

碳纳米管在分离科学中的应用研究进展

武春霞, 王 春, 王 志*

(河北省生物无机化学重点实验室, 河北农业大学理学院, 河北 保定 071001)

摘要 : 碳纳米管(CNTs)作为一种新型纳米材料已在材料、催化、吸附分离等诸多领域得到了广泛的应用。本文对近年来 CNTs 在分离科学中的应用研究进展进行了简要评述, 主要讨论了 CNTs 在固相萃取、固相微萃取、膜萃取、色谱固定相和毛细管电泳固定相等方面的应用。

关键词 : 碳纳米管 ; 分离分析 ; 综述

中图分类号 : O658 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-8713(2011)01-0006-09

Research developments for the applications of carbon nanotubes in separation science

WU Chunxia, WANG Chun, WANG Zhi*

(Key Laboratory of Bioinorganic Chemistry of Hebei Province, College of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China)

Abstract : As a novel nanomaterial, carbon nanotubes (CNTs) have been extensively applied in many fields such as material, catalysis, adsorption and separation, etc. The applications of CNTs in separation science, such as in solid phase extraction (SPE), solid phase microextraction (SPME) and membrane extraction, and as stationary phase for chromatographic separation and capillary electrophoresis (CE) are reviewed in the paper.

Key words : carbon nanotubes (CNTs); separation analysis ; review

纳米材料在分析化学中的应用是目前国内外研究的一个热点领域^[1], 近年来富勒烯、金纳米粒子以及碳纳米管(CNTs)等纳米粒子在分析分离科学中得到了广泛的应用。1991 年日本科学家 Iijima^[2]利用真空电弧蒸发石墨电极, 首次发现了具有纳米尺寸的碳多层管状物, 即多壁碳纳米管(MWCNTs)。1992 年 Ebbsen 等^[3]提出了实验室规模合成 CNTs 的方法, 促进了 CNTs 性质和应用研究的快速发展。CNTs 的发现引起了物理界、化学界和材料科学界的极大关注^[4]。

CNTs 是由碳六元环构成的类石墨平面卷曲成无缝筒状的纳米级中空管, 其中每个碳原子通过 sp^2 杂化与周围 3 个碳原子发生完全键合^[5]。根据构成管壁碳原子的层数不同, 可将 CNTs 分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和 MWCNTs 两种形式; 又可根据 CNTs 的螺旋角将其分为螺旋和非螺旋两种^[6]。SWCNTs 由单层石墨片同轴卷绕构成, 其侧

面由碳原子六边形排列组成, 两端由碳原子的五边形封顶, 管径一般为 10 ~ 20 nm, 长度一般可达数十微米, 甚至长达 20 cm^[7]。MWCNTs 一般由几层到几十层石墨片同轴卷绕构成, 层间间距为 0.34 nm 左右, 与石墨层间距(0.34 nm)相当, 其典型的直径和长度分别为 2 ~ 30 nm 和 0.1 ~ 50 μm 。CNTs 的长度和直径比一般都在 1000 以上, 实际上可忽略两端的影响, 因此可认为是典型的一维物质^[8]。构成 SWCNTs 的碳原子都处在表面位置, 其 CNTs 的内腔中没有原子, 因此它是同时具有表面和内表面的物质, 具有较大的比表面积^[9]。理论计算表明 CNTs 的比表面积可在 50 ~ 1315 m^2/g 的较大范围内变化^[10]。

CNTs 因尺寸小、机械强度高、比表面积大、电导率高、耐酸、耐碱、耐高温和化学稳定性高、界面效应强、易于共价功能化修饰等特点而具有独特的机械、物理、化学性能, 在工程材料、催化、吸附-分离、

* 通讯联系人: 王志, 教授, 博士生导师, 研究方向为色谱分析。Tel : (0312) 7521513, E-mail : zhiwang1963@ yahoo. com. cn.

基金项目: 河北省自然科学基金项目(No. B2010000657)。

收稿日期: 2010-09-13

储能器件、电极材料等诸多领域中具有重要的应用前景^[11]。

本文对近年来 CNTs 在分离分析中的应用研究进展进行简要评述,主要讨论 CNTs 在固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、膜萃取、色谱固定相和毛细管电泳(CE)假固定相等方面的应用研究。

1 CNTs 作为 SPE 吸附剂的应用

相对于平面碳,CNTs 对亲脂分子有更强的吸附力。CNTs 间的 π - π 键相互作用、大的比表面积及其中空结构使得其能够有选择的、可逆的吸附某些化合物。一般 MWCNTs 比 SWCNTs 的吸附能力更强。利用 CNTs 对化合物的吸附能力,已将其用作 SPE 小柱的吸附材料以萃取金属离子、有机金属化合物以及各类芳香化合物。

2001 年 Long 等^[12]首次使用 MWCNTs 作为吸附剂以除去废物燃烧后产生的二恶英,结果表明在 CNTs 上的二恶英的解吸温度、解吸活化能、Langmuir 常数比活性炭和 γ - Al_2O_3 高得多。在低浓度区内,CNTs 的吸附量比活性炭高 10^{34} 倍,此 CNTs 比活性炭对二恶英有更高的去除效率。

随后,Cai 等^[13]将 MWCNTs 填装在萃取柱上作为 SPE 的吸附剂分离和富集了水样中的双酚 A、4-壬基酚和 4-辛基酚。他们首先将 3 种分析物吸附在已活化的 MWCNTs 填充柱中,用 5 mL 10% 的甲醇水溶液淋洗萃取柱以除去样品中的杂质,再用 2.5 mL 甲醇将目标分析物洗脱下来,用高效液相色谱法(HPLC)分离检测。该方法的线性范围和检出限分别为 0.2 ~ 200 mg/L 和 0.018 ~ 0.083 mg/L,加标回收率为 89.8% ~ 104.2%。实验还对比了用 MWCNTs 和传统的 C_{18} 、XAD-2 共聚物作为吸附剂的萃取效率,结果表明 MWCNTs 和 C_{18} 对于 4-壬基酚和 4-辛基酚的萃取效率相当,但对于极性化合物(如双酚 A),MWCNTs 的萃取效率比 C_{18} 高;而 MWCNTs 对 3 种分析物的萃取效率均高于 XAD-2 共聚物。这是因为 CNTs 表面呈六边形排列的碳原子和 3 种分析物的苯环间强的相互作用增强了 MWCNTs 和分析物间的作用力。该研究组用同样的方法测定了水样中的邻苯二甲酸酯类化合物^[14]和磺胺类药物^[15]。

