

新型固相微萃取涂层的研究进展*

陈金美¹ 曾景斌¹ 陈文峰¹ 黄小丽¹ 陈曦^{1,2* *}

(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 厦门 361005;
2. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 作为一种样品前处理方法的固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)技术,具有操作方便、快速、灵敏和无需大量有机溶剂的优点,因此在分离分析方面得到了广泛的应用。涂层是 SPME 技术的核心部分,其性能决定了 SPME 的性能和应用范围,因此发展新型涂层一直是 SPME 研究和应用工作的重点。近年来随着涂层材料制备技术的发展,出现了一些新型涂层。这些新型涂层的出现进一步拓宽了 SPME 技术的应用范围。本文综述了近三年来 SPME 涂层的研究进展,并着重介绍新型涂层的制备方法和性质。

关键词 固相微萃取 涂层 制备方法

中图分类号: O657.7; O658.2 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2009)09-1922-08

Development of New Coatings for Solid Phase Microextraction

Chen Jinmei¹ Zeng Jingbin¹ Chen Wenfeng¹ Huang Xiaoli¹ Chen Xi^{1,2* *}

(1. Key Laboratory of Analytical Sciences, Ministry of Education, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract As a kind of sampling preparation method, solid phase microextraction (SPME) has many advantages such as simplicity, versatility, sensitivity and solvent free. It has gained widespread acceptance in separation and analysis. As the key factor of the SPME technique, coatings on SPME fiber determine the performance and application of SPME technique. Consequently, developing new coatings is the most important work for SPME. With the development of preparation methods of SPME coatings, many new coatings have appeared in recent years, and these new coatings expand the application fields of SPME technique. This review summarizes the development of new SPME coatings in the past three years, and mainly focuses on the preparation methods and properties of new SPME coatings.

Key words solid phase microextraction(SPME); coatings; preparation methods

Contents

- 1 Introduction
- 2 Development of new coatings for solid phase microextraction
 - 2.1 Physical precipitation method
 - 2.2 Electrodeposited method
 - 2.3 Directly use

- 2.4 Adhesive method
- 2.5 Sol-gel method
- 2.6 Molecularly imprinted method
- 2.7 Other preparation methods of SPME coatings
- 3 Expectation

1 引言

固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)

收稿: 2008 年 11 月, 收修改稿: 2008 年 12 月

* 福建省科技重点项目(No. 2007Y0032)资助

** Corresponding author e-mail: xichen@xmu.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

技术是由 Pawliszyn 研究小组^[1]发展的一种新型样品前处理方法。该方法利用被萃取组分在两相间的分配平衡,将萃取、浓缩、解吸和进样集为一体。与目前常用的前处理方法(索氏萃取、液液萃取、固相萃取、微波辅助萃取、超临界萃取等)相比,SPME 技术具有操作简单、分析时间短、无需大量有机溶剂、样品需要量少且易与气相色谱(GC)、液相色谱(HPLC)、毛细管电泳(CE)等联用的特点。SPME 技术的核心部分是微萃取纤维表面的涂层,涂层的性能直接决定了 SPME 纤维的性能和萃取效果。1993 年首次出现商品化的 SPME 装置以来,已经商品化的 SPME 涂层主要包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(PDMS/DVB)、聚丙烯酰胺(PA)、羧乙基/聚二甲基硅氧烷(CAR/PDMS)、聚乙二醇/二乙烯基苯(CW/DVB)、聚乙二醇/模板树脂(CW/TPR)和二乙烯基苯/羧乙基/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)等几种,商品化的 SPME 涂层的出现促进了 SPME 技术在环境分析^[2,3]、临床分析^[4]、生物样品分析^[5]、食品分析^[6-8]和法庭分析^[9]等领域的广泛应用。商品化涂层的出现不但拓宽了 SPME 技术的应用范围,同时也对 SPME 涂层提出了更高的要求。由于商品化的涂层存在耐高温性能(一般使用温度在 240—320℃)和耐溶剂性能较差,大部分涂层不具有萃取选择性,同时石英纤维基底易折断、使用寿命短和 SPME 装置价格偏高等缺点,已难以满足对 SPME 技术日益增长的要求。因此发展具有更高萃取效率、更高稳定性和低成本的新型涂层成为 SPME 研究工作的重点。近几年随着溶胶-凝胶法的成熟应用,分子印迹技术与固相微萃取技术的结合以及其他制备技术的应用,各种新型涂层不断出现。本文通过介绍新型涂层的制备技术和性质,对三年来 SPME 涂层研究进展进行归纳和综述。

2 固相微萃取涂层的研究进展

固相微萃取涂层的分类有多个分类标准,本文按照涂层的制备技术将新型涂层制备方法分为物理涂渍法、电沉积法、溶胶-凝胶法、分子印迹法、液相沉积法、黏合剂法、膜辅助法和直接使用法等 8 种。

2.1 物理涂渍法

物理涂渍法是将涂层溶液直接涂渍在基质材料上并固化制得涂层的一种方法,涂层材料与基底之间并不存在键合作用。一般情况下,由于涂层与基质材料之间没有强的相互作用力,涂层材料只是通过物理作用堆积在一起,所制备的涂层在高温和有

