

搅拌棒固相萃取的研究进展

陈林利, 黄晓佳*, 袁东星

(厦门大学海洋与环境学院 近海海洋环境科学国家重点实验室 环境科学研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 作为一种新型的环境友好型样品前处理技术, 搅拌棒固相萃取 (SBSE) 集萃取、净化和富集为一体, 已经在环境监测、食品安全和生物分析等领域进行了广泛应用。本文结合作者所在研究小组的研究工作, 对近几年来 SBSE 技术的发展进行综述, 重点阐述了各种新涂层的研究和应用, 同时就 SBSE 发展方向提出了展望。

关键词: 搅拌棒固相萃取; 样品前处理; 富集; 综述

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2011)05-0375-07

Advance of stir bar sorptive extraction

CHEN Linli, HUANG Xiaojia*, YUAN Dongxing

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Stir bar sorptive extraction (SBSE) is an environmentally-friendly technology of sample preparation which combines extraction, cleanup and enrichment together, and it has been developed rapidly and widely applied to the trace enrichment of various target analytes in environmental, food and biological samples. Based on our research, the advance of SBSE, especially, the development of new coatings, are reviewed. At the same time, the possible development orientations of SBSE are discussed.

Key words: stir bar sorptive extraction (SBSE); sample pretreatment; enrichment; review

发展简便、有效和环境友好的样品前处理技术是分析化学的研究热点之一。目前, 人们相继发展了诸如固相微萃取 (SPME)^[1]、单滴微萃取 (SDME)^[2]、液-液微萃取 (LLME)^[3] 等微型化萃取技术, 与固相萃取 (SPE)^[4] 和液-液萃取 (LLE)^[5] 相比, 这些微萃取技术具有消耗有机溶剂量少、需要的样品量低等优点, 符合绿色分析化学的理念, 受到人们的青睐。搅拌棒固相萃取 (SBSE) 技术由 Sandra 等^[6] 在 1999 年首先提出并由 Gerstel GmbH 商品化, 是一种新型的无溶剂或少溶剂, 集萃取、净化、富集为一体的样品前处理技术。萃取时, 搅拌棒在完成搅拌的同时吸附目标物, 可消除搅拌磁子的吸附竞争, 同时使用非常简便。目前该技术已成功地应用于环境监测^[7]、食品检验^[8]、农残检测^[9] 以及生化分析^[10] 等诸多领域。从图 1 可以看出, 关于 SBSE 的研究报道逐年增加, 至 2010 年 12 月, 总共发表的 SCI 论文数接近 330 篇 (数据来源于 ISI Web of Science 数据库), 这些数据反映了 SBSE 技术已

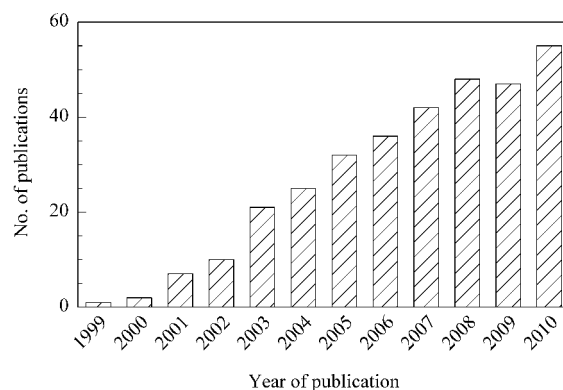


图 1 关于 SBSE 的 SCI 文章 12 年来的统计结果
Fig. 1 Evolution of the number of publications on SBSE in the last 12 years

成为分析化学领域内的研究热点之一。

1 SBSE 原理及操作模式

1.1 SBSE 萃取原理

SBSE 对有机化合物的吸附原理^[6]与固相微萃

* 通讯联系人: 黄晓佳, 博士, 副教授, 主要从事样品前处理技术、新型分离基质的研制工作。E-mail: hxj@xmu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21077085) 和福建省自然科学基金项目 (2010J01047)。

收稿日期: 2011-03-27

取的原理^[1]一样,都是基于待测物质在样品和萃取介质中平衡分配的萃取过程。对于单组分体系,当系统分配达到平衡时,萃取介质中所吸附的待测物质可由式(1)进行计算。

$$n = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s} \quad (1)$$

其中 n 为萃取涂层中所吸附的待测物的量; K_{fs} 和 V_f 分别为待测物在样品及萃取介质间的分配系数和萃取介质的体积; C_0 为待测物的初始浓度; V_s 为样品体积。由式(1)可见,体系中的 K_{fs} 和 V_f 是影响萃取效率的重要因素。因此,在实际工作中,通过采用对待测物质具有强吸附能力的涂层、增大涂层厚度及增大搅拌棒的尺寸来提高富集效果。若以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为涂层,待测物的分配系数 $K_{PDMS/W}$ 与其在辛醇/水的分配系数 $K_{O/W}$ 接近,因此,

$$K_{O/W} \approx K_{PDMS/W} = \frac{C_{PDMS}}{C_w} = \frac{m_{PDMS}}{m_w} \frac{V_w}{V_{PDMS}} = \frac{m_{PDMS}}{m_w} \beta \quad (2)$$