CNTs 作为 SPE 吸附剂还可用于萃取复杂基质样品。Wang 等^[16]将分析物经超声萃取和 MWCNTs 萃取浓缩、净化后,经气相色谱-质谱(GC-MS)进行分离检测,建立了测定猪肉中 4 种苯二氮类药物(安定、艾司唑仑、阿普唑仑和三唑仑)的新方法。

该方法的检出限为 2 ~ 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均加标回收率为 75% ~ 104%,相对标准偏差(RSD)在 1.3% ~ 10% 之间。随后该研究组还以 MWCNTs 作为 SPE 吸附剂和 GC-MS/MS 联用测定了猪肉中的巴比妥类药物残留^[17],方法的检出限低(0.1 ~ 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$),回收率高(75% ~ 96%),RSD 在 2.1% ~ 7.8% 之间。Ravelo-Pérez 等^[18]以 MWCNTs 作为 SPE 吸附剂和 GC 联用同时测定了苹果、葡萄、橘子和凤梨果汁中的 8 种有机磷农药,并指出 MWCNTs 作为 SPE 吸附材料的优势在于(1)进行 SPE 前仅需将样品溶解及调节 pH 值,无需复杂的处理过程;(2)吸附剂用量少(40 mg);(3)萃取效率和选择性较高,色谱分离时无杂质干扰;(4)SPE 成本低,快速,并可同时萃取多个样品。

在线 SPE 与色谱分析联用在环境分析中的应用日益广泛。在线萃取使萃取效率大大提高,减少了操作者与有毒试剂接触的机会,缩短了分析时间,实现了样品前处理及分离分析的优化组合,为科学研究和分析监测提供了便捷的手段。Fang 等^[15]将 MWCNTs 在线 SPE 和 HPLC 联用同时测定了鸡蛋和猪肉中的 10 种磺胺类药物。该方法的检出限为 4.1 ~ 10 ng/L,RSD 在 2.5% ~ 7.8% 之间。这种在线萃取方式使得样品预处理和 HPLC 分离检测同时进行,大大缩短了操作时间,因此是一种简单、高效、灵敏的测定方法。此外,CNTs 作为 SPE 吸附剂,还用于测定不同样品基质中的酚类物质^[19]、阿特拉津、西玛津^[20]、氰草津^[21]、磺酰胺类除草剂^[22]、滴滴涕^[23]、氯苯^[24]、四环素^[25]和多环芳烃^[26]等,均取得了较满意的结果。CNTs 作为 SPE 吸附材料展现出了广泛的应用前景。

水中微量重金属元素或微量的有机物会危害人体健康,但常规的吸附剂很难满足要求,纳米管优异的吸附性和尺寸效应为这一领域的研究提供了新的选择。已有人研究了 CNTs 对水溶液中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等无机离子的吸附效果^[27-29],结果表明 CNTs 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 等无机离子的比表面积吸附量是活性炭的十几倍甚至几十倍。

CNTs 还能够被共价功能化修饰,如在其壁上引入羟基、羧基和羰基等官能团,或将 CNTs 共价固定在固相载体(如硅胶或钢管)上。Suárez 等^[30]首次证明了羧基化的 SWCNTs 作为 SPE 吸附剂的优势,成功测定了人体尿样中的非甾体类抗炎药物。他们将羧基化的 SWCNTs 键合在多孔玻璃上,使其垂直排列在玻璃表面。萃取过程中,在非甾体类抗炎药物的芳香基团和羧基化的 CNTs 之间产生 π - π

键相互作用,药物的羧基基团则通过氢键和羧基化的 CNTs 端的羧基结合,因此,萃取的选择性和富集倍数大大提高。该方法的 RSD 为 5.4% ~ 7.4%,检出限低至 1.6 ~ 2.6 $\mu\text{g/L}$,样品加标回收率高达 98.6% ~ 102.2%。

Du 等^[31]建立了以羧基化 MWCNTs 作为 SPE 吸附剂在线提取蛋清中的溶菌酶的新方法。MWCNTs 经氧化和提纯后装入 SPE 柱,通过流动注射系统实现对蛋清中溶菌酶的在线选择性萃取,以碳酸盐缓冲溶液定量洗脱,进样量为 2 mL 时,富集倍率为 12,吸附率和洗脱率均为 100%。实验结果表明,该方法所用试剂量少,提取速度快,且得到的溶菌酶纯度较高。

El-Sheikh 等^[32]系统考察了不同直径、不同长度及用不同氧化剂(硝酸、过氧化氢和过硫酸铵)氧化的 CNTs 的吸附能力,并建立了 SPE-HPLC 法测定环境水样中阿特拉津、残杀威和杀扑磷的方法。结果表明:短而粗(长度:1 ~ 2 μm ;直径:40 ~ 100 nm)的 MWCNTs 对于目标分析物尤其是杀扑磷的富集效率比长的 MWCNTs(长度:5 ~ 10 μm ;直径:10 ~ 40 nm)的高,且回收率是长 MWCNTs 的两倍;用硝酸氧化的 MWCNTs 的吸附能力大大提高,而用过氧化氢和过硫酸铵氧化的 MWCNTs 吸附能力基本不变,但农药的回收率降低。Liang 等^[33]用硝酸对 CNTs 进行衍生后萃取水样中的镉、锰和镍离子,然后再用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定,结果令人满意。

