

The Application of Functionalized Magnetic Materials in Analyzing Environmental and Food Fields

Hongzhi Tang, Zhixian Gao, Huanying Zhou*

Tianjin Key Laboratory of Risk Assessment and Control Technology for Environment and Food Safety, Academy of Military Medical Sciences, Institute of Health and Environmental Medicine, Tianjin
Email: *zhouhytj@163.com

Received: Mar. 25th, 2017; accepted: Apr. 13th, 2017; published: Apr. 17th, 2017

Abstract

Sample preparation is a fundamental and essential step in many analytical procedures, especially for the complex environmental or food samples. In recent years, as a novel material, functionalized magnetic materials have been widely applied in various processes of sample preparation, with advantages of superparamagnetic property, good surface modifiability and dispersibility. This article briefly introduced the methods of producing magnetic particles and their surface modification. Meanwhile we elaborated on the application of functionalized magnetic materials in analyzing environmental and food fields.

Keywords

Magnetic Particles, Application of Functionalized Magnetic Materials, Environmental and Food Fields

磁性功能材料在环境和食品污染物检测的应用

汤弘智, 高志贤, 周焕英*

军事医学科学院卫生学环境医学研究所, 天津
Email: *zhouhytj@163.com

收稿日期: 2017年3月25日; 录用日期: 2017年4月13日; 发布日期: 2017年4月17日

*通讯作者。

摘要

样品前处理是大部分样品分析过程中基础且必要的步骤，尤其对于成分复杂的环境或食品样品更显得重要。近年来，由于具有超顺磁性、良好的表面修饰性和分散性，磁性功能材料作为一种新材料被广泛地应用于各种样品的预处理过程中。本文简要介绍了磁性纳米颗粒的制备方法及其表面修饰方法，同时对磁性功能材料在环境和食品领域中的应用进行了论述。

关键词

磁性纳米颗粒，磁性功能材料的应用，环境和食品领域

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于环境和食品污染物复杂多样，检测样品千差万别，样品前处理技术一直是检测技术发展的关键环节之一。建立适合的前处理技术，能够富集目标物质，将目标物从复杂的基质中分离是进行分析检测的基础[1]。目前常用的样品前处理技术有：液-液萃取、固相萃取、液膜萃取、吹扫捕集法、浊点萃取法、固相微萃取、液相微萃取等方法[2]。其中，固相萃取因具有良好的选择性和回收率而被广泛应用。但对于含有悬浮固体和复杂的样品，常规固相萃取方法并不适用[3] [4]。近年来出现的磁分散固相萃取(MSPE)技术在一定程度上克服了以上不足。

1973年，Robinson首次尝试将磁性分离技术应用于生物领域[5]，但直到1999年，磁分散固相萃取技术才被成功应用于分析领域[6]。这种技术是基于磁性纳米材料的超顺磁性和较强的吸附性，有的在其上修饰相应的基团，再以此为吸附剂对目标物进行选择吸附，在磁力的作用下与溶剂分离，然后利用洗脱液将目标物从磁性材料上洗脱下来，从而达到分离与富集的目的，洗脱液可直接用于进样[7]，具体的程序如图1所示。本文将对磁性纳米颗粒的表面修饰以及磁性功能材料在食品与环境领域方面的应用进行简要的概述。

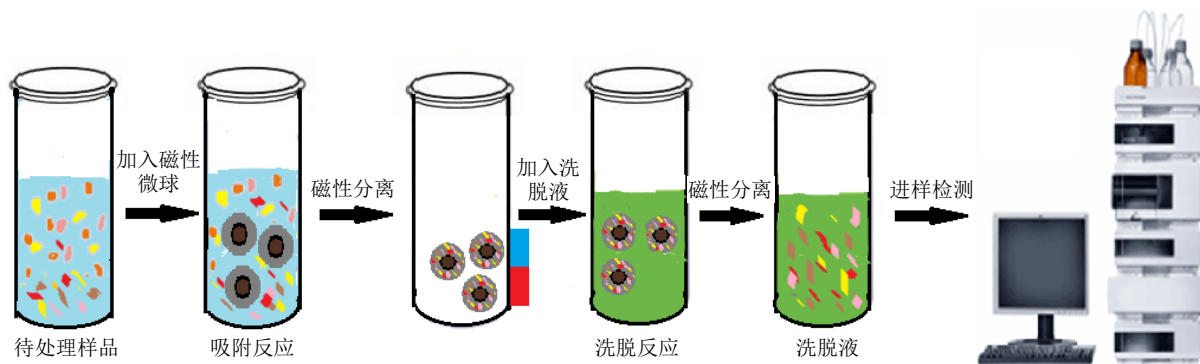


Figure 1. Schematic illustration of the magnetic solid phase extraction process

图 1. 磁分散固相萃取步骤示意图

2. 磁性纳米颗粒的合成

铁、钴、镍是已报道有较好铁磁性的三种金属元素，在此基础上形成了包括金属、合金、金属氧化物等在内的多种磁性材料。其中，铁的氧化物因其具有容易制备、较好的可控性、低毒性以及超顺磁性等优点而被广泛应用[8]。磁性纳米材料的核心是磁性颗粒，未经改性的磁性粒子容易团聚并失去其特有的一些性质，因此必须在其表面包裹上聚合物、硅、碳、贵金属等稳定的材料，以防止不可逆团聚的发生[9]。合成磁性纳米颗粒的方法较多，常见的有共沉淀法、热解法、氧化还原法、微乳液法、水热法、气溶胶/蒸汽法等，机械研磨法和微生物法也有过报导[10] [11]。

