

# The Application and Research Progress of Adsorption Materials for Monitoring Metal Ions in Environmental Samples

Na Jiang

Huludao Environmental Monitoring Central Station, Huludao  
Email: jndjh@sina.com

Received: May 15<sup>th</sup>, 2013; revised: Jun. 17<sup>th</sup>, 2013; accepted: Jun. 25<sup>th</sup>, 2013

Copyright © 2013 Na Jiang. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Abstract:** Metal ions are one of the important contents of environmental monitoring. Although many modern analytical instruments have been developed recently and reached trace level or super trace level sensitivity, the direct analysis for environmental samples is still difficult because of the high complexity of samples and severe interference caused by matrix effects. So, various pre-treatment procedures are necessary before the more accurate measurement by analytical instruments in environmental monitoring area. It is obvious that the pre-treatment procedures of trace elements depend on different functional adsorption materials with higher selectivity and adsorption capacity. The classifications of adsorption materials, the development of adsorption materials, the principles of adsorption materials and the comparisons of adsorption materials were introduced. The application of adsorption materials in environmental monitoring area and environmental protection area was introduced in detail.

**Keywords:** Adsorption Materials; Environmental Samples; Separation and Pre-Concentration; Environmental Monitoring

## 吸附材料在环境样品金属离子监测中的应用及研究进展

姜 娜

葫芦岛市环境监测中心站, 葫芦岛  
Email: jndjh@sina.com

收稿日期: 2013年5月15日; 修回日期: 2013年6月17日; 录用日期: 2013年6月25日

**摘 要:** 金属离子是环境监测的重要内容之一。虽然现代分析仪器有了很大的发展,但在进行环境样品中的痕量组分分析时,由于方法的灵敏度不够及大量共存元素的干扰,直接测定很困难。所以在环境监测中,复杂样品需要经过一定的预处理——分离富集以后才能进入分析仪器进行准确的测定。而样品的富集分离通常需要借助选择性高、吸附容量大的各种吸附材料。介绍了吸附材料的分类,吸附材料的发展,吸附材料的原理,吸附材料的比较,并着重介绍了各种吸附材料在环境监测和环境保护中的应用。

**关键词:** 吸附材料; 环境样品; 分离富集; 环境监测

### 1. 引言

近些年来,随着经济的飞速增长、工业生产的快速发展、城市化进展以及人民生活水平的提高,人类活动导致的环境污染急剧增加。人工合成的各类化学

品中有不少是有毒或有害的,他们通过各种途径进入到环境,破坏生态平衡,影响人体健康。准确测定地质、生物和环境样品中的痕量元素是化学工作者的一项十分重要的研究内容。虽然仪器分析在环境监测领

域的应用越来越广泛,但环保工作者所面临测试样品性质的复杂程度和要求也是前所未有的。它不仅包括了气、液、固相所有物质,而且往往以多相形式存在,其组成不但复杂、目的物低浓度,而且测定时还往往会相互干扰等,从而给分析测定带来了一系列的困难。因此在环境保护和环境监测中,样品前处理成为一个十分重用的环节,成为浓缩被测定的痕量组分,从而提高方法的灵敏度及除去对分析系统有干扰的物质的重要手段。测试样品前处理的好坏不仅直接影响分析的灵敏度、准确度、和分析速度,而且还会影响分析仪器的使用寿命。因此对组分预先进行分离富集,然后用常规仪器测定是非常重要和必须的。这种预处理的本质几乎都可以归结为对待测物质的富集分离,这不仅是许多分析仪器对待测样品的要求,更是提高分析的准确度、灵敏度和消除或减少干扰的要求。而各种吸附材料是样品前处理中的重要一环。自1773年 Scheele 发现吸附现象以来,吸附在物质的分离提纯等方面得到了广泛的应用。目前,吸附材料已广泛应用于物质的纯化和分离、水处理、环境监测、色谱分离、固相萃取、环境保护等领域。

