

溶胶-凝胶技术与固相微萃取技术的联用

杨红丽¹, 王翊如^{1*}, 王小如^{1,2}, 谢超¹

(1. 厦门大学化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 国家海洋局第一研究所, 山东 青岛 266061)

摘 要: 固相微萃取技术的萃取效率及应用范围主要取决于其涂层的选择。传统的固相微萃取涂层热稳定性、使用寿命都不理想, 溶胶-凝胶技术的引入不但增加了涂层的种类, 而且增加了使用寿命, 提高了其使用温度及抗溶剂冲洗能力, 大大拓宽了固相微萃取技术的应用范围。

关键词: 固相微萃取; 溶胶凝胶; 涂层

中图分类号: O 658 **文献标识码:** A

文章编号: 0367-6358(2005)05-305-04

Application of Sol-gel Technology in Solid-phase Microextraction (SPME)

YANG Hong-li¹, WANG Yi-ru^{1*}, WANG Xiao-ru^{1,2}, XIE chao¹

(1. Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Sciences of the

Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering,

Xiamen University, Fujian Xiamen, 361005, China; 2. First Institute of Oceanography, S. O. A., Shandong Qingdao 266061, China)

Abstract: Stationary phase is the key to determine the extraction efficiency and the range of application of SPME. The traditional coatings of SPME are unstable at high temperature. The sol-gel technology can overcome the typical drawbacks of SPME coating, increase its anti-solution ability and thermal stability and broaden its application scope.

Key words: SPME; sol-gel; coating

固相微萃取 (Solid-phase microextraction, SPME) 技术是 1989 年 Pawlizyn 研究小组^[1]最先发展起来的一种样品前处理技术。该技术将高分子材料均匀地涂渍在石英纤维表面, 圆柱状的萃取涂层在萃取目标待测物时既继承了固相萃取技术的优点, 又有效地克服了其易堵塞的缺陷, 并具有操作简单, 萃取效率高, 重现性好, 从萃取到进样完全不使用有机溶剂, 解吸速度快、完全, 样品用量少等优点, 集萃取、浓缩和进样于一体, 适用于分析多种有机化合物。根据“相似相溶”原理, 选用不同涂层材料可以提高目标待测物在两相的分配系数, 决定着整个分析方法的选择性和灵敏度, 是分析方法发展的关键技术。

传统的涂层材料能满足挥发、半挥发性有机污

染物的萃取要求, 但是热稳定性较差 (使用温度一般在 200 ~ 280 ℃ 之间), 使用寿命短 (一般在 40 ~ 100 次之间), 价格也比较昂贵^[2], 因此研制稳定性更好、选择性更强的新型涂层材料或改进涂层性质都是改善萃取效果、扩大样品适用范围的重要途径。溶胶-凝胶技术可以制得多孔的, 热稳定性较高的涂层材料, 用其制备固相微萃取涂层, 可以较好的克服传统固相微萃取涂层存在的一些缺点。本文着重综述溶胶-凝胶技术与固相微萃取技术的联用现状, 并展望了其应用前景。

1 固相微萃取涂层

固相微萃取涂层的选择性从萃取过程来看, 第一步是将样品从基体中萃取到涂层上, 其中目标待

收稿日期: 2004-01-13; 修回日期: 2004-11-26

基金项目: 国家“863”资助项目 (编号: 2002AA639390)

作者简介: 杨红丽 (1979 ~), 女, 硕士生

* 联系人: tel: 0592-2184510; E-mail: yrwang@xmu.edu.cn

测物-固定相和目标待测物-基体的相互作用应符合选择性的要求,第二步是样品从固定相上解吸到仪器中,可以通过选择解吸条件来增加选择性,此时必须考虑到涂层本身的性质(如耐热性)及涂层与分析物的相互作用等因素。