2.1. 共沉淀法

共沉淀法是一种合成铁氧化物常见的方法，这种方法是通过化学反应来实现铁内核的成核的。在碱性条件下 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 等金属离子发生化学反应，使得存在的金属离子共同沉淀而得到磁性纳米颗粒。1981年，Massart 在对共沉淀反应时的离子强度、pH 值、反应物摩尔比以及合成温度进行优化后，得到了颗粒直径合适、磁响应性较好、表面性质优良的磁性纳米颗粒[12]。Kim 等人也通过对温度的控制，在碱性条件下利用 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 成功合成了钴铁酸盐磁性纳米颗粒[13]。共沉淀法的优点是简单、高效且成本较低，适用于大规模的生产；但是由于其对反应参数要求较高、沉淀剂易残留、产物粒径不易控以及多种金属不易发生沉淀反应等因素的影响，应用范围受到一定的限制[14]。

2.2. 热解法

热解法是近年来发展起来的一种制备方法，通过在高热、高压下将有机金属化合物置于含表面活性剂的有机溶剂中进行分解，得到铁原子，然后控制氧化反应从而得到氧化物的纳米颗粒[15]。Sun 等在含有油胺、1, 2-二羟基十六烷、油酸的苯基醚溶剂中热解含铁的有机化合物，制备出粒径为 6 nm 的磁性纳米颗粒。采用热解法的优点是所得颗粒晶型和分散性好、粒径可控性强、粒径分布窄；但制备过程中要求的高温条件和使用毒性较强的有机溶剂，会增加成本和对环境的污染[16]。

2.3. 微乳液法

微乳液法是制备磁性纳米颗粒的新兴方法，是一种利用两互不相容且热力学性质稳定的溶剂，在表面活性剂的作用下形成微乳液，使纳米颗粒的成核、生长等过程均局限在一个微小的液滴中。微乳液是由水、油、表面活性剂和助表面活性剂组成的热力学稳定体系，根据分散相和连续相的不同可以分为 O/W (水包油)型、W/O (油包水)型和双连续型微乳液[17]。Boutonnet 等首次用微乳液法成功制备了 Pd、Pt 等单分散金属纳米微粒。采用微乳液法的一个重要目的是为了控制颗粒粒径，且能避免颗粒之间的进一步生长与团聚[18]。但反应过程中加入的油性物质和表面活性剂的清洗较为复杂[19]。

2.4. 水热法

水热法是指在密闭体系中，气压达到 2000 pai 以上，温度 100℃ 以上的条件下，以水或有机溶剂为反应介质，使难溶或不溶的物质溶解、反应和重结晶而得到目标产物[20]，通过控制制备过程中的溶剂温度和反应时间可对产物造成较大的影响。刘艳娥等以聚乙烯吡咯烷酮为保护剂，在 140℃ 下以葡萄糖直接还原硝酸银，得到了粒径 20 nm 左右、分散均一的球形纳米银粒子。采用水热法的优点是，在高温和密闭的环境能够提高纳米颗粒的磁性强度，而且避免了组分的挥发，提高了产品纯度[21]。但是水热法对设备要求较高，在实际应用中受到一定的限制。

2.5. 氧化还原法

氧化还原法是利用氧化剂或还原剂以及其他物质发生氧化或还原反应而制得磁性纳米颗粒的方法。谭家驹等人用亚硫酸钠作还原剂制备的 Fe_3O_4 具有很好的化学稳定性[22]。该法的一个突出优点是不需要氮气的保护，但是制备出来的颗粒粒径和形状不易控制。

2.6. 气溶胶/蒸汽法

气溶胶/蒸汽法因其较高的产率而成为一种引人关注的合成方法。此方法是将包含有含铁盐类及有机还原剂的混合液，喷射到不同的反应器中，通过对溶质的浓缩和对溶剂的蒸发而得到凝胶，最后经干燥得到纳米颗粒[23]。Martelli 等用二氧化碳激光对五羰基铁进行高温分解，制备出 15~20 nm 的 Fe-Si 纳米颗粒；Dong 等利用蒸汽法使钴的羰基化合物在惰性气体下反应，制备了钴纳米颗粒。采用该方法所得产物质量高，但有机溶剂的使用导致应用该法时成本偏高，毒性较大。

3. 磁性纳米颗粒的表面修饰

磁性纳米颗粒具有显著的表面效应、超顺磁性、小尺寸效应和高饱和的磁化强度。但由于其较高的比表面积，具有很强的聚集倾向。对磁性纳米颗粒进行表面修饰是降低颗粒表面能，从而得到可溶性和可分散性均较好的磁性纳米颗粒的重要手段。此外，还可通过适当的表面修饰或包覆来调节磁性颗粒的反应特性而适应不同的应用需要[24]。对磁性纳米颗粒的表面修饰总的来说有物理法和化学法两类修饰方法，按其修饰材料可以分为以下四类：无机材料修饰、有机物修饰、生物材料修饰以及光学材料修饰。

