

## 搅拌棒吸附萃取技术的研究进展

许志刚 胡玉玲 李攻科\*

(中山大学化学与化工学院, 广州 510275)

**摘 要** 搅拌棒吸附萃取是一种新型的固相微萃取样品前处理技术, 具有固定相体积大、萃取容量高、无需外加搅拌子、可避免竞争性吸附、能在自身搅拌的同时实现萃取富集等优点, 广泛应用于食品、环境和生物样品分析的前处理。本文综述了搅拌棒吸附技术的最新应用进展, 重点阐述了新型搅拌棒吸附萃取涂层的研制、新型萃取装置的发展以及搅拌棒吸附萃取技术的应用现状, 并探讨了搅拌棒吸附萃取存在的不足, 展望了搅拌棒吸附萃取技术的发展趋势。

**关键词** 搅拌棒吸附萃取; 样品前处理; 聚二甲基硅氧烷; 分子印迹聚合物; 涂层; 评述

## 1 引言

样品前处理方法研究已成为当今分析化学的前沿课题之一<sup>[1~3]</sup>。现代分析科学所面临的样品趋于复杂化, 对样品前处理技术提出了严峻挑战, 要求前处理方法具有高选择性、快速简单、无溶剂或少溶剂等。传统的样品前处理方法, 如液液萃取、索氏提取、柱层析等都需要使用较多的有机溶剂且操作繁琐; 固相萃取(Solid phase extraction, SPE)虽可以很好的浓缩和净化样品, 但处理复杂生物样品中的痕量组分时选择性不高。固相微萃取(Solid phase microextraction, SPME)是一种集采集、浓缩、净化和进样于一体的无溶剂样品萃取技术<sup>[4]</sup>, 这种微萃取技术一经提出便得到了快速发展, 现已有纤维固相微萃取<sup>[5,6]</sup>、管内固相微萃取<sup>[7]</sup>和搅拌棒吸附萃取<sup>[8~12]</sup>等不同形式。

搅拌棒吸附萃取(Stir bar sorptive extraction, SBSE)是一种新型固相微萃取样品前处理技术, 是将聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)套在内封磁芯的玻璃管上作为萃取涂层, 由 Baltussen 等<sup>[8]</sup>于 1999 年提出, Gerstel GmbH 公司 2000 年将其商品化。其萃取原理与 SPME 的萃取原理一致<sup>[8,13]</sup>。当达到萃取平衡时, 分析物在 PDMS 和水相中的分配系数  $K_{\text{PDMS/W}}$  如式(1)所示, 近似等于分析物在正辛醇和水相中的分配系数  $K_{\text{O/W}}$ 。涂层的萃取回收率如式(2)所示:

$$K_{\text{O/W}} \approx K_{\text{PDMS/W}} = \frac{C_{\text{SBSE}}}{C_{\text{W}}} = \frac{m_{\text{SBSE}}}{m_{\text{W}}} \times \frac{V_{\text{W}}}{C_{\text{SBSE}}} = \frac{m_{\text{SBSE}}}{m_{\text{W}}} \times \beta \quad (1)$$

$$m_{\text{SBSE}} = m_0 = \frac{m_{\text{SBSE}}}{m_{\text{SBSE}} + m_{\text{W}}} = \frac{m_{\text{SBSE}}/m_{\text{W}}}{m_{\text{SBSE}}/m_{\text{W}} + 1} = \frac{K_{\text{O/W}}/\beta}{K_{\text{O/W}}/\beta + 1} \quad (2)$$

其中,  $C_{\text{SBSE}}$ ,  $m_{\text{SBSE}}$ ,  $V_{\text{SBSE}}$  分别为分析物在搅拌棒涂层中的浓度、质量和体积;  $C_{\text{W}}$ ,  $m_{\text{W}}$ ,  $V_{\text{W}}$  分别为分析物在水相中的浓度、质量和体积;  $m_0$  为分析物的总质量,  $\beta$  为水相与涂层固定相的体积比。从式(2)可以看出,  $K_{\text{O/W}}/\beta$  的比值决定回收率的高低。相比于 SPME, SBSE 具有更大的固定相体积, 相同条件具有更高的回收率<sup>[8,14]</sup>。在实际应用中, 由于传质速度慢, 达到萃取平衡通常需要较长的时间。Ai 等提出了非平衡理论<sup>[15]</sup>, 不要求分析物建立分配平衡, 严格控制萃取条件下的响应值与浓度之间仍具有稳定的线性关系。这种非平衡理论同样适用于涂层较厚的 SBSE。

