

DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201701030

用于 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 离子选择性固相萃取的微流控芯片

张 贺¹, 刘晓为², 揣荣岩¹, 李 新¹

(1.沈阳工业大学 信息科学与工程学院, 沈阳 110870; 2.微系统与微结构制造教育部重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150001)

摘 要: 为实现微流控芯片对重金属 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 离子的选择性固相萃取, 首先采用 3-氯丙基三甲氧基硅烷和 5-甲基苯并三氮唑对纳米二氧化硅进行硅烷偶联改性, 随后以改性纳米二氧化硅为基础, 设计并制备了可更换吸附剂的一体化填充式固相萃取芯片。测试结果表明: 改性后不仅吸附剂的团聚现象得到明显改善, 且当 $\text{pH}=5$ 时, 对 Pb^{2+} 的吸附率可达 99.1%, 对 Hg^{2+} 的吸附率可达 98.9%, 而对 Cr^{3+} 的吸附率为 20.4%, 对 Mn^{2+} 的吸附率仅为 13.2%。即使样品中混有干扰离子 (K^+ 、 Na^+ 或 Mn^{2+}) 时, 对 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 离子的吸附率仍均可达 97% 以上。当进样流速 $\leq 1.5 \text{ mL/min}$ 时, 微流控芯片对 Pb^{2+} 或 Hg^{2+} 的吸附率可达 98% 以上; 以 0.5 mol/L 的盐酸和 2% 的硫代尿素为洗脱液, 控制流速在 $0.2 \sim 0.3 \text{ mL/min}$ 范围内时, 芯片对 Pb^{2+} 或 Hg^{2+} 的洗脱率均达到 92% 以上。用于 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 离子的选择性固相萃取芯片的成功制备, 有助于微流控技术在重金属污染监测领域的应用和推广。

关键词: 微流控芯片; 固相萃取; 选择性“富集-分离”; 纳米吸附剂改性; 重金属离子

中图分类号: TP273.4

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2017)05-0141-07

Microfluidic chip for selective solid phase extraction of Pb^{2+} and Hg^{2+}

ZHANG He¹, LIU Xiaowei², CHUAI Rongyan¹, LI Xin¹

(1.School of Information Engineering and Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China; 2.Key Laboratory of Micro-systems and Micro-structures Manufacturing (Harbin Institute of Technology), Ministry of Education, Harbin 150001, China)

Abstract: To achieve the selective solid-phase extraction of Pb^{2+} and Hg^{2+} ions by microfluidic chip, the surface modification of nano-silica was carried out by using 3-chloropropyltrimethoxysilane and 5-methylbenzotriazole. And then, an integrated solid-phase extraction chip with replaceable adsorbent was designed and prepared based on the modified nano-silica. The results show that, the agglomeration of the adsorbent is improved significantly. When $\text{pH}=5$, the adsorption rates of Pb^{2+} and Hg^{2+} are 99.1% and 98.9% respectively, while the adsorption rates of Cr^{3+} and Mn^{2+} are only 20.4% and 13.2% respectively. In addition, the absorption rates of Pb^{2+} and Hg^{2+} are both more than 97% even when mixing with the interference ions (K^+ , Na^+ or Mn^{2+}). When the sample flow rate is no more than 1.5 mL/min , the microfluidic chip adsorption rate of Pb^{2+} or Hg^{2+} are both more than 98%; when using the hydrochloric acid (0.5 mol/L) and 2% thiourea [$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (W/W)] as eluent, the elution rate of Pb^{2+} or Hg^{2+} is both more than 92% (the flow rate is between $0.2 \sim 0.3 \text{ mL/min}$). The successful preparation of selective solid-phase extraction chips for Pb^{2+} and Hg^{2+} contributes to the application and popularization of microfluidic technology in heavy metal pollution monitoring.

Keywords: microfluidic chip; solid phase extraction; selective separation and enrichment; modification of nano-adsorbents; heavy metal ion

微流控芯片 (Microfluidic chip) 是利用 MEMS 技术在几厘米大小的基底材料上集成预处理、分离、富集和检测等多种功能模块从而实现对试样的快速分析^[1]。与传统方法相比, 微流控芯可以针对待测试样的特性, 订制芯片结构, 以大幅度的提高分析速度与效率, 是未来医药、生化、环境等领域不可或缺的重要分析检测手段。在实际检测过程中, 包含重金属污染物的环境样品不仅组分复杂, 而且待测离子

的含量往往很低, 导致检测结果干扰严重。因此在定量分析之前, 首先要对样品中的干扰组分进行分离、待测离子进行富集。

微流控芯片可在主动和被动两种形式下工作^[2]。利用磁场^[3-4]、声波^[5-6]、光照^[7-8]和电场^[9-10]等主动激励可实现多种样品组分的片上快速“分离-富集”。不过除了基于电渗效应的毛细管电泳技术外, 其他主动“分离-富集”技术均不适合重金属离子^[11]。然而微沟道中每厘米高达 $150 \sim 250 \text{ V}$ 的电渗“分离-富集”电压不仅将产生焦耳热效应^[12-13]和电极气泡^[14], 还会对检测信号干扰^[14]并给芯片的集成带来很大困难^[16]。基于微流控芯片的