此外,从 CNTs 的结构可以看出,其具有极性键和高的纵横比(长度和直径的比值),因此不易溶于水,且极易自发聚集。CNTs 的易聚集性和高度的柔软性使得其更易紧密堆积成束状,这就大大降低了它的实际比表面积,也不利于 CNTs 的纯化和表征。但是通过加入一些化学修饰剂如表面活性剂(SAA)等可以改善 CNTs 的溶解度。现在,美国科学家的一项研究发现在溶液中加入十二烷基苯磺酸钠可以有效地使 CNTs 分散在水中^[34],这个发现促进了 CNTs 的应用。Li 等^[35]将阳离子表面活性剂涂覆在羧基化后的 MWCNTs 上,使其通过疏水作用和离子化作用形成半胶束或类胶束(admicelle)聚集在 CNTs 表面,从而得到一种新的吸附剂,即半胶束 MWCNTs,并首次将其作为 SPE 吸附剂和原子荧光法联用测定了环境水样中的砷。

CNTs 还可作为微 SPE(μ -SPE)的吸附剂。 μ -SPE 和 SPE 一样,其萃取过程包括分析物的吸附和解吸,但它比 SPE 使用的有机溶剂少,富集效率高。

Basheer 等^[36]用多孔的聚丙烯膜包裹的 MWCNTs 作为 μ -SPE 的吸附剂和 GC-MS 联用测定了环境水样中的有机磷农药。他们将 MWCNTs 填装在聚丙烯膜中,将膜两端热封以保护 MWCNTs,使杂质大分子不能进入膜内,因此不需要其他的净化过程。并指出与中空纤维保护的 SPME 及顶空 SPME 相比, μ -SPE 是一种更加快速、准确、高效的样品预处理方法。最近,Sae-Khow 等^[37]对比了 MWCNTs、SWCNTs 以及自组装 CNTs 作为 μ -SPE 探针涂层对 2-硝基苯酚、2,6-二氯苯胺和萘的吸附能力,并解释了其吸附机理。

作为萃取材料,CNTs 不仅可以用于 SPE 柱中,还可用于其他萃取模式。Zheng 等^[38]用 SWCNT-纸(SWCNT-paper system)萃取富集甲基乙基酮、甲苯和甲基磷酸二甲酯。这种萃取体系可在低温下从蒸汽中萃取有机化合物而在高温下解吸后进行分析。在测定土壤中磺酰脲类除草剂的试验中,我们将 MWCNTs 用作分散 SPE 的吸附剂以除去萃取液中的杂质,结果表明其净化效果与 C18 相当^[39]。

CNTs 作为 SPE 中的吸附剂的应用已日益广泛,但也面临着许多挑战,最主要的是如何得到纯净、性能良好的材料并用于例行分析。商业化的 CNTs 是由不同直径和长度的 CNTs 组成的,这会显著地影响 CNTs 的性能和吸附过程,从而影响方法的灵敏度。CNTs 作为 SPE 吸附剂的应用实例见表^[13-26,30-33,35-37,39-57]。

2 CNTs 作为 SPME 吸附剂的应用

SPME 是近年来在 SPE 基础上发展起来的一种简便、快速、无溶剂的样品分析前处理新技术。在 SPME 技术的应用中,纤维涂层起着核心的作用。目前,商用纤维涂层主要有聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚丙烯酸酯(PA)、PDMS/二乙烯基苯(DVB)和碳分子筛(Carboxen)/PDMS 等。商用纤维表面固相涂层种类有限,且价格高、使用寿命短、使用温度低,易折断,使它的广泛使用受到了一定限制。因此,发展高选择性、大容量、热稳定性好、吸附及解吸速度快的涂层材料是 SPME 技术发展的重要研究方向。碳纳米材料如多晶石墨、低温玻璃碳和活性炭等均已被成功用于 SPME 的涂层。

作为新型的碳纳米材料,CNTs 也被首次用作 SPME 纤维探头的涂层材料,用于萃取和测定环境和食品样品中的多溴联苯醚^[58]。首先将熔融的石英纤维(2 cm)在丙酮中浸泡 3 h,除去其外层的聚酰亚胺,用水清洗干净后于室温下风干;超声使 MWCNTs 粉末均匀分散于二甲基甲酰胺溶液中,得

表 1 CNTs 作为固相(微)萃取吸附剂的应用
Table 1 Applications of carbon nanotubes as adsorbents in solid-phase (micro)extraction