3.1. 无机材料修饰

3.1.1. SiO_2 修饰

磁性纳米颗粒表面修饰主要的无机材料之一就是 SiO_2 ，其主要原因是 SiO_2 能够屏蔽磁性粒子之间的偶极相互作用，有效防止团聚。同时， SiO_2 还具有良好的亲水性和稳定性。目前通过水解有机硅氧烷的方法制备 SiO_2 微球颗粒的技术已经相当成熟，可以保证高质量磁性微球的制备[25]。刘海弟等通过向硅酸四乙酯凝胶体系中加入纳米磁性 Fe_3O_4 ，制得了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 复合材料，相较于纳米 Fe_3O_4 ，材料的比表面积和孔容增大明显。Zhang 等在制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 复合材料后，再利用其表面的硅醇基团对表面基团进行进一步的调控，得到表面含有 C_8/C_{18} 的功能化磁性材料，并将其应用于兽药残留的净化，效果较好[26] [27]。

3.1.2. 碳单质修饰

碳具有多种单质形式，因其具有比表面积大、化学性质稳定和表面负载性好等优点，近年来成为磁性纳米粒子表面修饰的热点。将 Fe_3O_4 纳米粒子与活性炭、石墨烯、碳纳米管等材料结合而制备的复合物，能够同时具有铁磁性以及碳单质的大部分特点，因而在分离检测等领域有较大的应用潜力[28]。对磁性纳米粒子的碳单质修饰不仅解决了磁性粒子单独存在时易团聚和分散性差的缺点，还实现了在纳米范围内对磁性粒子表面的设计和组装[29]。任晓东等制备出磁性碳纳米管，将其应用于吸附水中 3 种硝基咪唑类药物，结果表明其对甲硝唑、奥硝唑、替硝唑的去除率均在 90% 以上。

3.1.3. 贵金属类修饰

大部分磁性纳米粒子与贵金属的相容性较差，所以通常先在磁性粒子表面包裹一层介质层，再与贵金属复合，目前应用得较多的贵金属主要是 Au、Ag 等[30]。通过这样的方法可以提高颗粒的透光性以及分散性，同时所制备的颗粒具有核壳结构，赋予颗粒表面更为丰富和特殊的物理特性[31]。裴飞飞等在弱碱性条件下，利用表面氨基的还原性，使 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$ 与 HAuCl_4 发生反应，得到了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2/\text{Au}$

核壳复合纳米颗粒,具有良好的磁/光响应性。

3.2. 有机物修饰

有机物的修饰主要是利用特异的化学反应如络合反应、酯化反应等,将有机配体修饰到 Fe_3O_4 磁性颗粒表面,从而制得表面修饰了不同功能基团的磁性纳米材料[32]。常见的功能基团如氨基、羧基等的引入,能够很好地提高磁性材料吸附的选择性。

3.2.1. 有机小分子修饰

有机小分子包括多种功能基团,根据不同的需要可以采用不同的小分子修饰剂,若需要制备分散性好的疏水性磁性纳米颗粒,常用硅烷、有机羧酸和硫醇等作为修饰剂;而制备分散性好的亲水性材料,则需要选用有油酸钠、十二烷基胺等作为修饰剂[33] [34]。Carpio 等利用羧基对磁性纳米颗粒表面进行修饰,然后对果汁中的多种金属元素进行处理,再用毛细管电泳法检测,对 Co、Cu、Zn、Ni、Cd 的检出限均在 0.001 mg/L 以下。

3.2.2. 高分子聚合物修饰

用高分子聚合物修饰的磁性纳米颗粒是一种具有核壳结构的复合材料,兼有聚合物的功能性和磁性内核的磁响应性[35]。修饰方法包括在合成磁性纳米颗粒的同时就在其表面修饰上聚合物的原位修饰以及先合成好磁性纳米颗粒后,再将聚合物结合到其表面的后处理修饰两种[36]。由于聚合物分子中常含有羧基、羟基、氨基等基团,因此可以凭借这些基团修饰到磁性内核的表面,同时通过空间位阻和静电斥力来维持稳定[37] [38]。常见的高分子聚合物可分为包括聚糖、多肽等在内的生物高分子聚合物和包括聚乙二醇、聚乙烯醇等在内的合成高分子聚合物[39]。钱婷婷等通过反相悬浮聚合以甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HE-MA)与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为单体,过硫酸铵为引发剂制得改性磁性壳聚糖微球,并以其为载体得到了固定化乳糖酶。王芳等采用反相悬浮包埋法制得小粒径磁性壳聚糖微球,用戊二醛活化后对 BSA 进行吸附,其饱和吸附量可达 4613 mg/g。

3.3. 生物材料修饰

生物材料的修饰多数其实就是生物高分子聚合物修饰,有研究者在磁性纳米颗粒的表面修饰上抗原或抗体后,可制备出具有优良的超顺磁性以及抗体特性的免疫复合磁性材料;此外,还可利用其类酶活性,将酶类修饰到其表面[29]。支援等在 pH7.2 的磷酸盐溶液中将阪崎肠杆菌多克隆抗体修饰到氨基化磁性纳米颗粒上,得到的复合材料与量子点荧光标记法结合,实现了对阪崎肠杆菌的特异性检测,灵敏度可至 10^2 CFU/mL。

3.4. 光学材料修饰

将光学材料修饰到磁性纳米颗粒表面可以制备出具有超顺磁性和发光性能的磁光功能纳米颗粒[40]。有文献报道,将此种材料与核磁共振技术以及量子点荧光标记技术等结合使用,能够进一步放大检测信号[41] [42] [43]。郑浩然用共沉淀法、反相微乳液法等步骤,最后利用磁性颗粒表面的氨基与小分子丹磺酰氯反应,合成了具有磁/光双功能的复合纳米材料。Wency 等利用荧光材料标记磁性纳米颗粒,制得了免疫荧光纳米微粒,能特异性识别鼠伤寒沙门氏菌,再用荧光显微镜和荧光分光光度计进行定量、定性,灵敏度能够达到 10 CFU/mL,特异性强且具有较好的抗干扰能力。