收稿日期: 2017-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(61372019)

作者简介: 张 贺(1981—), 男, 博士后;

刘晓为(1955—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 张 贺, zhanghe@sut.edu.cn

被动式“分离-富集”技术主要依靠其自身结构、流体流动性和固相萃取实现。被动式芯片除进液驱动力外无需其他外部激励,更适合复杂微系统集成。但是微柱^[17]、微栅^[18]等结构和流形^[19]、流速^[20]等流体特性都无法实现重金属离子的片上“分离-富集”。利用吸附介质对不同样品组分截留能力的差异而实现“分离-富集”的技术称为固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)^[21]。根据吸附介质在微流控芯片上存在形式的不同, SPE 可为开管柱^[22]、整体柱^[23]和填充柱^[24]3种。结构简单的开管柱虽然易于片上集成,但是柱内吸附剂涂层的含量有限,因此效率不高;整体柱的效率虽然有一定的提高,但牺牲了芯片的灵活性,而且制备工艺复杂,不利于集成化应用。将制备好的吸附剂放入柱床结构中即可得到填充式的固相萃取柱。同一结构的微流控芯片更换吸附剂后,可适用于多种试样组分的“分离-富集”,使得填充柱芯片不仅应用范围灵活,还可大幅节约成本。填充柱式固相萃取芯片的性能主要由所填充的吸附剂决定^[25]。目前可用于片上重金属离子“分离-富集”的吸附剂不仅包括天然吸附剂、合成吸附剂等传统材料^[26],还包括新兴的纳米材料吸附剂^[27]。天然吸附剂虽然制备简单、成本低廉但是吸附容量和使用寿命都有限^[28]。合成吸附剂可再生性好、循环利用率高,但性能受外部环境因素影响较大^[29]。碳纳米管、纳米二氧化硅(Nano Silicon Dioxide, NSD)等新型纳米材料具有比表面积大、表面结合力强的优点,对重金属离子展现出较强的吸附能力^[30]。然而表面活性较高的纳米吸附剂,因为缺

少占位原子经常发生团聚现象,无法充分发挥其优势。综上所述,常见的几类吸附介质都不能直接达到微流控芯片对重金属离子选择性“分离-富集”的要求,因此必须采用合适的修饰方法改善吸附剂性能。

本文采用硅烷偶联法对 NSD 进行表面修饰,以防止团聚现象、改善吸附容量,并通过对样品 pH 值的控制,实现了对常见重金属污染物 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 离子的选择性“分离-富集”。随后根据改性 NSD 的特点,设计、制备了可更换吸附剂的一体化填充式微流控芯片,并对该芯片的动态吸附、洗脱性能进行了测试,确定其工作条件。 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 离子选择性固相萃取芯片为微流控技术在重金属污染检测领域的普及提供了新思路。

1 纳米吸附剂改性

采用硅烷偶联法对纳米二氧化硅进行表面修饰的具体步骤如下^[31]:

1) NSD 活化。将直径约 500 nm 的 NSD 微粒(M120372,阿拉丁)和浓盐酸混合后分散至烧瓶内回流 4 h,用去离子水反复洗涤活化后的 NSD 微粒,变为中性后将其烘干备用(160 °C, 8 h)。

2) 3-氯丙基三甲氧基硅烷改性。将 5 g 活化后的 NSD 分散到 50 mL 的甲苯中,缓慢滴入 3-氯丙基三甲氧基硅烷(kh-560,创赛中国)4 mL 并搅拌均匀。回流混合溶液 24 h 后洗涤、烘干备用(乙醇、二乙醚, 70 °C, 5 h)。3-氯丙基三甲氧基硅烷改性 NSD 的原理如图 1 所示。

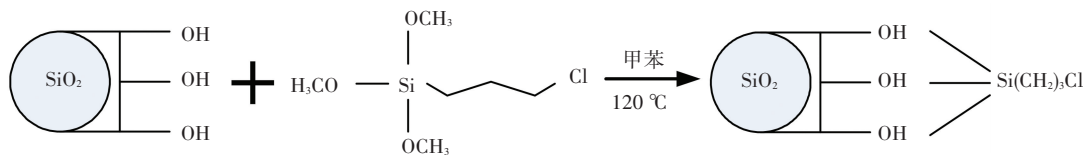


图 1 3-氯丙基三甲氧基硅烷改性纳米二氧化硅原理

Fig.1 The principle of 3-chloropropyltrimethoxysilane modified nano-silica

3) 5-甲基苯并三氮唑改性。将 4 g 经 3-氯丙基三甲氧基硅烷改性后的 NSD 分散到 250 mL 乙醇中,缓慢滴入 5-甲基苯并三氮唑 1 mL 并搅拌均匀。回流混合溶液 8 h 后洗涤、烘干备用(乙醇、二乙醚, 70 °C, 5 h)。5-甲基苯并三氮唑改性纳米二氧化硅的原理如图 2 所示。

