

磁性纳米复合材料的制备及在萃取富集中的应用

陈冰^{1,2}, 韩熠^{*1}, 张承明¹, 孟霞³, 蒋丽红², 缪明明¹

(1. 云南烟草科学研究院, 云南昆明 650106;

2. 昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明 650093;

3. 中国科学院西双版纳热带植物园, 云南昆明 650223)

摘要: 本文介绍了磁性纳米复合材料的制备、分类以及特性, 综述了磁性纳米复合材料在分离富集无机物、有机物和生物大分子等中的应用, 并对磁性纳米复合材料在分析领域中的应用前景进行了展望。引用文献 85 篇。

关键词: 磁性纳米复合材料; 萃取富集; 磁性碳基材料; 磁性氧化物; 磁性聚合物; 离子液体
中图分类号: O652.6 **文献标志码:** A

1 前言

磁性纳米粒子是目前纳米材料领域异常活跃的研究方向之一。磁性纳米材料由于与磁相关的特征物理长度恰好处于纳米量级, 所以具有许多不同于常规材料的独特效应, 如量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应以及超顺磁性等, 在光、电、热、磁、敏感特性等方面表现出不同于常规材料的特性^[1-3]。因此, 磁性纳米粒子在磁记录材料、生物医学、催化、分析化学等领域有着广阔的应用前景^[4-6]。在元素周期表上, 仅有VIII A区元素 Fe、Co、Ni 和稀土元素中的 Gd 在室温下表现出铁磁性。这些元素互相结合或与其他不具铁磁性的元素相结合, 可制得不同磁性材料。其中, 又以含 Fe 元素材料最为常见, 由于纯 Fe 纳米粒子在空气中极易氧化, 所以磁性粒子多以 Fe 的氧化物以及铁合金纳米粒子为主。铁的氧化物又称铁氧体 (Ferrite), Fe_3O_4 是一种最简单的铁氧体, 也是世界上研究和应用最早的一种非金属磁性材料, 其分子式可以写为 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ^[7]。

磁分离技术的应用, 最早可追溯到 1792 年 William Fullarton 用磁铁分离铁矿石的实验中^[8]。与传统的分离技术相比, 磁分离技术集分离与富集于一体, 具有高效、快速、准确、环保等优点^[9]。纳米粒子的顺磁性使之在外部磁场的辅助下, 容易吸引目标分析物并与溶液中的其他物质分离。用磁铁就能从大体积样品中移除悬浮的磁性粒子, 使得分离纯化比其他方法更容易、快速。研究证明, 通过各种物理或化学过程在磁性纳米粒子上修饰特定的官能团或受体, 可以分离富集特定的目标分析物^[10-11]。 Fe_3O_4 磁性纳米粒子通过表面改性的方法, 能与无机材料, 有机物甚至高分子聚合物相结合形成磁性纳米复合材料。它同时具有磁性和表面活性基团的功能性, 能显著提高对特定分析物的分离富集效率。

本文将对近年来国内外磁性纳米粒子和磁性纳米复合材料的制备及在萃取富集中的重要应用进行综述, 并对未来磁性纳米复合材料的研究趋势进行简单的展望。

2 磁性纳米粒子的制备

2.1 物理法

2.1.1 蒸发冷凝法 蒸发冷凝法运用激光加热、微波辐射、真空蒸发等方法使原料气化或者形成等离子体, 随后迅速降温使之凝聚制备纳米粒子的过程。该方法所制备的粒子纯度高、结晶组织好、粒度分布均

收稿日期: 2013-03-11 修回日期: 2013-06-26

* 通讯作者: 韩熠, 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为新材料的制备及在烟草分析化学中的应用。

匀且可控。已有文献报道激光诱导 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 气相热解制备 Fe 基纳米粒子^[12]。

2.1.2 磁控溅射方法 磁控溅射方法是用不同靶材作为溅射源,采用轮流溅射方法在水冷基底上制得具有多层结构的非晶薄膜,薄膜在溅射态为非晶组织,经过时效处理后,基体和夹层结构的合金成分均开始晶化,得到均匀分布在基底上的磁性纳米粒子,并能在制备过程中精确控制合金成分。目前该方法已经成功用于 Fe 基、Co 基纳米磁性粒子的制备^[13-15]。

2.2 化学法

2.2.1 气相法 气相法主要包括化学气相沉积法、气相凝聚法和等离子蒸发法。目前气相法已经被广泛用于磁性纳米粒子的合成中,已经有大量文献报道了不同磁性纳米粒子的合成,如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子、Fe-C 粒子、Co-Pt 合金粒子、内层为金属合金外层为 Fe_2O_3 或 Co_3O_4 的氧化物,以及 Fe-Co、Fe-Ni、Co-Ni 等合金磁性纳米粒子的制备^[16-20]。