机溶剂中缺乏稳定性^[10]。但如果涂层材料是聚合物,虽然涂层与基底之间不存在化学键的作用,但是聚合物涂层通过共聚作用成为一个紧密的整体,使得该涂层具有较好的稳定性。Wang 等^[11]将多壁纳米碳管的二甲基甲酰胺溶液涂渍在石英纤维上,待二甲基甲酰胺挥发完全后制得多壁纳米碳管涂层,该涂层对多溴联苯醚具有良好的萃取效率。Panavaite 等^[12]在不锈钢丝基质上涂渍硅有机树脂胶,由于该树脂胶涂层为高聚物,涂层显示出较好的热稳定性,并能有效萃取苯系物等非极性和弱极性的物质。Guan 等^[13]以熔融石英纤维为载体,将聚醚砜酮(poly(phthalazine ether sulfone ketone), PPEK)的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液涂渍在石英纤维上,制得了 PPEK 涂层。由于 PPEK 含有极性基团和多个苯环,所以该涂层通过 π - π 作用和极性作用,能高效地萃取硝基芳香化合物。

物理涂渍法虽然具有制备简单的优点,但是由于这类涂层的热稳定性和耐溶剂性较差,一般只有本身具有萃取特性的高聚物涂层才适合用该方法制备,因此目前较少使用该方法制备新型 SPME 涂层。

2.2 电沉积法

电沉积法是通过电化学的方法将涂层材料固定在金属基质材料上制得 SPME 涂层。该方法具有以下优点:(1)用金属丝代替石英纤维,增加了涂层基质材料的柔韧性,克服了石英纤维易断裂的弱点;(2)通过控制沉积电位、扫描速率和扫描重复次数,可以达到精确控制涂层厚度的目的;(3)制备简单,无需昂贵的大型仪器和原料^[14],而且制备的涂层均匀。Budziak 等^[15]以 NiTi 合金为基底,以 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶液为电解液,通过阴极电沉积的方法制备 ZrO_2 涂层。该涂层能够有效萃取水溶液中的卤代苯酚,且热稳定性好,使用寿命长(可重复使用超过 500 次)。他们用该涂层^[16]萃取气相样品中的醇、苯系物和三卤甲烷,其萃取效率高于商品化的 PDMS (7 μ m)。Li 等^[17]以苯胺稀硫酸溶液为电解液,采用循环伏安法在不锈钢丝上电沉积聚苯胺,制得聚苯胺涂层。该涂层呈均匀的多孔结构,通过 π - π 作用能有效地萃取邻苯二甲酸酯。Bagheri 等^[18]则采用更宽的电沉积扫描电位范围,在铂丝上制备具有更好热稳定性的聚苯胺涂层。Li 等^[19]以不锈钢丝为基底,制备聚噻吩涂层。聚噻吩涂层呈颗粒状,且有大量空穴结构存在。该涂层对有机磷具有良好的萃取能力,水溶液中检测限可达 μ g/L,而且该涂层具有良好的热稳定性和耐溶剂性。

电沉积法一般只能用于制备能导电的涂层,由于既能导电又有萃取功能的涂层材料有限,目前用电沉积法制备的涂层依然较少。

2.3 直接法

一些物质本身就是良好的萃取材料(如活性炭^[20])或只需简单加工便可用于萃取,并不需要载体。这些SPME萃取头一般具有制备简单、稳定性好和使用寿命长等优点。Chai等^[21]以活性炭纤维为萃取材料,并在SPME萃取头上施加电位,利用电吸附辅助萃取苯胺。萃取头也可作为工作电极。电吸附辅助的萃取体系比直接的活性炭萃取具有更好的线性范围,更低的检测限和更短的萃取时间。Cao等^[22]将钛丝用30% H₂O₂,在80℃氧化24h得到具有纳米结构的钛纳米涂层。该涂层具有均一的纳米空穴结构,对滴滴涕及其分解物具有良好的萃取效果。

直接法使用的涂层材料其本身应具有萃取能力,且物理化学性质稳定,这类材料还相对有限,因此通过此方法制备的新型SPME涂层很少。

2.4 黏合剂法

有些固体颗粒具有良好的萃取能力,但是由于它们与涂层基质材料之间没有有效的作用力,需要使用黏合剂将它们固定在涂层基质材料上。Zhang等^[23]将经氧化处理过的多壁碳纳米管用环氧树脂固定在石英纤维上,制得氧化多壁碳纳米管涂层。碳纳米管经过浓硫酸和浓硝酸混合液氧化后,表面生成羧基官能团,使得该涂层的极性增强,能有效地萃取酚类化合物。又因为碳纳米管具有良好的化学稳定性,所以该涂层具有较长的使用寿命。田锐等^[24]以十八烷基三氯硅烷为交联剂,合成C₁₈-MCM-41介孔分子筛,用环氧树脂将C₁₈-MCM-41粉末固定在不锈钢丝上,制得C₁₈-MCM-41涂层,并用该涂层萃取多环芳烃(萘、蒽、菲)。Zeng等^[25]以溶胶-凝胶溶液为黏合剂,制备陶碳涂层,该涂层具有良好的热稳定性和耐溶剂性,使用寿命长(超过250次),用该涂层萃取有机磷取得良好效果。有些黏合剂本身具有一些特殊的理化性质,用这类黏合剂制备的涂层也便具有新颖的萃取功能。如Pawliszyn等^[26]将微米级的C₁₈-RP amide和HS-F5(液相色谱常用固定相)颗粒加入到聚丙烯酰胺的二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,再将该溶液黏合在不锈钢丝上,制得固定相颗粒均匀分布在不锈钢丝表面且被一层聚丙烯酰胺完全覆盖的涂层。由于聚丙烯酰胺具有良好的生物适应性,所以用该涂层萃取生物样品时能够不受蛋