## 2. 吸附材料的分类

吸附材料可以分为无机吸附剂、有机吸附剂和碳质吸附剂三类<sup>[1]</sup>。无机吸附剂是指具有一定晶体结构的无机化合物,大多数是天然的无机物,因其往往具有离子交换性质,所以通常称为无机离子交换剂,例如,沸石、蒙脱土等,其中应用最广泛的无机分离材料要数合成的硅胶和分子筛,常用作高选择性吸附剂和催化剂载体。有机高分子吸附剂是由烯类单体聚合制得的,通过改变聚合单体的组成和聚合方法可以制得不同结构的吸附材料。其吸附作用包括氢键、螯合、静电作用、化学键合、范德华引力、偶极-偶极相互作用等。碳质吸附剂是一类介于无机吸附剂和有机吸附剂之间的吸附材料,包括活性炭、活性炭纤维以及碳化树脂等。

## 3. 吸附材料的发展

### 3.1. 传统吸附材料的改性

传统的吸附材料主要包括:有机吸附树脂;纤维;硅胶;活性炭;纳米材料等。在母体上引入具有选择

性吸附的功能基团,以实现单一或多种成分的选择性富集分离。不同类型的吸附分离材料具有各自的优点,优势互补的材料进行组合可以得到许多新型复合吸附分离材料。更多的传统吸附剂的改性,在母体上引入具有选择性吸附或螯合功能基团,以实现对单一成分或多种成分的选择性分离富集。

### 3.2. 新型吸附材料分子印迹的合成

分子印迹技术也叫分子模板技术,是结合了高分子化学、生物化学、材料学、化学工程等学科知识,制备在空间结构和结合位点上与模板分子完全匹配的聚合物的过程。常被形象地描绘为制造识别“分子钥匙”的“人工锁”的技术。分子印迹技术源于20世纪30年代的免疫学,Breinl、Haurowits 和 Mudd 相继提出了一种当抗原侵入时生物体产生抗体的理论。后来诺贝尔奖获得者 Pauling<sup>[2]</sup>对此作了进一步阐释,并提出了以抗原为模板来合成抗体的理论,为分子印迹技术的发展奠定了基础。1949年 Dickey 首先提出了“专一性吸附”概念,这成为分子印迹的萌芽。1972年 Wulff 研究小组<sup>[3]</sup>首次成功制备出分子印迹聚合物,从此,分子印迹技术开始蓬勃发展,特别是1993年 Mosbach 等<sup>[4]</sup>人在 Nature 上发表了有关茶碱分子印迹聚合物的报道后,分子印迹技术成为国内外研究的热点。迄今,基于该技术制备的印迹聚合物具有亲和性和选择性好、抗恶劣环境能力强、稳定性好、使用寿命长和应用范围广等优点,在许多领域,如环境保护、环境监测、固相萃取等领域展现了良好的应用前景。

#### 3.2.1. 分子印迹聚合物的制备过程

其制备过程包括三个步骤<sup>[5]</sup>:一是使目标分子(即印迹分子,模板分子)与特定功能单体通过共价或非共价作用形成复合物;二是在复合物中加入交联剂,使其在复合物周围与功能单体聚合,形成刚性的高分子聚合材料;三是用物理或化学方法将模板分子从聚合物中取出,该聚合物(即分子印迹聚合物,简称 MIPs)中便产生与模板分子的形状、大小和官能团的固定排列相匹配的印迹孔穴,对模板分子具有“记忆”能力(图1)。

#### 3.2.2. 分子印迹聚合物的制备方法

早期研究中制备的分子印迹聚合物是块状的,使

用时要研成细末。近年来的 MIPs 主要有如下几种形态(表 1)，其制备技术也有所不同。

#### 4. 吸附材料的原理

吸附材料主要包括传统的吸附材料、改性后的吸附材料及新型的分子印迹聚合物材料。传统的吸附材料主要包括：有机吸附树脂；纤维；硅胶；活性炭；纳米材料等。现将每种吸附材料的原理介绍如下。