CNTs ¹⁾	Extraction technique ²⁾	Sample	Analyte	Combined technique ³⁾	Ref.
MWCNTs	SPE	water	bisphenol A , 4- <i>n</i> -nonylphenol , 4- <i>tert</i> -octylphenol	HPLC-FD	[13]
MWCNTs	SPE	water	phthalate esters	HPLC	[14]
MWCNTs	OL-SPE	eggs , pork	sulfonamides	HPLC-UV	[15]
MWCNTs	SPE	pork	benzodiazepine residues	GC-MS	[16]
MWCNTs	SPE	pork	barbiturates	GC-MS/MS	[17]
MWCNTs	SPE	fruit juices	organophosphorus pesticides	GC-NPD	[18]
CNTs	SPE	water	phenolic compounds	UV	[19]
MWCNTs	SPE	water	atrazine , simazine	HPLC-DAD	[20]
MWCNTs	SPE	water	atrazine , propoxur , methidathion	HPLC	[21]
MWCNTs	SPE	water	sulfonylurea herbicides	HPLC-DAD	[22]
MWCNTs	SPE	water	DDT and its metabolites	HPLC-UV	[23]
MWCNTs	SPE	water	chlorobenzene	GC-MS	[24]
MWCNTs	SPE	water	tetracycline	CE	[25]
MWCNTs	SPE	water	polycyclic aromatic hydrocarbons	GC-MS	[26]
c-SWCNTs	SPE	urine	non-steroidal anti-inflammatory drugs	CE-MS	[30]
MWCNTs	OL-SPE	egg-white	lysozyme	UV	[31]
MWCNTs	SPE	water	atrazine , propoxur , methidathion	HPLC	[32]
MWCNTs	SPE	water	Cd , Mg , Ni	ICP-AES	[33]
MWCNTs	SPE	water	arsenic	AFS	[35]
MWCNTs	μ -SPE	sewage sludge	organophosphorus pesticides	GC-MS	[36]
CNTs	μ -SPE	water	2-nitrophenol , naphthalene , 2- β -dichloroaniline	HPLC-UV	[37]
MWCNTs	DSPE	soil	sulfonylurea herbicides	HPLC-DAD	[39]
SWCNTs , MWCNTs	SPE	water	cephalosporins antibiotics , sulfonamides , phenolic compounds	HPLC	[40]
MWCNTs	SPE	water	chlorophenols	HPLC	[41]
MWCNTs	SPE	food contact materials	bisphenol diglycidyl ethers	HPLC-MS/MS	[42]
MWCNTs	SPE	water , soil	atrazine and its metabolites	GC-MS	[43]
MWCNTs	SPE	water	polycyclic aromatic hydrocarbons	HPLC-UV	[44]
MWCNTs	SPE	water	propoxur , atrazine , methidathion	HPLC	[45]
c-MWCNTs	SPE	water	linear alkylbenzene sulfonates	HPLC-UV	[46]
MWCNTs	SPE	water	carbofuran , prometryn , fenitrothion	GC-MS	[47]
MWCNTs , c-SWCNTs	SPE	virgin olive oils	chlortoluron , diuron , simazine	GC-MS	[48]
MWCNTs	SPE	water	diazinon	HPLC-UV	[49]
MWCNTs	SPE	water	fungicides , prometryn	HPLC	[50]
MWCNTs	SPE	water	fenpropathrin , cyhalothrin , deltamethrin	HPLC	[51]
MWCNTs	SPE	water	organochlorine pesticides , polychlorinated biphenyls	GC-ECD	[52]
MWCNTs	SPE	milk	tetracycline	HPLC	[53]
MWCNTs	SPE	water	organochlorine pesticides	GC-ECD	[54]
MWCNTs	SPE	water	organophosphorus pesticides	GC	[55]
MWCNTs	SPE	water	heavy metal ions	FAAS	[56]
Oxidized SWCNTs	SPE	water	Cu , Co , Pb	ICP-MS	[57]
MWCNTs	SPME	water , milk	polybrominated diphenyl ethers	GC-ECD	[58]
SWCNTs	SPME	human urine	methyl <i>tert</i> -butyl ether , ethyl <i>tert</i> -butyl ether , methyl <i>tert</i> -amyl ether	GC-MS	[59]
c-MWCNTs	IT-SPME	water	substituted aniline compounds	HPLC-UV	[60]
CNTs	HS-SPME	soil	organochlorine pesticides	GC-ECD	[61]
SWCNTs	SPME	water	phenols	GC-FID	[62]
SWCNTs	SPME	water	phenols	HPLC-UV	[63]

1) CNTs : carbon nanotubes ; MWCNTs : multiwalled carbon nanotubes ; SWCNTs : single walled carbon nanotube ; c-SWCNTs : carboxylated single walled carbon nanotubes ; c-MWCNTs : carboxyl modified multi walled carbon nanotubes. 2) SPE : solid phase extraction ; OL-SPE : on line solid phase extraction ; DSPE : dispersive solid phase extraction ; SPME : solid phase microextraction ; IT-SPME : in tube solid phase microextraction ; HS-SPME : headspace solid phase microextraction. 3) HPLC-FD : high performance liquid chromatography-fluorescence detector ; UV : ultraviolet detector ; GC-MS : gas chromatography-mass spectrometer ; NPD : nitrogen phosphorus detector ; DAD : diode array detector ; CE : capillary electrophoresis ; ICP-AES : inductively coupled plasma atomic emission spectrometry ; AFS : atomic fluorescence spectrophotometry ; ECD : electron capture detector ; FAAS : flame atomic absorption spectrophotometry ; FID : flame ionization detector.

到 20 g/L 的 MWCNTs 悬浮液。将一定量的上述悬浮液沉积在经过预处理的石英纤维上,于 160 °C 下加热以除去溶剂,重复此过程至得到实验所需的涂层厚度。和商业化的纤维相比,MWCNTs 涂层的萃取效率更高,富集倍数(616 ~ 1 756)也比活性炭(193 ~ 423)和聚(5% 二苯-95% 二甲基硅氧烷)(139 ~ 384)涂层高,此方法在实际样品(河水、废水及牛奶)的多溴联苯醚测定中取得了满意的结果。Rastkari 等^[59]用 SWCNTs 作为 SPME 的吸附剂和 GC-MS 联用,建立了测定人体尿样中的甲基叔丁醚、乙基叔丁醚和甲基叔戊基醚的新方法,检出限为 3 ~ 10 ng/L,和 Carboxen/PDMS)纤维相比,SWCNT 的热稳定性更强(高达 350 °C),使用寿命更长(可重复使用 150 次)。

另外,羧基化的 MWCNTs 还可作为管内 SPME 的吸附剂,并成功用于测定环境水样中的取代苯胺^[60]。将羧基化的 MWCNTs 涂在熔融石英管的外壁后,插入到直接固定在六通阀上代替进样环的聚醚醚酮管中,即可实现取代苯胺的在线测定,大大提高了其萃取效率,降低了方法的检出限(0.04 ~ 0.13 μg/L)。田孟魁等^[61]采用 CNTs 顶空 SPME-GC 法测定了土壤中有机氯农药的残留,该方法的线性范围为 0.5 ~ 5 010 ng/g,检出限为 0.03 ~ 0.33 ng/g;样品的加标回收率为 91.4% ~ 120.0%。CNTs 作为 SPME 吸附剂的其他应用实例^[62,63]见表 1。随着研究的深入,CNTs 作为 SPME 吸附剂的应用将会越来越广泛。

3 CNTs 在膜萃取中的应用

在过去的几个世纪中,膜和膜技术已经广泛应用于各种分离过程,如透析、超滤、渗透、除去湿气和电渗析等。近年来,膜也越来越多地应用于样品分析的预处理中。这是因为它们在萃取过程中无需两相的混合,避免了乳化现象和高度溶解。另外,其连续、实时地萃取过程可以使其易于实现自动化控制以及和仪器的在线连接。膜萃取中经常使用的是聚合物膜,但是它的选择性和渗透性不高,而 CNTs 的表面光滑、传质速度快,分子排列有序^[64],一些液体和气体通过 CNTs 膜的渗透率远远高于经典的扩散模式,从而大大提高了其选择性。