4. 磁性功能材料在环境及食品领域的应用

传统的检测技术和方法受到检测时间、前处理技术、复杂的基质效应等因素的干扰,很难满足快速

特异性检测的要求。将磁性功能材料用于目标物的分离富集再结合传统的检测技术能够很好的解决这些问题，从而获得快速、高灵敏度和高通量的检测方法。磁性功能材料应用在食品及环境样品检测时主要是用作目标物分离与富集的前处理技术中的吸附剂或者是在直接利用其产生的磁信号进行检测或控制的传感器中作为特异性识别检测物质的载体[40]。以此结合并改进的技术方法包括磁分散固相萃取、酶联免疫吸附、分子印迹技术等。

通常的检测的目标物主要分为重金属残留、微生物、有机物残留以及其他物质四类。下面对磁性功能材料在食品和环境领域的应用进行总结。

4.1. 磁性材料在重金属检测中的应用

含有重金属残留的废水排放，不仅污染水域，造成严重的水污染问题，而且会通过食物链的富集作用、水循环作用污染食品和环境，此外，食品加工、运输、储藏过程中与机械等的接触或食品包装材料中的重金属迁移，也是此类食品污染物的来源[44] [45]。重金属离子具有高毒性，能够与蛋白质、核酸及其代谢产物相结合，通过环境或食品等进入人体会对人类和生态系统造成危害，因此对环境和食品中的重金属进行检测和去除及相关方面的研究十分必要。磁性纳米颗粒具有较高的比表面积，暴露出的原子多，造成表面能较大、吸附性增强，因此可直接用于金属离子的吸附。此外，有研究者通过静电作用和疏水作用，将离子交换剂包覆在磁性纳米颗粒表面，也可实现对金属离子的吸附分离。若以磁性纳米颗粒为内核，制备出表面包覆有金属螯合剂的复合材料，可利用复合材料与重金属粒子之间强烈的螯合作用，大大提高选择性吸附富集作用[29]。

4.2. 磁性材料在农、兽药检测中的应用

食品中的农、兽药残留主要是由于传统的农业生产活动中除草剂、除虫剂的大量使用以及动物生产中各种抗生素的滥用，导致食品中该类物质有较大的残留可能。另外，农、兽药残留还会通过畜禽废物、水循环、大气循环等途径进入到环境中，而这些污染物最终也会通过食物链进入到人类和动物体内，造成健康威胁。然而，在环境和食品中农、兽药的残留量往往很低，达不到传统检测方法的检出限，若将磁性功能材料与固相萃取技术、免疫分析技术、传感器技术等相结合，能够起到分离富集、提高检测灵敏度、提高特异性以及简化操作等多种作用，从而使检测适用于痕量分析[46]。

4.3. 磁性材料在微生物检测中的应用

食品中的微生物分为内源性微生物和外源性微生物两类，外源性微生物是食物在加工、运输、储藏过程中受到污染所致。食品中常见的致病微生物有沙门氏菌、大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等[47]。环境中虽存在大量微生物，但近年来由于转基因技术、抗生素滥用、水体污染等造成的生态问题，才使得人们重视起来。目前，研究者们已经将磁性纳米材料的应用范围拓展到催化降解或吸附去除环境中的病原微生物，也有的将磁性材料与 PCR 技术相结合应用于食品中微生物的检测，并且获得了较好的结果[48]。

4.4. 磁性材料在其它污染物检测中的应用

除了上述三类物质外，食品和环境中的还有很多污染物，随着磁性纳米材料应用范围的逐渐拓展，已经有多种能用磁性纳米材料进行分离或检测。有研究者将磁分离技术和分子印迹技术相结合来检测食品和牛奶中的双酚 A；还有的利用磁性材料的类催化活性来检测食品中的瘦肉精；或者是与免疫分析技术结合来测定三聚氰胺。除此之外，高效的磁分离技术与化学技术相结合，也已经有用治理放射性污染物的报道[49]。

关于磁性纳米材料应用于食品和环境领域的部分实例总结如表 1。

Table 1. Magnetic nano-materials used on food and environmental samples**表 1.** 磁性纳米材料在食品和环境领域中的应用