##### 4.1. 有机吸附树脂

吸附树脂是一类具有优良吸附功能的大孔性高分子物质，按其表面性质，可分为非极性、中等极性和极性三类。非极性吸附树脂是由偶极矩很小的单体聚合而成的不带任何功能基的树脂，主要结构是苯乙烯-二乙烯苯；中等极性吸附树脂含酯基，是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与双甲基丙烯酸乙二醇酯等交联的一类共聚物；极性吸附树脂，也叫螯合树脂，含 N、O、S 等未成对孤对电子，能从含有金属离子的溶液中有选择地螯合特定的金属离子。由于螯合树脂的骨架均为体形结构，不溶于酸、碱、水和其它有机溶剂，因此分离十分方便，被广泛应用于富集、分离、分析、回收金属离子和工业废水中金属离子的脱除等方面。螯合树脂的制备主要通过高分子反应将配位基引入非极性和极性吸附树脂<sup>[6,7]</sup>中。

##### 4.2. 纤维

纤维又分为天然纤维和合成纤维，包括棉纤维素、聚乙烯醇纤维、聚氯乙烯纤维、聚丙烯腈纤维等，其自身都具有一定的吸附能力，但吸附容量甚微，选择性低，因此必须对它们进行改性。螯合纤维是以合成纤维或天然纤维为基体(骨架)，含有丰富的具有配位能力的杂原子如 N、O、S、P 等的纤维状材料。

##### 4.3. 硅胶

硅胶是硅酸的无机高分子聚合物，具有开放的多孔结构，比表面大，能吸附许多物质，是一种很好的干燥剂、吸附剂和催化剂载体。改性硅胶的制备一般有两种方法：一是将硅胶浸渍螯合剂后干燥而制得的负载硅胶；二是通过硅胶表面羟基的化学反应，将螯合基团键合在其上。前一种方法简单，试剂吸附量小，但也能满足痕量元素富集的要求，后一种方法由于螯

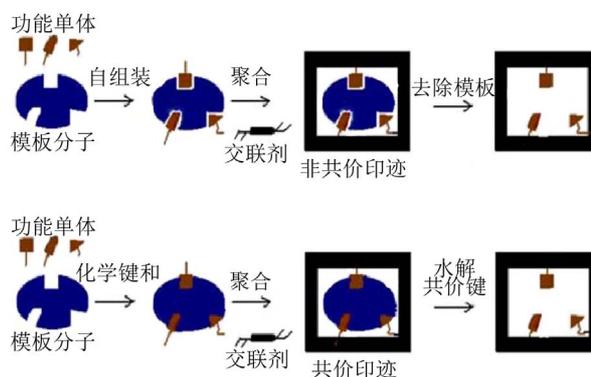


Figure 1. Schematic representation of the molecular imprinting process

图 1. 分子印迹聚合物的制备过程

Table 1. Morphology and preparation of MIPs  
表 1. 分子印迹聚合物的形态及制备技术

MIPs 形态	制备方法	解释
块状	本体聚合	将印迹分子、功能单体、交联剂溶解在惰性溶剂中，超声脱气，通氮气除氧
棒状	原位聚合	在所用的分析器皿中直接聚合，得到连续棒状 MIPs
球状	悬浮聚合	将模板、功能单体、交联剂溶于有机溶液中，然后移入悬浮介质中聚合
球状	乳液聚合	将模板、功能单体、交联剂溶于有机溶剂中，然后移入水中，使其乳化
球状	沉淀聚合	以全氟化碳液体代替传统的有机溶剂-水悬浮介质
球状	表面印迹	功能单体与印迹分子在乳液界面结合，形成的结合物印迹在聚合物表面
球状	溶胀聚合	聚合形成小微球，再以其为种子，进行多次溶胀，得到稍大微球
膜状	成膜聚合	将 MIPs 制备聚合成超滤膜或传感膜

合剂键合在硅胶上，试剂吸附量大，稳定性高、再生能力强。

##### 4.4. 活性炭

活性炭是一种具有丰富的孔隙结构和巨大比表面积的非极性固体吸附剂，极易吸附有机物和极性较小的分子，而对无机离子的亲和力相对较弱。因此，可以先用有机试剂改性活性炭，然后再吸附金属离子，或者金属离子与有机试剂形成络合物，然后用活性炭吸附，提高对金属离子的吸附能力。