式中 C_{PDMS} 、 m_{PDMS} 和 V_{PDMS} 分别为待测物在 PDMS 中的浓度、质量和体积; C_w 、 m_w 和 V_w 分别为待测物在水中的浓度、质量和体积; β 为 PDMS 与样品溶液的体积比。待测物的理论回收率 R 可通过式(3)进行计算。

$$R = \frac{m_{PDMS}}{m_0} = \frac{m_{PDMS}}{m_{PDMS} + m_w} = \frac{K_{PDMS/W} / \beta}{1 + (K_{PDMS/W} / \beta)} \quad (3)$$

式中 m_0 代表待测物的初始质量。

1.2 SBSE 操作模式

SBSE 的萃取过程有两种,其操作模式如图 2 所示。一种是将搅拌棒直接置于溶液中,在一定转速下萃取 30 ~ 240 min。该萃取模式主要适用于难挥发的化合物的萃取^[11,12]。另一种是顶空萃取^[13,14],将搅拌棒置于溶液样品上方,目标物质在溶液搅拌过程中挥发出来而被搅拌棒吸附。该萃取模式主要用于易挥发有机污染物的萃取。

SBSE 在完成萃取后,可采用液相解吸(liquid desorption, LD)或热解吸(thermal desorption, TD)将目标物质从搅拌棒解吸下来。所谓的液相解吸即将搅拌棒置于一定体积(一般为 1 ~ 3 mL)的溶剂中搅拌一定时间将目标物脱附,然后对解吸液进行测定。该解吸方法无需特别的装置,但操作较为麻烦,在搅拌棒的转移过程中可能会造成目标物的损失或污染^[15]。热解吸则需要专门的热解吸装置,将搅拌棒置于热解吸室中,然后将温度升高到目标物的沸点之上,但需低于搅拌棒涂层的最高使用

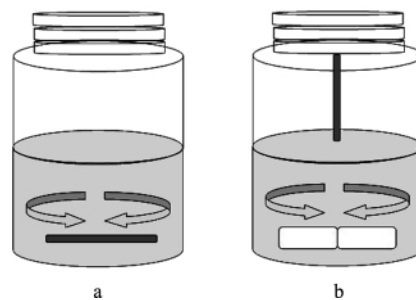


图 2 SBSE 的(a)浸入式和(b)顶空式萃取方式
Fig. 2 (a) Immersion and (b) headspace extraction modes in SBSE

温度。样品热解吸完毕后,用惰性气体将解吸气体带人气相色谱仪进行分离检测^[16,17]。热解吸操作简便,与液相解吸相比,具有较高的回收率,但只适用于热稳定化合物,同时热解吸装置价格较为昂贵,因此应用范围受到一定的限制。

2 SBSE 涂层种类及发展

在 SBSE 技术中,萃取介质(涂层)是核心部分,萃取效率的高低主要取决于涂层的性质。另外,由于 SBSE 的特殊性,涂层必须具有一定的机械强度,能经受高速搅拌过程与容器壁的摩擦。如果采用热解吸,涂层还需有良好的热稳定性;若利用液相解吸,则要求涂层在有机溶剂中不发生溶胀、溶解或脱落。

目前 SBSE 涂层的种类较少,而商品化 SBSE (Twister™)中使用的涂层只有 PDMS 一种,由厚度为 0.5 mm 或 1 mm 的 PDMS 硅橡胶管套在内封磁芯的玻璃管上制备而成。由于 PDMS 具有较强的疏水性能,因此其只能直接萃取中性和弱极性有机化合物($\log K_{O/W} > 10$)。对于可离子化的极性化合物,如酚类、胺类和脂肪酸类化合物^[7],若直接进行富集,萃取效率低下。如苯酚,其 $\log K_{O/W}$ 仅为 1.46,为强极性化合物,Montero 等^[18]用商品化的 SBSE 直接进行萃取,其回收率只有 6.7%; Diez 等^[19]用 SBSE 与气相色谱-质谱(GC-MS)联用直接测定白酒中的 4-乙基苯酚,其检出限高达 373 ppb,无法满足超痕量分析要求。因此对极性化合物,为了提高萃取效率,需要通过衍生步骤将这些化合物衍生为疏水性化合物,再进行富集。但是该衍生化过程需要严格控制反应条件,且所使用的衍生试剂毒性较大,同时衍生反应所用的强酸或强碱介质会对涂层造成损伤。Montero 等^[18]用醋酸酐对酚类化合物进行衍生,然后用商品化 SBSE 进行萃取,再用 GC-MS 对提取物进行测定,可得到 ppt 级的检出