种类	磁性材料	分析物	样品	检出限	参考文献
重金属	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /MPA	Cr(III)	饮用水	0.19 µg/L	[50]
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /TMSPT	Ag(I)、Cu(II)、Zn(II)	自来水、矿泉水	0.11~0.13 µg/L	[51]
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /DPC	Hg(II)	河水、苦瓜叶	0.16 µg/mL	[52]
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /羧基	Co、Cu、Zn、Ni、Cd	凤梨、蜜桃果汁	3~9 ng/L	[53]
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /MOF	Pd(II)	鱼、土壤、水	0.37 µg/L	[54]
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /APTES	Pb(II)	水样	0.025 µg/mL	[55]
农、兽药	Fe ₃ O ₄ /C	有机氯农药	环境水样	0.01~0.05 µg/L	[56]
	Fe ₃ O ₄ /G	拟除虫茆酯三唑类	马铃薯、西红柿	0.01~0.1 µg/L	[57]
	Fe ₃ O ₄ /Au/AcHE	有机磷	白菜	0.56 ng/L	[58]
	Fe ₃ O ₄ /APTES	四环素、青霉素	牛奶	0.095 ng/L	[59]
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /聚(甲基丙烯酸-乙二醇二甲基丙烯酸酯)	磺胺类	牛奶、酸奶	0.5~4.95 ng/L	[60]
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	四环素类	牛奶	0.01 ng/L	[61]
	Fe ₃ O ₄ /PDMS/MWCNTe	喹诺酮类	水、蜂蜜	0.24~0.48 µg/L	[62]
微生物	Fe ₃ O ₄ /Si/甘露糖	大肠杆菌	水、尿样	—	[63]
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /APTES	沙门氏菌、李斯特菌	原料乳	8~15 CFU/mL	[64]
	Fe ₃ O ₄ /聚苯胺	炭疽杆菌	牛肉、牛奶	44.1 ng/mL	[65]
	Fe ₃ O ₄ /羧基/抗体	肠道消门菌	牛奶	1000 CFU/mL	[66]
	磁核/聚苯乙烯/抗体	沙门氏菌	鸡肉	1.6 CFU/mL	[48]
其他	Fe ₃ O ₄ /APTES	瘦肉精	脱脂奶	0.089 ng/mL	[67]
	Fe ₃ O ₄ /Au/抗体	三聚氰胺	牛奶	0.25 µg/mL	[68]
	Fe ₃ O ₄ /乙酸	黄曲霉毒素 B1	农作物	0.2 ng/mL	[69]
	Fe ₃ O ₄ /Au	杀虫晶体蛋白	鸡蛋	0.0025 ng/mL	[70]
	Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /PA66	双酚 A	水样	0.05 µg/L	[71]

5. 磁性功能材料的危害

磁性纳米材料的应用在带来益处的同时,也会产生一些潜在的风险。在生产、运输、使用和储存过程中,磁性纳米颗粒会不可避免的进入到环境中,对人体和生态会造成潜在的影响[72]。目前已有研究发现,磁性纳米颗粒进入人体可能导致心血管疾病的发生[73]。另外还发现,含铁纳米材料进入人体,会使铁自由离子浓度增加,高水平的铁自由离子会破坏人体内环境的稳态,从而导致异常的细胞反应,造成DNA损伤、氧化应激、炎症反应等不良效应。纳米粒子可能通过呼吸、皮肤渗透、肠道系统等途径进入人体,因此在材料制备与使用过程中需注意。

6. 展望

目前,已经有大量关于磁性功能材料在环境和食品领域中应用的研究,磁性材料的应用发展了一大批简单快速、灵敏度和特异性好的检测新技术,但也面临着许多挑战。首先是磁性材料相较于其他材料

容易团聚, 导致吸附性能受到影响, 可引入新材料如石墨烯等对其表面进行修饰和改性, 提高材料稳定性, 同时用多种功能化合物进行修饰, 制备具有多功能化的磁性材料; 其次, 磁性材料现在大多用于样品前处理阶段, 应尝试与其他样品前处理技术融合, 形成优势互补; 另外, 磁性材料的再利用以及与多种传统检测技术的结合, 将拓宽磁性材料的应用范围, 发展出更多的检测新方法; 最后, 能够实现样品前处理的自动化以及检测仪器微型化、便携化、高通量, 也是今后磁性材料研究需要克服的大难题。这些问题同时也是磁性功能材料在食品和环境领域中研究需要解决的重点问题。

基金项目

天津市科技计划项目(16YFZCNC00730)。

参考文献 (References)

- [1] Carlos, H.L., Julia, B.G., Sagrario, G.M., *et al.* (2015) Magnetic Solid-Phase Extraction Using Carbon Nanotubes as Sorbents: A Review. *Analytica Chimica Acta*, **892**, 10-26.
- [2] 江桂斌, 等. 环境样品前处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] Cafer, T.Y., Arjun, P., Mayo, J.T. and Vicki, L.C. (2009) Magnetic Separations: From Steel Plants to Biotechnology. *Chemical Engineering Science*, **64**, 2510-2521.
- [4] He, J.C., Zhou, F.Q., Mao, Y.F., Tang, Z.N. and Li, C.Y. (2013) Preconcentration of Trace Cadmium (II) and Copper (II) in Environmental Water Using a Column Packed with Modified Silica Gel-Chitosan Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination. *Analytical Letters*, **46**, 1430-1441. <https://doi.org/10.1080/00032719.2013.764533>
- [5] Robinson, P.J., Dunnyl, P. and Lilly, M.D. (1973) The Properties of Magnetic Supports in Relation to Immobilized Enzyme Reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, **15**, 603-606. <https://doi.org/10.1002/bit.260150318>
- [6] Šafaříková, M. and Šafařík, I. (1999) Magnetic Solid-Phase Extraction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **194**, 108-112.
- [7] Aguilar, A.K., Rodriguez, J.A. and Barrado, E. (2010) Magnetic Solids in Analytical Chemistry: A Review. *Analytica Chimica Acta*, **674**, 157-165.
- [8] Parham, H. and Rahbar, N. (2009) Solid Phase Extraction-Spectrophotometric Determination of Salicylic Acid Using Magnetic Iron Oxide Nanoparticles as Extractor. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **50**, 58-63.
- [9] He, J.C., Huang, M.Y., Wang, D.M., *et al.* (2014) Magnetic Separation Techniques in Sample Preparation for Biological Analysis: A Review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **101**, 84-101.
- [10] 晋银佳, 雷立, 赵凯, 朱跃, 王丰吉. 磁性纳米材料的合成及在细菌检测和去除中的应用[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(3): 1-3.
- [11] Mohammed, L., Gomaa, H.G., Ragab, D. and Zhu, J. (2016) Magnetic Nanoparticles for Environmental and Biomedical Applications: A Review. *Particuology*.
- [12] Massart, R. and Cabuil, V. (1987) Effect of Some Parameters on the Formation of Colloidal Magnetite in Alkaline Medium: Yield and Particle Size Control. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **84**, 967-973.
- [13] Yeong, K., Don, K. and Choong, S.L. (2003) Synthesis and Characterization of CoFe₂O₄ Magnetic Nanoparticles Prepared by Temperature-Controlled Coprecipitation Method. *Physica B: Condensed Matter*, **337**, 42-51.
- [14] 钱俊臻, 万巧玲, 黄红稷. 磁性纳米粒子的制备及其在分离检测上的应用[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2007, 20(3): 51-56.
- [15] Gao, L.Z., Wu, J.M., Lyle, S., Zehr, K., Cao, L.L. and Gao, D. (2008) Magnetite Nanoparticle-Linked Immunosorbent Assay. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 17357-17361. <https://doi.org/10.1021/jp805994h>
- [16] Behrens, S. (2011) Preparation of Functional Magnetic Nanocomposites and Hybrid Materials: Recent Progress and Future Directions. *Nanoscale*, **3**, 877-892. <https://doi.org/10.1039/C0NR00634C>
- [17] 朱静, 李华峰, 毛健, 陈国需, 涂铭旌. 微乳液法在纳米催化剂制备中的应用及研究进展[J]. 后勤工程学院学报, 2007, 23(2): 41-43.
- [18] 麦振洪, 赵永男. 微乳液技术制备纳米材料[J]. 实验技术, 2001, 30(2): 106-110.
- [19] 李远, 李忠海, 黎继烈. Fe₃O₄ 纳米颗粒制备及其在重金属富集检测中的研究进展[J]. 食品工业, 2014, 35(6):