2 固相萃取芯片的设计与制备

填充式固相萃取微流控芯片的结构如图 3 所示,芯片由体积均为:长×宽×高=50 mm×30 mm×

2 mm 的 3 层基材构成。其中第一层为带有试样进出口和吸附剂填充口的盖片;第二层为带有固相萃取柱(体积为:长×宽×高=15 mm×1 mm×2 mm)及其过滤池(高 0.5 mm、底面直径 1 mm 的圆柱体)的中间层,第三层为带有集液池的底片。为了防止固相萃取柱中的吸附剂进入微沟道造成阻塞,在芯片的设计过程中不仅增加了放置有多孔滤膜的过滤池,而且将萃取柱末端的微沟道数目增加为 3 条。此外,为了扩大芯片的适用范围,在盖片上增加了吸附剂填充口,用以更换吸附剂。

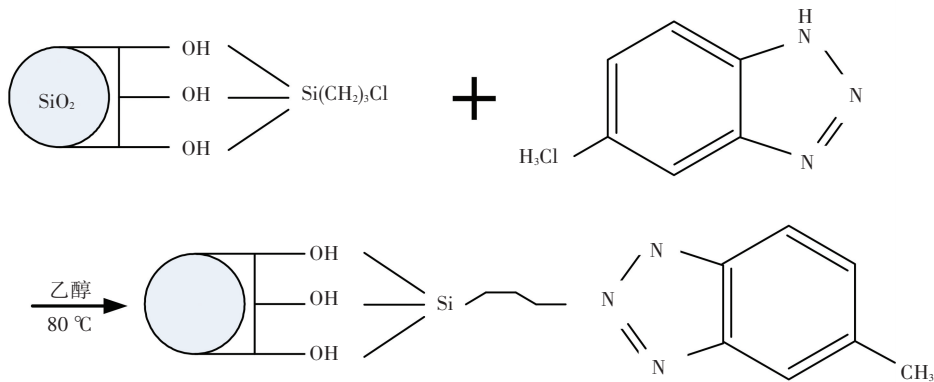


图 2 5-甲基苯并三氮唑改性纳米二氧化硅原理

Fig.2 The principle of 5-methylbenzotriazole modified nano-silica

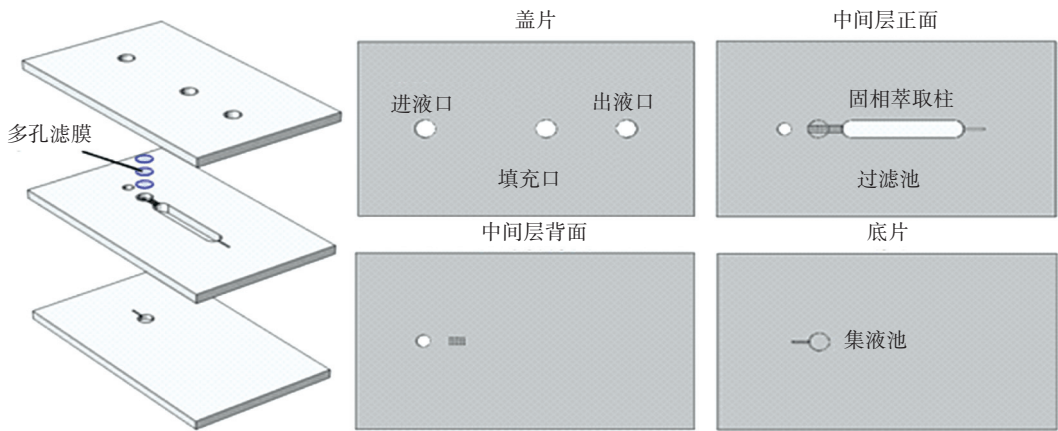


图 3 固相萃取芯片结构

Fig.3 The structure of solid phase extraction chip

根据图 3 中的设计,使用超精密雕刻机 (VIP3530,威力泰电子有限公司,北京)在聚甲基丙烯酸甲酯基底材料(石金成金属塑胶制造厂,东莞)上制作微结构,随后使用有机溶剂混溶浸泡法^[32]对芯片进行键合.使用去离子水反复冲洗制备好的芯片并烘干.通过填充孔缓慢倒入经硅烷偶联法改性的 NSD 吸附剂,填充过程中不断对芯片进行敲打,并用注射器在萃取柱出口处反复抽紧,以确保吸附剂的紧凑填充,随后封闭填充口,完成装配.装配好的芯片如图 4 所示.