2.2.2 液相法 液相法包括沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、水热法、多元醇还原法、沉淀氧化法等。由于沉淀法的方便快捷,已经用于大量的磁性纳米粒子的制备过程。相关文献报道了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的制备^[21-24];溶胶-凝胶法反应过程所需温度低,且产物粒径较小,粒径分布窄,晶型和粒度可控。文献报道已经成功合成了 CuFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 等纳米粒子^[25-26];微乳液法所需装置简单、操作方便、能耗低;并可通过调整微乳液的组成和结构,调控粒子尺寸、形态、结构以及物性。近年来相关文献报道了 $\alpha\text{-Fe}$ 、铁纳米粒子、CoPtB、Fe-B 和 Fe-Ni-B 等非晶态合金纳米粒子的制备以及相关应用^[27-28];多元醇还原法应用高温液相还原法(200 °C)通过调节两种不同表面活性剂的含量,制备出粒径均匀、尺寸分布在 1~5 nm 的磁性纳米粒子的过程。运用该方法所制备的粒子高度分散、粒径均一性好、粒径分布范围较窄。各研究小组相继报道了 Pt_3Co 纳米粒子、Co 以及 FePt 等磁性纳米粒子的制备^[29-33]。

3 磁性纳米复合材料的制备及在萃取富集中的应用

3.1 磁性碳基材料

3.1.1 磁性碳纳米管 碳纳米管(CNTs)可分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)。磁性碳纳米管是 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等具有磁性的纳米粒子沉积在 CNTs 表面上形成的磁性复合材料。既具有磁性纳米粒子的磁性,还具有 CNTs 的优点,采用不同方法制备的磁性碳纳米管在分析领域展现了广阔应用前景。Vasilios 等^[34]用 SWCNTs 与磁性粒子结合富集羧酸苊衍生品(PyAH),他们将 SWCNTs 与 PyAH 样品溶液混合放置一夜后,在碱性环境下分别加入 Co、CoPt 及 Fe^{2+} 与氧化剂反应制备的磁性 Fe_3O_4 粒子,其萃取效率分别为 90% CN/ Fe_3O_4 、70% CN/CoPt、70% CN/Co。Jiao^[35]等利用多元醇还原法结合一步法制备了磁性 MWCNTs 粒子,并用透射电子显微镜(TEM)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)进行了表征。结果表明 Fe_3O_4 磁性纳米粒子稳定地吸附在 MWCNTs 表面,所制备的粒子高度分散、粒径均一性好、粒径分布范围较窄。将磁性 MWCNTs 粒子作为固相萃取的吸附剂,结合气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)对环境水样中的双酚 A(BPA)、双酚 F(BPF)、双酚 F 缩水甘油醚(BFDGE)和双酚 A 缩水甘油醚(BADGE)进行分析,BPA、BPF、BFDGE 和 BADGE 的检出限分别为 0.001、0.002、0.06、0.05 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。此外,许多研究者还用相同的方法制备了磁性碳纳米管并用于各种样品中不同分析物的分析。如对老鼠体内的阿霉素脂质体、人体血浆中的喹诺酮类药物、环境水中的直链烷基苯磺酸钠、饮料中的对羟基苯甲酸衍生物、食用油中的多环芳烃等有害物质的检测^[36-39]。

Yu 等^[40]通过溶胶-凝胶法制备了磁性 MWCNTs-OH,并用拉曼光谱进行了表征。结果表明通过溶胶-凝胶法制备的磁性纳米粒子能使二氧化硅和 MWCNTs 粒子很好的结合在一起,制得的纳米粒子具有较小粒径,粒径分布范围窄,晶型和粒度可控。该磁性纳米粒子可作为吸附剂富集环境水样中的雌激素,紫外检测分析结果表明检出限较低(0.2 ng/mL),样品前处理简便快捷。此外 Hu 等^[41]在合成磁性 MWCNTs 的基础上,用壳聚糖对其进一步修饰,并用于青霉素的测定;Li 等^[42]则将 Fe_3O_4 @ SiO_2 /OCNT 粒子作为吸附剂,使用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)对苯并[a]芘进行了检测。

Zhang 等^[43]运用共沉淀法制备了磁性 MWCNTs 粒子,并用 TEM 和 X 射线衍射(XRD)进行了表征。结果表明粒子粒径均一性好,粒径分布在 10~20 nm 之间。将该磁性纳米粒子作为萃取剂,对人体血清中的乌头碱进行了富集检测,检出限为 3.1~4.1 ng/mL。Pardasania 等^[44]在共沉淀的基础上借助