白质的干扰,有效地克服了用SPME涂层直接萃取生物样品时蛋白质和其他高分子容易吸附在涂层表面而产生扩散壁垒,导致萃取效率降低的缺点。

黏合剂法具有制备简单的特点,但是这类SPME涂层的稳定性与黏合剂有很大的关系,而有些黏合剂在高温时会发生分解,导致谱图中出现鬼峰,并有可能导致涂层脱落。因此发展物理化学性质稳定且具有特殊性能的黏合剂是黏合剂法制备具有新颖萃取性能的涂层的一个重要发展方向。

2.5 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶(sol gel)法是用含高化学活性组分的化合物作为前躯体,在液态条件下将有机物质和无机物质混匀,并在室温条件下反应,最终形成具有三维网络结构的凝胶的实验方法。溶胶-凝胶的反应过程如图1所示^[27],包括前躯体的水解(R₁),前躯体的脱水聚合(R₂)和前躯体的脱醇聚合(R₃)三个步骤。溶胶-凝胶法具有制备条件温和、操作简单、原料品种丰富、通过变换前躯体可制备含有不同官能团的凝胶和通过控制条件可控制凝胶的结构等优点。

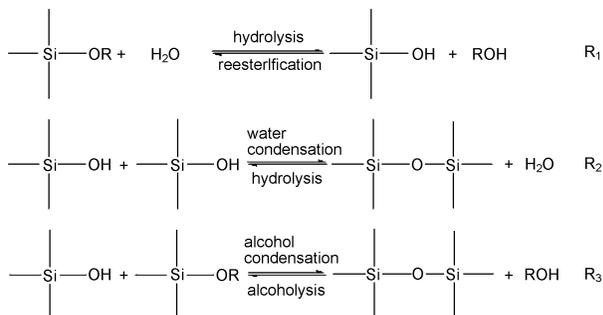


图1 溶胶-凝胶过程的主要反应^[27]

Fig.1 Typical chemical reactions of sol gel process^[27]

1997年Malik等^[28]建立了用sol gel法制备SPME涂层的方法。该方法可分为4个阶段^[29]:(1)前躯体水解;(2)前躯体缩合;(3)前躯体水解和缩合的产物与sol gel活化物或钝化物的反应;(4)sol gel产物与涂层基底的反应。由sol-gel法制备的SPME涂层与基底之间存在化学键的作用,能有效地克服涂层容易脱落的缺点。这类涂层具有萃取容量大、萃取效率高、萃取速度快、热稳定性好、耐溶剂性强和使用寿命长等优点。如今由sol gel法制备的涂层在新型涂层中占有很大比重。Cai等^[30]利用sol gel法制备了三种具有不同空腔和苯基取代基的乙烯基冠醚涂层4-allyldibenz π 18-crown-6(DB₁₈C₆), 3-allylbenz π 15-crown-5(B₁₅C₅), allyloxy ethoxymethyl π 18-crown-6(PSO₁₈C₆), 所制的涂层呈多孔三维网状结构。由于冠醚环含有

强电负性的杂原子,所以能萃取极性物质。用其中的一种涂层 3 allylbenzotriazol-5-yl- β -CD (allyl- β -CD) 萃取果汁、水果和蔬菜中的有机磷,其检测限低于欧盟组织规定的最大残留量。Zhou 等^[31]将 hydroxy-terminated silicone oil (OH-TSO) 和 heptakis (2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin (DM- β -CD) 混合制备了 (DM- β -CD/OH-TSO) 涂层。由于环糊精(CD)具有独特的空腔结构且能与麻黄素和甲基苯丙胺这两种药物形成氢键,该涂层对这两种药物的萃取效率较商品化涂层(PDMS, 100 μ m和 PA, 85 μ m)好。用该涂层顶空萃取尿样中的麻黄素和甲基苯丙胺,与 GC-FID 联用其检测限可达 ng/ml。