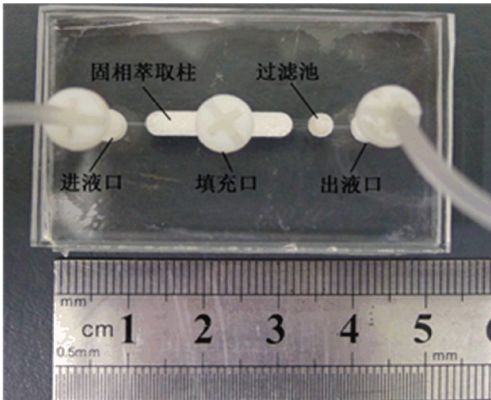


图 4 填充式固相萃取芯片照片

Fig.4 The photo of solid phase extraction chip

3 测试与讨论

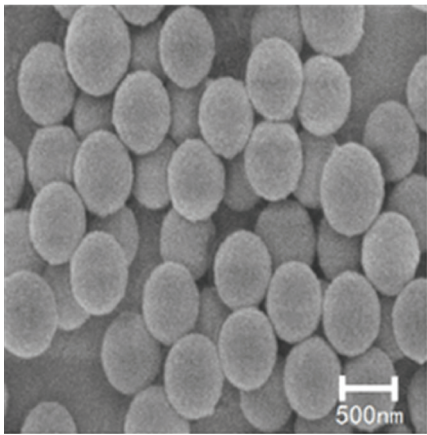
3.1 选择性吸附测试

分别将未经改性的 NSD 和经硅烷偶联法改性后的 NSD 分散到无水乙醇中,用 SEM (VEGA3-SBH,上海泰思肯)观测表面形貌,得到的照片如图 5 所示.从图 5 中可以看出,硅烷改性后 NSD 的表面形貌无明显变化.

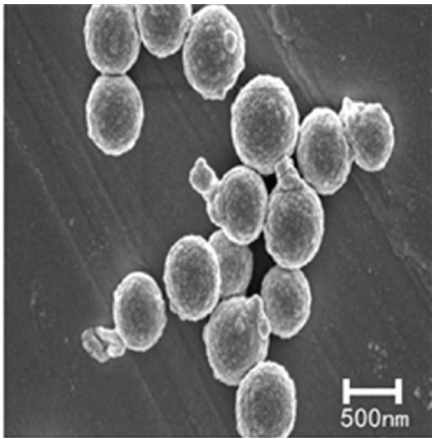
随后使用 TEM 观测改性前、后 NSD 吸附剂的分散性变化,得到的照片如图 6 所示.从图 6 中可以看出,未经改性的 NSD 团聚现象明显,而改性后则得以改善.

Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 离子是水环境中常见的四种重金属污染物,因此选择它们模拟待测样品,对改性后的 NSD 进行测试.实验过程如下:

1) 使用电子天平 (JH5101,上海双旭)称取 1.353 5 g 氯化汞 (HgCl_2 ,科密欧)、1.598 2 g 硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,科密欧)、7.694 1 g 九水合硝酸铬 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,科密欧)和 3.60 g 四水合氯化锰 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,科密欧)分别溶于 1 000 mL 去离子水中后,得到浓度均为 1 mg/mL 的溶液备用.



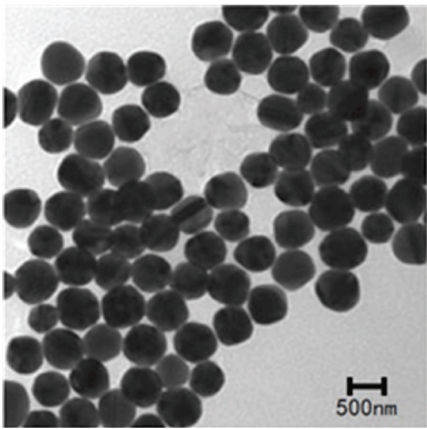
(a) 改性前



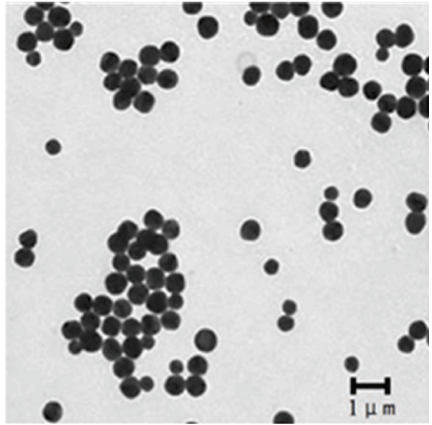
(b) 改性后

图 5 纳米二氧化硅 SEM 照片

Fig.5 The SEM photo of Nano-silica



(a) 改性前



(b) 改性后

图 6 纳米二氧化硅 TEM 照片

Fig.6 The TEM photo of Nano-silica

2)取配制好的四种离子标准溶液各 20 mL 置于锥形瓶内,调节 pH 值至适当范围后加入改性 NSD 吸附剂 50 mg.

3)使用涡旋混合器(XH-C,常州朗越)在常温下匀速振荡 20 min,静置后使用台式离心机(TG16-W,湖南湘仪)在 5 000 rpm 下离心 5 min.

4)取离心上清液,用离子计(PXS270,上海雷磁)测定经改性 NSD 静态吸附后的离子浓度.在不同 pH 值下,测试改性 NSD 对 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 离子的吸附能力.重复测试 3 次并取平均值后,得到的曲线如图 7 所示.