超声辅助制备磁性 MWCNTs 粒子作为固相萃取(SPE)的吸附剂,对污水中的神经毒气及其标记物进行了富集,与传统的 C18 吸附剂相比,其富集效果更优;此外,对环境水样中 Ni(II)和 Sr(II)的吸附实验,对牛奶中的雌激素,饮料、环境水样和香水样品中的邻苯二甲酸酯等有害物质的检测也相继有文献报道^[45-47]。

3.1.2 磁性 C18 C18 键合硅胶(ODS)是目前高效液相色谱中应用最广泛的色谱柱填料,它具有长链烷基结构、碳含量高、疏水性好等优点。Yu 等^[48]采用多元醇还原法制备了磁性纳米粒子,TEM、扫描电子显微镜(SEM)、FTIR 等的表征结果显示粒子单分散性好,表面光滑,粒径分布在 320 nm 左右。将其用做 SPE 吸附剂富集大鼠血浆中的甲泼尼龙(MP)时,发现其相对标准偏差为 3.8%~4.5%,回收率为 92.4%~96.3%,检出限为 0.1~4 μg/mL。此外,Chu^[49]对大鼠血浆中的利多卡因进行了富集分析;Sha^[50]分别测定了香烟中的麦角固醇和土壤中的多环芳烃。

由于 Fe₃O₄@C18 粒子表面疏水基团以及粒子大小因素,使之很难在水中分散均匀,因此 Zhang 等^[51]采用共沉淀-烷基化法制备了 Fe₃O₄@C18 粒子,随后用海藻酸钠以及氯化钡溶液对磁性纳米粒子进一步修饰。用紫外-可见光谱(UV-Vis)、FTIR、TEM 等对所制备的 Fe₃O₄@C18@Ba²⁺-ALG 粒子进行了表征。该研究组还用所制备的磁性纳米复合材料对环境水样中的痕量多环芳烃和邻苯二甲酸酯进行了富集。结果表明萃取效率高、时间短、样品处理过程简单、分析精度高。此外,Niu 等^[52]用晶碳纳米管(TNs)与 C18 试剂对 Fe₃O₄进行了初步反应,随后用海藻酸聚合物进行包覆制备了 ALG@C18-Fe₃O₄-TN,并将其用于吸附剂测定了环境水样中的邻苯二甲酸酯类化合物。

壳聚糖(CS)是甲壳素的脱乙酰化产物,具有良好的生物相容性,极易进行化学改性而有优异的靶向性能,所以具有很高的应用价值,被广泛应用于有害物质分析、生物医学、生物工程、工业工程等领域。Zhang 等^[53]用共沉淀-烷基化法制备了磁性 Fe₃O₄-C18 纳米粒子,并将其加入到含有少量三聚碳酸钠的壳聚糖溶液中反应,最终得到了 CS@Fe₃O₄-C18, FTIR、SEM 和 XRD 的表征结果表明,所制备的磁性 Fe₃O₄-C18/CS 复合纳米粒子粒径大小均一(约为 20 nm),有很好的顺磁性。该磁性纳米复合粒子对水样中的邻苯二甲酸二酯(DMP)进行吸附实验,其回收率为 60%~100%。

3.1.3 磁性石墨烯 2004 年,人们首次发现了石墨烯(Graphene,G),它是一种由碳原子紧密堆积具有单层二维蜂窝状晶格结构的碳质材料,是构建其他维素碳质材料(如富勒烯 C60、碳纳米管、三维石墨)的基本单元。除作为大多数碳纳米材料的基本成分外,石墨烯还具有良好的机械、电、热、光学性质和非常高的比表面积。Zhao 等^[54]采用原位法,在含有 G 的碱性溶液中共沉淀 Fe²⁺、Fe³⁺制备了 G-Fe₃O₄,将所得粒子作为 SPE 的吸附剂分离富集水样中的三嗪除草剂,高效液相色谱(HPLC)检测结果显示该粒子吸附能力强、吸附效率高(回收率为 89.0%~96.2%,相对误差小于 5.2%),在样品萃取过程中短时间内用少量的吸附剂就能达到平衡。Geng 等^[55]所制备的氧化石墨烯磁性粒子 GO-Fe₃O₄具有很好的再生性能,能多次重复使用,可作为吸附剂吸附分离不同的染料;Wu 等^[56]首次将 G-Fe₃O₄作为吸附剂用于环境中氨基甲酸酯类农药的吸附分析;Wang 等^[57]对环境水样中的新烟碱类杀虫剂进行了分析。此外对于小分子物质吸附富集也有相关报道^[58]。