通过变换前躯体,Zhou 等^[32]制备了 permethylated- β -cyclodextrin/hydroxy-terminated silicone oil (PM- β -CD/OH-TSO) 涂层,用该涂层萃取多溴联苯,得到了良好的萃取效果。李攻科等^[33]以 anilinomethyltriethoxysilane (AMTEOS) 为前躯体制备 (AMTEOS/PDMS) 涂层,由于该涂层含有大量苯环,因此该涂层能通过 π - π 作用对芳烃化合物具有良好的萃取能力。Bianchi 等^[34]以二甲氧基二甲苯基硅烷(dithoxydiphenylsilane, DDP) 为前躯体制备 DDP 涂层,该涂层具有良好的热稳定性(使用温度可达 400 $^{\circ}$ C)和化学

稳定性,用该涂层萃取水溶液中的多环芳烃,检测限达 ng/L。Zeng 等^[35]利用自制的含有羟基终端的聚甲基苯基硅氧烷(hydroxy-terminated polymethylphenylsiloxane, PMPS-OH) 制得 PMPS 涂层,由于涂层含有苯基,通过 π - π 作用,该涂层能有效地萃取蔬菜中的有机磷和拟虫菊酯。Bagheri 等^[36]以 3-(三甲氧基硅)丙基胺(3-(trimethoxysilyl)propylamine, TMSPA) 为前躯体制备 TMSPA/OH-PDMS 涂层,由于氨基与羟基之间能形成氢键,所以该涂层可通过氢键作用萃取苯酚,且萃取效率高于商品化涂层 PA (85 μ m)。Liu 等^[37]研究了以二级丁醇铝为前躯体制备以铝为涂层骨架的含羟基聚二甲基硅烷(hydroxy-terminated polydimethylsiloxane, OH-TSO) 涂层,与以硅为骨架的涂层相比,该涂层具有以下特点:(1)热稳定性更好,温度高于 460 $^{\circ}$ C时才会分解;(2) pH 值稳定性好,可以在 pH= 1—14 范围内保持稳定;(3)由于铝具有良好的配位能力,所以该涂层对羧酸、酯和酚等极性物质具有较高的萃取效率。他们用该涂层萃取啤酒中的挥发性醇类和脂肪酸类,取得良好效果。表 1 列出了近三年来几种新型 sol-gel 涂层的萃取目标物和检测限。

Sol-gel 方法与 SPME 技术的结合有效地解决了

表 1 新型溶胶-凝胶涂层的应用和检测限

Table 1 Applications and detection limits of new sol-gel coatings

coating	application	LOD	ref
PSO ₁₈ C ₆ , DB ₁₈ C ₆ , B ₁₅ C ₅	determine the concentrations of OPP in water, apple juice, apple and tomato	B ₁₅ C ₅ : 0.0015—0.09ng/g	30
DM- β -CD/OH-TSO	determine EP and MA in urine	EP: 0.33ng/g MA: 0.60ng/g	31
PM-CD/OH-TSO	determine PBDEs in three types of environmental soil sample	13.0—78.3pg/g	32
AMTEOS/PDMS	determine aromatic compounds in wastewater and river water	MAHs: 0.6—3.8ng/g PAHs 0.2—1.5ng/g	33
DDP	determine PAHs in water at trace levels	0.1—2.5ng/L	34
PMPS-OH	determine pesticides in different kinds of vegetable	0.13—1.45ng/g	35
TMSPA/OH-PDMS	determine chlorophenols from aqueous samples	0.02—0.05ng/g	36
aluminum OH-TSO	determine volatile alcohols and fatty acids in beer	—	37

涂层容易脱落的问题。但是目前使用较多的涂层基底是熔融石英纤维,其机械稳定性差,容易折断,这增加了实验操作的难度,并可能影响实验数据的重现性。所以寻找能代替石英纤维的基底成为 SPME 研究的一个重点,新型基底应该同时具有机械稳定好且能与涂层形成化学键的特点,近年来这方面的研究取得了一定的进展。Azenha 等^[38]报道了以钛丝作为基底的研究,由于大多数金属表面含有一层氧化膜,因此将钛丝用 NaOH 和 HCl 活化处理后,钛

丝表面的 TiO₂ 转化为 Ti—OH。活化过的钛丝与石英纤维一样能与 sol-gel 涂层之间形成化学键。他们在活化过的钛丝上制备溶胶-凝胶涂层,该涂层除具有热稳定性好和耐有机溶剂等 sol-gel 固有的优点外,还具有基底机械稳定性好的优点。Azenha 等^[39]以钛合金为涂层基底,首先在活化过的钛合金上涂渍一层溶胶-凝胶,并在表面加载硅球颗粒,之后再在表面涂渍一层 sol-gel,制得 PDMS/silica 涂层。该涂层与直接在钛合金丝上制备 PDMS 涂层相比具有较

大的萃取容量和更好的热稳定性。Budziak 等^[40]在钛镍合金(NiTi)上电镀一层氧化锆(ZrO₂)^[15], NiTi-ZrO₂ 纤维经过 NaOH 和 HCl 活化处理后制得 NiTi-ZrO₂-PDMS 涂层, 该涂层与 NiTi-PDMS 涂层相比具有更好的热稳定性。这是因为氧化锆经活化处理后同样能转化为Zr-OH, 由于氧化锆涂层是人为电镀的, 其厚度和均匀性较自然存在的金属氧化膜好, 能与涂层形成更多的化学键, 因此涂层的热稳定性更好。他们用 NiTi-ZrO₂ 纤维为基底, 制备了另一种涂层(NiTi-ZrO₂-PEG)^[41]。该涂层的使用温度可达 320 °C, 寿命可达 300 次以上, 用于萃取卤代苯酚和酞酸酯的水溶液, 检测限分别为ng/L和μg/L。