Srivastava 等^[65]用径向排列的 CNTs 制成了中空的单片圆柱体膜,并已成功用于石油中重烃的多组分分离以及水中的细菌污染物(如大肠杆菌、脊髓灰质炎病毒)的除去。Holt 等^[66]用化学气相沉积法将 CNTs 沉积在陶瓷材料上形成的膜具有极高的渗透率。定向排列的 MWCNTs 制成的膜也已经

用于过滤有机小分子^[67]。Hylton 等^[68]使用功能化的 CNTs 制成了 CNTs 固定化的中空纤维膜,考察了其对于非极性有机物的直接溶剂萃取和作为液膜对有机酸的选择性萃取的吸附效果,结果表明这两种方法的富集因子都提高了 200%。我们研究组也正在进行此方面的研究,将羧基化的 CNTs 作为中空纤维膜 SPE 的吸附剂,和 HPLC 联用测定水果、蔬菜中的有机磷农药。另外,改性的 MWCNTs 聚丙烯膜也已经用于废水中有机磷农药的富集^[37]。

综上所述,纳米管膜的吸附能力能够提高分离过程的选择性,因此纳米管膜尤其是 CNTs 间没有聚合物的碳纳米膜能够促进分析化学中的样品富集和净化,同时也扩大了 CNTs 在分离分析领域的应用范围。

4 CNTs 作为色谱固定相的应用

CNTs 良好的吸附性能、热稳定性和化学稳定性,使其在 GC 和液相色谱(LC)中作为新的固定相的应用引起了人们的极大关注。另外,CNTs 易于功能化,其亲和性和选择性也扩大了其分离有机物的范围。Kartsova 等^[69]首次讨论了 CNTs 的吸附性能,为其作为色谱分离中的固定相奠定了基础,同时指出 CNTs 的水不溶性限制了其在色谱方面的应用。Li 等^[70]首次报道了 MWCNTs 的色谱性质,比较了活性炭、石墨化炭黑和 MWCNTs 作为 GC 固定相测定芳香族化合物、烷烃类、卤代烃等的分离效果,结果表明 MWCNTs 是一种性能优异的 GC 固定相,和活性炭、石墨化炭黑相比,MWCNTs 表面均匀,极性基团较少,加快了极性化合物在分离过程中的吸附,因此易得到更好的对称峰形,而其对疏水性物质的保留能力较强,从而使色谱分离更为容易。

与 MWCNTs 相比,SWCNTs 更小的直径以及其特殊的电性质,增强了其与分子之间的相互作用,此时,管壁上的 C-C 键由原来的 sp^2 杂化转变成了类 sp^3 杂化,因此更有利于 GC 分离。Karwa 等^[71]用化学气相沉积法将自组装的 SWCNTs 涂覆在熔融毛细管柱上制得开管气相色谱柱,用于分离一系列的有机化合物(戊烷、二氯甲烷、甲苯、邻二甲苯等),结果表明与石墨化炭黑相比,这种非极性的新型固定相与有机蒸汽间的相互作用力更强,分离效果更好,同时其比表面积大,热稳定性强,扩大了传统的 GC 分离的应用范围。SWCNTs 也可用于制备可进行快速程序升温的微型气相色谱柱,Stadermann 等^[72]用这种柱快速分离了烷烃和不同的有机化合物的混合物(甲醇、2-戊酮、苯甲醚和癸烷),分离效果令人满意。

前面已经提到,CNTs的易聚集性会直接影响其纳米性能,因此可用自组装的方法在色谱柱上制备薄的CNTs膜后用于色谱固定相。一般的过程是用催化化学气相沉积法(chemical vapor deposition,CVD)在色谱柱的壁上直接合成CNTs,合成过程中除了需要两种不同的气体流分别作为还原剂(通常用氢气)和碳源外,还需要一种特殊的催化剂。这种催化剂可通过对柱表面进行化学处理直接得到,也可在碳源处产生。最后要除去在用氧化剂(通常为空气)进行热处理时产生的副产物——无定形碳。Saridara等^[73]首次用这种方法合成了气相色谱柱中的MWCNTs固定相,并成功分离了烷烃和烯烃。这种固定相有很好的热稳定性,避免了实际分离中产生的柱损失,使分离可在更高的温度下进行,扩大了传统的色谱柱的工作范围。

Yuan等^[74]将衍生化的SWCNTs和离子液体一起固定在熔融的石英毛细管上,研究了GC法分离中SWCNTs和离子液体间的协同作用。先将酰氯化SWCNTs自组装于毛细管柱内壁,再将离子液体涂渍在SWCNTs的表面。结果表明SWCNTs的

存在增强了离子液体的色谱性能;SWCNTs在毛细管内壁上形成一层网状骨架结构,增大了固定相的表面积,增强了被分析物与固定相之间的相互作用,大大促进了分析物的分离分析。SWCNTs的引入改善了原来以离子液体为固定相的GC的分离性能,提高了色谱柱的分辨率。

CNTs作为LC固定相的应用还较少,仅有少数文献报道。Li等^[75]将SWCNTs和有机聚合物一起制成了一种新型的LC固定相用于分离尿嘧啶、苯酚、甲苯、*N,N*-二乙基甲苯酰胺等。SWCNTs独特的结构、大小及强的疏水性改善了4种分析物的色谱分离,使得分析物易于吸附在CNTs的表面或空腔里,延长了它们的保留时间。Menna等^[76]将硅粒子和CNTs一起作为LC固定相成功分离了一系列芳香族化合物。实验证明,CNTs可以识别一些小分子有机物和生物分子;与用多孔石墨碳作为LC固定相相比,此方法制备的CNTs硅胶固定相疏水性较弱,更适合于分离一些极性化合物。表2总结了CNTs作为GC和LC固定相的应用实例^[70-73,75-82]。

表 2 CNTs 作为 GC 和 LC 固定相的应用
Table 2 Applications of CNTs as stationary phase in GC and LC