SBSE 具有固定相体积大, 萃取容量高, 无需外加搅拌子, 可避免竞争性吸附, 能在自身搅拌的同时实现萃取富集等优点, 在样品前处理中具有广阔的应用前景。2006 年, 禹春鹤等<sup>[16]</sup>较早对 SBSE 技术进行了综合报道, 此后国内无相关综述。Kawaguchi 等<sup>[14]</sup>综述了 SBSE 技术在生物医药分析中的应

2011-01-02 收稿; 2011-06-26 接受

本文系国家自然科学基金(Nos. 20775095, 21127008, 90817012)和广东省自然科学基金(No. 9251027501000004)资助项目

\* E-mail: cesgkl@mail.sysu.edu.cn

用; David 等<sup>[17]</sup>综述了 SBSE 技术在痕量有机物分析中的应用。此外, 还有 SBSE 在食品、环境和生物样品前处理中的相关综述<sup>[18~20]</sup>。SBSE 从问世至今已得到广泛应用, 图 1 列出了 11 年来有关 SBSE 的文献统计。本文重点介绍了各种新型 SBSE 涂层材料及其制备方法、各种新型 SBSE 装置的研制, 并综述了近 5 年 SBSE 技术在食品、环境和生物样品前处理中的应用, 探讨了 SBSE 技术发展中存在的不足, 展望了 SBSE 技术的发展前景。

## 2 新型搅拌棒吸附萃取涂层的研制

目前广泛采用的商用涂层为 PDMS, 这种采用溶胶-凝胶法制备的涂层结构致密, 呈三维网状多孔结构, 且高度疏水、化学性质稳定, 适用于水相中非极性和弱极性化合物的萃取。但由于商用 PDMS 涂层种类单一、选择性不高, 人们开始研制各种新型 SBSE 涂层。已报道的制备方法有溶胶-凝胶法、相转化法、化学聚合法、粘胶粘附法和直接制备法等。所制备的新型涂层, 往往经过化学改性, 涂层不仅具有更好的稳定性和耐热性, 而且在萃取时具有更高的选择性, 特别是分子印迹聚合物涂层, 对模板分子具有特异选择性, 能消除复杂基体的干扰。表 1 列出了文献报道的各种新型涂层及其在样品分析中的应用情况。

Liu 等较早开展了自制新型 PDMS 溶胶-凝胶涂层的研制<sup>[21]</sup>, 该涂层可耐 300 °C 的高温, 采用热解吸模式并与联用气相色谱分析了水样中的烷烃、多环芳烃和有机磷农药。本课题组进一步研究了  $\beta$ -环糊精改性的 PDMS 涂层<sup>[25]</sup>, 新官能团的引入, 不仅改变了涂层的极性, 还提高了涂层的热稳定性。对极性较强的双酚 A 和雌激素表现出良好的富集能力。Bicchi 等<sup>[50]</sup>报道了一种 PDMS 和碳混合的新型固定相, 改变了单一涂层 PDMS 对极性成分萃取能力的不足。Lambert 等<sup>[48]</sup>以烷基二醇硅限进性介质作为 SBSE 涂层, 这是一种孔径可控、能吸附小分子而排除大分子的生物相容性吸附材料, 并成功应用于生物体液中咖啡因及其代谢产物的样品净化。Huang 等<sup>[38~45]</sup>报道了一系列整体材料用作 SBSE 涂层, 用于环境水样中污染物的吸附萃取。该研究组还首次将 SBSE 涂层用于水体中重金属离子的富集<sup>[41]</sup>。

这些新型 SBSE 涂层材料可以起到净化样品和富集分析物的作用, 但缺乏选择性, 难以萃取复杂生物样品中的痕量分析物。Zhu 等<sup>[31]</sup>在商品化 PDMS 涂层的基础上, 涂布了久效磷印迹尼龙-6 分子印迹聚合物涂层, 用于土壤样品中有机磷农药久效磷的选择性富集。本课题组以硅烷化的玻璃毛细管为底材, 直接制备了键合型的分子印迹聚合物涂层, 用于复杂生物样品中痕量的  $\beta$ -兴奋剂<sup>[33]</sup>和三嗪类除草剂<sup>[34]</sup>的选择性富集。Yang 等<sup>[35]</sup>制备了一种整体分子印迹聚合物搅拌棒, 用于水样和土壤中磺酰脲类除草剂的选择性萃取。

