

综述 (386 ~ 395)

有机-无机杂化材料在元素形态分离分析中的应用

严 策, 潘怡帆, 王艺晓, 黄睿华, 练鸿振*

(生命分析化学全国重点实验室, 南京大学 化学学院, 南京大学 现代分析中心, 江苏 南京 210023)

摘要: 重金属元素的毒性与生物效应由其化学形态决定, 元素形态分析是环境与健康监测的重要环节. 有机-无机杂化材料结合了有机材料和无机材料的优势, 凭借其结构与功能可调控、稳定性强、选择性好等特点, 成为元素形态分析样品前处理的理想吸附介质. 本文综述了近年来有机-无机杂化材料在固相萃取及其衍生技术(分散固相萃取、磁固相萃取、固相微萃取)在元素形态分析中的应用进展, 并对面向元素形态分析的有机-无机杂化材料未来的发展方向进行了展望.

关键词: 元素形态; 有机-无机杂化材料; 固相萃取; 磁性纳米复合物; 整体柱

中图分类号: O65

文献标志码: A

文章编号: 1006-3757(2026)04-0386-10

DOI: 10.3724/j.1006-3757.2026.04.009

CSTR: 32263.14.j.1006-3757.2026.04.009

Applications of Organic-Inorganic Hybrid Materials in Separation and Analysis of Elemental Species

YAN Ce, PAN Yifan, WANG Yixiao, HUANG Ruihua, LIAN Hongzhen*

(State Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry and Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The toxicity and biological effects of heavy metal elements are determined by their chemical forms, so elemental species analysis constitutes a crucial part of environmental and health monitoring. Organic-inorganic hybrid systems synergistically integrate the respective advantages of organic and inorganic components. Featuring tunable structures and functions, high stability, and good selectivity, they have become ideal adsorbents for sample pretreatment in element speciation analysis. The recent advances in the application of organic-inorganic hybrid materials in solid-phase extraction and their derived techniques (dispersive solid-phase extraction, magnetic solid-phase extraction, and solid-phase microextraction) for analyzing elemental species are reviewed in this paper. The future development directions of organic-inorganic hybrid materials in the field of element speciation are outlined.

Key words: element speciation; organic-inorganic hybrid materials; solid-phase extraction; magnetic nanocomposite; monolithic column

随着现代社会的发展和人类活动的日益频繁, 越来越多的金属及其化合物被释放或排放至环境

中^[1-2]. 大多数重金属存在毒性作用, 持续接触受污染介质将会显著增加人体健康受损的风险. 并且重

收稿日期: 2026-06-25; 修订日期: 2026-07-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22176085, 21874065, 91643105, 21577057); 国家重点研发计划重点专项(024YFF0618100)

作者简介: 严策(2002—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 分离材料、样品前处理, E-mail: 2863044363@qq.com

*通信作者: 练鸿振(1963—), 男, 教授, 《分析测试技术与仪器》编委, 研究方向: 色谱分离与分析、样品前处理, E-mail: hzlian@nju.edu.cn

金属元素具有生物富集效应,不仅无法被生物降解,还会在动物、植物、微生物以及人体内不断积累,从而间接或直接危害人类健康^[3-4]。

元素形态分级通常指通过特定的物理或化学方法,将元素的总量按照其不同的结合状态或活性划分为若干具有不同环境意义的形态类别。例如在土壤和沉积物分析中,现行国家标准(GB/T 25282—2010)将元素的形态分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态和水溶态5类。胡斌课题组^[5]早期通过溶胶-凝胶(Sol-gel)法使用N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷[N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane, AAPTMS]和四甲氧基硅烷(Tetramethoxysilane, TMOS)制备氨基功能化有机-无机杂化毛细管整体柱,结合电热蒸发-电感耦合等离子体质谱(ETV-ICP-MS)实现雨水和果汁中Al形态的分级测定。当pH为4.0~7.0时,易变单核铝(Al^{3+} 、 Al-OH 和 Al-F)能被定量地保留在毛细管整体柱上,而不易变单核铝(Al-Cit 和 Al-EDTA)则直接通过毛细管流出。随后,使用10 μL 1 mol/L HCl洗脱保留在整体柱上的易变单核铝,并使用聚四氟乙烯为氟化剂的氟化辅助ETV-ICP-MS对洗脱液中的易变单核铝进行测定。当样品溶液的pH调节至8.8时,所有不易变单核铝均完全转化为易变的 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$,此时总单核铝可被定量测定。通过差减法,可得到不易变单核铝(Al-Cit 和 Al-EDTA)的浓度。

另外,研究发现,元素的总量并非是决定元素行为与毒性的唯一因素,其形态分布往往具有更为关键的影响^[6]。元素的化学形态由同位素丰度、氧化还原状态及与有机/无机配体的结合方式共同塑造。对于金属和类金属而言,其形态具体表现为价态变化、聚集状态及分子配位环境,最终影响其毒性和生理功能。例如,三价砷 $[\text{As}(\text{III})]$ 的毒性大于五价砷 $[\text{As}(\text{V})]$ ^[7-9];适量的三价铬 $[\text{Cr}(\text{III})]$ 对人体有益,而六价铬 $[\text{Cr}(\text{VI})]$ 则具有很强的致癌性^[10-12]。因此,要准确评价某种元素的毒性、生物效应和环境影响,必须对其不同形态进行分析^[13]。

受限于当前技术水平,原子光谱和元素质谱方法仅能测定元素的总浓度,难以区分不同化学形态,因此形态分析普遍采用预分离后再进行检测的流程。目前,痕量元素的分析方法主要有:石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)^[14-16]、火焰原子吸收光谱法

(FAAS)^[17-19]、氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)^[20-21]、分子光谱法(如紫外可见分光光度法、荧光光谱法、化学发光分析法)^[22-24]、电化学分析方法^[25]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[26-28]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[29-31]等。其中,ICP-MS在灵敏度、线性范围、分析速度及多元素同步测定方面均展现出显著优势,受到研究人员的广泛的关注^[29, 32-34]。因此,在对元素形态进行分析前,对样品进行前处理是重要的一环^[35]。

