声辅助磁性固相萃取(ultrasonic-assisted magnetic solid phase

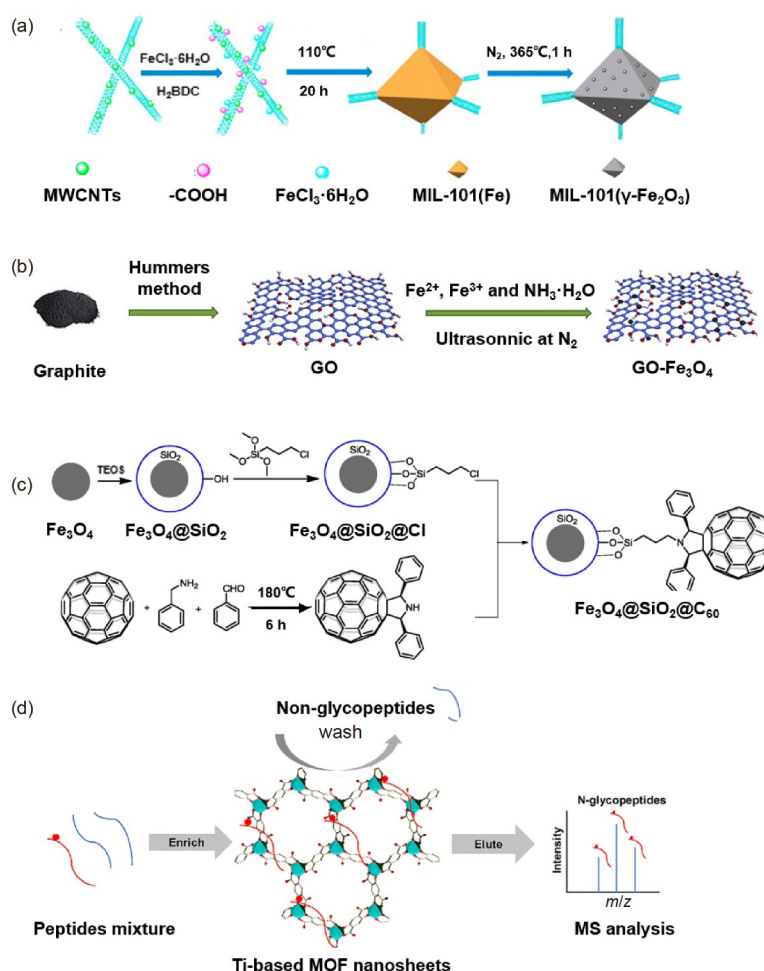


图2 (网络版彩色)基于碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)(a)^[19]、氧化石墨烯(graphene oxide, GO)(b)^[31]、富勒烯(fullerene, C₆₀)(c)^[33]和金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)(d)^[50]的新型纳米材料的制备

Figure 2 (Color online) Preparation of novel nanomaterials based on carbon nanotubes (CNTs) (a)^[19], graphene oxide (GO) (b)^[31], fullerene (C₆₀) (c)^[33] and metal-organic frameworks (MOFs) (d)^[50]

extraction, UA-MSPE)技术也得到了广泛研究和应用。Nomngongo团队^[23]采用一锅溶剂热法合成了磁性多壁碳纳米管沸石复合材料(MWCNT-Fe₃O₄@Zeo), 并利用UA-MSPE法进行吸附实验, 电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)检测和定量, 建立的UA-MSPE/ICP-OES方法可实现复杂环境样品中铅和铈的富集与测定。Shirkhanloo等人^[24]使用苯基磺酸化多壁碳纳米管(MWCNTs-Ph-SO₃H)作为新型吸附剂, 通过超声辅助固液相萃取(ultrasound-assisted solid-liquid trap phase extraction, USA-SLTPE)技术对废水样品中痕量Ni²⁺离子进行预富集, 采用原子俘获火焰原子吸收光谱法(atom trapping flame atomic absorption spectrometry,

AT-FAAS)进行测定。该方法的线性范围、检测限和富集因子分别为1.5~165 $\mu\text{g/L}$ 、0.35 $\mu\text{g/L}$ 和50。由于环境水样品基质复杂, 糖皮质激素难以在低浓度下实现高效捕获。Huang等人^[25]以氨基衍生的CNTs和1-甲酰咪唑修饰的氧化石墨烯(graphene oxide, GO)为功能材料来制备磁性纳米复合材料, 成功测定了河水、湖水、海水和废水中13种微量的糖皮质激素。

CNTs在结构和物理化学性质等方面的优势使其成为优良的吸附剂, 但其在SPE过程中仍然面临与目标物结合能力弱和特异性不强等限制。利用功能化修饰引入氢键、静电、配位等相互作用和分子尺寸选择效应, 可以增强CNTs和分析物之间的相互作用, 进而在复杂

基质样品中取得更优异的富集效果.

1.2 石墨烯基

石墨烯是一种六原子环单层碳原子与 sp^2 晶格交联形成的平面片状结构材料, 具有独特的层状结构和高比表面积及显著的支撑特性, 在分析检测领域应用广泛^[26,27]. 石墨烯基材料, 如石墨烯和GO, 具有高比表面积、良好的机械强度、热稳定性和离域 π 电子, 使其作为理想吸附剂在样品预处理领域得到关注. 然而, 石墨烯基材料较小的尺寸和较轻的重量, 导致自身易团聚聚集而影响富集效果. 通过将石墨烯基材料进行化学修饰, 或者与其他载体材料共价结合, 以有效减少聚集, 可以增强其与特定目标分析物之间的相互作用.

利用GO丰富的羟基和环氧基等官能团, 通过共价相互作用将其引入MOFs框架中, 可以有效提高MOFs的孔隙率、稳定性和提取效率. Amini等人^[28]通过静电纺丝技术合成了具有富氧多孔结构的纳米颗粒(PAN/Zn-MOF-74@GO), 静电纺丝纳米纤维可防止GO@-MOF微粒的聚集, 并改善其分散性, 通过疏水相互作用、氢键和 π - π 堆叠作用, 对复杂样品中的氯苯(chlorobenzenes, CBs)进行选择吸附, 回收率最高可达99.0%. 为了减少石墨烯片之间的聚集, Silvestro等人^[29]将壳聚糖(chitosan, CS)与不同量的GO(1%~20%, w/w)混合, 获得壳聚糖-氧化石墨烯(chitosan-graphene oxide, CS_GO)复合膜, 用于微量有机污染物(organic micropollutants, OMP)中20种农药的高选择性提取和分析. Sun等人^[30]采用水热法合成GO功能化的介孔二氧化硅(GO-SiO₂), 并将其作为SPE涂层萃取蜂蜜中的PAHs, 在0.8~250 ng/g线性范围内的检测限(limit of detection, LOD)可以达到0.25 ng/g, 富集倍数高达2719倍.

将石墨烯与磁性材料结合可制备石墨烯磁性纳米材料, 分析物通过化学或物理作用附着在磁性吸附剂上, 并通过MSPE技术实现分析物简便、快速地分离. Rahimi等人^[26]采用自组装真空冷冻干燥法制备三维石墨烯磁性纳米颗粒(3D-G-Fe₃O₄), 结合UA-MSPE方法选择性测定了不同食品中的咖啡因, 回收率均在90%以上, 决定系数(determination coefficient, R^2)高于0.996, LOD为0.1 μ g/mL. 曹小吉课题组^[27]采用化学共沉淀法制备氮掺杂的石墨烯磁性材料(Fe₃O₄/N-G), 建立了2,4-二硝基苯肼(DNPH)柱前衍生-UA-MSPE-超高效液相色谱-四极杆轨道阱高分辨质谱方法, 成功测定

了水样中痕量丙酮、丙烯醛、丁烯醛、丁醛、环己酮及己醛6种醛酮化合物. GO边缘和平面上的含氧基团(如羟基、环氧基和羧基)使其在水中具有比石墨烯更好的分散性. Lu等人^[31]利用化学共沉淀法, 即碱性条件下Fe³⁺、Fe²⁺与GO上的羧酸根阴离子配位合成GO-Fe₃O₄, 该复合材料用于尿液样本中8种精神活性药物的提取, 对目标分析物的回收率为80.4%~105.5%, LOD为0.02~0.2 μ g/L, 在临床和法医领域的精神药物分析方面展现出巨大潜力(图2(b)).