从表 1 中列举的各种新型的 SBSE 涂层可见, 商用 PDMS 涂层已经无法满足各种复杂样品中不同极性化合物的萃取, 而具有高效选择性的分子印迹聚合物涂层、广泛适用性的溶胶-凝胶涂层、整体材料涂层得到快速发展。从表 1 中的制备方法可见, 溶胶-凝胶和化学聚合的化学方法最为普遍, 化学制备方法相比与物理方法, 具有可灵活选用底材、涂层能进行功能化设计的优点; 而粘附法和直接使用等物理方法具有简单、实用的特点, 但应用范围较小。此外, 作为 SBSE 的涂层, 还要考虑涂层附着于底材上的牢固程度、热稳定性、耐溶剂性能等, 溶胶-凝胶法和化学聚合法制备的高分子聚合物涂层, 键合于底材表面十分牢固, 并有广泛的耐溶剂性能。

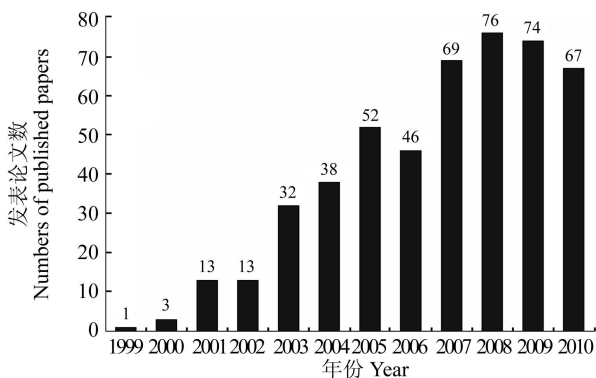


图 1 关于 SBSE 发表的论文统计结果

Fig.1 Paper statistics about stir bar sorptive extraction (SBSE)

检索数据库: SCIE 数据库; 检索词: 搅拌棒吸附萃取; 检索时间: 2010-12-12。Searched from the Science Citation Index Expanded (SCIE) Databases of the Institute for Scientific Information; Keywords: stir bar sorptive extraction; Searching time: December 12, 2010