限,但衍生过程较为繁琐,且衍生所需的强酸性反应体系(pH 2)对SBSE涂层产生很大的腐蚀作用,减少了SBSE的使用次数。为了克服上述问题,近几年来,人们相继发展了其他SBSE新涂层。关亚凤等^[12-20]以羟基封端二甲基聚硅氧烷、甲基三甲氧基硅烷和含氢硅油为基质,利用溶胶-凝胶技术制备了厚度30 μm的萃取固定相涂层,与气相色谱-火焰离子化检测器(GC-FID)联用,对海水中的多环芳烃进行分析,取得ppt级的检出限,但该制备过程相对繁琐,涂层在使用过程中会发生龟裂,同时对极性有机污染物的萃取效率有待于进一步提高。Bicchi等^[21]制备了一种包含两种吸附材料的SBSE,即在PDMS管内填充活性炭,然后用聚四氟乙烯包埋的磁铁封住PDMS管的两端,该SBSE可对蔬菜、食品和水样中的一些极性农药和挥发性物质进行有效萃取,但这种搅拌棒制备困难,同时棒与棒之间的重复性较差。Mullett等^[22]用25 μm的烷基-二醇基硅胶限进介质微粒(RAM)作为SBSE吸附介质,与高效液相色谱-紫外检测器(HPLC-UV)联用,对血浆中弱极性化合物咖啡因的测定检出限为25 ng/mL,由于RAM微粒是通过黏合剂粘到搅拌磁芯上,因此在使用过程中,机械磨损导致部分RAM微粒从搅拌棒上脱落而影响使用寿命。另外,聚亚氨酯^[23]、PDMS/β-环糊精^[24-25]、聚芳醚砜酮^[26]和聚甲基三氟丙基硅氧烷^[27]也被用作SBSE的萃取介质。与商品化的PDMS涂层相比,这些涂层能够直接萃取极性和中等极性化合物,但对强极性物质的萃取有待于进一步提高。

整体材料是1989年由Hjerten研究小组^[28]首次提出,其制备过程非常简单,即在空柱管中加入单体、交联剂、致孔剂和引发剂混合溶液,在光或热条件下原位聚合而成,最后产物为连成体的聚合物。整体材料具有制备简单、原料丰富、重复性好、通透性能优良、传质速度快、吸附容量大和改性容易等优点,已被广泛用作HPLC^[29]、毛细管液相色谱^[30]和毛细管电色谱^[31]的固定相,被称为第四代分离介质。利用整体材料的高吸附容量和高通透性能等优点,近几年来人们开始将其用于样品前处理,如作为管内固相微萃取^[32]和固相萃取^[33]等萃取模式的萃取介质。我们将整体材料的原位聚合技术引入到SBSE涂层合成中,制备了基于整体材料的固相萃取搅拌棒(SBSEM)^[15]。其制备过程非常简单,烧制一定尺寸的内封铁丝的搅拌子,然后用甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅基)丙酯(γ-MAPS)处理搅拌子,在其玻璃表面引入双键以利于搅拌子与整体材料的

结合,从而提高涂层的稳定性。将配制好的聚合溶液倒入一玻璃管,将搅拌子垂直放入,密封聚合后除去玻璃管即可得SBSEM。通过选择不同内径的玻璃管和控制聚合溶液的用量,可制备不同涂层厚度和大小的搅拌棒。图3为SBSEM的结构示意图和实物照片。目前,可制备整体材料的单体和交联剂种类繁多,通过使用不同的单体和交联剂,可方便地制备不同性能的整体材料涂层。我们合成了一系列基于整体材料的疏水型^[15,34]、亲水型^[35-40]、混合型^[41]和离子交换型^[42]SBSE,并成功应用于环境水样品中多环芳烃^[15]、苯酚类化合物^[35,39]、苯胺类化合物^[38]、喹诺酮类化合物^[41]以及尿液中同化类激素^[37]、牛奶中磺胺类药物残留^[40]的监测。为了提高SBSE对极性有机物的萃取性能,我们分别以乙烯基吡啶^[35]、乙烯基吡咯烷酮^[39]和乙烯基咪唑^[38]为单体,合成了亲水型SBSE涂层。由于该涂层中包含有亲水基团,因此在对苯酚类和苯胺类等强极性物质进行萃取时,可通过包括疏水、氢键及偶极-偶极等多重作用力实现对强极性物质的直接萃取,而无需进行衍生化处理。另外,包含极性基团的整体材料涂层具有一定的生物相容性,同时整体材料独特的双孔模式,使SBSEM在处理一些复杂样品时操作十分简便。我们制备了以聚(乙烯基咪唑-二乙烯基苯)为涂层的SBSE^[40],在将其用于牛奶中