石墨烯基材料具备对特定化合物的选择性和抗基质干扰的能力, 将其他纳米材料如Fe₃O₄和SiO₂与石墨烯及其衍生物结合制备复合纳米材料, 可以有效弥补石墨烯基材料易于聚集的缺陷, 从而拓宽其在实际生产中的应用.

1.3 富勒烯

C₆₀是1985年发现的第一种碳材料, 由 sp^2 杂化的C原子组成, 表现出缺电子的多烯性质, 其三维共轭体系可产生强 π - π 偶联作用^[32]. 与其他碳基材料类似, C₆₀是一种高比表面积和化学稳定性的纳米颗粒, 且表面易于功能化修饰, 以上特点使其广泛适用于SPE领域. 磁性纳米颗粒作为载体, 通过对C₆₀的表面进行修饰, 增加比表面积和提供离域 π - π 共轭结构的同时, 加强其机械强度. Zhou等人^[33]将C₆₀修饰在磁性硅球上制备磁性纳米颗粒(Fe₃O₄@SiO₂@C₆₀), 并作为SPE吸附剂利用强 π - π 相互作用与PAHs发生偶联, 结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术, 建立了茶叶中16种痕量PAHs的分析方法(图2(c)). 随后, 他们制备了SiO₂和3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性的Fe₃O₄纳米球, 然后与C₆₀反应获得Fe₃O₄@SiO₂@C₆₀纳米球, 通过同位素稀释GC-MS的方法测定了中草药中的16种PAHs^[34]. Portugal-Gomez等人^[35]利用C₆₀改性的丝网印刷碳电极(screen-printed carbon electrode, SPCE), 制备了4-乙基苯酚的新型电化学传感器, 比金纳米颗粒修饰的SPCE性能更佳, 并应用于葡萄酒中4-乙基苯酚的定量. 将磁性纳米颗粒封装到分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymer, MIP)中, 提供了一种特殊分散且易于回收的样品处理技术, 不仅具有敏感的磁性特征, 而且对目标分子具有高选择性. 近期, Xu等人^[36]报道了一种C₆₀功能化磁性MIP材料(Fe₃O₄@C₆₀@MA@IDA), 实现了水样中亚甲基蓝的高效吸附, 并可应用于废水中染料去除.

1.4 其他碳材料

活性炭的高比表面积、大孔体积对多种物质具有良好的吸附能力,被认为是分离纯化混合物最经济、最广泛使用的吸附材料之一。活性炭吸附比其他分离方法更易于操作、控制和规模化,已经被应用于污染物、金属元素和温室气体的捕获^[37-39]。Golovko等人^[39]使用两种颗粒活性炭吸附OMP,并研究了湖水中OMP和溶解有机碳(dissolved organic carbon, DOC)的吸附特性与去除效率,建立的在线固相萃取-液相色谱-串联质谱方法可用于中等规模和大规模饮用水中OMP的早期检测。Piovesana等人^[40]制备了新型磁性石墨化碳和二氧化钛复合物(mGCB@TiO₂),用于富集酵母蛋白消化物中的磷酸化肽。Zhang等人^[41]采用无溶剂辅助的一锅法制备氮掺杂微孔碳,其具有可调的表面积、大孔隙体积以及高氮含量,能够对CO₂优先吸附,并达到22.06 mmol/g的高吸附容量。

生物炭是一种由生物热解法制备的富含孔隙结构的碳基材料,其可以通过热解活化和化学共沉淀方法与磁性材料组合,得到磁性生物炭(magnetic biochar, MBC),已经成为新兴的吸附剂。Zhao等人^[42]利用小麦秸秆和天然赤铁矿在氮气中热解制备了MBC,采用原子吸收分光光度法(atomic absorption spectrophotometry, AAS)测定,研究其去除Pb²⁺方面的性能并解释去除机理。Wang等人^[43]通过两步热解方法制备了钙官能化的磁性生物炭(Ca/MBC),可以有效去除水中的孔雀石绿(malachite green, MG),为土壤修复提供了一种有效的材料。区别于磁性生物活性炭, MBC在400°C以内碳化处理即可具有一定的吸附性能,处理方法具有简单快捷的优势。

综上,碳基纳米材料在样品预富集领域具有独特的优势,通过氢键和 π - π 相互作用等,可以对多芳环、多氢键和大分子极性的分析物进行富集,对食品、水样中的目标物、环境污染物进行预处理。然而,碳基纳米材料中如CNTs和石墨烯的合成工艺较复杂,限制了其大规模使用,宏观大批量制备技术的发展将推动其应用;碳基纳米材料与目标物间相互作用强度和特异性不足的问题,可以通过功能化修饰引入配位、尺寸排阻作用等,增强材料与被分析物之间的相互作用,有利于复杂基质中不同类型分析物的高效捕获;另外,也可以通过与其他的基底材料复合,实现多材料、多性质协同作用,更大程度地促进碳基纳米材料在样品分

离分析领域的发展和应用。

2 金属/共价有机骨架

2.1 MOFs

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)是由有机配体和金属离子通过配位键自组装而成的一种新型有机-无机多孔晶体材料。由于无机结构单元和有机配体的组合形式多样, MOFs具有多样的化学和结构灵活性,其化学或热稳定性主要由金属-配体的性质和固体的疏水/亲水特性以及其他参数决定^[44,45]。MOFs及其衍生材料具有高比表面积、超高孔隙率、可设计的结构以及大量易于功能化的活性位点,已经广泛应用于固相萃取、催化、传感器等领域^[1,46-48]。

适合构建MOFs的无机和有机前体种类繁多,迄今已报道了上万种不同的MOFs^[49]。古志远团队^[46]合成了2-D钛基MOF(Ti-MOF)纳米片,分析了糖尿病患者血清中的磷酸化肽,并对小鼠大脑新皮层(2601个磷酸化肽和2235个磷酸化位点)、小鼠脊髓(3208个磷酸化肽和2786个磷酸化位点)和小鼠睾丸(2866个磷酸化肽和3319个磷酸化位点)等样本进行磷酸化蛋白质组学分析。随后,该团队制备了亲水性二维Ti-MOF纳米片^[50],从复杂的人血清样本中富集到68个N-糖基化位点和相对应的41个糖蛋白、66个糖肽,在糖蛋白质组学分析中展现出良好的应用前景(图2(d))。近期,为了克服MOFs在水相介质中稳定性差的问题^[51],Abdar等人^[52]使用溶胶-凝胶法将铜基MOFs和GO组合制备纳米复合材料(Cu-MOF/GO),并结合半自动SPE法来萃取水样中的PAHs,该材料比单独的GO和Cu-MOF表现出更优的吸附性能。该工作首次研究了MOF/GO纳米复合材料作为吸附剂涂覆在不锈钢网上的协同效应。然而,MOFs作为吸附剂,在应用中存在过滤或离心后回收效率低的问题,通过磁性材料与MOFs结合可以有效解决此问题。近年来,研究报道了MOFs与磁性材料结合用于复杂样品中目标物的快速分离分析。Niu等人^[53]将ZIF-8与坡缕石(attapulgite, ATP)结合开发了一种磁性MOFs的杂化纳米材料(ATP@Fe₃O₄@ZIF-8),用于苯甲酰胺类杀虫剂的萃取,成功测定了茶叶中的6种苯甲酰胺。Liu等人^[54]首次合成核壳结构的Fe₃O₄@MIL-100(Fe),并将其作为磁性吸附剂,利用MSPE方式对环境水样中的7种NSAIDs进行定量。MOFs碳化后,其中金属部分可以聚集形成磁性纳米颗粒,有机连接体转化

为多孔碳结构. MOFs衍生的磁性多孔碳(magnetic porous carbon, MPC)具有高稳定性,并保留了前体MOFs的部分初始孔隙率. del Rio等人^[55]用锌/铁混合金属和MOF-74作为前体,通过两步法制备了磁性多孔碳纳米棒C-MOF-74(Zn/Fe),选择性吸附常见染料污染物甲基橙和亚甲基蓝,可实现水中不同内分泌干扰酚的去除. 2020年, del Rio等人^[56]已经由MOFs衍生的多孔碳制备出具有杂化磁性核壳结构的ZIF-67@C-MOF-74,并将其用于有机染料刚果红以及不同酚类化合物的特异性提取.