CNTs	Separation technique	Column characteristic	Analyte	Ref.
MWCNTs	GC	30 cm length × 0.30 cm packed glass column	aromatic hydrocarbons, alkenes, alcohols, ketones	[70]
Self-assembled SWCNTs	GC	stainless steel tube	alkanes, PAHs	[71]
SWCNTs	ultrafast GC	50 cm long microfabricated column	alkanes, methanol, 2-pentanone, anisole, decane	[72]
MWCNTs	GC	stainless steel tube	alkane, alkene	[73]
SWCNTs	μ-HPLC	40 cm fused silica capillary monolithic stationary phase	uracil, phenol, toluene	[75]
Si-SWCNTs, Si-MWCNTs	LC	narrow-bore stainless steel column	aromatic compounds	[76]
Self-assembled CNTs	GC	silica-lined and plain stainless steel tubes	volatile organics	[77]
Self-assembled SWCNTs	GC	long silica-lined steel capillary tube	benzene, toluene, ethylbenzene, <i>o</i> -xylene	[78]
CNTs	micro-GC chip	a 30 cm (length) microfabricated channel with a 50 μm × 50 μm square cross-section	alkanes	[79]
MWCNTs	GC	50 cm × 0.30 cm packed glass column	volatile organics	[80]
IL-CNTs	GC	packed silica capillary column	aromatic hydrocarbons	[81]
MWCNTs	GC	packed column	alkanes, aromatic compounds	[82]

5 CNTs 作为 CE 假固定相的应用

近年来,CNTs作为电动色谱(EKC)假固定相的应用也越来越广泛。CNTs用作CE分离介质的添加物,是基于其独特的一维管状结构在缓冲介质中会形成特殊的空间网状结构,从而改善分离效果。但是CNTs作CE假固定相时的局限性在于其水不溶性和易聚集性,为此,可对其进行共价的或非共价的功能化修饰,以得到高效的碳纳米材料。经过羧基化处理或SAA非共价修饰后的CNTs,其表面性

能得到改善,已成功地应用于生物分子、药物分子及一些手性分子的分离与分析^[83-86]。如将表面活性剂十二烷基苯磺酸钠涂在CNTs上得到的分散剂其化学稳定性更高,能够作为电动色谱的假固定相,可提高电动色谱的分辨率,在电泳中也是如此。CNTs非共价功能化后依然能够保持碳纳米材料的固有特性,因此是可行的。

2006年,将环糊精和MWCNTs一起作为CE假固定相的方法已经成功用于盐酸克伦特罗的手性

分离^[83] 纳米材料的独特的管状结构及电性质使其在缓冲溶液中形成网状结构,其大的比表面积也有利于对映体的分离。Wang 等^[85]将羧基化的 SWCNTs 作为 CE 的背景电解质溶液有效地分离了咖啡因和可可碱。

功能化的 CNTs 还可用作 CE 中缓冲溶液的添加剂。羧基化的 SWCNTs 可以和待测物形成分子间氢键,使同系物的分离转变为结构异构体的分离,另外,它还可以作为抗对流介质,抑制溶质的纵向扩散,从而减小区带展宽;带电荷的团聚 SWCNTs 可抑制电分散作用,降低分析物在管壁的吸附。Xiong 等^[85]用羧基化的 MWCNTs 作为毛细管区带电泳(CZE)中的缓冲溶液,建立了酵母 RNA 中的嘌呤、嘧啶及其衍生物的测定方法,该方法的线性范围为 2 ~ 250 $\mu\text{g/L}$,检出限为 0.9 ~ 3 $\mu\text{g/L}$ 。Suárez 等^[86,87]以 SAA 涂层的 MWCNTs 作为假固定相,建立了一种新的胶束纳米粒子分散电动色谱模式并成功分离了氯酚、青霉素和非甾体类抗炎药的混合物以及麻黄素的对映体。由于 SAA 是具有亲水、亲油结构的,并具有降低表面张力、减少表面能等功能的化合物,因此在溶液中易形成胶束。当在水和 CNTs 的混合物中加入 SAA 后,降低了 CNTs 的表面张力,使纳米微粒处于稳定状态,每个 CNTs 都被单层的 SAA 分子包裹,SAA 的长尾端在 CNTs 微粒表面形成空间位阻,阻止了其发生聚集。同时十二烷基苯磺酸钠不会和 CNTs 反应,因此 CNTs 特殊的光、电、热和机械性能都不会受到影响。

用 CE-非接触电导检测分离 DNA 片段时,为了提高 DNA 片段的溶解度,Xu 等^[88]将羧基化的 MWCNTs 添加到含有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的缓冲溶液中,取得了满意的效果。研究表明当添加的 MWCNTs 超过其阈浓度时,羧基化的 CNTs 形成了类似聚合物的网状结构,增加了 CE 中假固定相的作用位点,有利于电泳分离。另外,含有 CNTs 的缓冲溶液使 CE 进行分离时基线更稳定,和 CE-UV 相比,该方法的检出限更低。

最近,为了发展 CE 中的微芯片技术,Weng 等^[89]将血清蛋白、聚(甲基丙烯酸酯)和羧基化的 SWCNTs 一起作为微型通道中的固定相,成功分离了色氨酸的对映体。毛细管柱长为 32 mm,分析时间仅为 70 s,分离因子却高达 1.35。

手性 CNTs 及其联用技术将会得到进一步的研究。目前尚无手性 CNTs 应用于分析领域的报道,但是我们相信将手性 CNTs 引入分子领域存在巨大的潜力和价值。

6 CNTs 在其他分析分离方面的应用

CNTs 还可作为吸附剂用于液液萃取中。Carrillo-Carrión 等^[90]用表面活性剂涂层的 MWCNTs 作为液液萃取中的吸附剂和顶空气相色谱联用测定了橄榄油中苯、甲苯、乙苯、二甲苯和苯乙烯的含量,该方法的检出限在 0.25 ~ 0.43 $\mu\text{g/L}$ 之间,RSD 在 1.9% ~ 3.3% 之间。