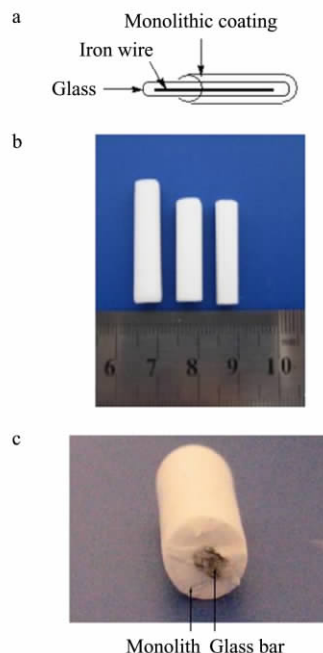


图3 (a)整体材料为涂层的SBSE示意图、(b)不同尺寸的SBSEM的照片和(c)SBSEM的截面图

Fig. 3 (a) Sketch of SBSE based on monolith, (b) photograph of SBSEM with different dimensions and (c) sectional view of SBSEM

磺胺类药物残留监测时发现,牛奶样品只需用 Milli-Q 水稀释一定倍数后,就可用 SBSE 直接进行吸附萃取,而无需脱脂和去蛋白质步骤即可取得良好的萃取效果,其中加标回收率在 57.7%~110% 之间。由于整体材料制备简单、原料丰富、价格低廉,因此整体材料将可为 SBSE 提供各种各样的涂层。

提高萃取选择性是样品前处理技术的一个重要发展趋势,分子印迹技术(MIP)无疑是实现该目标的一个重要手段。Hu 等^[43]以三嗪为模板分子制备了 MIP-SBSE。该搅拌棒可对三嗪类除草剂进行选择性萃取,在对大米、苹果、生菜和土壤样品的测定中,加标回收率为 72.0%~114.8%。Cai 等^[44]以久效磷为模板合成了印迹尼龙-6,然后溶于甲酸溶液,再涂敷到搅拌子上得到厚度约 180 μm 的涂层。该 SBSE 对久效磷及其结构类似物具有选择性吸附能力。我们也合成了双酚 A 为模板的 SBSE 新涂层^[45],在最佳萃取条件下,与高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC-DAD)联用,对实际水样中双酚 A 的检出限可达 0.28 μg/L,加标回收率为 96.0%~108.7%。但以 MIP 作 SBSE 涂层的研究报道并不多,因此该研究方向值得进一步发展,以提供更多具有高选择性能的 SBSE 新涂层。

目前,SBSE 主要集中在对有机化合物的富集上,而鲜有研究涉及无机离子。我们在 SBSE 富集无机离子方面进行了尝试性的研究工作,制备了聚(乙烯基吡咯烷酮-二乙烯基苯)并作为 SBSE 涂层^[36]。由于乙烯基吡咯烷酮具有一定的配位能力,因此重金属 Cu²⁺、Pb²⁺、Cr³⁺和 Cd²⁺通过螯合作用被富集,但萃取效率较低(均低于 20%)。另外,我们以甲基丙烯酸酯乙基三甲基氯化铵为单体,二乙烯基苯为交联剂,制备了具有阴离子交换功能的涂层^[42]。该涂层对一些阴离子显示了较强的吸附能力,在测定实际水样中

Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻时,加标回收率为 70.0%~92.6%。将 SBSE 引入到无机离子的富集中具有重要的实际应用价值,因为目前无机离子的富集主要为装填离子交换树脂的 SPE^[46]和膜富集^[47],但 SPE 操作过程繁琐,所需费用也较为昂贵;而膜富集能力有限。因此,若能制备具有高交换能力的 SBSE 新涂层,为无机离子测定提供新型、简便的富集方法,将会推动离子色谱的进一步发展。

3 SBSE 的实际应用

3.1 环境分析

富集环境样品中的有机污染物是 SBSE 的主要应用领域,其处理的有机污染物种类繁多,主要包括多环芳烃(PAHs)^[15]、酚类^[35,39]、多氯联苯(PCBs)^[48]、杀虫剂(pesticides)^[49,50]、内分泌干扰物(endocrine disruptors)^[51,52]以及苯胺类化合物^[38]等。另外,SBSE 也被用于一些新型污染物的分析监测中。Silva 研究小组^[53]建立了 SBSE-LD-HPLC/DAD 体系,分析了环境水样和个人护肤品中三氯生残留,检测灵敏度为 0.1 mg/L。苯甲酮类化合物是一类新型污染物,其为防晒油中的主要成分,研究发现该类物质具有雌激素效应。Kawaguchi 等^[54]利用原位衍生化法建立了 SBSE-TD-GC/MS 测定城市污水中 7 种苯甲酮类污染物分析方法,检出限在 0.2~5 ng/L 之间。表 1 列出了 SBSE 技术在环境分析方面的一些应用实例。