表 1 各种新型搅拌棒吸附萃取涂层  
Table 1 Novel SBSE coatings and its application

| 制备方法<br>Preparation method        | 涂层<br>Coatings                                                                          | 分析对象<br>Analytes                                                           | 文献<br>Ref. |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------|
| 溶胶-凝胶法<br>Sol-gel method          | 聚二甲基硅氧烷<br>Polydimethylsiloxane (PDMS)                                                  | 烷烃、多环芳烃和有机磷农药<br>Alkanes, PAHs, OPPs                                       | [ 21~ 23]  |
|                                   | 聚醚砜酮<br>Poly( phthalazine ether sulfone ketone)                                         | 有机氯、有机磷农药 OCPs, OPPs                                                       | [ 24]      |
|                                   | 聚二甲基硅氧烷/ $\beta$ 环糊精<br>Polydimethylsiloxane/ $\beta$ -cyclodextrin                     | 雌激素、双酚 A Estrogens, bisphenol A                                            | [ 25]      |
|                                   |                                                                                         | 溴代阻燃剂 Brominated flame retardants                                          | [ 26]      |
|                                   | 聚乙二醇二甲基硅氧烷-聚(乙烯醇)<br>Polyethylene glycol polydimethyl- siloxane-<br>poly( vinylalcohol) | 有机硫化物 Organic sulfur compounds                                             | [ 27]      |
|                                   | PDM S/ $\beta$ CD/ 二乙烯基苯<br>PDM S/ $\beta$ CD/ divinylbenzene                           | 多环芳烃、含硫多环芳烃 PAHs and PASHs                                                 | [ 28]      |
|                                   | 二氧化钛/羟基封端硅油混合涂层<br>Titan ia-hydroxy-termin ated silicone oil                            | 安非他明 Amphetamines                                                          | [ 29]      |
| 相转化法<br>Phase inversion<br>method | 聚二甲基硅氧烷 Polydimethylsiloxane                                                            | 多环芳烃 PAHs                                                                  | [ 30]      |
|                                   | 分子印迹聚合物<br>Molecular imprinted polymers                                                 | 久效磷 Monocrotophos                                                          | [ 31]      |
|                                   |                                                                                         | 氨基酸 Enantio-separation of amino acids                                      | [ 32]      |
|                                   |                                                                                         | $\beta_2$ -兴奋剂 $\beta_2$ -Agonists                                         | [ 33]      |
|                                   |                                                                                         | 三嗪 Triazines                                                               | [ 34]      |
|                                   | 分子印迹聚合物<br>Molecular imprinted polymers                                                 | 磺酰胺类除草剂 Sulfonamides                                                       | [ 35]      |
|                                   |                                                                                         | 三嗪 Triazines                                                               | [ 36]      |
| 化学聚合<br>Polymerization<br>method  |                                                                                         | 双酚 A Bisphenol A                                                           | [ 37]      |
|                                   |                                                                                         | 多环芳烃、合成代谢类固醇<br>PAHs, anabolic steroids                                    | [ 38]      |
|                                   |                                                                                         | 类固醇性激素 Steroid sex hormones                                                | [ 39]      |
|                                   |                                                                                         | 酚类化合物 Phenols                                                              | [ 40]      |
|                                   |                                                                                         | 非极性、极性有机化合物和重金属离子<br>A polar, polar organic compounds, heavy<br>metal ions | [ 41]      |
|                                   | 整体材料<br>Monolithic material                                                             | 极性芳香胺 Strongly polar aromatic amines                                       | [ 42]      |
|                                   |                                                                                         | 磺胺 Sulfonamides                                                            | [ 43]      |
|                                   |                                                                                         | 类固醇性激素 Steroid sex hormones                                                | [ 44]      |
|                                   |                                                                                         | 喹诺酮 Quinolones                                                             | [ 45]      |
|                                   |                                                                                         | 无机阴离子 Inorganic anion                                                      | [ 46]      |
| 粘附法<br>Binding agent              |                                                                                         | N-亚硝基二苯胺 N- Nitrosodi phenylam ine                                         | [ 47]      |
|                                   | 限进性介质 Restricted access material                                                        | 咖啡因和代谢物 Caffeine and metabolites                                           | [ 48]      |
|                                   | 聚二甲基硅氧烷棒 PDMS rod                                                                       | 有机污染物 Organic pollutants                                                   | [ 49]      |
|                                   | 直接使用<br>Use directly                                                                    | 醛、酮、醇和硫醇 Aldehydes, ketone, alco-<br>hols and thiols                       | [ 50]      |
|                                   | 聚二甲基硅氧烷与碳复合材料<br>PDM S and carbons                                                      |                                                                            |            |

PAHs: Polycyclic aromatic hydrocarbons; OPPs: Organophosphorus pesticide; OCP: Organochlorine pesticide; PASHs: Polyaromatic sulphur hydrocarbons.

### 3 新型搅拌棒吸附萃取装置

商用 SBSE 是在平底萃取瓶中进行搅拌萃取,萃取过程中存在涂层与瓶底之间的摩擦,为了克服搅拌引起的涂层磨损问题,延长涂层的使用寿命,国内外研究小组纷纷提出了各种新型搅拌萃取装置。

Richter 等<sup>[51]</sup>研制了一种旋转盘吸附萃取装置,在聚四氟乙烯圆盘的上表面固载 PDMS 萃取相,圆盘内置磁芯,在磁力搅拌的作用下带动圆盘的转动,从而实现涂层的搅拌萃取。将该装置应用于水样中的壬基酚的萃取,气质联用的检出限可达 0.09 ng/L。这种新颖的搅拌萃取装置避免了涂层与瓶底之间的接触,并且容易实现各种不同涂层的固载,但需要采用小体积的溶液进行搅拌解吸,浓缩后进行后续分析,解吸过程较为繁琐。

Yu 等<sup>[28]</sup>研制了一种“哑铃型”吸附萃取搅拌棒,以内置金属丝的玻璃毛细管为搅拌载体,两端用酒精灯封端,利用空气膨胀使两端呈“哑铃型”,该搅拌棒可使用 40 次以上。该方法用于湖水和土壤中