在 SPME 应用中,没有一种单一的涂层可以萃取所有的化合物。涂层的厚度、极性、聚合物的孔径,必须与分析物的性质相匹配,极性较强的涂层将萃取极性较强的化合物,而非极性涂层则萃取非极性化合物。选用的涂层首先要对有机分子有较强的萃取富集能力,即要有较大的分配系数;其次还需要有合适的分子结构,保证目标待测物在其中有较快的扩散速度,能在较短时间内达到分配平衡,并在热解吸时能迅速脱离涂层,且不会造成峰的扩宽。同时,由于有些目标待测物是在高温下被解吸,因此所选择的涂层还必须有良好的热稳定性。近年来,商品涂层的种类及其性质已有较多的介绍,常用的聚二甲基硅氧烷(PDMS)适用于非极性目标待测物的分析,聚丙烯酸酯(PA)适用于弱极性目标待测物的分析,聚乙二醇(PEG)则对极性有机物的分析有较好的效果。然而,普通涂层一般是依靠物理吸附作用使涂层涂渍在石英纤维表面,因此其稳定性不甚理想、使用寿命短,且限制了其应用范围,溶胶-凝胶技术的应用则可以在很大程度上克服以上缺点,并且增加了涂层的种类。

2 溶胶-凝胶技术简介

溶胶-凝胶技术始于 20 世纪 20 年代,采用化学试剂溶液或溶胶为原料,反应物在液相下均匀混合并进行反应。反应生成物是稳定均匀的溶胶体系,无沉淀发生,经放置一段时间形成凝胶,室温下水解和缩聚形成松散的网络状结构,聚合物存在的条件下,可以使聚合物单体和无机物先驱体同步发生聚合而获得有机-无机交织网络。干燥和高温处理通过除去溶剂和水分将提高溶胶的密度。在溶胶阶段,可在各种基体上铺膜,如光纤^[3]、无纺布^[4]、平面玻璃等。其优点是增进多元组分体系的均匀性,反应过程易于控制,容易制得表面积很大的凝胶或粉体。溶胶凝胶技术在陶瓷材料^[5]、纳米材料^[6]、复合材料^[7]、传感器^[8-10]、玻璃^[11,12]、分离薄膜^[13]、超导薄膜^[14]等方面都有广泛的应用。

3 溶胶凝胶技术与固相微萃取的联用及其展望

将溶胶-凝胶技术应用于固相微萃取技术上,对固相微萃取技术的涂层研究是一个突破性的进步。由于溶胶-凝胶涂层在有机-无机相(即涂层与石英纤维表面)之间有很强的化学作用,故其具有较高的

热稳定性,可耐较高的解吸温度,耐溶剂冲洗,使用寿命长。另外,由于溶胶-凝胶涂层具有多孔结构,因此即使减小涂层厚度,其仍具有较高的萃取效率。该类涂层表面呈多孔结构,使得涂层具有较大的比表面积,增大目标待测物与涂层的接触面积,有利于提高其在涂层上的萃取容量,同时也提高了其萃取和解吸的速度,可以分析极性较大,不容易挥发的化合物,这是由固定相膜表面的特殊结构决定的,王东新在论文中^[15]做了详细解释。目前,溶胶-凝胶技术已经用于固相微萃取各种涂层材料的制备,并取得良好的效果。

3.1 硅氧烷类

将溶胶-凝胶技术用于固相微萃取中探头涂层的研制始于 1997 年,CHONG S L^[16]等人使用该方法首次制备了多孔的 PDMS 萃取层,其在高于 320 °C 时仍有较高的稳定性,而传统的 PDMS 纤维在 200 °C 左右就开始有固定相流失,这是因为在溶胶形成凝胶的过程中,有机-无机相之间也就是固相涂层与石英纤维表面之间通过化学键键合在一起,所以该探头具有较高的热稳定,大大地拓宽了 SPME-GC 的分析范围。另外,使用溶胶-凝胶方法制备 SPME 纤维时将纤维的表面处理、去活、涂渍、固定相的固化合而为一,简单、省时,只需将除掉保护层的干净的石英纤维或者毛细管内壁浸在含有固定相的溶胶凝胶中 15 min 左右,再在惰性气体保护下高温老化即可使用^[17],该方法制得的涂层具有热稳定性好、萃取效率高、萃取速度快且容量大等优点^[18]。