从图 7 中可看出,改性 NSD 对 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 四种重金属离子的吸附性能与 pH 值成正比.这是由于 pH 值升高时,试样中的 H^{+} 离子浓度随之减小, H^{+} 离子与 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 四种重金属离子间的吸附竞争作用减弱.此外从图中还可

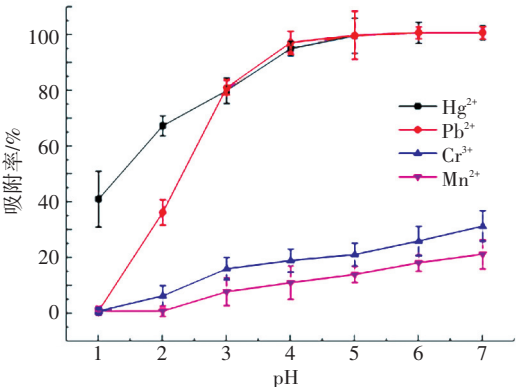


图 7 pH 值对吸附率的影响

Fig.7 The effect of pH on adsorption rate

看出,当 pH=4 时,改性 NSD 对 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率分别达到了 94.3% 和 96.5%,而对 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 的吸附率则只有 18.2% 和 10.3%;当 pH=5 时,改性 NSD 对 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率分别达到 98.9% 和 99.1%,而对 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 的吸附率则只有 20.4%,和

13.2%;当 $\text{pH}=6$ 时,对 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附率已接近 100%,而对 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 的吸附率也分别上升至 25.2%和 17.4%,但此时离子已经开始发生水解现象,生成了难溶固体化合物而从溶液中沉淀中析出.因此在综合考虑吸附率和沉淀析出问题后,确定 $\text{pH}=5$ 时为改性纳米二氧化硅对 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 离子的选择性吸附条件.

随后研究了当样品中含有共存离子时,改性纳米二氧化硅对 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附性能.实验过程如下:

1)在锥形瓶内配制 $\text{pH}=5$ 且浓度为 1 mg/mL 的 Hg^{2+} 和 K^+ 、 Hg^{2+} 和 Na^+ 、 Hg^{2+} 和 Mn^{2+} 混合溶液以及 Pb^{2+} 和 K^+ 、 Pb^{2+} 和 Na^+ 、 Pb^{2+} 和 Mn^{2+} 混合溶液各 20 mL.

2)在以上 6 种混合溶液中分别加入 50 mg 改性 NSD,随后使用涡旋混合器在常温下匀速振荡 20 min,静置后使用台式离心机在 $5\,000\text{ r/min}$ 下离心 5 min.

3)使用涡旋混合器在常温下匀速振荡 20 min,静置后使用台式离心机 (TG16-W, 湖南湘仪) 在 $5\,000\text{ r/min}$ 下离心 5 min.

4)取离心上清液,用离子计测定当有高浓度干扰离子存在时,改性 NSD 对 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 的吸附能力.实验重复 3 次后取平均值,得到的结果如图 8 所示.

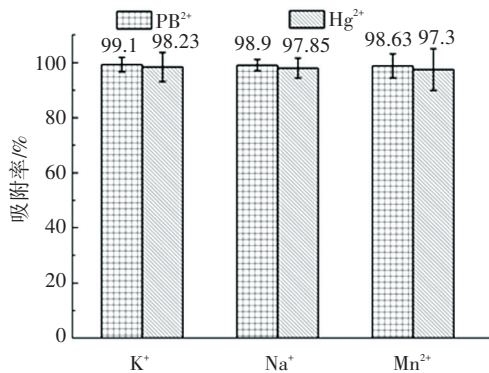


图 8 共存离子对 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 吸附率的影响

Fig.8 The effect of coexisting ions on adsorption rate of Pb^{2+} and Hg^{2+}

从图 8 中可以看出,当溶液中混有 K^+ 时,改性纳米二氧化硅对 Pb^{2+} 的吸附率没有变化,而对 Hg^{2+} 的吸附率下降为 98.23%;当溶液中混有 Na^+ 时,改性纳米二氧化硅对 Pb^{2+} 的吸附率下降为 98.9%,对 Hg^{2+} 的吸附率下降为 97.85%;当溶液中混有 Mn^{2+} 时,改性纳米二氧化硅对 Pb^{2+} 的吸附率下降为 98.63%,对 Hg^{2+} 的吸附率下降为 97.3%.虽然上述共存离子降低了 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 的吸附率,但影响有限.这是因为改性 NSD 对重金属离子的选择性吸附能力主要取决于吸附是的结合位点.经过 3-氯丙基三

甲氧基硅烷改性后的 NSD 是通过 N 原子及苯环上的共轭 π 键与 Pb^{2+} 或 Hg^{2+} 离子配位结合而实现选择性吸附.而当 NSD 经过 5-甲基苯并三氮唑进一步修饰后,得到了 $\sigma-\pi$ 键与苯环组成的超共轭结构,则进一步提高吸附能力的选择性^[33].