205-208.

- [20] Lu, A.H., Salabas, E.L. and Schuth, F. (2007) Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 1222-1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- [21] Lin, M.H., Huang, H.L., Liu, Z.T., Liu, Y.J., Ge, J.B. and Fang, Y.P. (2013) Growth-Dissolution-Regrowth Transitions of Fe₃O₄ Nanoparticles as Building Blocks for 3D Magnetic Nanoparticle Clusters under Hydrothermal Conditions. *Langmuir*, **29**, 15433-15441. <https://doi.org/10.1021/la403577y>
- [22] 谭家驹, 张春富, 冯彦林, 曹金全, 曹本洪, 尹端, 汪勇先. 靶向治疗用Fe₃O₄及其白蛋白包被磁性纳米粒子的制备(英文)[J]. 中国医学工程, 2003, 11(6): 30-32.
- [23] Strobel, R. and Pratsinis, S.E. (2009) Direct Synthesis of Maghemite, Magnetite and Wustite Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis. *Advanced Powder Technology*, **20**, 190-194.
- [24] 王会娟, 李忠海, 黎继烈, 郑磊. Fe₃O₄ 磁性纳米材料在食品安全检测中的研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(6): 377-380.
- [25] 熊雷, 姜宏伟, 王迪珍. Fe₃O₄ 磁性纳米粒子表面修饰研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(5): 31-34.
- [26] 刘海弟, 赵璇, 陈运法. 纳米磁性 Fe₃O₄-SiO₂ 复合材料的制备和表征[J]. 化学研究, 2007, 18(2): 21-23.
- [27] Zhang, H., Liu Q.S., Yang, C.L., *et al.* (2013) C₁₈/C₈-Functionalized Magnetic Silica Nanospheres (Fe₃O₄@Si-C₈/C₁₈) as Capture Probes for Highly Efficient and Rapid Purification of Veterinary Drug Residues. *Food Analytical Methods*, **6**, 933-940. <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9504-5>
- [28] Yao, X.P., Fu, Z.J., Zhao, Y.G., *et al.* (2012) Use of Tetraethylenepentamine-Functional Fe₃O₄ Magnetic Polymers for Matrix Solid Phase Dispersion Extraction and Preconcentration of Cr(VI) in Water Samples at Ultratrace Levels. *Talanta*, **97**, 124-130.
- [29] 苏敏, 马良, 张宇昊, 钟红, 王佳曼. 磁纳材料表面可修饰性在食品污染物快速分析中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(8): 252-261.
- [30] 裴飞飞, 尹剑波, 赵晓鹏. 单分散 Fe₃O₄@SiO₂/Au 复合纳米颗粒的制备[J]. 材料导报: B 研究篇, 2014, 28(6): 4-13.
- [31] Kohler, N., Fryxell, G.E., Zhang, M., *et al.* (2004) A Bifunctional Poly(Ethylene-Glycol) Silane Immobilized on Metallic Oxide-Based Nanoparticles for Conjugation with Cell Targeting Agents. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 7206-7211. <https://doi.org/10.1021/ja049195r>
- [32] 朱广谦, 何青科, 刘长庚, 肖尚马, 曾盈. Fe₃O₄ 磁性纳米粒子的制备及其表面修饰[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2016, 39(3): 46-55.
- [33] Young, D.D., Connelly, C.M., Grohmann, C., *et al.* (2010) Small Molecule Modifiers of MicroRNA miR-122 Function for the Treatment of Hepatitis C Virus Infection and Hepatocellular Carcinoma. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 7976-7981. <https://doi.org/10.1021/ja910275u>
- [34] Denizot, B., Tanguy, G., Hindre, F.J., *et al.* (1999) Phosphorylcholine Coating of Iron Oxide Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **209**, 66-71.
- [35] Dung, D.T.K., Hai, T.H., Phuc, L.H., *et al.* (2009) Preparation and Characterization of Magnetic Nanoparticles with Chitosan Coating. *Journal of Physics: Conference Series*, **187**, Article ID: 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/187/1/012036>
- [36] 张文杰. 氧化石墨烯及其表面修饰的 Fe₃O₄ 纳米颗粒的合成和应用研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- [37] Shen, L., Laibinis, P.E. and Hatton, T.A. (1999) Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces. *Langmuir*, **15**, 447-453. <https://doi.org/10.1021/la9807661>
- [38] Sousa, M.H., Tourinho, F.A., Depeyrot, J., *et al.* (2001) New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel and Zinc Ferrite Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 1168-1175. <https://doi.org/10.1021/jp0039161>
- [39] 刘旸, 赵雪松, 潘学军, 陈波. Fe₃O₄ 基多功能磁性纳米颗粒吸附重金属研究进展[J]. 水处理技术, 2014, 40(12): 5-10.
- [40] Tao, X.Q., Chen, M., Jiang, H.Y., *et al.* (2013) Chemiluminescence Competitive Indirect Enzyme Immunoassay for 20 Fluoroquinolone Residues in Fish and Shrimp Based on a Single-Chain Variable Fragment. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, **405**, 7477-7484. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7174-9>
- [41] Wang, F.B., Rong, Y., Fang, M., *et al.* (2013) Recognition and Capture of Metastatic Hepatocellular Carcinoma Cells Using Aptamer-Conjugated Quantum Dots and Magnetic Particles. *Biomaterials*, **34**, 3816-3827. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.02.018>