3.2 食品分析

SBSE 的发明者 Sandra 最早将 SBSE 应用于食品分析,其研究小组^[58]利用 SBSE-TD-GC/MS 测定了白葡萄酒中的 3 种二甲酰胺类杀菌剂,检出限为 0.5~5 ng/L。Vinas 等^[59]建立了 SBSE-LD-UPLC/DAD 联用体系测定葡萄酒和果浆中的 6 种恶唑类

表 1 SBSE 在环境分析中的应用举例
Table 1 Applications of SBSE in environmental analysis

Analyte	Coating	Sample	Desorption mode	LOD or LOQ	Analytical method	Ref.
Steroid sex hormones	poly(VP-EDMA)	waste water	LD	10-50 ng/mL	HPLC-DAD	[37]
Aromatic amines	poly(VI-DVB)	waste water	LD	0.98-2.57 μg/L	HPLC-DAD	[38]
Organo chlorinated pesticides	PDMS	soil	TD	0.03-2.0 ng/g	GC-MS	[49]
Pesticides	PDMS	atmospheric aerosols	TD	3-60 ng/L	GC-MS	[50]
17β-Estradiol	PDMS	river water	TD	0.5 ng/L	GC-MS	[51]
Estrogens, BPA	PDMS-β-CD	drinking water	LD	13-81 ng/L	LVI-GC-FPD	[52]
Insect repellent	PDMS	lake water	TD	25 μg/L	GC-MS	[55]
Acidic pharmaceuticals	PU	river water, sea water and waste water	LD	0.1-0.5 ng/mL	LC-DAD	[56]
PAHs	PDMS	rain water	LD	0.2-1.5 ng/L	HPLC-FLD	[57]

Poly(VP-EDMA): poly(vinylpyridine-ethylene dimethacrylate); poly(VI-DVB): poly(vinylimidazole-divinylbenzene); PDMS-β-CD: polydimethylsiloxane-β-cyclodextrine; PU: polyurethane; LVI: large volume injection.

杀菌剂,在最佳吸附和解吸条件下,检出限为 0.05 ~ 2.5 ng/L,加标回收率为 83% ~ 113%。最近,我们利用自制的以聚(甲基丙烯酸-3-丙基磺酸钾-co-二乙烯基苯)(MA-co-DB)整体材料为涂层的 SBSE 萃取蜂蜜中的硝基咪唑类残留,并利用 HPLC/DAD 进行分离测定^[60]。该萃取过程非常简单,只需将蜂蜜稀释一定倍数后即可进行 SBSE 萃取,而无需其他的净化和富集步骤。由于聚(MA-co-DB)整体材料中含有磺酸基和苯基,因此可通过离子交换作用和疏水作用实现对目标化合物的有效萃取,在最佳实验条件下,检出限为 0.47 ~ 1.52 μg/kg,加标回收率为 71% ~ 114%。表 2 列举了 SBSE 在食品分析方面的一些典型应用。

目前,SBSE 主要被用于食品中有机污染物的

萃取,而鲜有对无机污染物的报道。为了扩大 SBSE 的应用领域,我们制备了聚(甲基丙烯酸乙基三甲基氯化铵-二乙烯基苯)(META-co-DB)整体材料并作为 SBSE 新涂层^[42]。研究表明,该 SBSE 可通过阴离子交换作用富集常见阴离子,与离子色谱联用测定了瓶装饮用水中 Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻ 4 种常见阴离子,检出限为 0.92 ~ 2.62 μg/kg,加标回收率为 70% ~ 92.6%。重金属污染物也是食品中较为常见的有毒物质,但关于重金属的富集目前还仅限于膜萃取^[47]和固相萃取^[46],而膜萃取容量较低且费用较高,而固相萃取操作繁琐。因此,若能制备具有高阳离子交换容量的 SBSE 涂层,将为食品中重金属的分析提供一种简便、低成本和高富集效率的前处理技术。

表 2 SBSE 在食品分析中的应用举例
Table 2 Applications of SBSE in food analysis

Analyte	Coating	Sample	Desorption mode	LOD or LOQ	Analytical method	Ref.
Organophosphorus pesticides	PPEK	juice	TD	0.05 - 2.53 ng/L	GC-ECD	[26]
Dicarboximide fungicides	PDMS	wine	LD	2 - 50 ng/L	LC-MS	[58]
Organochlorinated pesticides	PDMS	vegetable and fruit	TD	<5 ng/g	GC-MS	[61]
PAHs	PDMS	mate tea	LD	0.1 - 8.9 ng/L	HPLC-FLD	[62]
Pesticides	PDMS/PVA	honey	LD	0.01 - 0.1 ng/g	LVI-GC-FPD	[63]
Pesticides	PDMS	pear	TD	1.2 - 3.9 ng/g	GC-MS	[64]
Pesticides	PDMS	orange	LD	0.001 - 0.05 ng/g	LC-MS	[65]
Pesticides	PDMS	vinegar	TD	0.13 - 0.81 μg/L	GC-MS	[66]
Preservatives	PDMS	beverage and vinegar	TD	0.015 - 3.3 mg/L	GC-MS	[67]

PPEK: poly(phthalazine ether sulfone ketone); PDMS/PVA: polydimethylsiloxane/poly(vinylalcohol).