7 种多环芳烃的萃取, 液相色谱检测的检出限在 0.007~ 0.103 ng/L。

Xu 等研制了莱克多巴胺分子印迹吸附萃取搅拌棒, 并对萃取装置进一步进行了改进<sup>[33]</sup>, 采用圆底萃取瓶替代原来的平底萃取瓶, 避免了搅拌棒涂层与瓶壁的直接摩擦, 该搅拌棒至少可使用 40 次。该方法应用于猪肉、猪肝和饲料中  $\beta_2$ -兴奋剂的萃取, 液相色谱检测的检出限为 0.10~ 0.21 ng/L。这种形式的搅拌棒可在 200 mL 的锥形内插管中超声解吸, 解吸液直接进入色谱分析。

Luo 等<sup>[52]</sup> 研制了一种整体材料吸附萃取搅拌棒, 并对搅拌方式进行了改进, 在金属杆的前端固定磁铁和涂层, 在磁力搅拌的作用下实现涂层的搅拌萃取。该萃取装置避免了搅拌棒和萃取瓶之间的接触, 可有效地防止涂层的磨损。该方法应用于蜂蜜中 4 种氟喹诺酮的萃取, 液相色谱荧光检测的检出限为 0.06~ 0.14 ng/g。

搅拌棒在完成吸附萃取过程后进行解吸, 其方式有热解吸和溶剂解吸。对于挥发性有机物, 通常采用热解吸, 热解吸是通过热解吸仪实现的, 可以使解吸物全部进入气相色谱分析, 从而获得更高的灵敏度。关亚风等在热解吸接口的研制方面做了较多工作<sup>[53~ 55]</sup>。而对于难挥发、难气化的分析物通常采用溶剂解吸, 由于溶剂解吸是离线过程, 解吸后的溶剂只能部分进行后续分析, 因而分析的灵敏度会受到一定的影响。

4 搅拌棒吸附萃取技术的应用

目前, 商品化 SBSE 涂层仅有 PDMS 一种, 它是非极性涂层, 适用于非极性和弱极性化合物的吸附萃取。SBSE 完成样品萃取后, 通常与气相色谱(GC)联用进行检测。常用的检测器为质谱(MS)。而新研制的 SBSE 涂层适用于一些极性化合物, 采用溶剂解吸与高效液相色谱(HPLC)联用进行检测, 常用的检测器有二极管阵列检测器(Diode array detector, DAD)、紫外(Ultraviolet detector, UV)和荧光检测器(Fluorescence detector, FL)等。分析的样品包括果蔬、食醋、酒类、牛奶、饮料等食品样品; 饮用水、河水、海水、废水、空气、土壤等环境样品; 血浆、尿液等生物样品。分析的对象主要包括挥发性化合物、多环芳烃、农药、除草剂、药物残留、激素等。表 2 列出了近 5 年来 SBSE 涂层在食品、环境和生物样品中的主要应用。

表 2 近 5 年 SBSE 涂层在食品、环境和生物样品前处理中的主要应用  
Table 2 Main applications of SBSE coatings in food, environmental and biological samples pretreatment in recent five years