Gbatu T P 等^[19]研制了三乙氧基硅烷溶胶凝胶涂层,并应用 SPME-HPLC-UV 体系分离、测定了有机汞、锡、砷,结果表明,涂层在酸、碱、有机溶剂中都具有很高的稳定性。

曾昭睿^[20]用溶胶-凝胶方法研制了聚甲基苯基乙烯基硅氧烷即 PMPVS/OH TSO 探头,并分析了水样中的芳香胺和多环芳烃,均取得理想效果。

CAIL S^[21]等应用聚苯甲基硅氧烷(PPMS)作萃取涂层微波辅助萃取测定了茶叶中的有机氯农药,涂层的最高使用温度为 360 °C,可使用 150 次。

Vonderheide A P^[22]等用该方法所研制的 PDMS 涂层可以萃取不同 pH 值下的硒氨基酸配合物。

3.2 冠醚类涂层

ZENG Z R^[23]报道的 OH-DB14C4 冠醚涂层不仅可耐 350 °C 高温,还耐溶剂冲洗,由于冠醚的存在提高了涂层的极性,使得苯酚类极性物质具有较高的萃取效率,该方法适合对造纸厂的污水进行检测。

WANG D H 等^[24]制备了 DOH-B15C5 的冠醚溶

胶凝胶涂层,该涂层同样可耐 350 °C 高温,适用于其对环境中的酚类污染物的萃取。

Yun L^[25] 制备的开冠冠醚 DATEG/OH-TSO 涂层对极性、非极性化合物都有很高的萃取效率。

3.3 聚乙二醇类涂层

聚乙二醇类涂层,即使是相对分子质量高的,如果不使用交联剂也很难固化,用溶胶凝胶技术来制备该涂层可以很好的克服这一点,并使乙二醇更加稳定不易流失。仇文丽等^[26] 用该技术制备的 PEG-20M 探头,具有好的热稳定性和抗溶剂冲洗能力。

王震宇^[27] 制备聚乙二醇溶胶凝胶涂层,用于分析 BTEX 化合物。

3.4 其它

YU J X 等^[28] 合成了含有 C₆₀ 的溶胶凝胶萃取涂层,并用该涂层分析了 PCBs 类化合物,发现该涂层的使用寿命可达 200 次。

LI X J 等^[29] 则制备了 C[4]/OH-TSO 涂层,并分析了除草剂中的氯代苯酚、芳香胺、多环芳烃、苯衍生物、邻苯二甲酸酯^[30],详细结果见表 1。

表 1 溶胶凝胶技术制备的涂层及其应用

涂层材料	目标化合物	检测限 /μg L ⁻¹	线性范围 /μg L ⁻¹	RSD /%(n=6)	参考文献
三乙氧基硅烷	有机汞、锡、砷	80 ~ 642	—	< 29	[19]
聚甲基苯基乙烯基硅	芳香胺和	0.005 ~ 0.34	1-1000	< 8 (n=5)	[20]
氧烷 (PMPVS/OH-TSO)	多环芳烃				
聚苯甲硅氧烷 (PPMS)	有机氯农药 OCPS	(1.5 ~ 8.1) × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁴	< 16	[21]
PDMS	硒氨基酸配合物	(16 ~ 29) × 10 ⁻³	—	17 ~ 23	[22]
OH-DB14C4	苯酚	1	100 ~ 10 ⁴	2.9 ~ 4.6	[23]
DOH-B15C5	酚类	5 ~ 1000	0.5 ~ 1000	< 4	[24]
DATEG/OH-TSO	邻苯二甲酸酯	0.078 ~ 0.41	—	6.8 ~ 9.2 (n=5)	[25]
PEG-20M	酚类	0.78 ~ 4.2	0.1 ~ 10	< 6	[26]
Superox-4	BTEX 酚类	(10 ~ 50) × 10 ⁻³	0.01 ~ 0.05	2.7 ~ 4.2	[27]
		0.1 ~ 10	0.05 ~ 1000	< 6	
C ₆₀	PCBs	(1.3 ~ 5.1) × 10 ⁻⁵	5 × 10 ⁻⁴ ~ 2	1.1 ~ 4.6	[28]
C[4]/OH-TSO	氯代苯酚	0.005 ~ 0.276	—	10.7 ~ 6.8	[29]

