

磁性固相萃取技术研究的新进展

王 志, 王 春

(河北农业大学理学院化学系, 河北 保定 071001)



王 志: 1963 年 3 月生。河北农业大学化学专业教授, 博士研究生导师,《色谱》和《河北农业大学学报》编委, 河北农业大学理学院院长。1982 年获河北农业大学理学学士学位, 1990 年获河北大学分析化学硕士学位, 1996 年获北京大学分析化学博士学位。1997 年至 2003 年先后在日本帝京大学药学部、法国 Bordeaux University I、瑞典 Karlstad University 和美国 University of Alabama at Birmingham 作为博士后或访问学者进行研究工作。研究领域主要涉及分离科学、食品分析、药物分析和样品前处理技术等。先后在国内主要专业核心期刊上发表论文 100 余篇。先后获得河北省自然科学三等奖、河北省自然科学二等奖、河北省优秀教学成果二等奖。2010 年被中华全国归国华侨联合会授予“中国侨界创新人才贡献奖”。目前主持有国家自然科学基金面上项目、河北省自然科学基金和河北省科技支撑计划项目。

基于磁性材料的分离技术是近年来国内外研究的一个热点领域,该技术在细胞分离、药物转运、酶的固定化、催化、吸附-分离、材料科学、环境等诸多领域中都展示了应用前景。磁性纳米材料可作为磁性固相萃取 (MSPE) 的吸附剂。与常规的固相萃取 (SPE) 柱填料相比,纳米粒子的比表面积大、扩散距离短,只需使用少量的吸附剂和较短的平衡时间就能实现萃取分离,因此具有较高的萃取能力和萃取效率。经功能化修饰,磁性吸附剂有望实现对分析物的选择性萃取。另外,磁性吸附剂经适当的润洗之后可以循环使用。MSPE 仅通过施加一个外部磁场即可实现相分离,因此操作简单、省时快速、无需离心过滤等繁琐操作,避免了传统 SPE 吸附剂需装柱和样品上样等耗时问题,而且在处理生物、环境样品时不会存在 SPE 中遇到的柱堵塞的问题。MSPE 技术在痕量污染物萃取分离领域已得到了应用^[1,2]。本文对 MSPE 技术研究的最新进展做一简要介绍。

1 磁性碳材料

近 20 年来,碳材料的研究一直处于国际科学研究的前沿领域。活性炭、碳纳米管等碳材料已在磁性固相萃取领域得到了广泛的应用。石墨烯作为碳纳米材料家族的新成员,具有独特的物理和化学性质,是目前最理想的二维纳米材料。石墨烯本身具有超大的比表面积,大的共轭体系,很强的疏水性,较高的耐酸、耐碱、耐热性能和化学稳定性;可与有机分子产生强的 π - π 电子相互作用;而且合成石墨烯的原料是石墨,价格低廉,制备成本远低于碳纳米管;因此石墨烯及其复合材料有望成为性能优良的新型吸附材料^[3]。

我们课题组^[4]通过化学共沉淀法制备了磁性石墨烯复合材料 G- Fe_3O_4 ,并将其用于萃取环境水样中的氨基甲酸酯类杀虫剂。在 200 mL 水样中只需加入 15 mg G- Fe_3O_4 ,振荡萃取 15 min,解吸后采用高效液相色谱-二极管阵列紫外检测 (HPLC-DAD) 方法分析,分析物的富集因子可达 474 ~ 848,远高于分散液-液微萃取和超声辅助乳化微萃取的萃取效率。G- Fe_3O_4 具有强的顺磁性,借助于外界磁场很容易实现其与样品溶液的快速分离。该材料还用于水样中三嗪类除草剂^[5]和三唑类杀菌剂^[6]的分散固相萃取,也都取得了较高的萃取效率。

水热法是另一种合成纳米材料的有效方法,我们课题组^[7]采用水热一锅法制备了磁性石墨烯复合材料。将铁盐与氧化石墨烯加入高压水热反应釜中反应,纳米 Fe_3O_4 的生成与氧化石墨烯的还原同时完成。与化学共沉淀法相比,采用水热法所制得的磁性材料颗粒更均匀,同时具有较

大的比表面积。我们成功地将其用于染料对品红的吸附萃取,其动力学研究表明该吸附符合假二级动力学模型。将该材料用于吸附富集酞酸酯残留,富集因子达到 1 574 ~ 2 880;基于此建立了水样和饮料中酞酸酯痕量残留的高效液相色谱分析方法,其检出限在 0.01 ~ 0.04 $\mu\text{g/L}$ 之间^[8]。兰州大学陈兴国研究组^[9]以水热法制备磁性石墨烯,并用于吸附分离水样中的苯胺和对氯苯胺,结果表明该吸附符合假二级动力学模型。

武汉大学冯钰琦研究小组^[10]采用简单的物理吸附方法将包覆二氧化硅的磁性颗粒负载到石墨烯表面,制备了具有优良吸附性能的石墨烯磁性材料,并建立了基于该磁性材料萃取的环境水样中磺胺类抗生素的快速检测方法。