| 样品<br>Samples                 |                             | 分析对象<br>Analytes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 食品<br>Food samples            | 果蔬 Fruits and vegetables    | 挥发性有机物和农药<br>Volatile organic compounds <sup>[56, 57]</sup> and pesticides <sup>[58]</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|                               | 醋和酱 Vinegars and Jam        | 挥发性化合物、农药和防腐剂<br>Volatile compounds <sup>[59, 60]</sup> , pesticides <sup>[61]</sup> and preservatives <sup>[62]</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|                               | 白酒 Wine                     | 挥发性化合物、杀菌剂和脂肪酸<br>Volatile compounds <sup>[63, 64]</sup> , fungicides <sup>[65]</sup> and fatty acids <sup>[66]</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|                               | 强化食品 Fortified food samples | 有害物质 Hazardous substances <sup>[67, 68]</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|                               | 茶叶 Tea                      | 农药 Pesticides <sup>[69]</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| 环境样品<br>Environmental samples | 空气 Air                      | 半挥发性有机化合物 Semi-volatile organic compounds <sup>[70]</sup><br>挥发性化合物、激素、农药、多环芳烃、除草剂、持久性有机污染物和金属化合物<br>Volatile compounds <sup>[71, 72]</sup> , hormones <sup>[73~ 75]</sup> , pesticides <sup>[76~ 78]</sup> , polycyclic aromatic hydrocarbons <sup>[79, 80]</sup> , herbicides <sup>[81, 82]</sup> , persistent organic pollutants <sup>[83~ 85]</sup> and metal organic compounds <sup>[86, 87]</sup> |
|                               | 水样 Water samples            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|                               | 土壤 Soils                    | 挥发性化合物、激素和农药<br>Volatile compounds <sup>[88]</sup> , hormones <sup>[89]</sup> and pesticides <sup>[90]</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|                               | 软木塞 Cork stoppers           | 异味化合物 Musty odours <sup>[91, 92]</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| 生物样品<br>Biological samples    | 尿液 Urine                    | 激素和醛类化合物 Hormones <sup>[93, 94]</sup> and aldehydes <sup>[95, 96]</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                               | 血浆 Plasma                   | 临床药物 Clinical drug <sup>[97~ 99]</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|                               | 植物样品 Plant samples          | 农药和挥发性化合物 Pesticides <sup>[100]</sup> and volatile compounds <sup>[101, 102]</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

## 5 结束语

随着样品前处理技术日益受到重视,各种新型的样品前处理技术得到了蓬勃发展,搅拌棒吸附萃取作为固相微萃取的一种,以其固定相体积大、萃取容量高、无需外加搅拌子、可避免竞争性吸附、能在自身搅拌的同时完成萃取富集等优点,已经显现出在复杂样品痕量物质分离分析中的优势。SBSE 技术已经广泛的应用于食品、环境、生物和医药样品的前处理,各种新型涂层和萃取形式也不断涌现。

SBSE 技术也存在一些缺点,例如:SBSE 涂层的制备及使用都需要手动操作,对操作者的技术要求高;与液相色谱联用的解吸一般是离线进行,且部分体积进样,影响分析的灵敏度和准确度;涂层的种类有限,不能满足极性化合物的萃取分析;涂层的选择性低,难以满足复杂基体中痕量物质的分析要求。因此,开发各种新型 SBSE 涂层十分必要,尤其是适于水相萃取的分子印迹涂层,发展更多的新型搅拌萃取装置,提高涂层的使用寿命,实现与液相色谱等大型分析仪器的在线联用,并进一步拓展吸附萃取搅拌棒的应用范围,更好地为化学、环境科学、生命科学、医药领域的样品前处理服务,提供更便捷、准确的分析方法。