3.2 芯片性能测试

1)动态吸附性能.取填充有改性 NSD 的微流控固相萃取芯片以及配制好的 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 离子标准液.以蠕动泵 (BT100-2J) 为动力,使用离子计测试当 $\text{pH}=5$ 时,不同流速下芯片对 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 的动态吸附性能.重复测量 3 次后,取平均值,得到图 9 所示的流速与吸附效率的关系曲线.

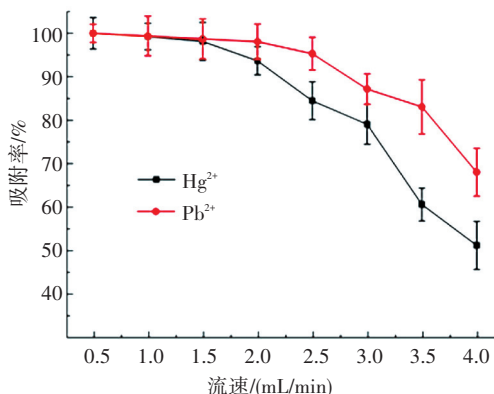


图 9 流速对 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 吸附率的影响

Fig.9 The effect of flow rate on adsorption rate of Pb^{2+} and Hg^{2+}

从图 9 中可看出,由于流速的增加使得样品与吸附剂的接触时间缩短,因此固相萃取芯片对 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 离子的吸附率与流速成反比.当流速 $\leq 1\text{ mL/min}$ 时,芯片对 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 的吸附率均接近 100%;当流速 $= 1.5\text{ mL/min}$ 时,芯片对 Pb^{2+} 的吸附率可达 98.67%,对 Hg^{2+} 的吸附率可达 98.07%;当流速 $= 2\text{ mL/min}$ 时,芯片对 Pb^{2+} 的吸附率为 95.3%,对 Hg^{2+} 的吸附率下降为 84.4%;当流速 $= 3\text{ mL/min}$ 时,芯片对 Pb^{2+} 的吸附率为 87.1%,对 Hg^{2+} 的吸附率为 79%.因此为了保证吸附率,芯片的进样速度不应大于 1.5 mL/min .

2)动态洗脱性能.取固相萃取芯片,分别填充饱和和吸附 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 离子后的改性纳米二氧化硅,以浓度为 0.5 mol/L 的盐酸和 2% 的金属浮选剂硫代尿素 ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 为洗脱液,使相同体积的洗脱液以不同的速度通过固相萃取芯片,测试残液中的离子浓度.重复测量 3 次并取平均值后,得到如图 10 所示的流速与洗脱率的关系曲线.

从曲线中可以看出,当流速 $< 0.2\text{ mL/min}$ 时,两种离子的洗脱率均随着速度的增加而增加;当流速在 $0.2\sim 0.3\text{ mL/min}$ 区间内时, Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 离子的洗脱率基本维持稳定;当流速 $> 0.3\text{ mL/min}$ 后,两种离

子的回收率均与流速成反比。这是因为当流速较小时,冲刷能力有限,无法迅速洗脱吸附的离子。而随着流速的增加,冲刷能力增强,洗脱率也随之升高。然而当流速过快时,洗脱液与吸附剂的接触时间缩短,无法充分发挥作用,洗脱率也随之下降。综上所述,当以 0.5 mol/L 的 HCl 和 2% CS (NH₂)₂ 为洗脱液时,洗脱速度应控制在 0.2~0.3 mL/min 范围内,此时两种离子的洗脱率均达到 92% 以上。

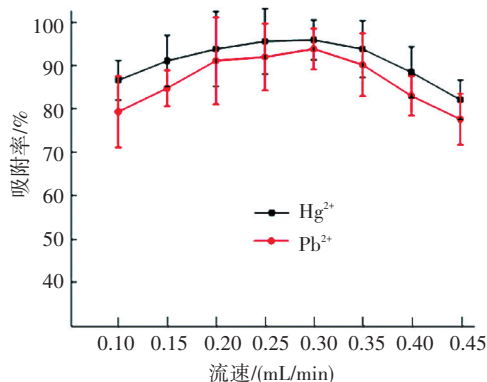


图 10 流速对 Pb²⁺ 和 Hg²⁺ 洗脱率的影响

Fig.10 The effect of flow rate on Pb²⁺ and Hg²⁺ elution rates

4 结 论

本文首先采用硅烷偶联法对纳米二氧化硅进行改性,经 3-氯丙基三甲氧基硅烷及 5-甲基苯并三氮唑接枝后,纳米二氧化硅的团聚现象得到明显改善。根据改性纳米二氧化硅吸附剂的特点,设计了一款可更换吸附剂的填充式固相萃取芯片,并以 PMMA 为基底材料,利用超精密雕刻机和有机溶剂混溶浸泡键合法制备了芯片。最后通过对式样 pH 的控制,使用该芯片成功实现了对常见重金属污染物 Pb²⁺ 和 Hg²⁺ 的选择性“分离-富集”。改性吸附剂和固相萃取芯片的具体测试结果如下:

1) 改性后的纳米二氧化硅对重金属离子 Pb²⁺、Hg²⁺、Cr³⁺ 和 Mn²⁺ 的吸附率与 pH 值成正比,在综合考虑吸附率和沉淀析出问题后,确定 pH=5 为选择性吸附条件。此时对 Pb²⁺ 的吸附率可达 99.1%,对 Hg²⁺ 的吸附率可达 98.9%,而对 Cr³⁺ 的吸附率为 20.4%,对 Mn²⁺ 的吸附率仅为 13.2%。

2) 当样品中混有与待测离子相同浓度的干扰离子 (K⁺、Na⁺ 或 Mn²⁺) 时,改性纳米二氧化硅对 Pb²⁺、Hg²⁺ 的吸附率仍均可达 97% 以上。

3) 当进样流速 ≤ 1.5 mL/min 时,芯片对 Pb²⁺ 或 Hg²⁺ 的吸附率可达 98% 以上;以 0.5 mol/L 的 HCl 和 2% CS (NH₂)₂ 为洗脱液时,控制流速在 0.2~0.3 mL/min 范围内时,芯片对 Pb²⁺ 或 Hg²⁺ 的洗脱率均达到 92% 以上。

在下一步的工作中将把该芯片与微流控混合器

及片上安培检测法联用,以期成功制备出可实现样品预处理、分离-富集和检测的微全分析系统芯片。

参考文献

- [1] MANZ A, GRABER N, WIDMER H M. Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 1990, 1(1-6): 244-248. DOI: 10.1016/0925-4005(90)80209-1.
- [2] 耿照新, 邢冰冰. 微纳流体样品片上分离技术[J]. *中国科学: 信息科学*, 2014 (002): 177-198.
GENG Zhaoxin, XING Bingbing. On chip separation technology of micro-nano fluid sample[J]. *Chinese Science: Information Science*, 2014 (002): 177-198.
- [3] NAM J, HUANG H, LIM H, et al. Magnetic separation of malaria-infected red blood cells in various developmental stages[J]. *Analytical chemistry*, 2013, 85 (15): 7316-7323. DOI: 10.1021/ac4012057.
- [4] KIM S, HAN S I, PARK M J, et al. Circulating tumor cell microseparator based on lateral magnetophoresis and immunomagnetic nanobeads[J]. *Analytical chemistry*, 2013, 85 (5): 2779-2786. DOI: 10.1021/ac303284u.
- [5] DING X, PENG Z, LIN S C S, et al. Cell separation using tilted-angle standing surface acoustic waves[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(36): 12992-12997. DOI: 10.1073/pnas.1413325111.
- [6] BEHRENS J, LANGELE S, REZK A R, et al. Microscale anechoic architecture: acoustic diffusers for ultra-low power microparticle separation via traveling surface acoustic waves[J]. *Lab on a Chip*, 2015, 15(1): 43-46. DOI: 10.1039/c4lc00704b.
- [7] LIN S, CROZIER K B. An integrated microparticle sorting system based on near-field optical forces and a structural perturbation[J]. *Optics express*, 2012, 20(4): 3367-3374. DOI: 10.1364/OE.20.003367.
- [8] JUNG J H, LEE K H, LEE K S, et al. Optical separation of droplets on a microfluidic platform[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2014, 16(4): 635-644. DOI: 10.1007/s10404-013-1263-0.
- [9] SAFIZADEH F, LARACHI F. Speciation of sulfides and cyanides in the cyanidation of precious metal bearing ores using capillary electrophoresis—a review[J]. *Instrumentation Science & Technology*, 2014, 42(3): 215-229. DOI: 10.1080/10739149.2013.869756.
- [10] WANG J, WANG Y, DONG Y, et al. Modified capillary electrophoresis for highly sensitive and selective detection of Hg²⁺ in natural water[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2016, 63 (5): 417-423. DOI: 10.1002/jccs.201500521.
- [11] SAJEESH P, SEN A K. Particle separation and sorting in microfluidic devices: a review[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2014, 17(1): 1-52. DOI: 10.1007/s10404-013-1291-9.
- [12] KALE A, PATEL S, QIAN S, et al. Joule heating effects on reservoir-based dielectrophoresis[J]. *Electrophoresis*, 2014, 35 (5): 721-727. DOI: 10.1002/elps.201300343.
- [13] HAN X W, LIU X W, TIAN L, et al. Effect of joule heat on hydrophilicity of microchannel[J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 609: 606-610. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.609-610.606.
- [14] URBANSKI J P, THORSEN T, LEVITAN J A, et al. Fast ac electro-osmotic micropumps with nonplanar electrodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(14): 143508. DOI: http://dx.doi.org/