然而,元素形态分析面临诸多难点。首先,同一元素的不同形态在样品采集、储存及前处理过程中可能发生相互转化,例如 $\text{As}(\text{III})$ 在光照或氧化条件下易被氧化为 $\text{As}(\text{V})$, $\text{Cr}(\text{VI})$ 在酸性介质中可能被还原为 $\text{Cr}(\text{III})$,这种形态间的易变性对样品前处理方法有很高的要求^[7, 11]。近年来,固相萃取(SPE)及其衍生技术(如分散固相萃取、磁固相萃取、固相微萃取)已被广泛应用于金属及类金属的形态分离与富集,这主要得益于其简便的操作流程、高浓缩倍数、低有机溶剂消耗及环境友好性。目前已有的元素形态分析方法主要存在以下问题:利用单一官能团固相萃取材料在不同pH下吸附同种元素不同形态时,单一官能团对不同形态的差异化吸引力通常难以提供足够的分离选择性,无法有效区分同一元素的不同形态;部分单官能团材料仅能作用于一种形态,另一种形态则需通过氧化还原转化后测定,剧烈的氧化还原条件可能破坏原始样品中的其他元素形态(如无机和有机元素形态共存时),且使用高价态含金属氧化剂会引入其他金属离子,可能干扰形态分析的可靠性;部分方法中目标物形态的含量通过差减法间接获得,这不仅增加了额外预处理步骤,还会不可避免的将分析误差带到最终结果中。因此,理想的形态分析方法应尽可能实现各形态的直接分离与独立定量,并严格控制样品前处理条件以抑制形态间的相互扰动^[36]。

SPE技术的分离效能与实用性高度依赖于吸附剂材料的物理化学性质。传统吸附剂,如裸硅胶、单一有机聚合物或金属氧化物等,普遍存在缺乏特定形态识别官能团、pH适用范围窄或机械强度欠佳等问题,难以在复杂基质中对电荷状态与配位行为迥异的同种元素不同形态实现高效、稳定的选择性分离^[37-38]。

有机-无机杂化材料是在纳米尺度或分子尺度

上将性质迥异的有机与无机组分“杂交”而成的一类新型材料,两相界面通过化学键(共价键、配位键)或强物理相互作用(氢键、范德华力)结合,而非传统宏观复合材料的简单物理混合.其核心优势在于兼具有机材料的韧性、易加工性、功能可调性与无机材料的高强度、高稳定性、光电特性,并可通过两相协同产生单一材料不具备的特殊性能,是材料科学领域的研究热点之一.正是这种结构与功能的高度可控性和稳定性,使其成为 SPE 技术在元素形态分析中深入应用的理想介质^[39-40].

本文以近年来有机-无机杂化材料在固相(微)萃取中对元素形态分离分析领域的应用进行综述,并对这类材料的未来发展方向进行展望和探讨.

1 基于固相材料的形态分离富集

1.1 固相萃取

SPE 是一种有效的分离纯化方法,是现代分析化学中最常用的样品前处理手段之一,目前商品化的小柱被广泛应用于样品前处理领域,各种新型自制 SPE 吸附剂更是层出不穷^[41-43],但是用于元素形态分离富集的并不多见.

本课题组 Zhu 等^[44-45]以十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium, CTAB)作为模板剂,四乙氧基硅烷(Tetraethylorthosilicate, TEOS)和 3-巯丙基三甲氧基硅烷(3-Mercaptopropyltrimethoxysilane, MPTMS)作为前驱体,通过一步共缩合的方法制备了巯基功能化介孔硅材料(TFMS),随后将介孔硅材料分散在水中并加入到一次性注射器滤头中,使材料均匀分布在滤膜上,得到了一

种自制的注射器固相萃取装置,并将其实际应用于河水和雨水中无机砷的形态分析.介孔硅材料表面的巯基(-SH)可与三价砷[如亚砷酸(H_3AsO_3)]发生强选择性的螯合作用,使其吸附在介孔硅材料的表面.后续采用含 0.01 mol/L 碘酸钾(KIO_3)的 3% 硝酸(HNO_3)溶液(v/v)作为洗脱液,该体系可将巯基氧化,从而破坏巯基和 As(III) 的配位作用以实现洗脱,随后利用 ICP-MS 进行定量分析.而五价砷[如砷酸(H_3AsO_4)]无法与介孔硅材料发生作用,随样品溶液流出,直接利用 ICP-MS 进行定量分析.本方法虽然实现了形态分析及 As(III) 的富集,但未能实现 As(V) 的富集.

本课题组 Li 等^[46-47]以 CTAB 作为模板剂,TEOS、MPTMS、AAPTS 作为前驱体,通过一锅法制备了巯基/氨基双功能化介孔硅材料(MP-AAP),并将该材料用于自制的注射器滤头(图 1).在 pH 4.0 的条件下,可以利用巯基与 As(III) 强选择性的配位作用,以及因质子化而带正电的氨基与带负电 As(V) 之间的静电相互作用,实现同时吸附 As(III) 和 As(V).随后利用不同的洗脱液对 As(III) 和 As(V) 进行分步洗脱,首先使用 0.1 mol/L 的 HNO_3 抑制砷酸的电离,使其失去与氨基的静电作用而被洗脱,接着使用 1 mol/L 的 HNO_3 和 0.01 mol/L 的 KIO_3 洗脱 As(III).并将两种洗脱液分别利用 ICP-MS 进行定量分析,以实现无需氧化还原和差减计算.采用不同无机砷形态同时吸附、分步洗脱的快速分离分析,并应用于环境水样中.

然而,传统 SPE 也具有一定的局限性,如需要装填小柱或注射器滤头、通量低、难以自动化等.