7 展望

CNTs 作为一种新型纳米材料具有尺寸小、机械强度高、比表面积大、电导率高、界面效应强等特点,从而使其具有独特的机械、物理、化学性能以及优异的吸附能力等,在 SPE、SPME、色谱固定相、CE 假固定相和膜萃取等诸多领域中的应用也越来越广泛。通过以不同基团或有机分子对 CNTs 进行衍生化,改善 CNTs 的表面性质,提高其对不同极性分析物的萃取能力,将大大促进其在分析领域的应用。例如经手性物质修饰的 CNTs 能够拓宽其在手性分离中的应用,使得手性分离更为简单。离子液体作为一种绿色试剂在诸多领域已得到广泛应用,离子液体修饰的 CNTs 已经成功应用于电化学领域,将离子液体优良的萃取能力和 CNTs 的吸附能力相结合,在分离分析领域具有潜在的应用价值。然而将 CNTs 用于 LC 固定相方面的研究才刚刚开始,尚需我们进一步的实验和探索。

参考文献:

- [1] Valcárcel M, Cárdenas S, Simonet B M. *Anal Chem*, 2007, 79: 4788
- [2] Lijima S. *Nature*, 1991, 354: 56
- [3] Ebbsen T W, Ajayan P M. *Nature*, 1992, 358: 220
- [4] Cai C X, Chen J, Bao J C, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (蔡称心, 陈静, 包建春, 等. 分析化学), 2004, 32(3): 381
- [5] Endo M, Takeuchi K, Kobori K, et al. *Carbon*, 1995, 33(2): 873
- [6] Zhang L D, Mou J M. *Nanomaterial and Nanostructure*. Beijing: Science Press (张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社), 2001: 420
- [7] Zhu H W, Xu C L, Wu D H, et al. *Science*, 2002, 296: 884
- [8] Jia X H. *Carbon Techniques* (贾秀红. 炭素技术), 2004, 3(23): 25
- [9] Shi M H. *Guangdong Chemical Industry* (石明辉. 广东化工), 2007, 34(6): 105
- [10] Peigney A, Laurent C, Flahaut E, et al. *Carbon*, 2001, 39(4): 507
- [11] Zhang Y R. *China Science and Technology Information* (张艳荣. 中国科技信息), 2008, 16: 36
- [12] Long R Q, Yang R T. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 2058
- [13] Cai Y Q, Jiang G B, Liu J F, et al. *Anal Chem*, 2003, 75: 2517