Sol-gel 技术与 SPME 技术的结合, 促进了新型涂层的大量出现, 但是目前通过 sol-gel 法制备新型 SPME 涂层大多是凭经验进行的, 一种新型 sol-gel 涂层的研制大多需要大量的反复实验才能获得成功^[29], 而且 sol-gel 涂层中起萃取作用的基团含量较低^[42], 大部分 sol-gel 涂层是通过相似相溶的原理进行萃取的, 所以无法选择性地萃取某个或某类化合物, 由于易受到基体中其他物质的干扰, 绝大部分 sol-gel 涂层不能用于萃取复杂基体中的微量目标物。

2.6 分子印迹法

分子印迹技术是指为了获得在空间结构和结合位点上与某一分子完全匹配的聚合物的实验制备技术^[43]。分子印迹聚合物合成分为三个主要步骤: (1) 功能单体与模板分子形成共价或非共价的加成产物; (2) 交联剂将加成产物聚合形成聚合物; (3) 将聚合物中的模板分子除去得到分子印迹聚合物。分子印迹聚合物保留了与模板分子互补的空间大小、空间结构和作用位点, 故能够选择性萃取模板分子及其类似物。分子印迹聚合物具有制备简单、性质稳定、耐高温性、耐酸碱性和耐溶剂性好的特点^[44], 是重要的分离分析技术。将分子印迹技术与固相微萃取技术结合, 制得分子印迹涂层 (molecularly imprinted polymer, MIP)。该类型涂层具有很高的萃取选择性, 能够有效地解决目前大部分新型涂层萃取的选择性差、易受基体干扰、无法有效萃取复杂基体中的微量目标物的问题。

2001 年 Mullet 等^[45]首次将分子印迹技术与固相微萃取相结合, 制备了柱内外消旋心得安分子印迹涂层, 并用该涂层萃取血浆中的β受体阻滞剂。同年 Koster 等^[46]建立了一种合成分子印迹涂层的方

法: 首先用 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷对预处理过的石英纤维进行硅烷化; 再将该纤维插入含有模板分子、交联剂、功能单体、引发剂和制孔剂的预聚合溶液中, 光引发得到含有分子印迹涂层的萃取头。李攻科等^[47, 48]用类似于上述方法合成了扑灭津分子印迹涂层。用该涂层萃取三嗪农药(目标物)和苯(参考物)的混合溶液, 结果如图 2 所示, 分子印迹涂层对三嗪农药的萃取效率远高于非分子印迹(制备过程中不加模板分子)涂层 (non imprinted polymer, NIP), 而且对干扰物苯的萃取并没有增加, 说明该涂层具有很高的萃取选择性。该分子印迹涂层与 HPLC 联用, 对三嗪类农药的检测限可达 10ng/L。该小组还利用此方法制备了四环素分子印迹涂层^[49], 并与 HPLC 联用检测鸡饲料、鸡肉和牛奶中的 4 种四环素类抗生素, 检测限可达μg/L。用上述方法制备的分子印迹涂层需要用石英纤维作基底, 石英纤维容易折断是该种涂层的一个缺点。

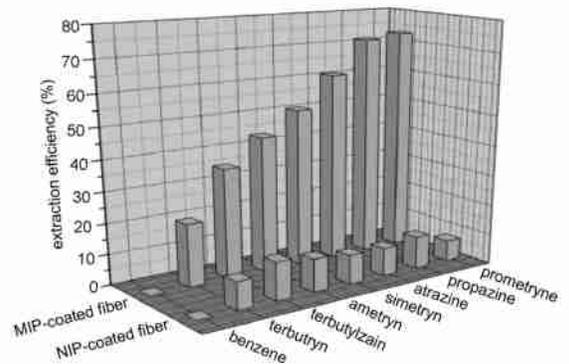


图 2 MIP 和 NIP 的萃取效率^[48]

Fig. 2 Extraction yields of MIP and NIP^[48]

2006 年 Turiel 等^[50]和 Djozan 等^[51]几乎同时独自建立了另一种简单易行的制备分子印迹涂层的方法(如图 3): 以熔融石英毛细管或玻璃毛细管为模具, 通过微量进样器将预聚合溶液(模板分子、交联剂、功能单体、引发剂和制孔剂)注入毛细管中, 并将毛细管的两端用橡皮封住, 一定温度下固化一定的时间, 最后去除毛细管模具, 得到分子印迹涂层。该方法无需纤维基底, 克服了石英纤维容易折断的缺点。Turiel 等^[50]用该方法制备了扑灭津分子印迹涂层, 并萃取马铃薯和豌豆中的三嗪农药, 该涂层能够不受基体的干扰, 可有效地萃取三嗪农药。所得谱图基线与该涂层萃取三嗪标准液所得时一样整洁, 且萃取效率与萃取标准溶液时也相近。Djozan 等^[51]用该方法制备二乙醯吗啡分子印迹涂层, 并与 GC 联用。他们用同样的方法制备了阿特拉津分子