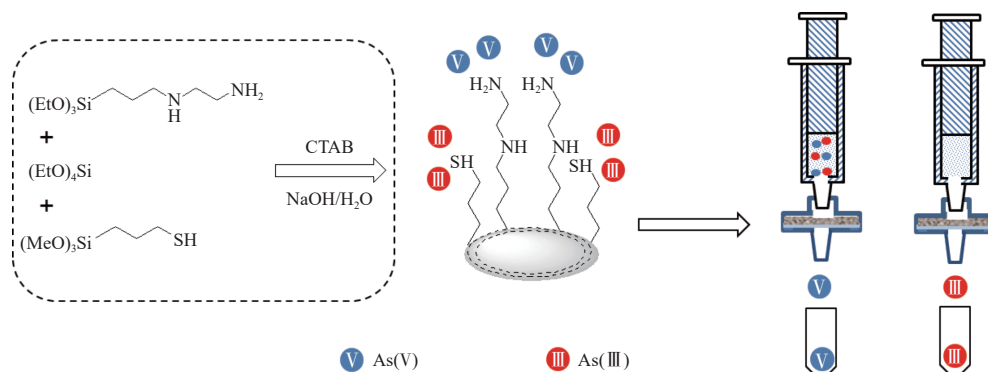


图 1 巯基/氨基双功能化介孔硅材料的制备、官能团结构和无机砷形态 SPE 分离示意图^[46]

Fig. 1 Schematic diagram of thiol/amino bifunctional mesoporous silica materials: preparation, functional group structures and SPE separation of inorganic arsenic species^[46]

为应对传统 SPE 的挑战, 衍生出了一些新的基于有机-无机杂化材料的固相(微)萃取技术, 这些新技术通常将朝着微型化、自动化、绿色化的方向发展^[37-38]。

1.2 分散固相萃取

分散固相萃取(dSPE)是一种简单、高效的样品前处理技术. 通过将少量固体吸附剂直接分散在液体样品中, 采用离心或过滤等方式实现目标物和杂质的快速分离, 解决了传统固相萃取柱需装填以及耗时较长的问题^[35, 48]。

本课题组 Zhu 等^[35, 45]以 CTAB 作为模板剂, 羧乙基硅烷三醇钠盐(Carboxyethylsilanetriol sodium salt, CES)作为共结构导向剂, TEOS 作为前驱体, 通过共缩合法合成了羧基功能化介孔二氧化硅(CFMS)(图 2). 在 pH 约为 5.0 时, 材料表面的羧基(-COOH)发生电离带负电, 可通过静电相互作用吸附以阳离子形式存在的三价铬[如 $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+})$], 而以阴离子形式存在的六价铬(如 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-})与材料发生静电排斥而保留在溶液中, 可实现 Cr(III)

和 Cr(VI) 的分离. 后续利用 1.5 mol/L 的 HNO_3 作为洗脱液, 实现 Cr(III) 的洗脱, 并通过 ICP-MS 测定总铬含量以及洗脱液中的 Cr(III) 含量, 利用差减法测得 Cr(VI) 的含量, 从而实现两种元素形态进行定量分析, 并实际应用于雨水、湖水和河水中铬元素的形态分析。

王建华和陈明丽团队^[48]以 MPTMS 为原料, 合成了一种富含巯基的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS-SH)材料, 利用其表面丰富的巯基对汞离子的强亲和力, 实现对水溶液中无机汞(Hg^{2+})和甲基汞(CH_3Hg^+)的高效选择性吸附. 以含 2%(m/v)硫脲的 2 mol/L 盐酸溶液作为洗脱液, 利用硫脲和汞的强络合作用以及盐酸质子竞争作用, 实现对汞的洗脱. 结合原子荧光光谱法(AFS)通过冷原子化和热原子化两种模式分别定量检测 Hg^{2+} 含量和总汞(Hg^{2+} 和 CH_3Hg^+)含量, 并利用差减法得到 CH_3Hg^+ 含量. 从而建立了一种灵敏、快速的汞形态分析方法, 适用于湖泊水、海水及化妆品提取物中痕量汞的去除与形态分析。

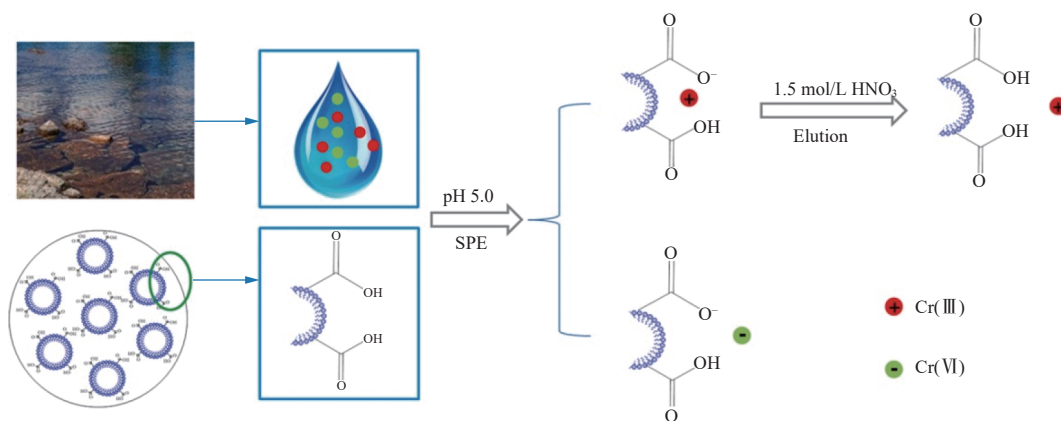


图 2 羧基功能化介孔硅的制备、官能团结构和无机铬形态分离示意图^[35]

Fig. 2 Schematic of preparation of carboxyl-functionalized mesoporous silica, functional group structures, and separation of inorganic chromium species^[35]

1.3 磁固相萃取

磁固相萃取(MSPE)是一种基于磁性或可磁化材料作为吸附剂的特殊的 dSPE 样品前处理技术. 磁固相萃取可以通过外部磁场实现目标分析物和样品基质的快速分离, 从而省去了复杂的离心、过滤等操作, 极大地缩短样品前处理时间^[36, 49]。

本课题组 Li 等^[47, 49]以三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、TEOS 和正辛基三甲氧基硅烷($\text{C}_8\text{-TEOS}$)作为原料, 合成了正辛基功