- [14] Cai Y Q , Jiang G B , Liu J F , et al. *Anal Chim Acta* , 2003 , 494 : 149
- [15] Fang G Z , He J X , Wang S. *J Chromatogr A* , 2006 , 1127 : 12
- [16] Wang L P , Zhao H X , Qiu Y M , et al. *J Chromatogr A* , 2006 , 1136 : 99
- [17] Zhao H X , Wang L P , Qiu Y M , et al. *Anal Chim Acta* , 2007 , 586 : 399
- [18] Ravelo-Pérez L M , Hernández-Borges J , Rodríguez-Delgado M Á. *J Chromatogr A* , 2008 , 1211 : 33
- [19] Sun M L , Cheng R M , Xu X C , et al. *Journal of Northeast Normal University : Natural Science Edition*(孙明礼 , 成荣明 , 徐学成 , 等. 东北师大学报 : 自然科学版) , 2004 , 364 (4) : 71
- [20] Zhou Q X , Xiao J P , Wang W D , et al. *Talanta* , 2006 , 68 : 1309
- [21] Zhou Q , Ding Y , Xiao J P. *Chromatographia* , 2007 , 65 : 25
- [22] Zhou Q X , Xiao J P , Wang W D. *Anal Sci* , 2007 , 23 : 189
- [23] Zhou Q , Xiao J , Wang W. *J Chromatogr A* , 2006 , 1125 : 152
- [24] Liu G H , Wang J L , Zhu Y F , et al. *Anal Lett* , 2004 , 37 : 3085
- [25] Suárez B , Santos B , Simonet B M , et al. *J Chromatogr A* , 2007 , 1175 : 127
- [26] Wu H , Wang X C , Liu B , et al. *J Chromatogr A* , 2010 , 1217 : 2911
- [27] Li Y H , Zhao Y M , Zhu Y Q , et al. *Carbon* , 2006 , 44 : 1821
- [28] Li Y H , Lee C W , Gullett B K. *Carbon* , 2002 , 40 : 65
- [29] Sun X L , Li R Y , Stansfield B , et al. *Carbon* , 2007 , 45 : 732
- [30] Suárez B , Simonet B M , Cárdenas S , et al. *J Chromatogr A* , 2007 , 1159 : 203
- [31] Du Z , Zhang N , Wang J H. *Chemical Journal of Chinese Universities*(杜卓 , 张娜 , 王建华. 高等学校化学学报) , 2008 , 29(5) : 902
- [32] El-Sheikh A H , Insisi A A , Sweileh J A. *J Chromatogr A* , 2007 , 1164 : 25
- [33] Liang P , Liu Y , Guo L , et al. *J Anal At Spectrom* , 2004 , 19 : 1489
- [34] Ma J Z , Chu Y , Gao D G. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*(马建中 , 储芸 , 高党鸽. 日用化学工业) , 2004 , 34(6) : 473
- [35] Li L , Huang Y M , Wang Y , et al. *Anal Chim Acta* , 2009 , 631 : 182
- [36] Basheer C , Alnedhary A A , Rao B S M , et al. *Anal Chem* , 2006 , 78 : 2853
- [37] Sae-Khow O , Mitra S. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 2270
- [38] Zheng F , Baldwin D L , Fifield L S , et al. *Anal Chem* , 2006 , 78 : 2442
- [39] Wu Q H , Wang C , Liu Z M , et al. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 5504
- [40] Niu H Y , Cai Y Q , Shi Y L , et al. *Anal Chim Acta* , 2007 , 594 : 81
- [41] Cai Y Q , Cai Y E , Mou S F , et al. *J Chromatogr A* , 2005 , 1081 : 245
- [42] Wu X H , Ding L , Li Z H , et al. *Chinese Journal of Chromatography*(吴新华 , 丁利 , 李忠海 , 等. 色谱) , 2010 , 28 (11) : 1094
- [43] Min G , Wang S , Zhu H P , et al. *Sci Total Environ* , 2008 , 396 : 79
- [44] Wang W D , Huang Y M , Shu W Q , et al. *J Chromatogr A* , 2007 , 1173 : 27
- [45] El-Sheikh A H , Sweileh J A , Al-Degs Y S , et al. *Talanta* , 2008 , 74 : 1675
- [46] Guan Z , Huang Y M , Wang W D. *Anal Chim Acta* , 2008 , 627 : 225
- [47] Wang S , Zhao P , Min G , et al. *J Chromatogr A* , 2007 , 1165 : 166
- [48] López-Feria S , Cárdenas S , Valcúrcel M. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 7346
- [49] Katsumata H , Matsumoto T , Kaneco S , et al. *Microchem J* , 2008 , 88 : 82
- [50] Zhou Q X , Xiao J P , Ding Y J. *Anal Chim Acta* , 2007 , 602 : 223
- [51] Zhou Q X , Xie G H , Xiao J P , et al. *Chin Chem Lett* , 2008 , 19 : 95
- [52] Wang Y , Zhi X X , Zhang L J. *Journal of Instrumental Analysis*(汪雨 , 支辛辛 , 张玲金. 分析测试学报) , 2008 , 27 (5) : 493
- [53] Han B W , Fan B W. *Guangzhou Chemical Industry*(韩宝武 , 范必威. 广州化工) , 2007 , 35(5) : 93
- [54] Zhang L J , Xie W M. *Journal of Instrumental Analysis*(张玲金 , 谢文明. 分析测试学报) , 2004 , 23 : 258
- [55] Li Q L , Yuan D X. *Journal of Xiamen University*(李权龙 , 袁东星. 厦门大学学报) , 2004 , 43(4) : 234
- [56] Duran A , Tuzen M , Soylak M. *J Hazard Mater* , 2009 , 169 (1) : 466
- [57] Chen S Z , Liu C , Yang M , et al. *J Hazard Mater* , 2009 , 170(1) : 247
- [58] Wang J X , Jiang D Q , Gu Z Y , et al. *J Chromatogr A* , 2006 , 1137 : 8
- [59] Rastkari N , Ahmadvhaniha R , Yunesian M. *J Chromatogr B* , 2009 , 877 : 1568
- [60] Liu X Y , Ji Y S , Zhang H X , et al. *J Chromatogr A* , 2008 , 1212 : 10
- [61] Tian M K , Feng X L. *Environmental Pollution & Control*(田孟魁 , 冯喜兰. 环境污染与防治) , 2008 , 30(9) : 65
- [62] Liu H M , Li J B , Liu X , et al. *Talanta* , 2009 , 78 : 929
- [63] Li Q L , Wang X F , Yuan D X. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 1305
- [64] Hinds B J , Chopra N , Rantell T , et al. *Science* , 2004 , 303 : 62
- [65] Srivastava A , Srivastava O N , Talapatra S , et al. *Nature Mat* , 2004 , 3 : 610
- [66] Holt J K , Park H G , Wang Y M , et al. *Science* , 2006 , 312 : 1034
- [67] Hummer G , Rasaiah J C , Noworyta J P. *Nature* , 2001 , 414 : 188
- [68] Hylton K , Chen Y H , Mitra S. *J Chromatogr A* , 2008 , 1211 : 43
- [69] Kartsova L A , Makarov A A. *Russ J Appl Chem* , 2002 , 75 : 1725
- [70] Li Q L , Yuan D X. *J Chromatogr A* , 2003 , 1003 : 203
- [71] Karwa M , Mitra S. *Anal Chem* , 2006 , 78 : 2064
- [72] Stadermann M , McBrady A D , Dick B , et al. *Anal Chem* , 2006 , 78 : 5639
- [73] Saridara C , Mitra S. *Anal Chem* , 2005 , 77 : 7094
- [74] Yuan L M , Ren C X , Li L , et al. *Anal Chem* , 2006 , 78 :

- 6384
- [75] Li Y , Chen Y , Xiang R , et al. *Anal Chem* , 2005 , 77 : 1398
- [76] Menna E , Negra F D , Prato M , et al. *Carbon* , 2006 , 44 : 1609
- [77] Saridara C , Brukh R , Iqbal Z , et al. *Anal Chem* , 2005 , 77 : 1183
- [78] Karwa M , Iqbal Z , Mitra S. *J Mater Chem* , 2006 , 16 : 2890
- [79] Reid V R , Stadermann M , Bakajin O , et al. *Talanta* , 2009 , 77 : 1420
- [80] Li Q L , Yuan D X , Lin Q M. *J Chromatogr A* , 2004 , 1026 : 283
- [81] Ren C X , Ai P , Yuan L M. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (任朝兴 , 艾萍 , 袁黎明. 分析试验室) , 2008 , 27 (7) : 23
- [82] Speltini A , Merli D , Quartarone E , et al. *J Chromatogr A* , 2010 , 1217 : 2918
- [83] Na N , Hu Y P , Ouyang J , et al. *Talanta* , 2006 , 69 : 866
- [84] Wang Z H , Luo G A , Chen J F , et al. *Electrophoresis* , 2003 , 24 : 4181
- [85] Xiong X , Ouyang J , Baeyens W R G , et al. *Electrophoresis* , 2006 , 27 : 3243
- [86] Suárez B , Simonet B M , Cárdenas S , et al. *Electrophoresis* , 2007 , 28 : 1714
- [87] Moliner-Martínez Y , Cárdenas S , Valcúrcel M. *Electrophoresis* , 2007 , 28 : 2573
- [88] Xu Y , Li S F Y. *Electrophoresis* , 2006 , 25 : 4025
- [89] Weng X X , Bi H Y , Liu B H , et al. *Electrophoresis* , 2006 , 27 , 3129
- [90] Carrillo-Carrión C , Lucena R , Cárdenas S , et al. *J Chromatogr A* , 2007 , 1171 : 1