选择不同的配体和金属中心来设计MOFs内部孔道的大小和形状,通过调节孔道结构,从而实现不同尺寸目标物的分离. MOFs作为固相萃取吸附剂还存在一些缺陷:合成条件复杂且成本高、分散性难以控制,限制了其在实际工业中的应用;MOFs分离外消旋体或者其他目标物的过程中同时存在多种作用力,分离机理复杂,难以确定决定性作用力. 在未来研究中,根据目标物性质来精确设计MOFs结构和功能,是具有潜力的新方向.

2.2 COFs

共价有机骨架(covalent organic frameworks, COFs)是一种通过强共价键将轻元素(H、O、C、N、B、Si)连接到有机单体上而形成的结晶多孔有机材料. 与传统的无定形有机多孔材料相比,COFs具有更高的孔隙规则性、结构可设计性、可裁剪性和功能优势,使其作为吸附剂发挥出优异性能^[57,58]. 此外,由于克服了传统方法高能耗、操作复杂和大规模生产不便的问题,简单而温和的室温合成COFs方法得到了更多的关注. 赵汝松课题组^[59]利用COFs独特的多孔框架结构和大共轭体系,与含有芳香喹诺酮核心和极性可电离基团的喹诺酮类抗生素(quinolone antibiotics, QA)相互作用,实现了自来水、泉水、鸡肉和鱼类样品中QAs的高效提取. 同时,赵汝松课题组^[60]又合成了具有优异的酸碱稳定性、低骨架密度、固有孔隙率和高结晶度等特性的三苯基苯二甲氧基对苯二甲酸盐(TPB-DMTP-COFs),对食品和水中的痕量极性磺酰胺表现出优异的吸附性能. 严秀平课题组^[61]报道了一种自下而上的手性COFs合成策略,采用原位生长法制备了手性COFs结合的毛细管柱,用于手性对映体的拆分. 该策略为手性COFs的合成及手性分离提供了一个有前景的平台. Hong等人^[62]通过溶剂热法制备了基于亚胺的多孔

COFs(BP-COF),将其作为吸附剂,特异性提取和富集硝基咪唑(nitroimidazole, NDZ)及其代谢物,应用于4种水样中NDZ的分析. 亚胺COFs在水溶液中的稳定性更好、合成方法更简单,更适合于生物或环境中物质的分析. Han等人^[63]首次报道了自下而上合成3D手性COFs的实例,并结合HPLC实现了外消旋醇的对映体分离.

为了克服低密度COFs难以从基质中快速分离的局限,将磁性COFs作为吸附剂,利用MSPE的快速分离优势有效扩大了COFs的实际应用范围^[64-66]. Pang等人^[64]采用共沉淀法合成磁性吸附剂COF-(TpBD)/Fe₃O₄,采用MSPE方法对饮料样品中15种邻苯二甲酸酯(phthalic acid ester, PAE)进行富集. 该工作提供了一种简单的磁化过程,实现了COFs在不同基质的饮料中富集和分离PAE. 然而,COF-(TpBD)/Fe₃O₄材料的疏水性限制了其对亲水性物质的吸附应用. Wen等人^[65]通过磺酸盐功能化修饰得到Fe₃O₄@COF(TpBD)@Au-MPS,该材料亲水性明显增加,能够实现肉类样品中6种氟喹诺酮类药物(fluoroquinolones, FQs)的提取(图3(a)). Jiang等人^[66]制备了一种新型多孔MOF-COF(Fe₃O₄@TAPB-COF@ZIF-8)复合磁性材料,采用MSPE方法对功能饮料中的微量双酚进行富集,建立了一种简便、灵敏的食品中痕量双酚的测定方法(图3(b)). COFs的低密度使其难以从基质中分离,阻碍了其进一步使用^[67]. 磁化COFs可以利用MSPE的优势,促进COFs的分离. 此外,磁化后的COFs材料在固相萃取过程中,能够显著缩短分析时间、减少有机溶剂消耗,并提高分离效率.

COFs作为具有分级孔隙率和高度有序结构的多孔材料,表现出刚性结构、低密度、热稳定性和永久孔隙率等独特性质,在药物提取、手性分离、代谢物检测方面得到了广泛应用^[68-70]. 然而,合成具有稳定晶体结构的手性COFs仍然比较困难,阻碍了COFs在手性催化和分离领域的发展,将手性功能部分引入COFs网络的合成策略,有助于拓宽其应用范围^[71,61]. 另外,常规COFs核壳结构的合成条件相对严格且耗时,探索开发操作简单、条件温和、易于放大的快速合成方法,将推动COFs在样品预处理应用领域取得实质性进展.

3 金属氧化物

金属氧化物是指由氧元素与金属元素组成的氧化物,包括碱性氧化物、酸性氧化物、过氧化物、超氧

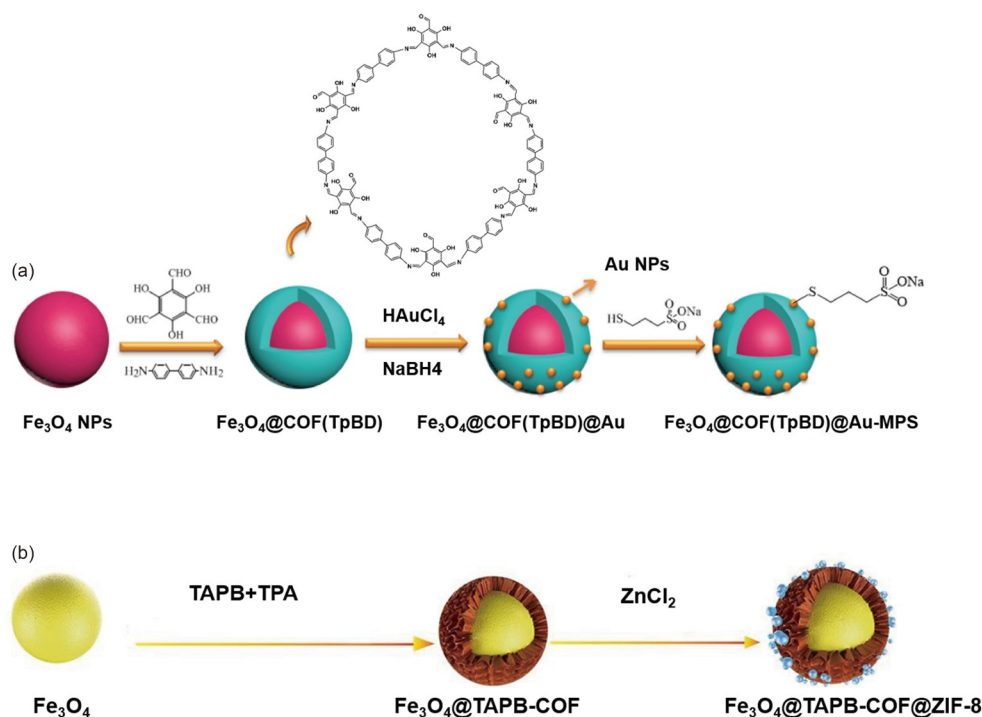


图3 (网络版彩色)基于COFs的新型纳米材料的制备^[65,66]