3.5 溶胶凝胶毛细管柱

许多溶胶-凝胶技术在色谱毛细管柱的制作经验同样可以延伸到 SPME 涂层的制作。由于溶胶凝胶法制备的毛细管柱因为内壁凹凸不平的多孔结构增加了比表面积,所以柱容量大大提高,且对多种化合物具有很好的分离效果,因为凝胶在石英壁和固定相之间是化学键的作用,所以这种方法制得的 SPME 纤维柱和毛细管都能耐高温和有机溶剂的冲洗^[31-32]。

TANG Q L 等^[33] 制备了表面键合十八烷基的孔径为 9 nm 和 140 nm 的毛细管液相色谱柱,其具有很高的理论塔板数,分别为 0.57 × 10⁵ 和 1.16 × 10⁵ 个/m,并将 25 cm 长的该柱和时间分辨质谱联用,分别在 40 s 和 35 s 内分离了 8 种除草剂、7 种苯并二氮^[34]。

GE X X 等^[35] 报道了使用溶胶凝胶技术在气相毛细管内壁键合上 β-环糊精,实现了对芳烃化合物异构体的高效分离。

Newkome G R 等^[36] 则制备了选择性很高的树状结构的苯甲基溶胶凝胶气相毛细管柱。

Bigham S^[37] 用溶胶-凝胶法制备了 PDMS 和 PEG

毛细管,两种色谱柱的 RSD 均低于 6%,对苯酚的检测限为 10 × 10⁻¹² g/L。

Shende C 等^[38] 制得了聚乙烯基乙二醇溶胶凝胶气相毛细管柱,五根不同毛细管柱柱效的 RSD = 1.09%,同一根毛细管柱五次测量保留时间的 RSD < 0.50%。

以上文献所报道的不同凝胶气相毛细管的固定相同样适用于 SPME 的涂层,可以拓宽 SPME 的应用范围。

4 小结

虽然溶胶-凝胶技术很好地克服了传统涂层存在的问题,但它应用于固相微萃取的时间还比较短暂,还处于发展完善的阶段,相信随着新联用装置和新型涂层材料的发展和开发,溶胶凝胶技术将会促进 SPME 涂层的发展,促使 SPME 技术有更为广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Belardi R P, Pawlizyn J. Water pollution research[J]. J of Canada, 1989, 24: 179.
- [2] 王震宇. 色谱[J]. 1999, 17(3): 280-283.
- [3] 秦友兰,冯斌,王银峰. 功能材料[J], 2002, 33(2): 203-206.
- [4] 孙漓青,钱英,刘淑秀,等. 膜科学与技术[J], 2001,