##### 4.5. 纳米材料

纳米材料是指组成相或晶粒结构的长度尺寸在 100 nm 以下的材料，由于其颗粒尺寸的微细化，使得

纳米粉体在保持原有化学性质的同时,还在磁性、光学、催化、吸附、化学活性等方面表现出了奇异的性能,因而倍受人们的关注。吸附分为两类:一类是物理吸附,吸附剂与吸附相之间是以范德华力之类较弱的物理力结合;二是化学吸附,吸附剂与吸附相之间是以化学键相结合。其中弱物理吸附容易脱落,强化学吸附脱附困难。纳米材料由于有大的比表面和表面原子配位不足,与相同材质的大块材料相比较,有较强的吸附性,其吸附与被吸附物质的性质、溶剂的性质及溶液的性质有关,电解质和非电解质溶液等也对纳米微粒的吸附产生强烈的影响。非电解质是指电中性的分子,它们通过氢键、范德华力吸附在纳米粒子表面,其中主要是以氢键吸附。纳米微粒在电解质溶液中的吸附大多属于物理吸附。

#### 4.6. 分子印迹原理

分子印迹聚合物与模板分子之间的结合作用主要是靠功能单体与模板分子间的共价键作用、非共价键作用和金属络合作用。共价结合型 MIPs 最早有 Wulff 等人提出,借助共价结合作用可在聚合物中获得精确固定的结合基团,对模板分子的选择性较好。金属络合作用通常是通过配位键产生的,这类键的优点是其强度可通过实验条件控制,聚合时有固定的相互作用,不需要过量的结合基团,且模板分子与聚合物的结合速度较快。非共价型的分子印迹应用范围则广得多,最早有 Mosbach 等人提出。它的作用类型很多,如氢键、静电力、疏水力、偶极力等。它虽然能快速地与模板分子结合、脱去,但是它的专一性不如共价型分子印迹。其作用力较弱,但这恰恰为洗脱模板分子带来了方便,且通过选择多个相互作用点也可大大提高模板分子与分子印迹聚合物的相互作用力,使分子印迹聚合物具有很高的选择性。

#### 5. 各种吸附材料的比较

和其他吸附材料相比,纤维具有更多的优点:首先,它是纤维状态,比表面积大,流通阻力小,形成了有利的吸附和再生空间,因此,其吸附效率高、吸附速度快、总吸附容量高;其次,可制成线、无纺布、各种纺织物等多种形式,满足各种工艺的不同需要;再次,螯合纤维干湿态的强度和韧性都较好,具有可

挠性、耐强碱、耐溶剂、耐热等性能。和其他吸附材料相比,改性硅胶抗酸能力强,耐高温,机械强度高,吸附动力学快,不溶胀。因此,近三十年来,硅胶成为传统吸附材料改性的重点,在环境保护和环境监测领域等方面具有很好的应用前景。活性炭的强吸附能力和易于解吸的特点非常适用于微量和痕量成分的高倍富集。在此基础上,在活性炭上引入带有不同功能团的负载物质,将会大大提高负载活性炭的选择性,进而提高其富集倍数。随着粒径的减小,纳米粒子的表面原子数、表面积、表面能和表面结合能均逐渐增大。其表面原子可与金属离子以静电作用等方式结合,因此对一些金属离子具有很强的吸附能力,并且可在较短的时间内达到吸附平衡。和其他吸附材料相比,分子印迹聚合物具备以下特性:1) 预定型,指 MIPs 可以根据不同的目的制备不同的 MIPs 以满足各种不同的需要;2) 识别性,指 MIPs 是按照模板分子定做的,可专一地识别印迹分子;3) 实用性,指 MIPs 既可以与天然的生物分子识别系统如酶与底物、抗原与抗体、受体与激素相比拟,又具有天然分子识别系统所不具备的抗恶劣环境的能力,显示出高度的稳定性和较长的使用寿命。