3.1.4 磁性 Fe₃O₄@C 核-壳材料 近年来对 Fe₃O₄纳米粒子进行碳封装,制备 Fe₃O₄@C 核-壳材料的研究层出不穷,该复合材料的出现很大程度上解决了吸附-解吸的问题。碳封装磁性纳米粒子(CMNPs)的制备方法主要有激光辅助辐照、电弧放电、微波加热等,其中大多数制备方法的反应条件相对困难,在实际应用中难以推广。近年来,文献报道了一种制备 Fe₃O₄@C 核-壳材料的新方法^[59],将 Fe₃O₄纳米粒子和葡萄糖溶液或者可溶性淀粉溶液混合,加热至温度 160~200 °C 进行简单的水热反应。该方法相比其他的合成方法更简单,避免了有机溶剂和有毒试剂的使用。Li 等^[59]借助水热法制备了表面亲水性磁性 Fe₃O₄@C 核-壳材料,并将其作为 SPE 吸附剂分离富集了环境水样中的多环芳烃,实验表明该吸附剂无需额外搅拌或振荡即能均匀分散在水溶液中,使现场采样和萃取操作更加方便;Zhang 等^[60]用该材料分离富集水样中的多环芳烃和有机染料时,吸附富集效果显著。

Niu 等^[61]在用相同方法制备 Fe₃O₄@C 核-壳粒子时对制备方法进行了改良,增加了碳涂层的石墨化程度。该课题组将共沉淀法制备的 Fe₃O₄分散在葡萄糖溶液中,加热制得未处理的 CMNPs,随后将该粒子在固定的升温条件以及 N₂气保护下从 200 °C 加热到 850 °C,最终得到不同温度下制备的 CMNPs,将其

用于萃取水样中的双酚 A(BPA),壬基酚(4-NP),对特辛基苯酚(4-OP),邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPP),邻苯二甲酸二丁酯(DBP)二环己基邻苯二甲酸酯(DCHP),邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、磺酰胺、四环素、喹诺酮类抗生素等有机化合物,发现 200 °C 制备的表面含氧 CMNPs(含氧率为 80%)对喹诺酮类抗生素有明显的吸附能力;300~500 °C 制备的 CMNPs(石墨化程度低于 50%),其对 BPA、4-NP、4-OP、DBP、DCHP、DOP、四环素、喹诺酮类抗生素有很强的富集作用;850 °C 制备的高度石墨化(石墨化程度高于 80%)CMNPs 对所有分析物都有强烈的吸附作用。结果表明,石墨化程度越高,对目标物的普适性越强。

此外,为了对特定分析物显示特征吸附,对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 复合粒子的进一步修饰越来越受到人们的关注。Meng 等^[62]采用水热法首先制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子,再用水热反应原理使苯胺在粒子表面进行聚合,最终得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@PAIN$ 粒子。表征结果显示该粒子具有明显的核壳结构,其平均直径在 200 nm 左右。该磁性微球对水样中酚类物质有良好的分析性能:检出限低(2.25~29.7 ng/mL),重复性好(RSD<13.1%),回收率高(85.3%~110.6%)。Geng 等^[63]在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 复合粒子的外表面制备了一层壳聚糖涂层,并用该粒子作为吸附剂测定了水样中的双酚 A;Heidari 等^[64]通过溶胶-凝胶法制备陶瓷/碳涂层包裹磁性纳米粒子复合材料,并对环境水样中的痕量多环芳烃进行了富集分析,检测限为 0.7~50 pg/mL,相对标准偏差为 6.9%~12.2%。

3.2 磁性氧化物复合材料

金属氧化物/磁性材料复合纳米粒子是近年来发展起来的一种复合材料,兼具了金属纳米粒子的光学、电化学、表面化学和磁性颗粒的可操控性。Chen 等^[65]用 SiO_2 作为交联剂将 Fe_3O_4 与 TiO_2 反应,制备了核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 复合粒子。该课题组将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 复合粒子吸附磷酸肽,并通过表面辅助激光解吸电离质谱(SALDI-MS)对其进行了分析。分析不需要任何洗脱步骤,大大缩短了分析时间。此外,该粒子对目标分析物有很好的吸附效果,在 100 μL 酪蛋白消化酶溶液中的检出限为 50 pmol/L。Wei 等^[66]还将该复合粒子与基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)结合,建立了一个新颖的脱盐体系。

另一种氧化物 Al_2O_3 也能与 Fe_3O_4 反应形成相应的氧化物涂层,近年来有大量文献对此进行了报道。Li 等^[67]利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 作为反应基质,与 Al^{3+} 盐溶液反应制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ 核-壳粒子。TEM、SEM、能量弥散 X 射线谱(EDX)表征显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ 粒子的碳涂层直径大约为 20 nm, Al_2O_3 涂层成功的与 Fe_3O_4 形成复合粒子。对磷酸化多肽分离富集结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ 相比,萃取效率更高,选择性更好。此外,Chen 等^[68]利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ -MALDI-MS 体系对复杂样品中的磷蛋白、磷酸化多肽进行了富集检测;另一课题组^[69]也用同样的体系检测了丝氨酸磷酸化肽;Hsu 等^[70]将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ 结合毛细管电泳和电化学发光检测对水样中的氨甲基膦酸、草甘膦进行了富集检测;Sun 等^[71]将 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为 SPE 吸附剂萃取了水样中的甲氧苄氨嘧啶。