Figure 3 (Color online) Preparation of novel nanomaterials based on COFs^[65,66]

化物、两性氧化物。金属氧化物具有独特的表面活性位点和特殊的物理化学性质，通过特定官能团相互作用吸附含有特定基团的化合物分子，良好的生物相容性和化学稳定性适用于生物大分子、代谢物等物质的分析^[72]。

3.1 TiO_2

二氧化钛(titanium dioxide, TiO_2)是一种典型的金属氧化物，具有高比表面积、生物相容性好、热稳定性、无毒性且生产成本低等优势^[73]，已成为多个领域中常用的吸附剂。在蛋白质组学研究中，利用 TiO_2 与磷酸根间的相互作用，可以实现磷酸化肽的富集，同时在糖肽和蛋白质的富集中也得到了应用^[74-76]。Mancera-Arteu等人^[74]首次将 TiO_2 珠用作在线固相萃取-毛细管电泳-质谱法的吸附剂，选择性捕获糖肽，通过自下而上蛋白质组学方法，成功分析了重组人促红细胞生成素(recombinant human erythropoietin, rhEPO)糖链上的糖型。Ino等人^[75]采用 TiO_2 和Phos标记配体颗粒填充到Tip柱尖端，然后用这种尖端柱来高效、选择性富集全细胞酶解液中的磷酸化肽，进行完整的磷酸蛋白质组学分析。Zhang等人^[76]将表面具有高密度羟基的二氧化钛

纳米管(titanium dioxide nanotubes, TNTs)掺杂到聚合物中，合成了TNTs掺杂的有毛细管整体柱，与低共熔溶剂发挥协同作用，有效提高了毛细管整体柱对中性蛋白质的特异性吸附能力，并将其应用于大鼠肝脏中特定蛋白质的特异性捕获。Ding等人^[77]开发了生长在氟掺杂氧化锡玻璃上的分枝状二氧化钛纳米棒(B- TiO_2 -NRs)，用于高选择性富集和分离铅，与ICP-OES相结合，成功应用于大米样品中痕量铅的测定。 TiO_2 与磁性纳米颗粒相结合，通过外部磁场加速相分离有效简化分离操作程序，消除或减少二次污染的可能性^[78,79]。Yilmaz等人^[80]使用简单的水热合成方法合成了 TiO_2 纳米颗粒和碳纳米纤维修饰的磁性 Fe_3O_4 纳米球($\text{TiO}_2@Fe_3O_4@C-NF$)，将其用于布洛芬的MSPE，以及药物分子和偶氮染料的光催化降解。

3.2 SiO_2

二氧化硅(silicon dioxide, SiO_2)在高压下的高机械稳定性以及在不同溶剂中的低溶胀性，使其作为新型吸附材料而备受关注。Wang等人^[81]提出了基于真空旋转蒸发和共沉淀的非烧结策略，与二氧化铈(CeO_2)结合制备了可以连续使用的吸附剂 $\text{CeO}_2@SiO_2$ ，该材料

能够高效吸附废水中的氟离子. 与其他金属氧化物相似, 将 SiO_2 与 Fe_3O_4 纳米颗粒进行包覆, 通过磁性改性提高其作为吸附剂时在溶液中的分离效率. Cai等人^[82]通过绿色合成路线制备戊二酸酐官能化的磁性纳米颗粒 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, 将其作为药物递送的载体, 研究了对抗癌药物盐酸多柔比星(doxorubicin hydrochloride, DOX)的吸附效率. 由于 SiO_2 表面存在Brønsted和Lewis酸位点, 其表面改性增加了其提取微量元素的潜力. He等人^[83]制备了新型硫醚和硫醇官能化磁性纳米颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{GMA-S-SH}$), 对汞(Hg)具有良好的吸附能力; 与高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法结合, 成功分析了农田水、土壤和水稻样品中Hg的形态. 然而, 基于 SiO_2 的材料对金属离子的吸附具有化学限制, 在强酸或强碱介质中的化学稳定性较低, 用螯合剂进行表面改性有望进一步提高其对金属离子的吸附性能.

3.3 ZrO_2

氧化锆(zirconium oxide, ZrO_2)作为一种无机氧化物, 具有高比表面积、多孔晶体结构、化学惰性、热稳定性和生物相容性^[84-86]. 目前, ZrO_2 已被应用于环境污染物中小分子和重金属的提取. Hou等人^[87]制备了基于 ZrO_2 纳米颗粒和聚二烯丙基二甲基氯化铵掺杂GO的气凝胶涂层不锈钢网($\text{ZrO}_2/\text{PDDA-GOA-SSM}$)作为新型吸附剂, 用于特异性提取蔬菜中的有机磷农药. Orm等人^[88]开发了一种 ZrO_2 ($\text{ZrO}_2\text{-PPA}$)表面直接功能化的方法, 可精确调节载体表面功能化的同时, 而不改变其结构和性质, 将其作为吸附剂可有效捕获水中痕量的PAHs. 另外, 其他基团改性 ZrO_2 表面并将其作为吸附剂的研究已被报道. Trieu等人^[89]通过一步或两步功能化过程, 用硫氰酸表面改性 ZrO_2 纳米颗粒($\text{ZrO}_2\text{-AA-TOA}$), 从工业电子废水中选择性地捕获痕量钡和金离子. Ahmad等人^[90]利用氨基磷酸对 ZrO_2 纳米颗粒进行水热功能化, 并将其修饰在纤维素纳米纤维膜表面, 这种复合膜可成功地用于实际水样中痕量 Hg^{2+} 的提取和预浓缩.

金属氧化物的表面具有两性, 作为吸附剂已经被广泛应用到各领域. Fe_3O_4 纳米磁性颗粒也属于金属氧化物中的一种, 具有磁响应性、化学稳定性及高机械强度等特殊性质, 常作为载体与其他材料结合, 利用磁分离纯化可以有效简化材料的分离和回收^[91,92]. 同时, 磁性纳米颗粒优异的稳定性, 可以避免表面反应活性

中心的流失, 因此磁性纳米材料表面固载新型功能材料在绿色工业生产中表现出良好的应用前景^[93-95]. 针对金属氧化物表面官能团缺乏、稳定性差的问题, 通过有机化合物或螯合试剂进行物理或化学改性, 在其结构中加入高反应性基团, 可以显著提高其反应活性、吸附能力和化学稳定性. 此外, 金属氧化物的小尺寸效应、顺磁效应和量子隧道效应, 通过与其他纳米材料结合得到性质互补的复合纳米材料, 有望用于更多类型分析物的特异性提取.

综上, 本文将不同类型的纳米材料在SPE中的应用进行归纳总结(表1). CNTs可以作为SPE吸附剂与药物、激素、芳香类分子之间建立 $\pi\text{-}\pi$ 共轭和范德华力. 对于具有大比表面积和大共轭体系的纳米材料, 如石墨烯基、 C_{60} , 通过 $\pi\text{-}\pi$ 堆积、疏水相互作用对非极性化合物和芳香类化合物产生吸附. 碳基纳米材料一直是许多SPE方法的首选吸附剂, 基于碳基官能化纳米颗粒的SPE方法经常用于分离和预富集环境水、生物、食品和药物中的痕量有机、无机和生物活性物质. MOFs可以设计无机结构单元和有机配体的组合形式, 来实现不同性质目标物的捕获. MOFs及其衍生材料已成功应用于环境、生物和食品等样品中抗生素、多肽和重金属等的分离与富集. 报道的大多数COFs呈疏水性, 对其表面进行氨基、磺酸盐等亲水性功能化, 增强极性药物和小分子的吸附效果, 更适合于生物或环境中的样品分析. 金属氧化物亲和色谱(metal oxide affinity chromatography, MOAC)应用到生命科学领域, 对多肽的分离纯化具有重要意义. 固定化金属离子亲和层析色谱(immobilized metal affinity chromatography, IMAC)是磷酸化蛋白质组学研究中常用的磷酸化肽段富集技术之一. 金属氧化物纳米材料属于无机纳米级, 易于与碳基纳米材料、聚合物、硅基基材等有机或无机材料进行改性, 对食品、水样中的金属离子或痕量小分子具有特异性. 在后续工作中, 提高纳米材料在实际样品中的吸附效率, 发展高灵敏性、高通量的分析策略, 将是探索新型纳米材料在SPE领域进一步发展的方向.