3.3 药物和生物分析

由于 SBSE 技术的简便性,目前其在药物和生物分析方面也取得了较为广泛的应用,表 3 列出了 SBSE 在不同生物基质中的应用研究。分析的样品包括唾液^[53]、尿液和血浆^[68]、口痰^[69]、精液^[70]等,萃取对象包括了王基酚^[68]、多氯联苯^[70]、性激素^[71]和双酚 A^[72]等各类有机污染物。

Sandra 等^[70]建立了用于测定男性精液中

PCBs 的 SBSE-TD-GC/MS 联用体系,由于所选 PCBs 具有高的 K_{ow} 值(均高于 10^5),属于强疏水性化合物,因此可用 PDMS 为涂层的 SBSE 直接进行萃取,在最佳条件下可取得 ppt 级的检出限,但加标回收率偏低,仅为 30% ~ 40%,其原因可能是精液基底为亲脂性物质,与疏水性目标物存在强的相互作用力而不利于被萃取。我们研制了基于聚(甲基丙烯酸十八烷基酯-co-乙二醇二甲基丙烯酸酯)整

表 3 SBSE 在生物样品分析中的应用举例
Table 3 Applications of SBSE in biomedical analysis

Analyte	Coating	Sample	Desorption mode	LOD or LOQ	Analytical method	Ref.
Triclosan	PDMS	saliva	LD	0.1 μg/L	LC-DAD	[53]
Nonylphenol	PDMS	human urine and plasma	TD	0.004 - 0.04 ng/mL	GC-MS	[68]
Tuberculostearic acid	PDMS	phlegm	TD	0.2 ng/mL	GC-MS	[69]
PCBs	PDMS	sperm	TD	< ng/L	GC-MS	[70]
Sex hormones	PDMS	water and urine	LD	0.3 - 1.0 μg/L	HPLC-DAD	[71]
BPA	PDMS	water and body fluid samples	TD	1 - 5 ng/L	GC-MS	[72]
Estrogens	PDMS	river water	TD	0.2 - 1 ng/L	GC-MS	[73]
Phenolic xenoestrogens	PDMS	urine	TD	10 - 50 ng/L	GC-MS	[74]
1-Hydroxypyrene	PDMS	urine	TD	2 ng/L	GC-MS	[75]

PCBs: polychlorinated biphenyls; BPA: bisphenol A.

体材料的搅拌棒^[34],同时利用 SBSE-LD-HPLC/DAD 测定了尿液中 6 种性激素,检出限为 0.06 ~ 0.38 ng/mL,并成功测定了孕妇尿液中的孕酮含量。与在环境和食品中的应用相比,SBSE 在药物和生物分析方面的应用相对较少,其原因可能是生物基底比较复杂,需要多种前处理手段相结合才能净化样品,如对于血浆样品,需要用其他方法除去其中的蛋白质后才能进行 SBSE 萃取;另外,药物和生物样品分析一般需要多组分同时测定,而这些目标物在极性和挥发性方面可能存在较大的差异,因此,以目前已有的 SBSE 无法实现对这些目标化合物的同时萃取。针对目标化合物的结构特性发展相应的涂层是 SBSE 技术今后发展的一个重要方向。

4 展望

经过 10 余年的发展,集萃取、净化和富集为一体的 SBSE 技术日益成熟,被广泛用于环境监测、食品检验、农残检测以及生化分析等领域中有机污染物残留监测。为了进一步推动 SBSE 技术的发展和扩大其应用范围,笔者认为,SBSE 技术在将来可朝以下几方面发展:

(1) 继续发展新型涂层。到目前为止,商品化的 SBSE 涂层只有 PDMS 一种,无法直接用于极性有机污染物的萃取。虽有新型的涂层报道,但对可离子化有机物的萃取效果有待于提高,因此,亟待发展新型涂层以实现同时对极性和非极性物质的同时有效萃取。本研究小组的研究结果表明,整体材料作为 SBSE 涂层具有明显的可行性,可利用整体材料的多样性发展各种性质的涂层。