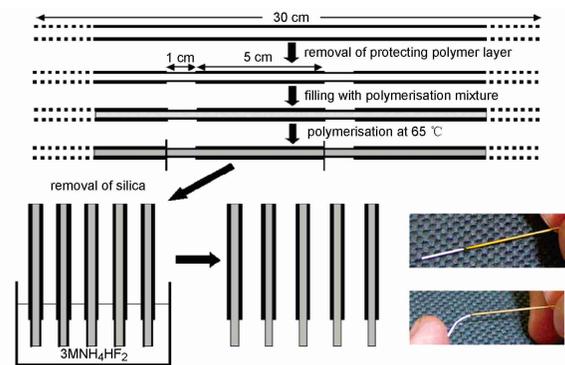


图 3 分子印迹涂层的制备^[50]

Fig. 3 Preparation of molecularly imprinted coatings^[50]

表 2 分子印迹涂层及其应用

Table 2 Molecularly imprinted coatings and their applications

functional monomer	template molecule	application	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	ref
MAA	propranolol	determine β -blocker compounds spiked serum sample	320	45
MAA	clenbuterol	determine brombuterol in urine	10	46
MAA	prometryn	determine triazines in spiked soybean, com, lettuce and soil samples	0.012–0.090	47
acrylamide	tetracycline	determine four TCs in the spiked chicken feed, chicken muscle and milk samples	1.02–2.31	49
MAA	propazine	determine triazines in soil and vegetable samples	—	50
MAA	DAMO	extract of DAMO from heroin street sample	300	51
MAA	atrazine	determine triazine herbicides in water, rice and onion	20–88	52
melamine, chloranil	AA	determine AA in human blood serum and pharmaceutical samples	0.0403	53

很大的优越性,但是由于一种分子印迹涂层只能高选择性萃取一类物质,这在一定程度上限制了分子印迹的应用范围。近来出现了一类新型涂层,虽然这类涂层的萃取选择性比分子印迹涂层低,但是其对某几类物质的选择性却高于一般的涂层,有一定的萃取选择性。Wen 等^[54]将含有功能单体甲基丙烯酸缩水甘油酯 (glycidyl methacrylate, GMA), 交联剂乙二醇二甲基丙烯酸酯 (ethylene dimethacrylate, EDMA), 引发剂和制孔剂的预聚合溶液注入熔融石英毛细管中,恒温 60 °C 固化 20h, 制得 GMA-EDMA 涂层,再用硫酸处理涂层,使涂层中的环氧基团打开转化为二醇,得到羟基化的 GMA-EDMA 涂层。与 HPLC 联用,通过偶极-偶极作用和氢键作用,该涂层能够有效地萃取水溶液中的极性物质。Zeng 等^[55]通过如图 4 所示的过程制得 MAA/TRIM 涂层:首先通过微量进样器将含有引发剂偶氮二异丁腈,功能单体甲基丙烯酸 (methacrylic acid, MAA) 和交联剂三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (trimethylolpropanetri-methacrylate, TRIM) 的预聚合溶液注入玻璃毛细管中,再将不锈钢丝插入毛细管中,并将毛细管的两端用橡皮封住,60 °C 下固化 12h,最后用 HF 浸泡去除玻璃毛细管壁,制得含有 MAA/TRIM 涂层的萃取头。该涂层含有大量羧基,在非极性的有机溶剂中能够

印迹涂层^[52],并用该涂层萃取自来水、洋葱和大米中的 7 种三嗪农药,与 GC 联用获得较低的检测限和较高的萃取效率。Prasad 等^[53]制备了由溶胶-凝胶辅助固定的 L-抗坏血酸分子印迹涂层,他们先对纤维表面进行硅烷化,再将纤维插入含有 L-抗坏血酸分子印迹颗粒的溶胶-凝胶溶液中,制得 L-抗坏血酸分子印迹涂层。他们将该涂层与负载有 L-抗坏血酸分子印迹颗粒的悬汞电极联用,对 L-抗坏血酸有很低的检测限。表 2 列出了 2001 年以来所制得的各种分子印迹涂层及其应用。

虽然分子印迹涂层在萃取某一类物质方面具有

通过氢键作用萃取那些含有能与羧基形成氢键的官能团的化合物。研究工作以 4 种三嗪农药为目标物,以两种有机磷为参考物质,萃取结果显示,MAA/TRIM 涂层对三嗪农药的萃取效率是对有机磷的 10 倍以上,体现出了一定的萃取选择性。而且该涂层对含有氨基的咖啡因与茶碱、含有酯基的二乙酰吗啡与单乙酰吗啡和含有羧基的苯氧基酸具有良好的萃取效率,进一步证明了 MAA/TRIM 涂层能够通过氢键作用萃取含有能与羧基形成氢键的官能团的化合物。