能化杂化材料修饰的四氧化三铁纳米粒子($\text{C}_8\text{-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)用于磁固相萃取. 以吡咯烷二硫代甲酸铵(Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate, APDC)为络合试剂, 在 pH 为 2.0 时, 三价锑 [$\text{Sb}(\text{III})$] 和五价锑 [$\text{Sb}(\text{V})$] 均能与 APDC 形成稳定的疏水络合物; 在 pH 为 5.0 时, 只有 $\text{Sb}(\text{III})$ 能和 APDC 形成稳定的疏水络合物, 而 $\text{Sb}(\text{V})$ 主要以水溶性的离子形态[如 $\text{H}(\text{Sb}(\text{OH})_6)$]存在, 无法被络合. 而修饰有辛基的材料可以通过疏水相互作用吸附 Sb-APDC 络合

物. 后续利用 2 mol/L 的 HNO_3 作为洗脱液, 强酸性环境使得 APDC 发生质子化, 破坏 Sb-APDC 结构, 从而实现对 Sb 的洗脱. 结合 ICP-MS 利用差减法实现了利用磁固相萃取对锑的元素形态分析, 并应用于环境水样中 Sb(III) 和 Sb(V) 的形态分析.

离子印迹聚合物(IIPs)的制备基于离子印迹技术(IIT), 该技术作为分子印迹技术(MIT)的重要分支, 其核心在于利用金属离子模板与功能单体之间的非共价或配位作用(如静电引力、氢键、配位键)构筑识别位点. 具体而言, 模板被功能单体包围并固定后, 经交联聚合制得 IIPs, 洗脱模板后所得印迹孔穴成为特异性识别目标离子的活性位点^[50]. 本课题

组 Pan 等^[36]首次合成了以 4-乙烯基吡啶(4-VP)- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和甲基丙烯酸(MAA)- Cr^{3+} 为双复合模板的磁性吡啶基-羧基双功能化离子印迹纳米复合物(MDIIP)(图 3). 该材料可在不同 pH 下分别通过静电、静电-配位协同作用选择性吸附 Cr(VI) 和 Cr(III), 洗脱后结合 ICP-MS 进行检测. 采用液氮冷冻研磨处理土壤和树叶, 确保铬形态在提取过程中的原始性. 本方法避免了氧化还原转化和间接差减法引入的误差, 具有高选择性、高灵敏度、良好重复性和实用性, 已成功应用于多种环境样品中铬的形态分析, 展现出在金属/类金属形态分离富集领域的良好应用前景.

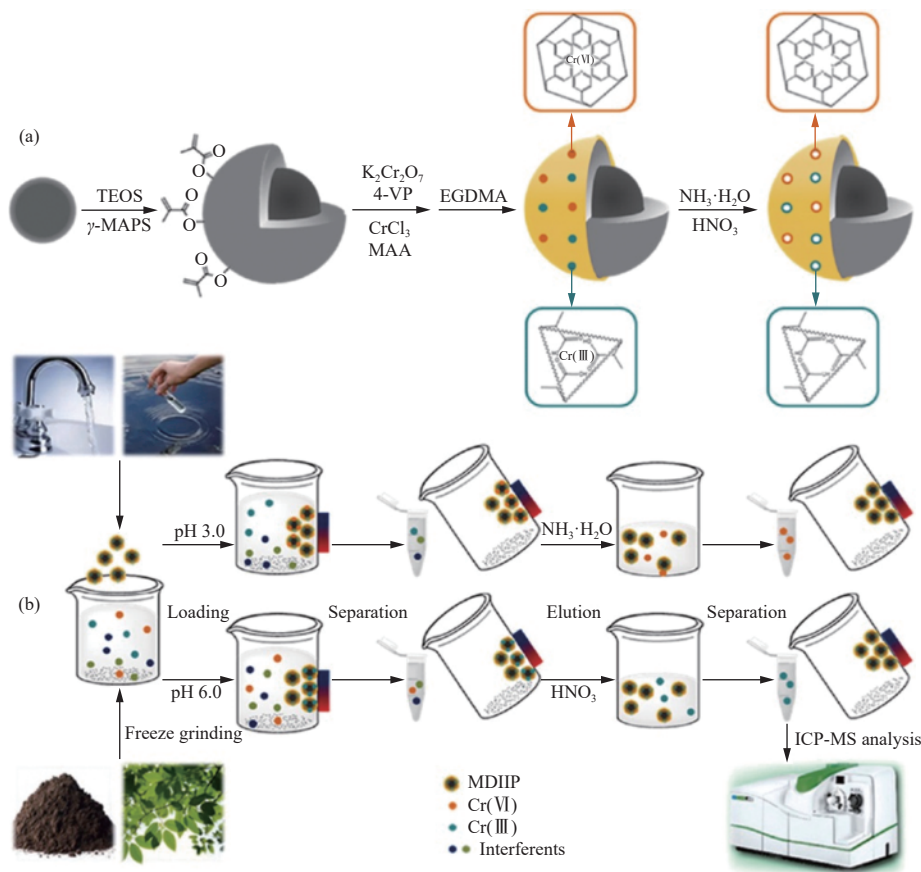


图 3 (a) MDIIP 的合成过程示意图, (b) DIIP-MSPE-ICP-MS 分析 Cr(VI) 和 Cr(III) 物种的流程^[36]

Fig. 3 (a) Schematic diagrams of synthesis process of MDIIP, (b) speciation analysis procedure of Cr(VI) and Cr(III) by DIIP-MSPE-ICP-MS^[36]

1.4 固相微萃取

固相微萃取技术(SPME)是样品前处理领域流行的一种绿色技术, 它克服了传统样品前处理方法操作繁琐、耗时且需要大量有机溶剂的缺点, 还可以与其他仪器联用并实现自动化^[51].