- 21(2):1-5.
- [5] Agren P, Pendleton P, Rosenholm J B. Adsorp J of the Inter Addorp Soc[J],1999,5(4):305-312.
- [6] Nakane K, Kurita T, Ogihara T, *et al.* Compos Part B-Engin[J],2004,35(3):219-222.
- [7] 郭伟巍,颜秀茹,谭俊茹,等.应用化学[J],2002,19(2):126-129.
- [8] DIJ W, BI S P, ZHANG M. Biosen & Bioelec[J],2004,19(11):1479-1486.
- [9] 陈曦,庄峙厦,王小如,等.分析测试学报[J],2002,21(4):1-4.
- [10] 戴媛静,王小如, Kwokyinwong 等.环境科学学报[J],2003,23(5):683-688.
- [11] SONG C F, LU M K, WANG S F, *et al.* Inorg Mater[J],2003,39(12):1326-1328.
- [12] Paez L R, Matousek J. Ceramics-Silikaty[J],2003,47(1):28-31.
- [13] 闫继娜,余桂郁,杨南如.硅酸盐通报[J],1997,3:13-17.
- [14] Gvak J, Ayral A, Rouessac V, *et al.* Mater Chem and Phys[J],2004,84(2-3):348-357.
- [15] 王东新,Abdul M. 色谱[J],2002,20(6):534-536.
- [16] Sau L C, Dongxin W, James D H, *et al.* Anal Chem[J],1997,69:3889-3898.
- [17] WANG D X, CHONG S L, Malik A. Anal Chem[J],1997,69:4566-4576.
- [18] ZHOU Z P, WANG Z Y, WU C Y, *et al.* Analy Let[J],1999,32(8):1675-1681.
- [19] Gbatu, T P. Sutton K L, Joseph A, *et al.* Analy Chim Acta. [J],1999,402:67-79.
- [20] 曾昭睿,王一龙,肖锐敏,等.分析实验室[J],2002,21(5):75-78.
- [21] CAIL S, XING J, WU C Y, *et al.* J of Chromato A[J],2003,1015:11-21.
- [22] Vonderheide A P, Montes-Bayon M, Caruso J A. Analyst[J],2002,127(1):48-53.
- [23] ZENG Z R, QIU W L, HUANG Z F, *et al.* Anal Chem[J],2001,73:2429-2436.
- [24] WANG D H, XING J, PENG J G, *et al.* J of Chromato A[J],2003,1005:1-12.
- [25] YUN L. Analy Chim Acta[J],2003,486(1):63-72.
- [26] 仇文丽,曾昭睿,彭庆,等.分析科学学报[J],2001,17(3):198-202.
- [27] WANG Z Y. J of Chromato A[J],2000,893:157-168.
- [28] YU J X, DONG L, WU C Y, *et al.* J of Chromato A[J],2002,978:37-48.
- [29] LI X J, ZENG Z R, ZHOU J J. Anal Chim Acta [J],2004,509(1):27-37.
- [30] LI X J, ZENG Z R, GAO S Z, *et al.* J of Chromato A[J],2004,1023(1):15-25.
- [31] 王东新.化学世界[J],2003,44(5):266-269.
- [32] 王东新.分析化学研究简报[J],2003,31(3):467-471.
- [33] TANG Q L, WU N J, LEE M L. J of Microcolumn Separa[J],2002,12(1):6-12.
- [34] Collins D C, TANG Q L, LEE M L, *et al.* J of Microcolumn Separa[J],2000,12(8):442-449.
- [35] GE X X, FU R N, DAI R J, *et al.* Chinese Chem Let[J],2004,15(4):428-430.
- [36] Newkome G R, YOO K S, Kabir A, *et al.* Tetrahedron Let[J],2001,42(43):7537-7541.
- [37] Bigham S, Medlar J, Malik A, *et al.* Anal. Chem. [J],2002,74(4):752-761.
- [38] Shende C, Kabir A, Malik A. Anal Chem[J],2003,75(14):3518-3530.

(上接第 304 页)

(2) 湿润后的青黛提取在达到平衡前呈线性关系,符合表观动力学一级方程的形式。九组方程的 R^2 平均值为 0.942;

(3) 三次提取时靛玉红第 1、2 次提取率较高,第 3 次提取时浓度明显降低,靛蓝 3 次提取较接近;

(4) 使用青黛时,如果靛玉红为药效成分,要考虑到靛玉红药效时间较靛蓝短。各粒径青黛粉体靛玉红三次提取率差别远比靛蓝差别大。以此推断超细粉体对提取含量小的组分,或发挥小含量的组分药效更有价值。超声波作用 1 h 左右,提取液组分浓度会再次上升。

参考文献:

[1] 任德权.中药现代化的几个问题[J].中成药,2003,25

(1):1-3.

[2] 中华人民共和国卫生部药典委员会编.中华人民共和国药典[M].北京:人民卫生出版社,化学工业出版社,1990.170.

[3] 王之春.复方青黛胶囊治疗银屑病的随机双盲研究[J].中国民间疗法,2003,11:48.

[4] 陈永红.普济消毒饮与消斑青黛治疗过敏性紫癜 31 例[J].辽宁中医学院学报,2003,5(1):31.

[5] 刘新民.青黛色素(有待于化妆品界利用的植物性色素)[J].北京日化,2001,21(2):9-13

[6] 程万里,等.青黛在真丝绸上染色性能的研究[J].丝绸,2000,2(12):16-18.

[7] 陈发奎.常用中药有效成分含量测定[M].北京:人民卫生出版社,1997.363-368.