其他金属氧化物涂层的核-壳复合材料也有报道。Lo 等^[72]利用醚制备了以氧化锆涂层为壳、 Fe_3O_4 为核的复合材料,并将其用于了胰蛋白消化酶中磷酸化多肽的富集;Peng 等^[73]利用声化学合成法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ 复合粒子,并将其用于电化学领域中,建立了一个高效的固定肌红蛋白体系。

3.3 磁性聚合物

3.3.1 磁性分子印迹聚合物 分子印迹技术是一种具有高选择性分子特异识别特性的功能材料制备技术,可以有效地利用磁纳米分子印迹聚合物(MMIPMs)中磁纳米粒子的磁性,及分子印迹的高选择特异识别性进行目标分子的快速分离。该体系对分子识别具有高灵敏、强记忆等特性。Jing 等^[74]用磁性分子印迹固相萃取-化学发光法来检测人尿液中的尿溶菌酶,与传统的固相萃取相比,该方法可以实现溶菌酶的选择性萃取,避免了离心分离洗脱等耗时步骤,显示了高通量筛选临床样本的巨大潜力,整个分析过程耗时短(<12 min),回收率达到 90.1%~103.7%,检出限为 5 ng/mL。Luo 等^[75]首次采用反相乳液-悬浮聚合的方法,将共沉淀制备得到的悬浮 Fe_3O_4 分散液在乳化剂的作用下形成反相乳液,然后将溴化 1-(α -甲基丙烯酸)-3-甲基咪唑离子液体为功能单体预聚合后加入到反相乳液中反应,用洗脱剂洗脱后得到磁性分子印迹聚合物(1-MA-3MI-Br-mag-MIPs),并用热重分析(TGA)、FTIR 和振动样品磁强计进行了表征,该磁性印迹聚合物对环境水样中可溶性染料有很好的吸附性能并能反复使用。Zhang 等^[76]借助微波

合成了具有多孔形态、粒度分布窄、化学和热性能稳定的谷甾醇(β -Sitosterol)磁性分子印迹聚合物,并对生物样品中的微量固醇类物质进行了富集分析;Liu 等^[77]运用原子转移自由基聚合制备了超顺磁的表面分子印迹纳米颗粒,并萃取了水样中的甲磺酸培氟沙星(PEF-M);Lin 等^[78]用双酚 F((BPF)作为模板制备了具有高选择性的双酚 A(BPA)-MIP 磁性印迹分子,并对环境水样中的 BPA 吸附性能进行了测试;Chen 等^[79]则成功采用磁性印迹分子萃取了鸡蛋样品中的四环素;Kong 等^[80]将所制备的核壳结构的磁性印迹分子用于富集分析家禽饲料中的磺胺类药物;Chen 等^[81]用磁性印迹分子从水样中富集了氟喹诺酮类抗生素,并借助 LC/MS 进行了检测。

3.3.2 其他磁性聚合物 磁性聚合物微球是近年发展起来的一种新型功能材料,它是通过适当的方法将无机磁性物质与有机高分子结合形成具有一定磁性及特殊结构的微球。目前,磁性微球的制备方法主要有包埋法、聚合法、沉积法和生物合成法等。与其他方法比较,聚合法具有显著的优点,能有效的控制微球的粒径范围,并能控制微球表面活性基团的种类。因此聚合法制备磁性微球备受重视。Zhang 等^[82]采用原位法,首先制备了亲水性阴离子聚合物纳米颗粒,随后依靠高分子在金属盐溶液中的溶胀以及功能基团与金属粒子的作用制备了磁性高分子微球,所制备的磁性高分子微球的尺寸相对均匀,平均直径 50 nm,并具有很好的顺磁性,且可以很好的分散在水溶液中。该磁性高分子微球对各种水样中的多环芳烃都能起到很好的分离富集效果,操作过程简洁快速而且检出限低。

3.4 离子液体磁性纳米复合材料

离子液体^[83]的历史可以追溯到 1914 年,它具有独特的物理化学性能:一是无味、不可燃、蒸汽压极低,因此可用在高真空体系中,同时可减少因挥发而产生的环境污染问题;二是离子液体对有机和无机物都有良好的溶解性能,可使反应在均相条件下进行,同时可减少设备体积;三是可操作温度范围宽($-40\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$),具有良好的热稳定性和化学稳定性,易与其它物质分离,可以循环利用;四是表现出 Lewis 酸和 Franklin 酸的酸性,且酸度可调^[84]。近年来,离子液体磁性复合材料的研究也有少量报道。Zhang 等^[85]制备了离子液体涂层包裹磁性 Fe_3O_4 粒子复合材料,并对环境水样中的多环芳烃进行了富集分析。结果显示萃取效果强于传统的 C18 吸附剂,并能在短时间内处理大批量的样品。