将铁氧体纳米材料负载到石墨烯表面,存在吸附位点减少、铁氧体纳米材料易氧化且不能用于极端 pH 条件、石墨烯容易发生不可逆团聚等缺点。为了克服上述局限性,中国科学院生态环境研究中心的江桂斌研究小组^[11]将有二氧化硅涂层的铁氧体纳米材料用氨基三乙氧基硅烷功能化,氧化石墨烯通过静电作用自组装到氨基功能化的磁性纳米材料表面,再经水和肼还原得到石墨烯包覆的磁性纳米材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{G}$ 。石墨烯对生物分子的高负载能力大大增强了高盐样品中蛋白质与多肽的质谱信号,该材料被成功地用于蛋白质和多肽的质谱分析中,有望在蛋白质组学研究领域得到应用。

中国科学院大连化学物理研究所张丽华研究组^[12]通过化学键合法制备了氧化石墨烯修饰的磁性铁氧体纳米材料 ($\text{GO-CO-NH-Fe}_3\text{O}_4$),并将其用作胰蛋白酶的高效磁性吸附剂和微波吸收剂,在微波作用下蛋白质可在 15 s 内有效降解,降解效率大为提高。该磁性材料的比表面积大、富含含氧功能基团和良好的亲水性,使其具有蛋白质吸附能力高、多肽残留低和磁性分离便于操作等优点。该材料已成功地用于蛋白质组的高效、高通量降解。

载体上吸附离子表面活性剂可形成半胶团和微胞,因此其也可作为固相萃取的有效吸附剂。中国科学院生态环境研究中心的江桂斌研究小组^[13]将磁性石墨烯作为半胶团和微胞的载体材料,分别将十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和十二烷基硫酸钠 (SDS) 负载到其表面,得到阳离子和阴离子磁性固相吸附剂,并分别用于环境水样中多氟磺酸和烷基酚、烷基三甲基铵的预富集。该体系集半胶团和微胞的高萃取能力、磁分离的便利性和石墨烯的高负

载能力于一体,对分析物的富集因子达到 50 ~ 167。

Razmi 等^[14]以 Fe_3O_4 纳米粒子和葡萄糖为原料经水热合成法制备了碳涂层磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$,将其用于萃取水样中的有机磷农药残留,富集倍数在 330 ~ 1 200 之间。采用响应面多因素优化方法优化了萃取条件,建立了有机磷农药的高效液相色谱分析新方法。

2 磁性分子印迹材料

分子印迹聚合物 (MIPS) 是一种具有选择性分子识别位点的稳定的合成聚合物,它是在模板分子存在的条件下与单体交联得到的聚合物。聚合后,将模板从聚合物上洗脱下来,留下的特定的空腔结构能够选择性识别与模板分子结构相近的物质。

Chen 等^[15]以 2-(4,6-二氨基-1,3,5-三嗪-2-基)二硫乙烷为模板分子,甲基丙烯酸为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA) 为交联剂,通过分散聚合方法制备了磁性分子印迹聚合物,采用高效液相色谱-紫外检测建立了鸡蛋和奶类样品中灭蝇胺和三聚氰胺的分析方法。与非印迹的聚合物相比,印迹聚合物对分析物有更高的选择性。

表面分子印迹是目前分子印迹研究的热点,在纳米材料表面进行线性接枝修饰引入功能基团是通常采用的方法,但接枝密度低和印迹位点少导致印迹材料吸附能力较低。为了解决表面分子印迹效率低的问题,Zhou 等^[16]采用树枝状分子表面接枝方法对二氧化硅涂层的铁氧体纳米材料进行修饰,以 17-乙基雌二醇为模板分子制备了树枝状磁性分子印迹聚合物。该聚合物吸附能力高、吸附速率快并有很好的吸附选择性,已用于高效液相色谱-紫外检测血样中的 3 种雌激素。

3 其他

金属-有机框架材料 (MOF) 具有超高的比表面积、可控的孔结构,在气体吸附、催化、储氢、吸附等领域具有应用潜力。南开大学严秀平研究组^[17]在国际上较早地开展了金属-有机框架材料的分析应用研究,最近该课题组首次报道了磁性 MOF 材料 MIL-101 的制备及其在萃取环境污染物多环芳烃中的应用。在水样中将 MIL-101 与有二氧化硅涂层的铁氧体纳米粒子超声混合实现原位磁化(在 20 mL 水样中加入 1 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和 0.6 mg MIL-101,超声萃取 20 min),分析物的富集因子达到 101 ~ 180^[18]。

Gao 等^[19]将离子液体分散液-液微萃取与磁性分离相结合,建立了水样中苯甲酰脲杀虫剂的高效液相色谱分析方法。以环境友好的室温离子液体

[C₆MIM][PF₆]为萃取剂,乙腈为分散剂,超声萃取 1 min,然后加入 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子涡旋混合 90 s 吸附分离离子液体,再用乙腈解吸后进样分析。该方法避免了通常分散液-液微萃取中耗时的离心过程,也无需使用有毒的卤代烃萃取溶剂。