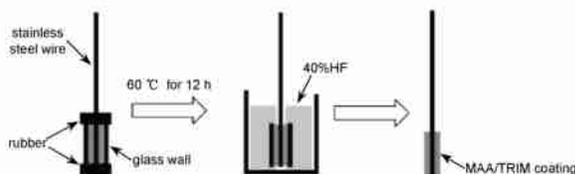


图 4 MAA/TRIM 涂层的制备^[55]

Fig. 4 Preparation of MAA/TRIM coating^[55]

分子印迹涂层同样也面临一些问题:其一是用分子印迹涂层萃取水溶液时,由于水分子通过氢键与涂层中功能单体的官能团相互作用,破坏了目标物与功能单体之间的作用,萃取主要还是靠疏水性进行的,需要在萃取后用一定的溶剂洗脱才能显示

出萃取的选择性。由于在洗脱过程中,目标物也会被洗脱,因此会损失涂层的萃取效率。其二是目前所用于制备分子印迹的交联剂和功能单体有限,分子印迹涂层的种类还比较少。其三,分子印迹涂层在较高温度(例如GC进样口温度)下的稳定性还有待进一步考察,目前分子印迹涂层大多数与HPLC联用,这限制了分子印迹涂层的应用范围。虽然分子印迹涂层有一定的缺点,但是由于其在萃取选择性方面具有其他涂层无法比拟的优势,因此寻找萃取效率高、选择性好、化学稳定性好的分子印迹涂层依然是SPME的研究热点。

2.7 其他 SPME 涂层制备方法

膜具有三维的空间结构,能够承载一定的物质特别是液态物质。Hsieh等^[56]利用膜的这一特性,发展了膜辅助制备法。该方法先在石英纤维上涂渍一层萘酚膜,再用该纤维加载离子液体溶液,制得膜辅助的离子液体涂层。由于该涂层负载离子液体的量比直接在石英纤维上加载离子液体多,所以该涂层对多环芳烃有更高的萃取效率。

液相沉积法是20世纪80年代由Kawahara等^[57]发明的一种金属氧化物薄膜的制备方法,该方法通过向金属氟化物中逐渐加入水和硼酸或金属铝,制备金属氧化物薄膜,具有低成本、环境友好等优点。Feng等^[58]首次报道了用液相沉积法制备TiO₂薄膜柱内萃取涂层,并用该涂层萃取磷蛋白质消化液中的磷肽。他们通过向经过活化的石英毛细管中注满(NH₄)₂TiF₆和H₃BO₃混合液,在35℃下液相沉积16h,制得含有一层TiO₂薄膜的柱内涂层。该涂层具有良好的稳定性,经过几百次萃取后仍能保持稳定。由于含有磷酸官能团的化合物能够在TiO₂表面进行自组装,因此该涂层能选择性地萃取磷肽。使用该涂层进行管内固相微萃取磷蛋白质消化液时,最低检测限可达50fmol。利用液相沉积法可以方便地制备多种金属氧化物薄膜,但是只有很少的金属氧化物具有萃取能力,因此寻找具有萃取能力的金属氧化物是该方法制备新型涂层的关键。

3 展望

随着各种制备技术的应用,大量自制的新型涂层不断出现。但是目前大部分自制的涂层在机械稳定性、热稳定性、生物适应性、萃取效率和萃取选择性方面还不尽如人意,难以用于分析实际样品尤其是具有复杂基体中的样品和生物样品。因此制备物理化学稳定性好、具有生物适应性、萃取效率和选择

性高的新型涂层依旧是今后研究发展的方向。新型涂层的研制大概可以分为以下三个层次:(1)利用现有的制备技术,制备新的涂层,提高涂层各方面的性能;(2)引入固相微萃取辅助技术,提高现有和新制备涂层的萃取效率和选择性,电化学与固相微萃取的结合在这方面具有一定的发展潜力;(3)发展新的涂层制备方法,一种简单可行的制备方法的研制能够使新型涂层的研制变得有章可循,并能有效提高新型涂层各方面的性能。

参 考 文 献

- [1] Arthur C L, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, 1990, 62(19): 2145—2148
- [2] Zeng E Y, Tsukada D, Diehl D W. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(21): 5737—5743
- [3] Tripathi R M, Mahapatra S, Sadasivan S, et al. *J. Phys.*, IV, 2003, 107: 1313—1316
- [4] Xue R Y, Dong L, Zhang S, et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2008, 22(8): 1181—1186
- [5] Augusto F, Valente A L P. *Trends Anal. Chem.*, 2002, 21: 428—438
- [6] Ravelo P, Hernandez B, Borges M, et al. *Food Chem.*, 2008, 111(3): 764—770
- [7] Bianchi F, Bisceglie F, Careri M, et al. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1196: 15—22
- [8] Risticvic S, Carasek E, Pawliszyn J. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 617(1/2): 72—84
- [9] Frison G, Zancanaro F, Favretto D, et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2006, 20(19): 2932—2938
- [10] 高会云 (Gao H Y), 何娟 (He J), 刘德仓 (Liu D C) 等. *分析仪器 (Analytical Instrumentation)*, 2007, 2: 1—6
- [11] Wang J X, Jiang D Q, Yan X P, et al. *J. Chromatogr. A*, 2006, 1137: 8—14
- [12] Panavaitė D, Padarauskas A, Vickackaitė V. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 571: 45—50
- [13] Guan W, Xu F, Guan Y F. *J. Chromatogr. A*, 2007, 1147: 59—65
- [14] Žitomišky I, Petric A. *Mater. Lett.*, 2000, 46: 1—6
- [15] Budziak D, Martendal E, Carasek E. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 598: 254—260
- [16] Budziak D, Martendal E, Carasek E. *J. Chromatogr. A*, 2007, 1164: 18—24
- [17] Li X, Zhong M, Sun C, et al. *J. Chromatogr. A*, 2006, 1135: 101—108
- [18] Bagheri H, Babanezhad E, Es Haghi A. *J. Chromatogr. A*, 2007, 1152: 168—174
- [19] Li X, Li C, Sun C, et al. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1198/1199: 7—13
- [20] Gierak A, Eredych M, Bartnicki A. *Talanta*, 2006, 65(5): 1079—1087