### 6. 吸附材料在环境监测和环境保护中的应用

#### 6.1. 有机吸附树脂

Singh 和 Maiti<sup>[8]</sup>用八羟基喹啉改性 Amberlite XAD-4,可用于分离富集 U(VI)。Saima 等<sup>[9]</sup>用亚硝基萘酚改性 Amberlite XAD-16 后,用于环境样品中 Ni (II)和 Cu (II)的分离测定取得了很好的效果。Valfredo 等<sup>[10]</sup>将邻苯二酚负载于 Amberlite XAD-2 上富集 Cd (II)、Co (II)、Cu (II)、Ni (II),可用于环境样品中这些离子的测定。郭永等<sup>[11]</sup>用 2-氨基乙酰苯硫酚(AATP)和 2-甲巯基苯氨(MTA)改性 Amberlite XAD-2 用于天然水样中 Co (II)、Ni (II)、Cu (II)、Cd (II)等的测定。

#### 6.2. 纤维

20 世纪 50 年代中期,日本熊本大学工学部以维尼纶纤维制备了离子交换纤维。其后,随着合成纤维工业的发展,各种以合成纤维为基体的吸附功能纤维相继被开发出来并得到迅速发展。目前国内苏致兴

[12]、刘瑞霞<sup>[13]</sup>等研制了多种具有不同功能基团的螯合纤维。由于螯合纤维制备工艺简单、成本低廉,且对金属离子的吸附分离性能优越,因此在废水、污水处理、饮用水净化、重金属、贵金属和稀土元素的分离、富集和回收等方面都有着广阔的应用前景<sup>[14,15]</sup>。

### 6.3. 硅胶

Fazhi Xie<sup>[16]</sup>用五倍子酸修饰硅胶,并研究了其对 Pb(II)、Cu(II)、Cd(II)、Ni(II)的富集行为,并用于环境水样中这些金属的富集测定。Mohammad 等<sup>[17]</sup>用 2-噻吩甲醛修饰硅胶后,在 pH 2-8 能对 Pd(II)定量吸附,建立了测定环境水样中 Pd(II)的方法。Jing Fan 等<sup>[18]</sup>用双硫脲修饰硅胶后用于 Hg(II)的富集,建立了测定环境水样中 Hg 的方法。苏致兴等<sup>[19,20]</sup>用改性硅胶做吸附剂将贵金属和贱金属分离,同时使得贵金属得到富集。

### 6.4. 活性炭

如用二甲酚橙改性活性炭后可用于环境样品中 Pb(II)的富集,富集酸度为 pH 6.0,检出限为 0.4 ng mL<sup>-1</sup><sup>[21]</sup>。Starvin 等<sup>[22]</sup>合成了二苯基偶氮双酚 A,用于活性炭的改性,在 pH 4.0~pH 5.0 时,能够定量吸附 U(VI)。Üçer 等<sup>[23]</sup>用丹宁酸修饰的活性炭吸附 Cu(II)、Cd(II)、Zn(II)、Mn(II)、Fe(III)等金属离子,用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 为洗脱液洗脱,回收率为 90.2%~98.4%。

### 6.5. 纳米材料

纳米材料作为吸附材料用于环境样品中金属离子的分析已有相关报道<sup>[24]</sup>。梁沛等<sup>[25]</sup>用 8-羟基喹啉修饰纳米 TiO<sub>2</sub>后,用于环境样品天然水中 Al(III)和 Cr(III)的富集测定。翟云会等<sup>[26]</sup>用 4-(2-吡啶基偶氮)-间苯二酚(PAR)修饰纳米 SiO<sub>2</sub>后,用于水样和生物样品中 Hg(II)的测定。双硫脲修饰的纳米 TiO<sub>2</sub>对 Hg(II)也具有很好的吸附选择性<sup>[27]</sup>。Attinti 等<sup>[28]</sup>用变色酸修饰纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分离富集 Cd(II)、Cr(VI)、Cu(II)、Fe(III)、Mn(II)、Ni(II)、Pb(II)、Zn(II)等重金属,并用于环境样品中菠菜、卷心菜、马铃薯和水样中这些离子的测定。