(2) 扩大 SBSE 技术的萃取对象。目前的研究几乎全部集中在有机化合物上,但无机阴离子和阳离子在环境、食品及药物中也大量存在,而关于无机离子的预处理目前并没有非常简便有效的前处理方法,因此可发展相应的离子交换型涂层,将 SBSE 技术引入到无机离子的富集中。

(3) SBSE 液相解吸自动化仪器的研制。现在已有商品化的热解吸装置,其可与 GC 在线联用,实现对挥发性有机化合物的分析。但对于一些热不稳定及挥发性差的化合物,特别是生物样品,则只能利用液相解吸后再进行液相色谱分析;而现在的液相解吸装置与 HPLC 为离线使用,操作较为繁琐。因此研制可与 HPLC 在线联用的液相解吸装置对于推动 SBSE 技术的发展具有重要的意义。

参考文献:

- [1] Ulrich S. *J Chromatogr A*, 2000, 902: 167
- [2] Jeannot M A, Przyjazny A, Kokosa J M. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 2326
- [3] Shen H Y, Zhao Y G, Huai M M, et al. *Chinese Journal of Chromatography* (沈昊宇, 赵永纲, 怀明敏, 等. 色谱), 2009, 27(1): 63
- [4] Yang G L, Liu H Y. *Current Pharm Anal*, 2010, 6(3): 213
- [5] Silvestre C I C, Santos J L M, Lima J L F C, et al. *Anal Chim Acta*, 2009, 652(1/2): 54
- [6] Baltussen E, Sandra P, David F. *J Microcol Sep*, 1999, 11(10): 737
- [7] Ito N, Tao H, Ibusuki T. *Anal Chim Acta*, 2005, 535: 243
- [8] Sandra P, Tienpont B, David F. *J Chromatogr A*, 2003, 1000: 299
- [9] Tienpont B, David F, Kesmet K, et al. *Anal Bioanal Chem*, 2002, 373: 46
- [10] Kawaguchi M, Ito R, Saito K, et al. *J Pharm Biomed Anal*, 2006, 40: 500
- [11] Qu G L, Liu G H, Ma G H, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (曲刚莲, 刘国宏, 马果花, 等. 分析化学), 2007, 35(8): 1215
- [12] Liu W M, Wang H W, Guan Y F. *Chinese Journal Analytical Chemistry* (刘文民, 王涵文, 关亚风. 分析化学), 2005, 33(1): 45
- [13] Ridgway K, Lalljie S P D, Smith R M. *Anal Chim Acta*, 2010, 657(2): 169
- [14] Prieto A, Basauri O, Rodil R. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 2642
- [15] Huang X J, Yuan D X. *J Chromatogr A*, 2007, 1154: 152
- [16] Rodil R, Popp P. *J Chromatogr A*, 2006, 1124: 82
- [17] Bicchi C, Cordero C, Rubiolo P, et al. *J Sep Sci*, 2003, 26: 1650
- [18] Montero L, Conradi S, Weiss H, et al. *J Chromatogr A*, 2005, 1071: 163
- [19] Diez J, Dominguez C, Guillen D A, et al. *J Chromatogr A*, 2004, 1025: 263
- [20] Liu W M, Wang H W, Guan Y F. *J Chromatogr A*, 2004, 1045: 15
- [21] Bicchi C, Cordero C, Liberto E, et al. *J Chromatogr A*, 2005, 1094: 9
- [22] Lambert J P, Mullett W M, Kwong E, et al. *J Chromatogr A*, 2005, 1075: 43
- [23] Neng N R, Pinto M L, Pires J. *J Chromatogr A*, 2007, 1171: 8
- [24] Hu Y L, Zheng Y J, Zhu F, et al. *J Chromatogr A*, 2007, 1148: 16
- [25] Yu C H, Hu B. *J Chromatogr A*, 2007, 1160: 71
- [26] Guan W N, Wang Y J, Xu F, et al. *J Chromatogr A*, 2008, 1177: 28
- [27] Guan W N, Xu F, Lian M, et al. *Chinese Journal of Chromatography* (观文娜, 许峰, 廉玫, 等. 色谱), 2007, 25(5): 614
- [28] Hjerten S, Liao J L, Zhang R. *J Chromatogr*, 1989, 473: 273
- [29] Luo Q, Zou H, Zhang Q, et al. *J Chromatogr A*, 2001, 926: 255
- [30] Huang X J, Wang Q Q, Yan H, et al. *J Chromatogr A*, 2005, 1062: 183
- [31] Zhu G J, Yuan H M, Zhao P, et al. *Electrophoresis*, 2006, 27(18): 3578