- [42] Wang, C.Q., Qiao, J., Wang, K., *et al.* (2015) Magnetic-Fluorescent-Targeting Multifunctional Aptasensor for Highly Sensitive and One-Step Rapid Detection of Ochratoxin A. *Biosensors and Bioelectronics*, **68**, 783-790.
- [43] Li, Y.J., Dong, D.Y., Wang, S.L., *et al.* (2014) Focused Ion Beam Fabrication and Magneto-Electrical Transport Properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Nanobridge. *Applied Physics A*, **115**, 791-795. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8410-7>
- [44] 王明强. 重金属污染对食品安全的影响及其对策[J]. 中国调味品, 2009, 34(11): 32-37.
- [45] Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., Bagheri, H., *et al.* (2011) Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts of Pb(II) and Cr(III) in Biological, Food and Environmental Samples after Preconcentration by Modified Nano-Alumina. *Microchimica Acta*, **172**, 125-136. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0478-y>
- [46] 李丹, 李忠海, 黎继烈, 付湘晋. Fe_3O_4 磁性纳米颗粒及其在农兽药残留检测中的应用[J]. 食品与机械, 2014, 30(3): 252-256.
- [47] 腾葳, 李倩, 柳亦博, 等. 食品中微生物危害控制与风险评估[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 353.
- [48] Taha, E.G., Mohamed, A., Srivastava, K.K., *et al.* (2010) Rapid Detection *Salmonella* in Chicken Meat Using Immunomagnetic Separation, CHORMager, ELISA and Real-Time Polymerase Chain Reaction (RT-PCR). *International Journal of Poultry Science*, **9**, 831-835. <https://doi.org/10.3923/ijps.2010.831.835>
- [49] Ngomsik, A.F., Bee, A., Draye, M., *et al.* (2005) Magnetic Nano- and Microparticles for Metal Removal and Environmental Applications: A Review. *Comptes Rendus Chimie*, **8**, 963-970.
- [50] Mashhadizadeh, M.H. and Amoli-Diva, M. (2013) Atomic Absorption Spectrometric Determination of Al^{3+} and Cr^{3+} after Preconcentration and Separation on 3-Mercaptopropionic Acid Modified Silica Coated- Fe_3O_4 Nanoparticles. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **28**, 251-258. <https://doi.org/10.1039/c2ja30286a>
- [51] Mashhadizadeh, M.H. and Karami, Z. (2011) Solid Phase Extraction of Trace Amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in Environmental Samples Using Magnetic Nanoparticles Coated by 3-(Trimethoxysilyl)-1-Propantiol and Modified with 2-Amino-5-Mercapto-1,3,4-Thiadiazole and Their Determination by ICP-OES. *Journal of Hazardous Materials*, **190**, 1023-1029.
- [52] Zhai, Y., Duan, S., He, Q., Yang, X. and Han, Q. (2010) Solid Phase Extraction and Preconcentration of Trace Mercury(II) from Aqueous Solution Using Magnetic Nanoparticles Doped with 1,5-Diphenylcarbazide. *Microchimica Acta*, **169**, 353-360. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0363-8>
- [53] Carpio, A., Mercader-Trejo, F., Arce, L. and Valcarcel, M. (2012) Use of Carboxylic Group Functionalized Magnetic Nanoparticles for the Preconcentration of Metals in Juice Samples Prior to the Determination by Capillary Electrophoresis. *Electrophoresis*, **33**, 2446-2453. <https://doi.org/10.1002/elps.201100636>
- [54] Bagheri, A., Taghizadeh, M., Behbahani, M., *et al.* (2012) Synthesis and Characterization of Magnetic Metal-Organic Framework (MOF) as a Novel Sorbent, and Its Optimization by Experimental Design Methodology for Determination of Palladium in Environmental Samples. *Talanta*, **99**, 132-139.
- [55] 曾荣华, 李双, 汤弘智, 刘飞, 刘芳, 陈凤春, 刘忠文, 高志贤, 周焕英. 氨基功能化磁性微球对水中 Pb^{2+} 的吸附效果[J]. 解放军预防医学, 2016, 34(2): 198-200.
- [56] 於香湘, 刘山虎, 吴鹏, 缪建军. 磁性分散固相萃取技术测定环境水体中有机氯农药[J]. 中国环境检测, 2013, 29(5): 138-141.
- [57] Wang, L., Zang, X.H., Chang, Q.Y., *et al.* (2013) A Graphene-Coated Magnetic Nanocomposite for the Enrichment of Fourteen Pesticides in Tomato and Rape Samples Prior to Their Determination by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Analytical Methods*, **6**, 253-260. <https://doi.org/10.1039/C3AY41454J>
- [58] 杨欣, 巫远招, 谢东华, 等. 基于复合纳米微粒修饰和磁性分离富集的一次性有机磷农药酶传感器[J]. 农药学报, 2009, 11(4): 441-448.
- [59] Gabrovska, K., Ivanov, S., Ivanov, Y., *et al.* (2013) Immunofluorescent Analysis with Magnetic Nanoparticles for Simultaneous Determination of Antibiotic Residues in Milk. *Analytical Letters*, **46**, 1537-1552. <https://doi.org/10.1080/00032719.2013.769264>
- [60] Gao, Q., Luo, D., Ding, J., *et al.* (2010) Rapid Magnetic Solid-Phase Extraction Based on Magnetite/Silica/Poly(Methacrylic Acid-Co-Ethylene Glycol Dimethacrylate) Composite Microspheres for the Determination of Sulfonamide in Milk Samples. *Journal of Chromatography A*, **1217**, 5602-5609.
- [61] Rodriguez, J.A., Espinosa, J., Aguilar-Arteaga, K., *et al.* (2010) Determination of Tetracyclines in Milk Samples by Magnetic Solid Phase Extraction Flow Injection Analysis. *Microchimica Acta*, **171**, 407-413. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0428-8>
- [62] Xu, S., Jiang, C., Lin, Y. and Jia, L. (2012) Magnetic Nanoparticles Modified with Polydimethylsiloxane and Multi-Walled Carbon Nanotubes for Solid-Phase Extraction of Fluoroquinolones. *Microchimica Acta*, **179**, 257-264.