其中, 整体柱是一种管内固相微萃取(In-tube SPME)载体, 既有供流动相通过的流通孔又有便于溶质传质的中孔, 比常规装填的色谱柱具有更好的多孔性和渗透性. 整体柱避免了繁杂的填充过程和填充颗粒的损失, 而这一点对于分离富集效率的提

高至关重要. 因此整体柱在无机离子、有机小分子化合物和生物大分子的分离富集中已有很多应用. 根据合成整体柱时所需的化学单体性质不同, 整体柱可分为有机聚合物整体柱、无机硅胶整体柱和有机-无机杂化整体柱. 相较于单一类型的整体柱, 有机-无机杂化整体柱实现了有机聚合物与无机硅胶性能的互补整合, 既集成双方优点, 又有效避开了各自的短板. 既具有良好的生物相容性和广泛的 pH 适用范围, 又保证了良好的机械稳定性, 且不易发生溶胀, 具有良好的重复使用性^[52].

本课题组 Li 等^[47, 53]以 CTAB 作为模板剂, TEOS 和 N-(β -氨基乙基)- γ -丙氨基三乙氧基硅烷 [N-(β -aminoethyl)- γ -aminopropyltriethoxysilane, AEAPTES] 为前驱体合成了一种氨基功能化的有机-无机杂化整体柱(AEAPTES-硅胶杂化整体柱), 用于两种无机砷形态的同时分离与富集. 本方法采用两根串联整体柱与环形氧化管联用的设计. 样品流经第一根柱时, As(V) 被定量保留; 流出液中的 As(III) 随后进入氧化区域与 KMnO_4 混合并被氧化为 As(V), 继而由第二根柱定向捕获. 富集完毕后, 通过阀切换操作, 使用 0.1 mol/L 的 HNO_3 依次洗脱柱 1 和柱 2 上的 As(V) 和 As(III)(实际为 As(III) 氧化后产物), 洗脱液引入 ICP-MS 完成定量测定. 并将该方法实际应用于瓶装水、自来水以及湖水中 As 的形态分析. 同时还制作了一种集成于多个 SPE 单元阵列的圆盘式离心微流控芯片, 旨在实现 Cr(III) 和 Cr(VI) 的高通量分离(图 4). 其中, 分离功能介质采用氨基功能化毛细管整体柱, 该整体柱通过 AEAPTES 与 TEOS 的溶胶-凝胶聚合反应合成, 并将其集成于聚二甲基硅氧烷(PDMS)芯片上, 用于选择性吸附 Cr(VI), 而 Cr(III) 则不被保留随溶液流出. 后续以 0.1 mol/L 的 HNO_3 洗脱液实现 Cr(VI) 的洗脱. 芯片中的溶液靠离心力驱动, 从而实现多个样品的同时操控, 并将此方法实际应用于瓶装饮用水和生活污水中 Cr 的形态分析^[47, 54].

另外, 本课题组 Zhao 等^[44, 55]以 CTAB、TEOS 和 MPTMS 为原料, 提出了一种在非水三元弱碱性溶剂体系中, 通过“一步”Sol-gel 法制备巯基功能化有机-无机杂化整体柱的新方法. 此方法明显改善巯基整体柱的贴壁性、通透性和机械强度, 且使巯基分布更均匀, 具有良好的重现性和再生性, 能够在较宽的 pH 范围内选择性吸附 As(III) 而不吸

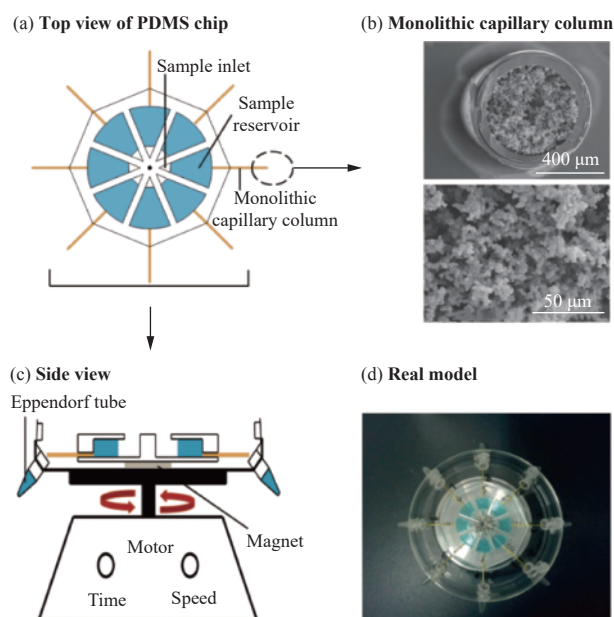


图 4 离心微流控平台示意图

(a) PDMS 芯片的俯视图, (b) 毛细管整体柱的 SEM 图像, (c) 离心微流控平台的侧视图, (d) 本工作中使用的实物模型^[54]

Fig. 4 Schematic diagram of centrifugal microfluidic platform

(a) top view of a PDMS chip, (b) SEM of a monolithic capillary column, (c) side view of centrifugal microfluidic platform, (d) real model used in this work^[54]

附 As(V). 利用含有 0.01 mol/L KIO_3 的 3% HNO_3 溶液(v/v)作为洗脱液实现对 As 的洗脱, 实际应用于河水和雨水中 As 的形态分析. 并以 CTAB、CES、TEOS 为原料, 通过“一锅法”合成了一种羧基功能化的有机-无机杂化整体柱(TMOS-co-CES 杂化整体柱), 在 pH 4.0 ~ 9.0 的宽范围内, 羧基电离带负电, 可以通过静电相互作用实现材料对低价态带正电 Cr(III) 和 Sb(III) 的选择性吸附, 而不吸附高价态带负电的 Cr(VI) 和 Sb(V), 实现了同时对无机铬和锑的形态分析. 并且该材料可以通过温和的洗脱剂(10% HNO_3 , v/v)洗脱目标分析物, 可重复使用并对仪器更加友好, 进一步将该方法实际应用于湖水、雨水和污水中的 Cr、Sb 形态分析^[55-56]. 在此基础上, 我们还以 TEOS、MPTMS、AEAPTES 为原料, 通过一锅法合成了巯基/氨基双功能化的有机-无机杂化整体柱, 可实现 As(III) 和 As(V) 的同时吸附, 并采用分步洗脱策略, 首先以 3% (v/v) HNO_3 洗脱 As(V), 再使用 15% (m/v) 巯基琥珀酸(MSA)洗脱剂, 该洗