- [32] Wen Y, Zhou B S, Xu Y, et al. *J Chromatogr A*, 2006, 1133: 21
- [33] Yang G L, Liu H Y, Zhang Y H, et al. *J Chromatogr A*, 2006, 1129: 231
- [34] Huang X J, Yuan D X, Huang B L. *Talanta*, 2008, 75: 172
- [35] Huang X J, Qiu N N, Yuan D X. *J Chromatogr A*, 2008, 1194: 134
- [36] Huang X J, Qiu N N, Yuan D X, et al. *Talanta*, 2009, 78: 101
- [37] Huang X J, Lin J B, Yuan D X, et al. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 3508
- [38] Huang X J, Qiu N N, Yuan D X, et al. *J Chromatogr A* 2009, 1216: 4354
- [39] Huang X J, Qiu N N, Yuan D X. *J Sep Sci*, 2009, 32: 1407
- [40] Huang X J, Qiu N N, Yuan D X. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 8240
- [41] Huang X J, Qiu N N, Yuan D X, et al. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 2667
- [42] Huang X J, Lin J B, Yuan D X. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 4898
- [43] Hu Y L, Li J W, Hu Y F, et al. *Talanta*, 2010, 86: 464
- [44] Zhu X L, Cai J B, Yang J, et al. *J Chromatogr A*, 2006, 1131: 37
- [45] Lin F H, Huang X J, Yuan D X. *Chinese Journal of Chromatography* (林福华, 黄晓佳, 袁东星. 色谱), 2010, 28(5): 507
- [46] Stover F S. *J Chromatogr A*, 2002, 956: 121
- [47] Almeida A A, Jun X, Lima J L F C. *Mikrochim Acta*, 1997, 127: 55
- [48] Perez-Carrera E, Leon Leon V M, Parra A G, et al. *J Chromatogr A*, 2007, 1170: 82
- [49] Martinez-Parreno M, Llorca-Porcel J, Valor I. *J Sep Sci*, 2008, 31: 3620
- [50] Alvarez-Aviles O, Cuadra-Rodriguez L, Gonzalez-Illan F, et al. *Anal Chim Acta*, 2007, 597: 273
- [51] Kawaguchi M, Ito R, Sakui N, et al. *J Chromatogr A*, 2006, 1105: 140
- [52] Hu Y, Zheng Y, Zhu F, et al. *J Chromatogr A*, 2007, 1148: 16
- [53] Silva A R M, Nogueira J M F. *Talanta*, 2008, 74: 1498
- [54] Kawaguchi M, Ito R, Honda H, et al. *J Chromatogr A*, 2008, 1200: 260
- [55] Sandler A, Schatzl A, Klampfl C W, et al. *Microchim Acta*, 2004, 148: 151
- [56] Silva A R M, Portugal F C M, Nogueira J M F, et al. *J Chromatogr A*, 2008, 1209: 10
- [57] Boudat-Deschamps M, Daudin J J, Barriuso E. *J Chromatogr A*, 2007, 1167: 143
- [58] Sandra P, Tienpont B, Vercammen J, et al. *J Chromatogr A*, 2001, 928: 117
- [59] Vinas P, Aguinaga N, Campillo N, et al. *J Chromatogr A*, 2008, 1194: 178
- [60] Huang X J, Lin J B, Yuan D X. *J Sep Sci*, in press
- [61] Wennrich L, Popp P, Breuste J. *Chromatographia*, 2001, 53: S380
- [62] Zuin V G, Montero L, Bauer C, et al. *J Chromatogr A*, 2005, 1091: 2
- [63] Yu C, Hu B. *J Sep Sci*, 2009, 32: 147
- [64] Bicchì C, Cordero C, Rubiolo P, et al. *Eur Food Res Technol*, 2003, 216: 449
- [65] Blasco C, Font G, Pico Y. *J Chromatogr A*, 2002, 970: 201
- [66] Guerrero E D, Castro Mejias R, Marin R N, et al. *J Chromatogr A*, 2007, 1165: 144
- [67] Ochiai N, Sasamoto K, Takino M, et al. *Anal Bioanal Chem*, 2002, 373: 56
- [68] Kawaguchi M, Inoue K, Yoshimura M, et al. *Anal Chim Acta*, 2004, 505: 217
- [69] Stopforth A, Tredoux A, Crouch A, et al. *J Chromatogr A*, 2005, 1071: 135
- [70] Benijts T, Vercammen J, Dams R, et al. *J Chromatogr B*, 2001, 755: 137
- [71] Almeida C, Nogueira J M F, Pharm J. *Biomed Anal*, 2006, 41: 303
- [72] Kawaguchi M, Inoue K, Yoshimura M, et al. *J Chromatogr B*, 2004, 805: 41
- [73] Kawaguchi M, Ishii Y, Sakui N, et al. *Anal Chim Acta*, 2005, 533: 57
- [74] Kawaguchi M, Sakui N, Okanouchi N, et al. *J Chromatogr B*, 2005, 820: 49
- [75] Desmet K, Tienpont B, Sandra P. *Chromatographia*, 2003, 57: 681