<https://doi.org/10.1007/s00604-012-0894-2>

- [63] Huang, Y.F., Wang, Y.F. and Yan, X.P. (2010) Amine-Functionalized Magnetic Nanoparticles for Rapid Capture and Removal of Bacterial Pathogens. *Environmental Science & Technology*, **44**, 7908-7913. <https://doi.org/10.1021/es102285n>
- [64] Bai, Y.L., Song, M.H., Yan, C., *et al.* (2013) A Rapid Method for the Detection of Foodborne Pathogens by Extraction of a Trace Amount of DNA from Raw Milk Based on Amino-Modified Silica-Coated Magnetic Nanoparticles and Polymerase Chain Reaction. *Analytica Chimica Acta*, **787**, 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.05.043>
- [65] Hayat, A., Barthelmebs, L. and Marty, J.L. (2011) Enzyme-Linked Immunosensor Based on Super Paramagnetic Nanobeads for Easy and Rapid Detection of Okadaic Acid. *Analytica Chimica Acta*, **690**, 248-252.
- [66] Vo-Dinh, T., Liu, Y., Fales, A.M., *et al.* (2015) SERS Nanosensors and Nanoreporters: Golden Opportunities in Biomedical Applications. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, **7**, 17-33. <https://doi.org/10.1002/wnan.1283>
- [67] Zhu, H.L., Hu, Y., Jiang, G.X. and Shen, G.Q. (2011) Peroxidase-Like Activity of Aminopropyltriethoxysilane-Modified Iron Oxide Magnetic Nanoparticles and Its Application to Clenbuterol Detection. *European Food Research and Technology*, **233**, 881-887. <https://doi.org/10.1007/s00217-011-1582-x>
- [68] 干宁, 王峰, 王鲁雁, 等. 基于纳米磁珠修饰印刷电极的牛奶中三聚氰胺检测安培免疫传感器[J]. 传感技术学报, 2009, 22(4): 456-460.
- [69] Masoomi, L., Sadeghi, O., Banitaba, M.H., *et al.* (2013) A Non-Enzymatic Nanomagnetic Electro-Immunosensor for Determination of Aflatoxin B 1 as a Model Antigen. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **177**, 1122-1127.
- [70] Li, J.P., Xu, Q., Wei, X.Q., *et al.* (2013) Electrogenerated Chemiluminescence Immunosensor for *Bacillus thuringiensis* CryIAc Based on Fe₃O₄@Au Nanoparticles. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, **61**, 1435-1440. <https://doi.org/10.1021/jf303774x>
- [71] 李双. 功能化磁性材料制备及在环境污染物检测中的应用[D]: [硕士学位论文]. 北京: 军事医学科学院, 2015.
- [72] 赵丽红, 朱小山, 王一翔, 周进, 蔡中华. 纳米技术的潜在风险研究进展[J]. 新型工业化, 2015, 5(1): 59-66.
- [73] 韦东远. 关于我国纳米材料生物效应与安全性研究的思考[J]. 创新科技, 2008(6): 54-55.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aac@hanspub.org