- 10.1063/1.2358823.
- [15] ZHANG C, LIU T, ZHANG X, et al. Determination of Tramadol in Human Serum by Capillary Electrophoresis with the End-Column Electrochemiluminescence Detection[J]. Open Journal of Biophysics, 2013, 3: 121. DOI: 10.4236/ojbiophys.2013.32015.
- [16] He Y, Pang H M, Yeung E S. Integrated electroosmotically-driven on-line sample purification system for nanoliter DNA sequencing by capillary electrophoresis[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 894(1): 179–190. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00676-2
- [17] TAN S J, YOBAS L, LEE G Y H, et al. Microdevice for the isolation and enumeration of cancer cells from blood[J]. Biomedical microdevices, 2009, 11(4): 883–892. DOI: 10.1007/s10544-009-9305-9.
- [18] PREIRA P, GRANDNE V, FOREL J M, et al. Passive circulating cell sorting by deformability using a microfluidic gradual filter[J]. Lab on a Chip, 2013, 13(1): 161–170. DOI: 10.1039/c2lc40847c.
- [19] SUN J, LI M, LIU C, et al. Double spiral microchannel for label-free tumor cell separation and enrichment[J]. Lab on a chip, 2012, 12(20): 3952–3960. DOI: 10.1039/c2lc40679a.
- [20] GENG Z, JU Y, WANG W, et al. Continuous blood separation utilizing spiral filtration microchannel with gradually varied width and micro-pillar array[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 180: 122–129. DOI: 10.1016/j.snb.2012.06.064.
- [21] POOLE C F. New trends in solid-phase extraction[J]. Trac Trends in analytical chemistry, 2003, 22(6): 362–373. DOI: 10.1016/S0165-9936(03)00605-8.
- [22] SHIH T T, LIN C H, HSU I H, et al. Development of a titanium dioxide-coated microfluidic-based photocatalyst-assisted reduction device to couple high-performance Liquid chromatography with inductively coupled plasma-mass spectrometry for determination of inorganic selenium species[J]. Analytical chemistry, 2013, 85(21): 10091–10098. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.06.067. DOI: 10.1021/ac400934e.
- [23] WANG H, ZHANG H, LV Y, et al. Polymer monoliths with chelating functionalities for solid phase extraction of metal ions from water[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1343: 128–134. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.03.072.
- [24] 马玉龙, 向国强, 王搏, 等. 磁性聚电解质多层膜固相萃取-火焰原子吸收光谱法测定水样中的三价铬[J]. 化学研究, 2014, 25(2): 144–147.
- MA Yulong, XIANG Guoqiang, WANG Bo, et al. Determination of trivalent chromium in water by magnetic polyelectrolyte multilayer solid phase extraction-flame atomic absorption spectrometry [J]. Chemical Research, 2014, 25(2): 144–147.
- [25] 王新珏, 祝莹, 方群. 基于微流控芯片的色谱系统的研究进展及其应用[J]. 色谱, 2011, 29(02): 99–104.
- WANG Xinyu, ZHU Ying, FANG Qun. Developments and applications of microfluidic chip-based chromatographic technique[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(02): 99–104.
- [26] 雷国元. 重金属离子吸附剂的研究进展[J]. 国外金属矿选矿, 2000(10): 2–6.
- LEI Guoyuan. Research Progress of Heavy Metal Ion Adsorbents[J]. Foreign Mineral Ore Dressing, 2000(10): 2–6.
- [27] 张艳奇, 朱友利. 纳米技术在水处理中的应用研究[J]. 材料导报, 2012, 29(2): 197–210.
- ZHANG Yanqi, ZHU Youli. Study on the application of nanotechnology in water treatment[J]. Materials Review, 2012, 29(2): 197–210.
- [28] 焦芳, 李明利, 梁磊. 典型天然吸附剂对重金属的吸附性能研究[J]. 四川环境, 2011, 30(2): 88–92.
- JIAO F, LI Mingli, LIANG L. Adsorption performance of typical natural or modified sorbents for removal of heavy metal ions in water [J]. Sichuan Environment, 2011, 30(2): 88–92.
- [29] 王秀莉, 尚玉俊, 宋丹丹. 新型吸附剂处理重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2014, 34(7): 5–9.
- WANG Xiuli, SHANG Yujun, SONG Dandan, et al. Research progress in a new type of adsorbents for removing heavy metals from wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(7): 5–9.
- [30] DURAN A, TUZEN M, Soylak M. Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 169(1): 466–471. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.119.
- [31] 谭秀民, 冯安生, 赵恒勤. 硅烷偶联剂对纳米二氧化硅表面接枝改性研究[J]. 中国粉体技术, 2011, 17(1): 14–17.
- TAN Xiumin, FENG Ansheng, ZHAO Henqin. Graft modification of SiO_2 nano-particles with silane coupling agent [J]. China Powder Science & Technology, 2011, 17(1): 14–17.
- [32] ZHANG He, LIU Xiaowei, LI T, et al. Miscible organic solvents soak bonding method use in a PMMA multilayer microfluidic device [J]. Micromachines, 2014, 5(4): 1416–1428. DOI: 10.3390/mi5041416.
- [33] 田华. 新型功能化固相萃取材料的制备及其对环境痕量金属离子的富集分离应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2012.
- TIAN Hua. Preparation of novel functionalized materials as solid phase extractant and application for preconcentration and separation of trace metal ions in environmental samples[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2012

(编辑 王小唯, 苗秀芝)