4 总结与展望

本文综述了碳基纳米材料、金属/共价有机骨架、金属氧化物等纳米材料作为吸附剂, 在食品、环境污染、生物样品及其代谢物中的分离分析与应用. 吸附材料高效特异性吸附微量和痕量目标物, 是样品前

表 1 不同类型纳米材料在固相萃取中的应用

Table 1 Application of different types of nanomaterials in solid-phase extraction

纳米材料	SPE/MSPE	分析物	应用	文献
MWCNTs	SPE	农药	茶叶	[15]
Alg-MWCNT	D-μ-SPE	NSAIDs	水样	[16]
CNTs	SPE	孕激素	水样	[17]
Fe ₃ O ₄ /rGO/CNTs	MSPE	磺胺类药物	牛奶	[18]
MIL-101(γ-Fe ₂ O ₃)/MWCNTs	MSPE	PAHs	水样	[19]
Fe ₃ O ₄ -o-MWCNTs	MSPE	Ag、Au、Pt、Pd	电子废弃物	[21]
MWCNTs/Cu ₂ O-CuO	MSPE	铀	环境水、岩石	[22]
MWCNT-Fe ₃ O ₄ @Zeo	UA-MSPE	铅、铊	水样	[23]
MWCNTs-Ph-SO ₃ H	USA-SLTPE	Ni ²⁺	废水	[24]
MNC	MSPE	糖皮质激素	水样	[25]
3D-G-Fe ₃ O ₄	UA-MSPE	咖啡因	茶、咖啡、巧克力	[26]
Fe ₃ O ₄ /N-G	UA-MSPE	醛酮化合物	水样	[27]
PAN/Zn-MOF-74@GO	online-μSPE	CB	土壤、废水、食品	[28]
CS_GO	SPE	杀虫剂	农药	[29]
GO-SiO ₂	SPME	PAHs	蜂蜜	[30]
GO-Fe ₃ O ₄	MSPE	精神活性药物	尿液	[31]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @C ₆₀	MSPE	PAHs	茶叶	[33]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @C ₆₀	MSPE	PAHs	中草药	[34]
SPCE	SPE	4-乙基苯酚	葡萄酒	[35]
Fe ₃ O ₄ @C ₆₀ @MA@IDA	MSPE	亚甲基蓝	废水	[36]
活性炭	SPE	OMP	湖水	[39]
mGCB@TiO ₂	MSPE	磷酸化肽	酵母菌	[40]
氮掺杂微孔碳	SPE	CO ₂	二元气体	[41]
MBC	SPE	Pb ²⁺	水样	[42]
Ca/MBC	SPE	MG	水样	[43]
Ti-MOF	SPE	磷酸化肽	血清	[46]
Ti-MOF	SPE	糖肽	血清	[50]
Cu-MOF/GO	SPE	PAHs	水样	[52]
ATP@Fe ₃ O ₄ @ZIF-8	MSPE	苯甲酰胺	茶叶	[53]
Fe ₃ O ₄ @MIL-100(Fe)	MSPE	NSAIDs	水样	[54]
C-MOF-74(Zn/Fe)	SPE	甲基橙、亚甲基蓝	水样	[55]
ZIF-67@C-MOF-74	SPE	刚果红	水样	[56]
COFs	SPE	QA	水、鸡肉、鱼类	[59]
TPB-DMTP-COFs	SPE	磺酰胺	食品、水	[60]
BP-COF	SPE	NDZ	水样	[62]
3D手性COFs	SPE	外消旋醇		[63]
COF-(TpBD)/Fe ₃ O ₄	MSPE	PAE	饮料	[64]
Fe ₃ O ₄ @COF(TpBD)@Au-MPS	MSPE	FQs	肉类	[65]
Fe ₃ O ₄ @TAPB-COF@ZIF-8	MSPE	双酚	饮料	[66]

(续表1)

纳米材料	SPE/MSPE	分析物	应用	文献
TiO ₂	SPE	糖肽	rhEPO	[74]
TiO ₂	SPE	磷酸化肽	全细胞	[75]
TNTs-poly(GMA-co-DESS-co-EDMA)	SPE	中性蛋白质	大鼠肝脏	[76]
B-TiO ₂ -NRs	SPE	Pb	大米	[77]
TiO ₂ @Fe ₃ O ₄ @C-NF	SPE	布洛芬	水样	[80]
CeO ₂ @SiO ₂	SPE	F ⁻	废水	[81]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	SPE	DOX	抗癌药	[82]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @GMA-S-SH	MSPE	Hg	农田水、土壤、水稻	[83]
ZrO ₂ /PDDA-GOA-SSM	SPE	农药	蔬菜	[87]
ZrO ₂ -PPA	SPE	PAHs	水样	[88]
ZrO ₂ -AA-TOA	SPE	Pb ²⁺ 、Au ³⁺	废水	[89]
ZrO ₂	SPE	Hg ²⁺	水样	[90]

处理过程中的核心和关键。纳米材料具有吸附材料的一些基本特性,如: (1) 高选择性,能够特异性识别具有某些特征结构的化合物,并对其他干扰物具有化学惰性; (2) 强富集能力,高比表面积有助于达到更高的吸附容量和预浓缩系数; (3) 易于功能化改性; (4) 可重复性使用。

根据现有基于纳米材料的样品预处理研究工作,在复杂体系中目标分析物的分离和富集领域开展深入的应用研究,未来可尝试在如下领域发挥纳米材料的优势。(1) 通过不同的策略对纳米材料进行功能化,与其他材料或者基底相结合,在发挥纳米材料自身优势的同时拓宽其表面性质,改善对不同类型目标化合物的选择性和吸附能力,进一步拓宽纳米材料在样品制备领域的应用范围。(2) 针对纳米材料的尺寸、结构、

密度对合成条件精度的要求较高,以及纳米尺寸难分散、易聚沉、难以与目标物充分结合等问题,从提高材料均匀性和稳定性、实现其宏观可控制备的角度进行尝试。(3) 发掘纳米材料的小尺寸效应,发展更多具有富集特性的新型纳米材料,满足生物医药、环境污染、食品健康等不同领域的样品预处理需求。(4) 将纳米材料应用到在线SPE方法中,对大规模样品进行自动化、高通量、高效率的预处理,在大规模样品的自动化分析方面具有良好的应用前景。纳米材料的独特性质使其作为高效的样品预处理材料,在复杂样品分离分析领域存在巨大潜力。随着纳米材料大规模制备技术的不断发展和成熟,其在解决更多人类生存和社会发展过程中面临的实际样品分析需求方面,将发挥更重要的理论研究价值和实际应用价值。

参考文献

- Rasheed T, Bilal M, Nabeel F, et al. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environ Int*, 2019, 122: 52–66
- Faraji M, Yamini Y, Gholami M. Recent advances and trends in applications of solid-phase extraction techniques in food and environmental analysis. *Chromatographia*, 2019, 82: 1207–1249
- Siddique S, Chow J C L. Application of nanomaterials in biomedical imaging and cancer therapy. *Nanomaterials*, 2020, 10: 1700
- Qiu X, Zhang Y, Zhu Y, et al. Applications of nanomaterials in asymmetric photocatalysis: Recent progress, challenges, and opportunities. *Adv Mater*, 2021, 33: 2001731
- Shafiq M, Anjum S, Hano C, et al. An overview of the applications of nanomaterials and nanodevices in the food industry. *Foods*, 2020, 9: 148
- Araújo R G, González-González R B, Martínez-Ruiz M, et al. Expanding the scope of nanobiocatalysis and nanosensing: Applications of nanomaterial constructs. *ACS Omega*, 2022, 7: 32863–32876
- Campuzano S, Yáñez-Sedeño P, Pingarrón J M. Carbon dots and graphene quantum dots in electrochemical biosensing. *Nanomaterials*, 2019, 9: 634