- [21] Chai X L, He Y, Jia J P. *J. Chromatogr. A*, 2007, 1165: 26—31
- [22] Cao D D, Jiang G B, Liu J F. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 611: 56—61
- [23] Liu X Y, Ji Y S, Zhang H X, et al. *J. Chromatogr. A*, 2007, 1165: 10—17
- [24] 田锐 (Tian R), 侯经国 (Hou J G). *分析科学学报 (Journal of Analytical Science)*, 2008, 24(1): 63—66
- [25] Zeng J B, Yu B B, Chen X, et al. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1188: 26—33
- [26] Musteata M L, Musteata F M, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, 2007, 79(18): 6903—6911
- [27] Dietz C, Sanz J, Camara C. *J. Chromatogr. A*, 2006, 1103(2): 183—192
- [28] Chong S L, Wang D X, Malik A, et al. *Anal. Chem.*, 1997, 69: 3889—3898
- [29] Kumar A, Gaurav, Malik A K, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 610: 1—14
- [30] Cai L S, Gong S L, Chen M, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 559: 89—96
- [31] Zhou J J, Zeng Z R. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 556: 400—406
- [32] Zhou J J, Yang F X, Zeng Z R, et al. *Talanta*, 2007, 73: 870—877
- [33] Hu Y L, Fu Y L, Li G K. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 567: 211—217
- [34] Bianchi F, Bisceglie F, Careri M, et al. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1196: 15—22
- [35] Zeng J B, Chen J M, Chen X, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 619: 59—66
- [36] Bagheri H, Babanezhad E, Khalilian F. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 616: 49—55
- [37] Liu M M, Liu Y, Zeng Z R, et al. *J. Chromatogr. A*, 2006, 1108: 149—157
- [38] Azenha M A, Nogueira P J, Silva A F. *Anal. Chem.*, 2006, 78: 2071—2074
- [39] Azenha M, Nogueira P, Fernando Silva A. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 610: 205—210
- [40] Budziak D, Martendal E, Carasek E. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1187: 34—39
- [41] Budziak D, Martendal E, Carasek E. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1198/1199: 54—58
- [42] Li X J, Gong S L, Zeng Z R. *Chromatographia*, 2005, 62(9/10): 519—525
- [43] 王荣艳 (Wang R Y), 王静 (Wang J), 王锡昌 (Wang X C) 等. *现代科学仪器 (Modern Scientific Instruments)*, 2008, (1): 11—16
- [44] Tamayo F G, Turell E, Martin Esteban A. *J. Chromatogr. A*, 2007, 1152: 32—40
- [45] Mullett W M, Martin P, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, 2001, 73: 2383—2389
- [46] Koster E H M, Crescenzi C, Den Hoedt W, et al. *Anal. Chem.*, 2001, 73: 3140—3145
- [47] Hu X G, Hu Y L, Li G K. *J. Chromatogr. A*, 2007, 1147: 1—9
- [48] Hu X G, Hu Y L, Li G K. *Anal. Lett.*, 2007, 40(4): 645—660
- [49] Hu X G, Pan J L, Hu Y L. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1188: 97—107
- [50] Turell E, Tadeo J L, Martin Esteban A. *Anal. Chem.*, 2007, 79: 3099—3104
- [51] Djozan D, Tahmineh B. *J. Chromatogr. A*, 2007, 1166: 16—23
- [52] Djozan D, Ebrahimi B. *Anal. Chim. Acta*, 2008, 616(2): 152—159
- [53] Prasad B B, Tiwari K, Singh M, et al. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1198/1199: 59—66
- [54] Feng Y Q, Wen Y. *J. Chromatogr. A*, 2007, 1160: 90—98
- [55] Zeng J B, Chen J M, Chen X. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1208: 34—41
- [56] Hsieh Y N, Huang P C, Sun I W, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 557: 321—328
- [57] Nagayama H, Honda H, Kamahara H. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135(8): 2013—2016
- [58] Lin B, Li T, Feng Y Q, et al. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1192: 95—102