脱机制依靠 MSA 与 As(III) 之间螯合作用而非氧化作用,能够在不改变 As(III) 形态的条件下实现对 As(III) 的洗脱,并将该方法实际应用于河水及雨水中 As 形态的分析^[55, 57]. 同时还以 TMOS、CES、AEAPTES 为原料通过一锅法合成了一种氨基/羧基双功能化的有机-无机杂化整体柱(A&C-HMC),对无机铬进行形态分析. 在不改变铬形态的条件下,在不同的 pH 条件下分别对 Cr(III) 和 Cr(VI) 进行选择吸附,并用 10% (v/v) HNO₃ 进行洗脱. 建立了对两种无机铬形态进行快速分离富集的方法,并将其实际应用于自来水、江水、河水中 Cr 的形态分析^[55, 58].

本课题组 Sun 等^[59-60] 利用硫-烯点击反应,以 MSA、 γ -甲基丙烯酸甲酯三甲氧基硅烷(γ -MAPS)和 TMOS 作为反应单体,一锅法合成了羧基功能化杂化整体柱. 通过调节 pH,可以实现选择性吸附 Cr(III),而不吸附 Cr(VI). 后续利用 1 mol/L 的盐酸进行洗脱从而实现对无机铬的元素形态分析,并实

际应用于江水、湖水、河水等实际样品中铬的形态分析.

2 总结与展望

本文系统综述了有机-无机杂化材料在元素形态分析领域的应用进展,重点梳理了其结合 SPE 及其衍生技术(如 dSPE、MSPE、SPME 及整体柱技术)的相关研究. 研究表明,有机-无机杂化材料兼具有机官能团的高选择性与无机骨架的优良机械稳定性、孔结构可控性和耐酸碱性能,使其在复杂基质中对不同元素形态 [如 As(III)/As(V)、Cr(III)/Cr(VI)、Hg²⁺/CH₃Hg⁺等] 的分离富集展现出显著优势.

如表 1 总结所列,通过合理设计功能基团(如巯基、氨基、羧基等)及其组合,能够实现对特定元素形态的选择性吸附或同时吸附,并结合分步洗脱实现分离,继而选用 ICP-MS、AFS 等高灵敏度检测手段,实现对痕量元素形态的准确分析. 此外,基于整体柱的管内固相微萃取技术,因制备简便、通透性

表 1 不同元素形态的有机-无机杂化固相萃取材料及分析方法

Table 1 Different organic-inorganic hybrid solid-phase extraction materials and analytical methods for elemental speciation

类别	元素形态	吸附材料	分析方法	方法线性范围/($\mu\text{g/L}$)	样品	参考文献
固相萃取	As(III)/As(V)	TFMS	ICP-MS	0.2 ~ 50	河水、雨水	[44-45]
	As(III)/As(V)	MP-AAP	ICP-MS	0.1 ~ 100	环境水样	[46-47]
分散固相萃取	Cr(III)/Cr(VI)	CFMS	ICP-MS	0.05 ~ 4	雨水、湖水、河水	[35, 45]
	Hg ²⁺ /CH ₃ Hg ⁺	POSS-SH	AFS	0.005 2 (Hg ²⁺); 0.01 ~ 2 (CH ₃ Hg ⁺)	湖水、海水、 化妆品提取物	[48]
磁固相萃取	Sb(III)/Sb(V)	C ₈ -Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	ICP-MS	0.05 ~ 10	环境水样	[47, 49]
	Cr(III)/Cr(VI)	MDIIP	ICP-MS	0.1 ~ 100	饮用水、环境水、 土壤、树叶	[36]
固相微萃取	As(III)/As(V)	AEAPTES-硅胶杂化整体柱	ICP-MS	0.005 ~ 10	瓶装水、自来水、 湖水	[47, 53]
	Cr(III)/Cr(VI)	集成毛细管整体柱的离心微流控平台	ICP-MS	0 ~ 100	瓶装饮用水、 生活污水	[47, 54]
	As(III)/As(V)	巯基功能化有机-无机杂化整体柱	ICP-MS	0.2 ~ 50	河水、雨水	[44, 55]
	Cr(III)/Cr(VI); Sb(III)/Sb(V)	TMOS-co-CES杂化整体柱	ICP-MS	0.05 ~ 100	湖水、雨水、污水	[55-56]
	As(III)/As(V)	巯基/氨基双功能有机-无机杂化整体柱	ICP-MS	0.1 ~ 100	河水、雨水	[55, 57]
	Cr(III)/Cr(VI)	A&C-HMC	ICP-MS	0.05 ~ 100	江水、湖水、河水	[55, 58]
	Cr(III)/Cr(VI)	羧基功能化有机-无机杂化整体柱	ICP-MS	0.05 ~ 50	江水、湖水、河水	[59-60]

好、易于集成和自动化,已成为元素形态分析中具有潜力的前处理方法。

然而,有机-无机杂化材料对元素形态的分析还具备一定的挑战。例如,目前形态分析仍依赖实验室大型仪器。未来可探索将有机-无机杂化材料与便携式电化学传感器、手持式拉曼光谱仪或微等离子体发射光谱仪联用,实现重金属形态的现场快速检测。例如,在移液器吸头内原位合成有机-无机杂化整体柱进行分离富集并与便携式检测仪器联用,可实现现场取样并检测。另外,现有研究多集中在加标水样或简单基质中,面对高盐海水、血液、尿液、土壤提取液等复杂样品,有机-无机杂化材料易出现非特异性吸附、孔道堵塞或功能基团失活等问题。未来应考虑进一步提高材料的抗干扰能力,使其能够在更复杂的基质中进行形态分析。

参考文献:

- [1] Ma L, Wang L, Tang J, et al. Arsenic speciation and heavy metal distribution in polished rice grown in Guangdong Province, Southern China[J]. *Food Chemistry*, 2017, 233: 110-116.
- [2] Srivastava N K, Majumder C B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(1): 1-8.
- [3] Khraishieh M A M, Al-degs Y S, McMinn W A M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 99(2): 177-184.
- [4] Khan A, Khan S, Khan M A, et al. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(18): 13772-13799.
- [5] Zheng F, Hu B. Novel bimodal porous N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane-silica monolithic capillary microextraction and its application to the fractionation of aluminum in rainwater and fruit juice by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(1): 9-18.
- [6] Michalke B. The coupling of LC to ICP-MS in element speciation-Part II: recent trends in application[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21(3): 154-165.
- [7] Duncan E G, Maher W A, Foster S D, et al. Dimethylarsenate (DMA) exposure influences germination rates, arsenic uptake and arsenic species formation in wheat[J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 44-54.
- [8] Helgesen H, Larsen E H. Bioavailability and speciation of arsenic in carrots grown in contaminated soil[J]. *Analyst*, 1998, 123(5): 791-796.
- [9] Thomas P, Finnie J K, Williams J G. Feasibility of identification and monitoring of arsenic species in soil and sediment samples by coupled high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12(12): 1367-1372.
- [10] Jiang H M, Yang T, Wang Y H, et al. Magnetic solid-phase extraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental waters[J]. *Talanta*, 2013, 116: 361-367.
- [11] Leghouchi E, Laib E, Guerbet M. Evaluation of chromium contamination in water, sediment and vegetation caused by the tannery of Jijel (Algeria): a case study[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 153(1): 111-117.
- [12] Megharaj M, Avudainayagam S, Naidu R. Toxicity of hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery waste[J]. *Current Microbiology*, 2003, 47(1): 51-54.
- [13] Michalke B. Element speciation definitions, analytical methodology, and some examples[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003, 56(1): 122-139.
- [14] Béni Á, Karosi R, Posta J. Speciation of hexavalent chromium in waters by liquid-liquid extraction and GFAAS determination[J]. *Microchemical Journal*, 2007, 85(1): 103-108.
- [15] Zhao B S, He M, Chen B 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.
- [16] Zambrzycka E, Kiedysz U, Wilczewska A Z, et al. A novel ion imprinted polymer as a highly selective sorbent for separation of ruthenium ions from environmental samples[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(12): 3096-3105.
- [17] Salarian M, Ghanbarpour A, Behbahani M, et al. A metal-organic framework sustained by a nanosized Ag₁₂ cuboctahedral node for solid-phase extraction of ultra traces of lead(II) ions[J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181(9-10): 999-1007.
- [18] Sohrabi M R, Matbouie Z, Asgharinezhad A A, et al. Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) using a

- magnetic metal-organic framework, and their determination by FAAS[J]. *Microchimica Acta*, 2013, 180 (7-8): 589-597.
- [19] Fan J, Wu C L, Xu H Z, et al. Chemically functionalized silica gel with alizarin violet and its application for selective solid-phase extraction of lead from environmental samples[J]. *Talanta*, 2008, 74(4): 1020-1025.
- [20] Meng J W, Wang L P, Liu A Q, et al. Itemized determination of As, Sb, Bi, Se, and Ge in graphite sample by HG-AFS with high-temperature microwave digestion[J]. *Analytical Sciences*, 2024, 40(6): 1071-1080.
- [21] Wang M, Zhong Y Z, Qin J P, et al. Determination of total selenium in food samples by d-CPE and HG-AFS[J]. *Food Chemistry*, 2017, 227: 329-334.
- [22] Pan J F, Li Q, Zhou D H, et al. Ultrasensitive aptamer biosensor for arsenic (III) detection based on label-free triple-helix molecular switch and fluorescence sensing platform[J]. *Talanta*, 2018, 189: 370-376.
- [23] Gong X J, Liu Y, Yang Z H, et al. An "on-off-on" fluorescent nanoprobe for recognition of chromium(VI) and ascorbic acid based on phosphorus/nitrogen dual-doped carbon quantum dot[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 968: 85-96.
- [24] Yang H, He L, Long Y W, et al. Fluorescent carbon dots synthesized by microwave-assisted pyrolysis for chromium(VI) and ascorbic acid sensing and logic gate operation[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 205: 12-20.
- [25] Tang W X, Wang Z Z, Yu J, et al. Internal calibration potentiometric aptasensors for simultaneous detection of Hg^{2+} , Cd^{2+} , and As^{3+} based on a screen-printed carbon electrodes array[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(14): 8337-8344.
- [26] Cheng G L, He M, Peng H Y, et al. Dithizone modified magnetic nanoparticles for fast and selective solid phase extraction of trace elements in environmental and biological samples prior to their determination by ICP-OES[J]. *Talanta*, 2012, 88: 507-515.
- [27] Suleiman S J, Hu B, Pu X L, et al. Nanometer-sized zirconium dioxide microcolumn separation/preconcentration of trace metals and their determination by ICP-OES in environmental and biological samples[J]. *Microchimica Acta*, 2007, 159(3-4): 379-385.
- [28] Huang C Z, Hu B, Jiang Z C. Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in natural waters by dimercaptosuccinic acid modified mesoporous titanium dioxide micro-column on-line separation and inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(5): 454-460.
- [29] Peng H Y, Zhang N, He M, et al. Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethyl-amino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS[J]. *Talanta*, 2015, 131: 266-272.
- [30] Hsu K C, Lee C F, Tseng W C, et al. Selective and eco-friendly method for determination of mercury(II) ions in aqueous samples using an on-line AuNPs-PDMS composite microfluidic device/ICP-MS system[J]. *Talanta*, 2014, 128: 408-413.
- [31] Chen S Z, Guo X L, He Y Y, et al. Titanium dioxide nanotubes for speciation of inorganic arsenic in environmental water samples by ICP-MS[J]. *Atomic Spectroscopy*, 2013, 34(4): 113-118.
- [32] He M, Huang L J, Zhao B S, et al. Advanced functional materials in solid phase extraction for ICP-MS determination of trace elements and their species - a review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 973: 1-24.
- [33] Zhang J, Chen B B, Wang H, et al. Facile chip-based array monolithic microextraction system online coupled with ICP-MS for fast analysis of trace heavy metals in biological samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(12): 6878-6885.
- [34] Yin J, Hu B, He M, et al. Polymer monolith microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace Cd, Tl, and Pb in human serum and urine[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 24(1): 76-82.
- [35] Zhu Q Y, Zhao L Y, Sheng D, et al. Speciation analysis of chromium by carboxylic group functionalized mesoporous silica with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2019, 195: 173-180.
- [36] Pan Y F, Zhang S, Yang J, et al. A novel pretreatment strategy for non-aggressive chromium speciation based on a sole bifunctional magnetic ion-imprinted nanocomposite with mild freezing grinding[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2026, 1403: 345407.
- [37] Wan Q Q, Liu H, Deng Z W, et al. A critical review of molecularly imprinted solid phase extraction technology[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(10): 401.
- [38] Jalili V, Barkhordari A, Ghiasvand A. A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: a review of reviews[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 152: 104319.
- [39] Cheng N, Ren L, Xu X, et al. Application of organic-inorganic hybrids in lithium batteries[J]. *Materials*