- 8 Maiti D, Tong X, Mou X, et al. Carbon-based nanomaterials for biomedical applications: A recent study. *Front Pharmacol*, 2019, 9: 1401
- 9 Gopinath K P, Vo D V N, Gnana Prakash D, et al. Environmental applications of carbon-based materials: A review. *Environ Chem Lett*, 2021, 19: 557–582
- 10 Madannejad R, Shoaie N, Jahanpeyma F, et al. Toxicity of carbon-based nanomaterials: Reviewing recent reports in medical and biological systems. *Chem-Biol Interact*, 2019, 307: 206–222
- 11 Innocenzi P, Stagi L. Carbon-based antiviral nanomaterials: Graphene, C-dots, and fullerenes. A perspective. *Chem Sci*, 2020, 11: 6606–6622
- 12 Qin Y, Zhang Y, Qi N, et al. Preparation of graphene aerogel with high mechanical stability and microwave absorption ability via combining surface support of metallic-CNTs and interfacial cross-linking by magnetic nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 10409–10417
- 13 Abdalla I, Elhassan A, Yu J, et al. A hybrid comprised of porous carbon nanofibers and rGO for efficient electromagnetic wave absorption. *Carbon*, 2020, 157: 703–713
- 14 Lai H, Li G, Zhang Z. Advanced materials on sample preparation for safety analysis of aquatic products. *J Sep Sci*, 2021, 44: 1174–1194
- 15 Zhu B, Xu X, Luo J, et al. Simultaneous determination of 131 pesticides in tea by on-line GPC-GC-MS/MS using graphitized multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid phase extraction sorbent. *Food Chem*, 2019, 276: 202–208
- 16 Othman N, Hanapi N, Ibrahim W, et al. Alginate incorporated multi-walled carbon nanotubes as dispersive micro solid phase extraction sorbent for selective and efficient separation of acidic drugs in water samples. *Nat Environ Pollut Technol*, 2020, 19: 1155–1162
- 17 Martínez M V A, Llamas N E, Ávila Orozco F D, et al. Oxidized carbon nanotubes as sorbent for miniaturized solid-phase extraction of progestins from environmental water samples prior to their determination by HPLC-UV. *Microchim Acta*, 2020, 187: 153
- 18 Feng Y, Hu X, Zhao F, et al. Fe₃O₄/reduced graphene oxide-carbon nanotubes composite for the magnetic solid-phase extraction and HPLC determination of sulfonamides in milk. *J Sep Sci*, 2019, 42: 1058–1066
- 19 Yang J, Zhang X, Wang X, et al. *In situ* anchor of multi-walled carbon nanotubes into iron-based metal-organic frameworks for enhanced adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by magnetic solid-phase extraction. *J Chromatogr A*, 2022, 1681: 463459
- 20 Tavakkoli N, Habibollahi S, Amini Tehrani S. Separation and preconcentration of arsenic(III) ions from aqueous media by adsorption on MWCNTs. *Arabian J Chem*, 2017, 10: S3682–S3686
- 21 Iqbal A, Jan M R, Shah J, et al. Dispersive solid phase extraction of precious metal ions from electronic wastes using magnetic multiwalled carbon nanotubes composite. *Miner Eng*, 2020, 154: 106414
- 22 Aydin F, Yilmaz E, Ölmez E, et al. Cu₂O-CuO ball like/multiwalled carbon nanotube hybrid for fast and effective ultrasound-assisted solid phase extraction of uranium at ultra-trace level prior to ICP-MS detection. *Talanta*, 2020, 207: 120295
- 23 Gugushe A S, Mpupa A, Nomngongo P N. Ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction of lead and thallium in complex environmental samples using magnetic multi-walled carbon nanotubes/zeolite nanocomposite. *Microchem J*, 2019, 149: 103960
- 24 Shirkhanloo H, Merchant K, Mobarake M D. Ultrasound-assisted solid-liquid trap phase extraction based on functionalized multi wall carbon nanotubes for preconcentration and separation of nickel in petrochemical waste water. *J Anal Chem*, 2019, 74: 865–876
- 25 Huang Y, Li Y, Luo Q, et al. One-step preparation of functional groups-rich graphene oxide and carbon nanotubes nanocomposite for efficient magnetic solid phase extraction of glucocorticoids in environmental waters. *Chem Eng J*, 2021, 406: 126785
- 26 Rahimi A, Zanjanchi M A, Bakhtiari S, et al. Selective determination of caffeine in foods with 3D-graphene based ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction. *Food Chem*, 2018, 262: 206–214
- 27 Cao X J, Zhou T, Xu J H, et al. Determination of six aldehydes and ketones in water samples by magnetic solid phase extraction of graphene doped with ferric nitrogen tetroxide (in Chinese). *Chin J Anal Chem*, 2019, 47: 394–402 [曹小吉, 周婷, 徐家辉, 等. 磁性四氧化三铁氮掺杂石墨烯磁性固相萃取测定水样中的6种醛酮化合物. *分析化学*, 2019, 47: 394–402]
- 28 Amini S, Ebrahimzadeh H, Seidi S, et al. Application of electrospun polyacrylonitrile/Zn-MOF-74@GO nanocomposite as the sorbent for online micro solid-phase extraction of chlorobenzenes in water, soil, and food samples prior to liquid chromatography analysis. *Food Chem*, 2021, 363: 130330
- 29 Silvestro I, Ciarlantini C, Francolini I, et al. Chitosan-graphene oxide composite membranes for solid-phase extraction of pesticides. *Int J Mol Sci*, 2021, 22: 8374
- 30 Sun M, Han S, Loussala H M, et al. Graphene oxide-functionalized mesoporous silica for online in-tube solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from honey and detection by high performance liquid chromatography-diode array detector. *Microchem J*, 2021, 166: 106263
- 31 Lu Q, Guo H, Zhang Y, et al. Graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposite magnetic solid phase extraction followed by UHPLC-MS/MS for highly sensitive determination of eight psychoactive drugs in urine samples. *Talanta*, 2020, 206: 120212
- 32 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. Long carbon chain molecules in circumstellar shells. *Astrophys J*, 1987, 314: 352–355
- 33 Zhou D B, Sheng X, Han F, et al. Magnetic solid-phase extraction based on [60]fullerene functionalization of magnetic nanoparticles for the determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in tea samples. *J Chromatogr A*, 2018, 1578: 53–60