### 6.6. 分子印迹聚合物

由于分子印迹聚合物对目标分子具有很高的选

择性。非常适合用于环境样品的样品富集,因此近年来在环境监测中的应用与日俱增。刘永文等<sup>[29,30]</sup>采用本体聚合方法合成了 Cd(II)和 Hg(II)印迹聚合物,并用于自然界水样中 Cd(II)和 Hg(II)的测定。T. Prasada Rao 等制备了钽(II),铀(VI),镅(III),钇(II),钇(III),铽(III)离子印迹聚合物,用于合金和各种水样中金属离子的测定。翟云会等<sup>[31,32]</sup>制备了对 Cu(II)和 Cd(II)具有高选择性的印迹聚合物。Adil Denizli 研究小组合成 Th(IV)、Fe(III)、Ni(II)、Cd(II)、Cu(II)、Cr(III)印迹聚合物,并对其吸附性能做了详细的研究。严秀平<sup>[33]</sup>研究小组利用表面印迹结合溶胶凝胶合成了 Cd(II)印迹硅胶,并建立了在线分离富集测定肌肉、大米粉、茶叶、人发、土壤、河水和废水样品中 Cd(II)的方法。

## 7. 结语

随着对环境保护和环境监测的要求日趋严格,准确测定环境样品中的痕量元素是环境保护工作中的一项十分重要的研究内容。环境样品比较复杂,在分析测试前对其进行预处理是必须的。而样品的前处理要依靠各种吸附材料。所以,吸附材料已经被广泛用于环境样品的前处理过程中,吸附材料在环境中的痕量物质的监测分析中有着非常广阔的应用前景。

## 参考文献 (References)

- [1] 何炳林, 黄文强. 离子交换与吸附树脂[M]. 上海: 上海科技教育出版社, 1995.
- [2] L. J. A. Pauling. A theory of the structure and process of formation of antibodies. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(3): 2643.
- [3] G. Wuff, A. Sarhan, K. Zabrocki, Enzyme-analogue built polymers and their use for the resolution of racemates. *Tetrahedron Letters*, 1973, 44: 4329-4335.
- [4] O. Norrlov, M. K. Glad and Klaus Mosbach. Acrylic polymer preparations containing recognition sites obtained by imprinting with substrates. *Journal of Chromatography*, 1984, 299 (1): 29-41.
- [5] 郑红. 新型吸附材料的合成及其对痕量元素和有机染料吸附性能的研究[D]. 兰州大学, 2006.
- [6] Q. S. Memon, S. M. Hasany, M. I. Bhangar and M. Y. Khuhawar. Enrichment of Pb(II) ions using phthalic acid functionalized XAD-16 resin as a sorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291: 84-91.
- [7] S. Boussetta, C. Branger, A. Margailan and J.-L. Boudenne, B. Coulomb, Salicylic acid and derivatives anchored on poly(styrene-co-divinylbenzene) resin and membrane via a diazo bridge: Synthesis, characterisation and application to metal extraction. *Reactive and Functional Polymers*, 2008, 68: 775-786.
- [8] B. N. Singh, B. Maiti. Separation and preconcentration of U(VI) on XAD-4 modified with 8-hydroxyquinoline. *Talanta*, 2006, 69:

- 393.
- [9] Q. S. Memon, M. I. Bhangar, S. M. Hasany and M. Y. Khuhawar. The efficacy of nitrosophthal functionalized XAD-16 resin for the preconcentration/sorption of Ni(II) and Cu(II) ions. *Talanta*, 2007, 72(5): 1738-1745.
- [10] V. A. Lemos, et al. Synthesis of amberlite XAD- 2-PC resin for preconcentration and determination of trace elements in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 2006, 84(1): 14-21.
- [11] Y. Guo, B. Din, Y. Liu, X. Chang, S. Meng and M. Tian. Pre-concentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline-functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst Chimica Acta*, 2004, 504(2): 319-324.
- [12] 苏致兴. 高分子螯合剂在分析化学中的应用[J]. *离子交换与吸附*, 1994, 10(5): 453-455.
- [13] 刘瑞霞, 张宝文, 汤鸿雷. 多配位基螯合离子交换纤维的研究及其进展[J]. *环境科学进展*, 1996, 4(5): 1-12.
- [14] 刘春明, 赵晓亮. 二硫代氨基甲酸纤维微柱富集多种痕量元素的 ICP-AES 测定[J]. *分析实验室*, 1997, 16(2): 78-80.
- [15] 郭伊苻, 刘春明. 8-羟基喹啉纤维柱分离富集-ICP-AES 同时测定多种痕量稀土元素[J]. *高等学校化学学报*, 1996, 17(4): 555-557.
- [16] F. Z. Xie, X. C. Lin, X. P. Wu and Z. H. Xie. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2008, 74(4): 836-843.
- [17] Mohammad Reza Jamali, Yaghoob Assadi, Farzaneh Shemirani, Masoud Salavati-Niasari, Application of thiophene-2- carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination. *Talanta*, 2007, 71(4): 1524-1529.
- [18] J. Fan, Y. X. Qin, C. L. Ye, P. Peng and C. L. Wu. Preparation of the diphenylcarbazone-functionalized silica gel and its application to on-line selective solid-phase extraction and determination of mercury by flow-injection spectrophotometry. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(2): 343-350.
- [19] S. Zhang, Q. Pu, P. Liu, Q. Sun and Z. Su. Synthesis of amidinothiourea-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 452(2): 223-230.
- [20] P. Liu, Z. Su, X. Wu and Q. Pu. Application of isodiphenylthiourea immobilized silica gel to flow injection on-line micro-column preconcentration and separation coupled with flame atomic absorption spectrometry for interference-free determination of trace silver, gold, palladium and platinum in geological and metallurgical samples *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17(1): 125-130.
- [21] A. A. Ensafi, A. Z. Shiraz. On-line separation and preconcentration of lead(II) by solid-phase extraction using activated carbon loaded with xylenol orange and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 554-549.
- [22] A. M. Starvin, T. P. Rao. Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon. *Talanta*, 2004, 63(2): 225.
- [23] A. Ucer, A. Uyanik and S. F. Aygün. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilized activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 2006, 47: 113-118.
- [24] J. Yin, Z. C. Jiang, G. Chang and B. Hu. Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using a nanometer-sized alumina packed micro-column. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 540: 333-339.
- [25] Pei Liang, Lanhao Yang, Bin Hu, Jiang Z C. ICP-AES detection of ultratrace aluminum(III) and chromium(III) ions with a micro-column preconcentration system using dynamically immobilized 8-hydroxyquinoline on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Analytical Sciences*, 2003, 19(8): 1167.
- [26] Y. H. Zhai, X. J. Chang, Y. M. Cui, N. Lian, S. J. Lai, H. Zhen and Q. He. Selective determination of trace mercury (II) after preconcentration with 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol-modified nanometer-sized SiO<sub>2</sub> particles from sample solutions. *Microchim Acta*, 2006, 154(3-4): 253-259.
- [27] X. Ma, B.Huang, M. Cheng. Analysis of trace mercury in water by solid phase extraction using dithizone modified nanometer titanium dioxide and cold vapor atomic absorption spectrometry. *Rare Metals*, 2007, 26(6): 541-546.
- [28] A. Ramesh, B. A. Devi, H. Hasegawa, T. Maki and K. Ueda. Nanometer-sized alumina coated with chromotropic acid as solid phase metal extractant from environmental samples and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 2007, 86(1): 124-130.
- [29] Y. Liu, X. Chang and S. Wang. Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 519(2): 173-179.
- [30] Y. Liu, X. Chang, D. Yang, et al. Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene-vinylpyridine copolymers. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 538(1-2): 85-91.
- [31] Y. Zhai, Y. Liu, X. Chang, S. Chen and X. Huang. Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 593: 123-128.
- [32] Y. Zhai, D. Yang, X. Chang, Y. Liu and Q. He. Selective enrichment of trace copper(II) from biological and natural water samples by SPE using ion imprinted polymer. *Journal of Separation Science*, 2008, 31(6-7): 1195-1200.
- [33] G-Z. Fang, J. Tan and X-P. Yan. An Ion-Imprinted Functionalized Silica Gel Sorbent Prepared by a Surface Imprinting Technique Combined with a Sol-Gel Process for Selective Solid-Phase Extraction of Cadmium(II). *Analytical Chemistry*, 2005, 77(6): 1734-1739.