4 结论与展望

研究表明,磁固相萃取技术相比其他传统萃取技术,最显著的优势就是分析物的萃取富集操作简单快速、分析选择性和灵敏度较高、有机试剂用量少。但该技术也还存在一些不足,如某些磁性固相萃取剂容易受样品基体影响而使性质发生改变,特别是功能基团的脱落,使目标物的萃取效率降低;另外,某些磁性固相萃取剂的吸附容量有限,仍需浓缩步骤提高分析灵敏度,增加了分析时间,增大了实验误差。因此,除了对磁性纳米复合材料制备方法进行完善外,还有必要探索对基体和操作更耐受、实验重现性更好、分析效率更高的磁固相萃取方法。设计选择理化性质稳定、合成方法简单、磁性优良、对目标物特征吸附性能更强、绿色环保、能重复利用的磁性纳米复合材料将成为未来该类材料研究的重要方向。

参考文献:

- [1] Kamat P V. Solar Energy[J],1990,2:83.
- [2] Kawabata K R. Annu Rev Mater Sci[J],1984,14:49.
- [3] Batlle X. J Phys D[J],2002,35:15.
- [4] Radu D R,Lai C Y,Jeftinija K,Rowe E W,Jeftinija S,Lin V S Y. J Am Chem Soc[J],2004,126:13216.
- [5] Slowing I,Trewyn B G,Lin V S Y. J Am Chem Soc[J],2006,128:14792.
- [6] Towler P H,Smith J D,Dixon D R. Anal Chim Acta[J],1996,328:53.
- [7] Deng H,Li X,Peng Q,Wang X,Chen J,Li Y. Angew Chem Int Ed[J],2005,117:2842.
- [8] Phillips R. The Monthly Magazine[J],1796,1:47
- [9] Morales-Cid G,Fekete A,Simonet B M,Lehmann R,Cardenas S,Zhang X M,Valcarcel M,Schmitt-Kopplin P. Anal Chem[J],2010,82(7):2743.
- [10] Aguilar-Arteaga K,Rodriguez J A,Barrado E. Anal Chim Acta[J],2011,674:157.
- [11] Chen L,Wang T,Tong J. Anal Chem[J],2011,30(7):1095.