- 34 Zhou D B, Han F, Ding L, et al. Magnetic C₆₀ nanospheres based solid-phase extraction coupled with isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in Chinese herbal medicines. *J Chromatogr B*, 2020, 1144: 122076
- 35 Portugal-Gomez P, Asuncion A M, Domínguez-Renedo O. 4-Ethylphenol detection in wine by fullerene modified screen-printed carbon electrodes. *Microchem J*, 2022, 180: 107599
- 36 Xu H, Zhang P, Zhou S Y, et al. Fullerene functionalized magnetic molecularly imprinted polymer: Synthesis, characterization and application for efficient adsorption of methylene blue. *Chin J Anal Chem*, 2020, 48: e20107–e20113
- 37 Hashemi B, Rezaei S. Carbon-based sorbents and their nanocomposites for the enrichment of heavy metal ions: A review. *Microchim Acta*, 2019, 186: 1–20
- 38 Özer E T, Güçer Ş. Determination of some phthalate acid esters in artificial saliva by gas chromatography-mass spectrometry after activated carbon enrichment. *Talanta*, 2011, 84: 362–367
- 39 Golovko O, de Brito Anton L, Cascone C, et al. Sorption characteristics and removal efficiency of organic micropollutants in drinking water using granular activated carbon (GAC) in pilot-scale and full-scale tests. *Water*, 2020, 12: 2053
- 40 Piovesana S, Capriotti A L, Cavaliere C, et al. New magnetic graphitized carbon black TiO₂ composite for phosphopeptide selective enrichment in shotgun phosphoproteomics. *Anal Chem*, 2016, 88: 12043–12050
- 41 Zhang P, Zhong Y, Ding J, et al. A new choice of polymer precursor for solvent-free method: Preparation of N-enriched porous carbons for highly selective CO₂ capture. *Chem Eng J*, 2019, 355: 963–973
- 42 Zhao Y, Zhang R, Liu H, et al. Green preparation of magnetic biochar for the effective accumulation of Pb(II): Performance and mechanism. *Chem Eng J*, 2019, 375: 122011
- 43 Wang P, Chen W, Zhang R, et al. Enhanced removal of malachite green using calcium-functionalized magnetic biochar. *Int J Environ Res Public Health*, 2022, 19: 3247
- 44 Zuluaga S, Fuentes-Fernandez E M A, Tan K, et al. Understanding and controlling water stability of MOF-74. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5176–5183
- 45 Ding M, Cai X, Jiang H L. Improving MOF stability: Approaches and applications. *Chem Sci*, 2019, 10: 10209–10230
- 46 Yang S S, Chang Y J, Zhang H, et al. Enrichment of phosphorylated peptides with metal-organic framework nanosheets for serum profiling of diabetes and phosphoproteomics analysis. *Anal Chem*, 2018, 90: 13796–13805
- 47 Yang G, Jiang X, Xu H, et al. Applications of MOFs as luminescent sensors for environmental pollutants. *Small*, 2021, 17: 2005327
- 48 Gutiérrez-Erpa A, Taima-Ancera I, Pasán J, et al. Application of MOFs and their derived materials in solid-phase extraction. In: Inamuddin, Boddula R, Ahamed M I, et al. Applications of Metal-Organic Frameworks and Their Derived Materials. Massachusetts: Scrivener Publishing LLC, 2020. 219–261
- 49 Furukawa H, Cordova K E, O’Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 2013, 341: 1230444
- 50 Yang S S, Wang C, Yu X, et al. A hydrophilic two-dimensional titanium-based metal-organic framework nanosheets for specific enrichment of glycopeptides. *Anal Chim Acta*, 2020, 1119: 60–67
- 51 Bagheri H, Soofi G, Javanmardi H, et al. A 3D nanoscale polyhedral oligomeric silsesquioxanes network for microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Microchim Acta*, 2018, 185: 418
- 52 Abdar A, Amiri A, Mirzaei M. Semi-automated solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons based on stainless steel meshes coated with metal-organic framework/graphene oxide. *Microchem J*, 2022, 177: 107269
- 53 Niu M, Li Z, He W, et al. Attapulgite modified magnetic metal-organic frameworks for magnetic solid phase extraction and determinations of benzoylurea insecticides in tea infusions. *Food Chem*, 2020, 317: 126425
- 54 Liu S, Li S, Yang W, et al. Magnetic nanoparticle of metal-organic framework with core-shell structure as an adsorbent for magnetic solid phase extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Talanta*, 2019, 194: 514–521
- 55 del Rio M, Escarabajal J C G, Palomino G T, et al. Zinc/iron mixed-metal MOF-74 derived magnetic carbon nanorods for the enhanced removal of organic pollutants from water. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131147
- 56 del Rio M, Palomino G T, Cabello C P. Metal-organic framework@carbon hybrid magnetic material as an efficient adsorbent for pollutant extraction. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 6419–6425
- 57 Maya F, Cabello C P, Frizzarin R M, et al. Magnetic solid-phase extraction using metal-organic frameworks (MOFs) and their derived carbons. *Trac-Trends Anal Chem*, 2017, 90: 142–152
- 58 Qian H L, Yang C X, Wang W L, et al. Advances in covalent organic frameworks in separation science. *J Chromatogr A*, 2018, 1542: 1–18
- 59 Xu G, Dong X, Hou L, et al. Room-temperature synthesis of flower-shaped covalent organic frameworks for solid-phase extraction of quinolone antibiotics. *Anal Chim Acta*, 2020, 1126: 82–90
- 60 Wen L, Liu L, Wang X, et al. Spherical mesoporous covalent organic framework as a solid-phase extraction adsorbent for the ultrasensitive

- determination of sulfonamides in food and water samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2020, 1625: 461275
- 61 Qian H L, Yang C X, Yan X P. Bottom-up synthesis of chiral covalent organic frameworks and their bound capillaries for chiral separation. *Nat Commun*, 2016, 7: 12104
 - 62 Hong Z, Dong Y, Wang R, et al. Evaluation of a porous imine-based covalent organic framework for solid-phase extraction of nitroimidazoles. *Anal Methods*, 2022, 14: 627–634
 - 63 Han X, Huang J, Yuan C, et al. Chiral 3D covalent organic frameworks for high performance liquid chromatographic enantioseparation. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 892–895
 - 64 Pang Y H, Yue Q, Huang Y, et al. Facile magnetization of covalent organic framework for solid-phase extraction of 15 phthalate esters in beverage samples. *Talanta*, 2020, 206: 120194
 - 65 Wen A, Li G, Wu D, et al. Sulphonate functionalized covalent organic framework-based magnetic sorbent for effective solid phase extraction and determination of fluoroquinolones. *J Chromatogr A*, 2020, 1612: 460651
 - 66 Jiang H L, Fu Q B, Wang M L, et al. Determination of trace bisphenols in functional beverages through the magnetic solid-phase extraction with MOF-COF composite. *Food Chem*, 2020, 345: 128841
 - 67 Li Y, Yang C X, Yan X P. Controllable preparation of core-shell magnetic covalent-organic framework nanospheres for efficient adsorption and removal of bisphenols in aqueous solution. *Chem Commun*, 2017, 53: 2511–2514
 - 68 El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortes J L, et al. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks. *Science*, 2007, 316: 268–272
 - 69 Bunck D N, Dichtel W R. Postsynthetic functionalization of 3D covalent organic frameworks. *Chem Commun*, 2013, 49: 2457–2459
 - 70 Bunck D N, Dichtel W R. Internal functionalization of three-dimensional covalent organic frameworks. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51: 1885–1889
 - 71 Ding S Y, Wang W. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 548–568
 - 72 Chen Y, Xia L, Liang R, et al. Advanced materials for sample preparation in recent decade. *Trac-Trends Anal Chem*, 2019, 120: 115652
 - 73 Nair G M, Sajini T, Mathew B. Advanced green approaches for metal and metal oxide nanoparticles synthesis and their environmental applications. *Talanta Open*, 2021, 5: 100080
 - 74 Mancera-Arteu M, Lleshi N, Sanz-Nebot V, et al. Analysis of glycopeptide biomarkers by on-line TiO₂ solid-phase extraction capillary electrophoresis-mass spectrometry. *Talanta*, 2019, 209: 120563
 - 75 Ino Y, Kinoshita E, Kinoshita-Kikuta E, et al. Evaluation of four phosphopeptide enrichment strategies for mass spectrometry-based proteomic analysis. *Proteomics*, 2022, 22: 2100216
 - 76 Zhang X, Chai M H, Wei Z H, et al. Deep eutectic solvents-based polymer monolith incorporated with titanium dioxide nanotubes for specific recognition of proteins. *Anal Chim Acta*, 2020, 1139: 27–35
 - 77 Ding Y Z, Kang J Y, Zhang Y D, et al. Three-dimensional tree-like branched TiO₂ nanorods for the highly selective enrichment and determination of lead. *Microchim Acta*, 2022, 189: 222
 - 78 Sarp G, Yilmaz E. A flower-like hybrid material composed of Fe₃O₄, graphene oxide and CdSe nanodots for magnetic solid phase extraction of ibuprofen prior to its quantification by HPLC detection. *Microchim Acta*, 2019, 186: 1–8
 - 79 Chatzimitakos T G, Anderson J L, Stalikas C D. Matrix solid-phase dispersion based on magnetic ionic liquids: An alternative sample preparation approach for the extraction of pesticides from vegetables. *J Chromatogr A*, 2018, 1581-1582: 168–172
 - 80 Yilmaz E, Salem S, Sarp G, et al. TiO₂ nanoparticles and C-Nanofibers modified magnetic Fe₃O₄ nanospheres (TiO₂@Fe₃O₄@C-NF): A multifunctional hybrid material for magnetic solid-phase extraction of ibuprofen and photocatalytic degradation of drug molecules and azo dye. *Talanta*, 2020, 213: 120813
 - 81 Wang F, Wang K, Muhammad Y, et al. Preparation of CeO₂@SiO₂ microspheres by a non-sintering strategy for highly selective and continuous adsorption of fluoride ions from wastewater. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 14716–14726
 - 82 Cai W, Guo M, Weng X, et al. Adsorption of doxorubicin hydrochloride on glutaric anhydride functionalized Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanoparticles. *Mater Sci Eng-C*, 2019, 98: 65–73
 - 83 He Y, He M, Nan K, et al. Magnetic solid-phase extraction using sulfur-containing functional magnetic polymer for high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometric speciation of mercury in environmental samples. *J Chromatogr A*, 2019, 1595: 19–27
 - 84 Rahbar N, Behrouz E, Ramezani Z. One-step synthesis of zirconia and magnetite nanocomposite immobilized chitosan for micro-solid-phase extraction of organophosphorous pesticides from juice and water samples prior to gas chromatography/mass spectroscopy. *Food Anal Methods*, 2017, 10: 2229–2240
 - 85 Gupta P K, Khan Z H, Solanki P R. Prospects of nanostructured ZrO₂ as a point-of-care diagnostics. In: Khan Z H, ed. *Recent Trends in Nanomaterials*. Singapore: Springer, 2017. 83: 285–305