- Today Physics, 2020, 15: 100289.
- [40] Ananikov V P. Organic-inorganic hybrid nanomaterials[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(9): 1197.
- [41] Wei Y, Zhang J, Wang X, et al. Amplified fluorescent aptasensor through catalytic recycling for highly sensitive detection of ochratoxin A[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 65: 16-22.
- [42] Chen S Z, Zhu Li, Lu D B, et al. Separation and chromium speciation by single-wall carbon nanotubes microcolumn and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Microchimica Acta*, 2010, 169(1-2): 123-128.
- [43] Huang J F, Lin B, Yu Q W, et al. Determination of fluoroquinolones in eggs using in-tube solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 384(5): 1228-1235.
- [44] Zhao L Y, Zhu Q Y, Zhang X Q, et al. Preparation and analytical application of novel thiol-functionalized solid extraction matrices: from mesoporous silica to hybrid monolithic capillary column[J]. *Talanta*, 2018, 189: 517-526.
- [45] 朱青云. 功能化介孔二氧化硅的制备及其在元素形态分析中的应用 [D]. 南京: 南京大学, 2018. [ZHU Qingyun. Preparation of functionalized mesoporous silicas and the application in elemental speciation analysis[D]. Nanjing: Nanjing University, 2018.]
- [46] Li P, Zhang X Q, Chen Y J, et al. One-pot synthesis of thiol- and amine-bifunctionalized mesoporous silica and applications in uptake and speciation of arsenic[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(90): 49421-49428.
- [47] 李彭. 分离新技术在元素形态分析中的应用 [D]. 南京: 南京大学, 2014. [LI Peng. Novel separation techniques for elemental speciation analysis[D]. Nanjing: Nanjing University, 2014.]
- [48] Wang W J, Chen M L, Chen X W, et al. Thiol-rich polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel adsorbent for mercury adsorption and speciation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242: 62-68.
- [49] Li P, Chen Y J, Hu X, et al. Magnetic solid phase extraction for the determination of trace antimony species in water by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2015, 134: 292-297.
- [50] 潘怡帆, 张锋, 高薇, 等. 磁性离子印迹技术用于元素形态分离分析 [J]. 色谱, 2022, 40(11): 979-987. [PAN Yifan, ZHANG Feng, GAO Wei, et al. Magnetic ion imprinting techniques for the separation and analysis of elemental speciation[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 40(11): 979-987.]
- [51] Wicczorek M N, Zhou Wei, Jeleń H H, et al. Automated sequential SPME addressing the displacement effect in food samples[J]. *Food Chemistry*, 2024, 439: 138093.
- [52] Ou J J, Lin H, Zhang Z B, et al. Recent advances in preparation and application of hybrid organic-silica monolithic capillary columns[J]. *Electrophoresis*, 2013, 34(1): 126-140.
- [53] Li P, Zhang X Q, Chen Y J, et al. A sequential solid phase microextraction system coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation of inorganic arsenic[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(12): 4205-4211.
- [54] Li P, Chen Y J, Lian H Z, et al. A centrifugal microfluidic platform integrating monolithic capillary columns for high-throughput speciation of chromium[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(10): 1785-1790.
- [55] 赵灵瑜. 新型有机-无机杂化整体柱的制备及其在元素形态分析中的应用 [D]. 南京: 南京大学, 2019. [ZHAO Lingyu. Preparation of novel organic-inorganic hybrid monolithic columns and the application in elemental speciation analysis[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019.]
- [56] Zhao L Y, Fei J J, Lian H Z, et al. Simultaneous speciation analysis of chromium and antimony by novel carboxyl-functionalized hybrid monolithic column solid phase microextraction coupled with ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(8): 1693-1700.
- [57] Zhao L Y, Zhu Q Y, Mao L, et al. Preparation of thiol- and amine-bifunctionalized hybrid monolithic column via "one-pot" and applications in speciation of inorganic arsenic[J]. *Talanta*, 2018, 192: 339-346.
- [58] Zhao L Y, Fei J J, Lian H Z, et al. Development of a novel amine- and carboxyl-bifunctionalized hybrid monolithic column for non-invasive speciation analysis of chromium[J]. *Talanta*, 2020, 212: 120799.
- [59] Sun Y L, Zhao L Y, Lian H Z, et al. Carboxyl-functionalized hybrid monolithic column prepared by "thiolene" click reaction for noninvasive speciation analysis of chromium with inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1137: 85-93.
- [60] 孙悦伦. 有机-无机杂化整体柱的合成方法研究并用于铬形态和凝血酶分析 [D]. 南京: 南京大学, 2021. [SUN Yuelun. Synthesis of organic-inorganic hybrid monolithic column and their application on analysis of chromium species thrombin[D]. Nanjing: Nanjing University, 2021.]