纯粹的氧化铁纳米粒子很容易聚集,这可能会改变其磁性。此外,这些纳米大小的金属氧化物没有目标选择性,不适合用于复杂基质样品的萃取,因此通常需选择一种合适的涂层对其进行表面改性,以使纳米粒子稳定并防止其表面氧化。十八烷基硅烷(ODS)材料因为具有良好的分离能力及好的稳定性而被广泛应用于环境污染物的富集。氧化铁纳米粒子经四乙氧基硅烷水解得到二氧化硅包覆的磁性材料,再与十八烷基三氯硅烷反应得到十八烷基硅烷修饰的磁性纳米材料,将其用于萃取分离水样中的二噁磷、杀螟松,然后用高效液相色谱-紫外检测器进行分离检测,绝对回收率近 90%^[20]。

聚合物也常用于改性 Fe₃O₄ 纳米粒子。吉林大学宋大千研究组^[21]采用化学共沉淀法制备油酸和十二烷基苯磺酸钠修饰的四氧化三铁纳米粒子,再与苯乙烯、甲基丙烯酸进行乳液聚合反应得到聚苯乙烯涂层磁性纳米材料,并将其成功地用于萃取水样中拟除虫菊酯类农药残留。在 100 mL 水样中加入 50 mg 聚苯乙烯涂层磁性纳米材料,搅拌萃取 20 min,然后采用超高速液相色谱-紫外检测对其进行分析,分析物的回收率在 85%~95% 之间。

4 结语

磁性材料的应用为痕量分析物的预富集打开了一扇新窗,磁性纳米材料越来越多地应用于环境分析和药物分析中。目前使用的对磁性纳米微粒表面进行修饰的方法还存在一些不足,例如使用表面活性剂涂层修饰的最大缺点是在洗脱分析物时,表面活性剂胶束被破坏,这将引起解吸溶剂中含有高浓度的表面活性剂,从而可能会干扰质谱、紫外或荧光检测;磁性高分子聚合物和磁性分子印迹材料制备较繁琐,吸附萃取的选择性、重现性还不尽如人意。因此开发研究物理化学稳定性高、使用寿命长、吸附

容量大、萃取效率高、选择性好的新型磁性纳米材料已成为目前国内外磁分离技术研究的重要课题。应当指出的是,功能基修饰的磁性石墨烯复合材料和磁性分子印迹材料作为固相萃取选择性吸附剂是比较有前途的。

参考文献:

- [1] Chen L G, Wang T, Tong J. Trends Anal Chem, 2011, 30: 1095
- [2] Aguilar-Arteaga K, Rodriguez J A, Barrado E. Anal Chim Acta, 2010, 674: 157
- [3] Liu Q, Shi J B, Jiang G B. Trends Anal Chem, 2012, 37: 1
- [4] Wu Q H, Zhao G Y, Feng C, et al. J Chromatogr A, 2011, 1218: 7936
- [5] Zhao G Y, Song S J, Wang C, et al. Anal Chim Acta, 2011, 708: 155
- [6] Wang W N, Ma X X, Wu Q H, et al. J Sep Sci, 2012, doi: 10.1002/jssc.201200285
- [7] Wu Q H, Feng C, Wang C, et al. Colloids Surf B: Biointerfaces, 2013, 101: 210, in progress
- [8] Wu Q H, Liu M, Ma X X, et al. Microchim Acta, 2012, 177: 23
- [9] Chang Y P, Ren C L, Qu J C, et al. App Surf Sci, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.08.045. H
- [10] Luo Y B, Shi Z G, Gao Q A, et al. J Chromatogr A, 2011, 1218: 1353
- [11] Liu Q, Shi J B, Cheng M T, et al. Chem Commun, 2012, 48: 1874
- [12] Jiang B, Yang K G, Zhao Q, et al. J Chromatogr A, 2012, 1254: 8
- [13] Liu Q, Shi J B, Wang T, et al. J Chromatogr A, 2012, 1257: 1
- [14] Heidari H, Razmi H. Talanta, 2012, 99: 13
- [15] Wang X H, Fang Q X, Liu S P, et al. Anal Bioanal Chem, 2012, 404: 1555
- [16] Wang S, Wang R Y, Wu X L, et al. J Chromatogr B, 2012, 905: 105
- [17] Gu Z Y, Yang C X, Chang N, et al. Accounts Chem Res, 2012, 45: 734
- [18] Huo S H, Yan X P. Analyst, 2012, 137: 3445
- [19] Zhang J H, Li M, Yang M Y, et al. J Chromatogr A, 2012, 1254: 23
- [20] Maddah B, Shamsi J. J Chromatogr A, 2012, 1256: 40
- [21] Yu X, Sun Y, Jiang C Z, et al. Talanta, 2012, 98: 257