- [12] Bomati-Miguel O, Mazeina L, Navrotsky A, Veintemillas-Verdaguer S. *Chem Mater*[J], 2008, **20**:591.
- [13] Xu Y F, Chen J S, Wang J P. *Appl Phys Lett*[J], 2002, **80**:3325.
- [14] Kang K, Zhang Z G, Papusoi C, Suzuki T. *Appl Phys Lett*[J], 2004, **84**:404.
- [15] Jeong S, Mchenry M E, Laughlin D E. *IEEE Tran Magn*[J], 2001, **37**:1309.
- [16] Grimm S, Schultz M, Barth S. *J Mater Sci*[J], 1997, **32**:1080.
- [17] Setoguchietal O M. *Mater Sci Technol*[J], 1997, **13**:249.
- [18] Wang Y F, Sun Z H, Hu H L, Jing S Y, Zhao Bing, Xu W Q, Zhao C, Lombardi J R. *J Raman Spectrosc*[J], 2007, **38**:34.
- [19] Wang Z L. *J Phys Condens Matter*[J], 2004, **16**:829.
- [20] Wang Y X, Wang Y F, Gao Y, Sun Z H, Zhao C, Hu H L, Xu W Q, Wang Z C, Zhao B. *Chem Res Chinese Universities* [J], 2006, **22**:388.
- [21] Cheng F Y, Su C H, Yang Y S, Yeh C S, Tsai C Y, Wu C L, Wu M T, Shieh D B. *Biomaterials*[J], 2005, **26**:729.
- [22] Nunez N O, Pozas R, Morales M P, Tartaj P, Bonville P, Gonzalez-Elipe A R, Caballero A, Ocana M, Serna C. *Chem Mater*[J], 2003, **15**:951.
- [23] Yu L Q, Zheng L J, Yang J X. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2000, **66**:6.
- [24] Farrell K, Cheng Y H, Meeallum R W, Saehan M, Majetieh S A. *J Phys Chem B*[J], 2005, **109**:13409.
- [25] Shangguan W F, Teraoka Y, Kagawa S. *Appl Catal*[J], 1998, **16**:149.
- [26] Gopal-Reddy C V, Manorama S V, Rao V J. *Materials Research Bulletin*[J], 2001, **36**:1369.
- [27] Carpenter E E, Seip C T, O'Connor C J. *J Appl Phys*[J], 1999, **85**:5184.
- [28] Woo K, Lee H J, Ahn J P, Park Y S. *Adv Mater*[J], 2003, **15**:1761.
- [29] Viau G, Ravel F, Acher O, Fievet-Vincent F, Fievet F. *J Appl Phys*[J], 1994, **76**:6570.
- [30] Viau G, Fievet-Vincent F, Fievet F. *Solid State Ionics*[J], 1996, **84**:259.
- [31] Fievet F, Lagier J P, Blin B, Beaudoin B, Figlarz M. *Solid State Ionics*[J], 1989, **32-33**:198.
- [32] Viau G, Fievet-Vincent F, Fievet F. *J Mater Chem*[J], 1996, **6**:1047.
- [33] Liu C, Wu X W, Klemmer T, Shukla N, Yang X M, Weller D, Roy A G, Tanase M, Laughlin D. *J Phys Chem B*[J], 2004, **108**:6121.
- [34] Tzitzios V, Georgakilas V, Gournis D, Petridis D. *J Am Chem Soc*[J], 2005, **127**:1613.
- [35] Jiao Y N, Ding L, Fu S L, Zhu S H, Li H, Wang L B. *Analytical Methods*[J], 2012, **4**:291.
- [36] Shen S, Ren J, Chen J, Lu X, Deng C, Jiang X. *J Chromatogr A*[J], 2011, **1218**:4619.
- [37] Chen B, Wang S, Zhang Q, Huang Y. *Analyst*[J], 2012, **137**:1232.
- [38] Huang D, Fu C, Li Z, Deng C. *J Sep Sci*[J], 2012, **35**:1667.
- [39] Zhao Q, Wei F, Luo Y B, Ding J, Xiao N, Feng Y Q. *J Agric Food Chem*[J], 2011, **59**:12794.
- [40] Guan Y, Jiang C, Hu C, Jia L. *Talanta*[J], 2010, **83**:337.
- [41] Hu Y, Li J, Zhang Z, Zhang H, Luo L, Yao S. *Anal Chim Acta*[J], 2011, **698**:61.
- [42] Li X S, Wu J H, Xu L D, Zhao Q, Luo Y B, Yuan B F, Feng Y Q. *Chem Commun*[J], 2011, **47**:9816.
- [43] Zhang H F, Shi Y P. *Anal Chim Acta*[J], 2012, **724**:54.
- [44] Pardasani D, Kanaujia P K, Purohit A K, Shrivastava A R, Dubey D K. *Talanta*[J], 2011, **86**:248.
- [45] Chen C, Hu J, Shao D, Li L, Wang X. *J Hazard Mater*[J], 2009, **164**:923.
- [46] Ding J, Gao Q, Li X S, Huang W, Shi Z G, Feng Y Q. *J Sep Sci*[J], 2011, **34**:2498.
- [47] Luo Y B, Q. Yu W, Yuan B F, Feng Y Q. *Talanta*[J], 2012, **90**:123.
- [48] Yu P, Wang Q, Zhang X, Zhang X, Shen S, Wang Y. *Anal Chim Acta*[J], 2010, **678**:50.
- [49] Chu B, Lou D, Yu P, Hu S, Shen S. *J Chromatogr A*[J], 2011, **1218**:7248.
- [50] Sha Y, Deng C, Liu B. *J Chromatogr A*[J], 2008, **1198-1199**:27.
- [51] Zhang S, Niu H, Cai Y, Shi Y. *Anal Chim Acta*[J], 2010, **665**:167.
- [52] Niu H, Zhang S, Zhang X, Cai Y. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2010, **2**:1157.
- [53] Zhang X L, Niu H Y, Zhang S X, Cai Y Q. *Anal Bioanal Chem*[J], 2010, **397**:791.
- [54] Zhao G, Song S, Wang C, Wu Q, Wang Z. *Anal Chim Acta*[J], 2011, **708**:155.
- [55] Geng Z G, Lin Y, Yu X X, Shen Q H, Ma L, Li Z Y, Pan N, Wang X P. *J Mater Chem*[J], 2012, **22**:3527.
- [56] Wu Q H, Liu M, Ma X X, Wang W N, Wang C, Zang X H, Wang Z. *Microchimica Acta*[J], 2011, **177**:23.
- [57] Wang W N, Li Y P, Wu Q H, Wang C, Zang X H, Wang Z. *Analytical Methods*[J], 2012, **4**:766.