- 86 Catauro M, Barrino F, Dal Poggetto G, et al. Structure, drug absorption, bioactive and antibacterial properties of sol-gel $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ materials. *Ceram Int*, 2020, 46: 29459–29465
- 87 Hou X, Ding R, Yan S, et al. ZrO_2 nanoparticles and poly(diallyldimethylammonium chloride)-doped graphene oxide aerogel-coated stainless-steel mesh for the effective adsorption of organophosphorus pesticides. *Foods*, 2021, 10: 1616
- 88 Orm N B, Gréa T, Hamandi M, et al. Design of hybrid PAH nanoadsorbents by surface functionalization of ZrO_2 nanoparticles with phosphonic acids. *Nanomaterials*, 2021, 11: 952
- 89 Trieu Q A, Pellet-Rostaing S, Arrachart G, et al. Interfacial study of surface-modified ZrO_2 nanoparticles with thioctic acid for the selective recovery of palladium and gold from electronic industrial wastewater. *Sep Purif Technol*, 2020, 237: 116353
- 90 Ahmad H, Khan R A, Koo B H, et al. Cellulose nanofibers@ ZrO_2 membrane for the separation of Hg(II) from aqueous media. *J Phys Chem Solids*, 2022, 168: 110812
- 91 Mehdinia A, Ramezani M, Jabbari A. Preconcentration and determination of lead ions in fish and mollusk tissues by nanocomposite of Fe_3O_4 @graphene oxide@polyimide as a solid phase extraction sorbent. *Food Chem*, 2017, 237: 1112–1117
- 92 Chen S, Qin X, Gu W, et al. Speciation analysis of Mn(II)/Mn(VII) using Fe_3O_4 @ionic liquids- β -cyclodextrin polymer magnetic solid phase extraction coupled with ICP-OES. *Talanta*, 2016, 161: 325–332
- 93 Wang Y, Gao P, Wei Y, et al. Silver nanoparticles decorated magnetic polymer composites (Fe_3O_4 @PS@Ag) as highly efficient reusable catalyst for the degradation of 4-nitrophenol and organic dyes. *J Environ Manage*, 2021, 278: 111473
- 94 Liu S, Yu B, Wang S, et al. Preparation, surface functionalization and application of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 281: 102165
- 95 Gutiérrez-Serpa A, González-Martín R, Sajid M, et al. Greenness of magnetic nanomaterials in miniaturized extraction techniques: A review. *Talanta*, 2021, 225: 122053

Summary for “新型纳米材料在复杂样品固相萃取中的应用”

Applications of novel nanomaterial-based solid phase extraction for complex samples

Xue Zhang & Yu Bai*

Key Laboratory of Bioorganic Chemistry and Molecular Engineering of Ministry of Education, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding author, E-mail: yu.bai@pku.edu.cn

Accurate analyses of target analytes are of great importance in biomedicine, pharmaceuticals, environmental protection, and food safety. However, the diverse matrix, severe interference, wide dynamic distribution range, trace amount, and various components of inorganic and organic analytes make it extremely challenging to conduct direct sensitive detection and quantitative analysis. Detection sensitivity and signal strength of analytes can be improved by enriching the analytes or minimizing interference through simple and reproducible sample pretreatment. Nevertheless, traditional sample pretreatment methods suffer from complex operations, tedious and time-consuming steps, severe sample loss, low efficiency, and environmentally-unfriendly solvents. Thus, to overcome these disadvantages, solid phase extraction (SPE), which comprises conditioning, sample loading, washing, and elution, has been developed. SPE is an important and widely-used green sample pretreatment method for complicated samples. The extraction and purification functions are executed using the interaction between the analyte and adsorbent and the properties of the sample matrix and eluent. With respect to SPE absorbents, nanomaterials with small particle sizes (0.2–100 nm), large specific surface area, high surface energy, and high surface atomic fraction have shown excellent performance in sample pretreatment. In addition, they have considerably improved the effective separation and preconcentration efficiency of analytes. However, pretreatment methods often face difficulties, such as poor separation effect of compounds with similar properties in samples with complex composition, poor physical and chemical stability, low adsorption capacity, and limited reusability. In this regard, nanomaterials present unique optical, electrical, magnetic, and catalytic properties and have been widely used in structural materials, electronic information, chemical medicines, catalysis, energy, etc. In recent years, the study and application of nanomaterials in separation science have garnered considerable interest due to the rapid development of nanotechnology. Using a variety of nanomaterials as solid adsorbents can aid in the concentrated analysis of trace target substances and the low detection sensitivity of existing methods. Compared with traditional adsorbents, emerging nanomaterials exhibit better performance in the extraction and preconcentration of trace analytes, substantially improving the sensitivity, selectivity, and accuracy of detection. They also show promising practical applications via the maturity of the synthesis process and cost reduction. In this review, different types of nanomaterials, such as carbon-based nanomaterials, metal organic frameworks, covalent organic frameworks, and metal oxides, are comprehensively and systematically reviewed with respect to SPE performance improvement and applications. For example, the SPE selectivity and enrichment efficiency were improved using various strategies, such as modulating the interaction between nanomaterials and analytes, functionalizing moiety groups, or hybridizing with magnetic separation. In addition, the valuable applications of nanomaterials in fields such as biomedicine and environment and food safety are demonstrated and summarized. Further development and analytical applications of nanomaterials for the SPE-based sample pretreatment are also proposed.

nanomaterials, sample pretreatment, solid phase extraction, separation analysis

doi: [10.1360/TB-2023-0055](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0055)