- [58] Shi C, Meng J, Deng C. *Chem Commun*[J], 2012, **48**:2418.
- [59] Bai L, Mei B, Guo Q Z, Shi Z G, Feng Y Q. *J Chromatogr A*[J], 2010, **1217**:7331.
- [60] Zhang Z, Kong J. *J Hazard Mater*[J], 2011, **193**:325.
- [61] Niu H, Wang Y, Zhang X, Meng Z, Cai Y. *ACS Appl Mater Interface*[J], 2012, **4**:286.
- [62] Meng J, Shi C, Wei B, Yu W, Deng C, Zhang X. *J Chromatogr A*[J], 2011, **1218**:2841.
- [63] Geng Y, Ding M, Chen H, Li H F, Lin J M. *Talanta*[J], 2012, **89**:189.
- [64] Heidari H, Razmi H, Jouyban A. *J Chromatogr A*[J], 2012, **1245**:1.
- [65] Chen C T, Chen Y C. *Anal Chem*[J], 2005, **77**:5912.
- [66] Wei J Y, Zhang Y J, Tan F, Liu H L, Wang J L, Cai Y, Qian X H. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*[J], 2007, **35**:1.
- [67] Li Y, Liu Y, Tang J, Lin H, Yao N, Shen X, Deng C, Yang P, Zhang X. *J Chromatogr A*[J], 2007, **1172**:57.
- [68] Chen C T, Chen W Y, Tsai P J, Chien K Y, Yu J S, Chen Y C. *Journal of Proteome Research*[J], 2007, **6**:316.
- [69] Chen C T, Chen Y C. *J Mass Spectrom*[J], 2008, **43**:538.
- [70] Hsu CC, Whang C W. *J Chromatogr A*[J], 2009, **1216**:8575.
- [71] Sun L, Zhang C, Chen L, Liu J, Jin H, Xu H, Ding L. *Anal Chim Acta*[J], 2009, **638**:162.
- [72] Lo C Y, Chen W Y, Chen C T, Chen Y C. *Journal of Proteome Research*[J], 2007, **6**:887.
- [73] Peng H P, Liang R P, Zhang L, Qiu J D. *Electrochim Acta*[J], 2011, **56**:4231.
- [74] Jing T, Xia H, Guan Q, Lu W, Dai Q, Niu J, Lim J M, Hao Q, Lee Y I, Zhou Y, Mei S. *Anal Chim Acta*[J], 2011, **692**:73.
- [75] Luo X, Zhan Y, Huang Y, Yang L, Tu X, Luo S. *J Hazard Mater*[J], 2011, **187**:274.
- [76] Zhang Z, Tan W, Hu Y, Li G. *J Chromatogr A*[J], 2011, **1218**:4275.
- [77] Liu Y, Huang Y, Liu J, Wang W, Liu G, Zhao R. *J Chromatogr A*[J], 2012, **1246**:15.
- [78] Lin Z, Cheng W, Li Y, Liu Z, Chen X, Huang C. *Anal Chim Acta*[J], 2012, **720**:71.
- [79] Chen L, Liu J, Zeng Q, Wang H, Yu A, Zhang H, Ding L. *J Chromatogr A*[J], 2009, **1216**:3710.
- [80] Kong X, Gao R, He X, Chen L, Zhang Y. *J Chromatogr A*[J], 2012, **1245**:8.
- [81] Chen L, Zhang X, Xu Y, Du X, Sun X, Sun L, Wang H, Zhao Q, Yu A, Zhang H, Ding L. *Anal Chim Acta*[J], 2010, **662**:31.
- [82] Zhang X, Xie S, Paaui M C, Zheng B, Yuan H, Xiao D, Choi M M. *J Chromatogr A*[J], 2012, **1247**:1.
- [83] Seddon K R. *Chem Biotechnol*[J], 1997, **2**:351.
- [84] Marsano E, Paz L D, Tambuscio E, Bianchi E. *Polymer*[J], 1998, **39**:4289.
- [85] Zhang Q, Yang F, Tang F, Zeng K, Wu K, Cai Q, Yao S. *Analyst*[J], 2010, **135**:2426.

Preparation of Magnetic Nanocomposites and Its Applications in the Extraction and Enrichment

CHEN Bing¹, HAN Yi^{*1}, ZHANG Cheng-ming¹, MENG Xia³,
JIANG Li-hong², MIAO Ming-ming¹

(1. *Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106;*

2. *College of Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093;*

3. *Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223)*

Abstract: In this paper, the preparation, classification and characteristics of magnetic nanoparticles are introduced. The applications of magnetic nanocomposite in enrichment and separation of inorganic compounds, organic compounds and biological macromolecules as well as other harmful substances are also reviewed. Further more, the promising applications of this kind of material in the analytical science are personally prospected.

Keywords: Magnetic nanocomposite; Extraction and enrichment; Magnetic carbon-based materials; Magnetic oxides; Magnetic polymers; Ionic liquid