## References

- 1 LI Gong-Ke, HU Yu-Ling, RUAN Gui-Hua (李攻科, 胡玉玲, 阮贵华). *Sample Pretreatment Equipment and Devices*(样品前处理仪器与装置). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), **2007**: 1~ 11
- 2 Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **2003**, 75(11): 2543~ 2558
- 3 Chen Y, Guo Z P, Wang X Y, Qiu C G. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1184(1-2): 191~ 219
- 4 Arthur C L, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **1990**, 62(19): 2145~ 2148
- 5 Langenfeld J J, Hawthorne S B, Miller D J. *Anal. Chem.*, **1996**, 68(1): 144~ 155
- 6 Koster E H M, Crescenzi C, Hoedt W D, Ensing K, Jong G J D. *Anal. Chem.*, **2001**, 73(13): 3140~ 3145
- 7 Mullett W M, Martin P, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **2001**, 73(11): 2383~ 2389
- 8 Baltussen E, Sandra P, David F, Cramers C. *J. Microcol. Sep.*, **1999**, 11(10): 737~ 747
- 9 GUAN Ya-Feng, LIU Wen-Min, WANG Han-Wen, ZHOU Yan-Sheng, ZHAO Jing-Hong (关亚风, 刘文民, 王涵文, 周延生, 赵景红). *Chinese Patent*(中国专利), **2005**, CN 1618503A
- 10 HUANG Xia-Jia, YUAN Dong-Xing (黄晓佳, 袁东星). *Chinese Patent*(中国专利), **2007**, CN 1973944A
- 11 LI Gong-Ke, XU Zhi-Gang, LI Jia-Wei, HU Yu-Ling (李攻科, 许志刚, 李家威, 胡玉玲). *Chinese Patent*(中国专利), **2009**, CN 101590394A
- 12 ZHOU Jie, YANG Lie-Qing, CHEN Chang-Bao, ZHU Shu-Hua (周杰, 杨列清, 陈长宝, 朱树华). *Chinese Patent*(中国专利), **2009**, CN 101612555A
- 13 Saraullo A, Martos P A, Pawliszyn J. *Anal. Chem.*, **1997**, 69(11): 1992~ 1998
- 14 Kawaguchi M, Ito R, Saito K, Nakazawa H. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2006**, 40(3): 500~ 508
- 15 Ai J. *Anal. Chem.*, **1997**, 69(6): 1230~ 1236
- 16 YU Chun-He, HU Bin, JIANG Zhi-Cheng (禹春鹤, 胡斌, 江祖成). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2006**, 34: S289~ S294
- 17 David F, Sandra P. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1152(1-2): 54~ 69
- 18 Prieto A, Basauri O, Rodil R, Usobiaga A, Ferná ndez L A, Etxebarria N, Zuloaga O. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(16): 2642~ 2666
- 19 Lancas F M, Queiroz M E C, Grossi P, Olivares I R B. *J. Sep. Sci.*, **2009**, 32(5-6): 813~ 824
- 20 Sánchez-Rojas F, Bosch-Ojeda C, Cano-Pavón J M. *Chromatographia*, **2009**, 69: S79~ S94
- 21 Liu W M, Wang H W, Guan Y F. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1045(1-2): 15~ 22
- 22 LIU Wen-Min, WANG Han-Wen, GUAN Ya-Feng (刘文民, 王涵文, 关亚风). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2005**, 33(1): 45~ 49
- 23 XU Yuan, LIU Wen-Min, ZHAO Jing-Hong, GUAN Ya-Feng (徐媛, 刘文民, 赵景红, 关亚风). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2005**, 33(10): 1401~ 1404
- 24 Guan W N, Wang Y J, Xu F, Guan Y F. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1177(1): 28~ 35

- 25 Hu Y L, Zheng Y J, Zhu F, Li G K. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1148(1): 16~ 22
- 26 Yu C H, Hu B. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1160(1-2): 71~ 80
- 27 Yu C H, Li X, Hu B. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1202(1): 102~ 106
- 28 Yu C H, Yao Z M, Hu B. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 641(1-2): 75~ 82
- 29 Lan L D, Hu B, Yu C H. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(45): 7003~ 7009
- 30 Ji Xiang-Juan, YANG Chang-Guang, LAN Xiao-Zheng (纪祥娟, 杨常光, 兰孝征). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(12): 1641~ 1645
- 31 Zhu X L, Cai J B, Yang J, Su Q D, Gao Y. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1131(1-2): 37~ 44
- 32 Zhu X L, Zhu Q S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 109(4): 2665~ 2670
- 33 Xu Z G, Hu Y F, Hu Y L, Li G K. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(22): 3612~ 3618
- 34 Hu Y L, Li J W, Hu Y F, Li G K. *Talanta*, **2010**, 82(2): 464~ 470
- 35 Yang L Q, Zhao X M, Zhou J. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 670(1-2): 72~ 77
- 36 HU Yu-Ling, ZHU Fei, LI Jia-Wei, LI Gong-Ke (胡玉玲, 朱飞, 李家威, 李攻科). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009**, 37(3): 466~ 470
- 37 LIN Fu-Hua, HUANG Xiao-Jia, YUAN Dong-Xing, LIU Bao-Min (林福华, 黄晓佳, 袁东星, 刘宝敏). *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), **2010**, 28(5): 507~ 512
- 38 Huang X J, Yuan D X. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1154(1-2): 152~ 157
- 39 Huang X J, Yuan D X, Huang B L. *Talanta*, **2008**, 75(1): 172~ 177
- 40 Huang X J, Qiu N N, Yuan D X. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1194(1): 134~ 138
- 41 Huang X J, Qiu N N, Yuan D X, Huang B L. *Talanta*, **2009**, 78(1): 101~ 106
- 42 Huang X J, Qiu N N, Yuan D X, Lin Q M. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(20): 4354~ 4360
- 43 Huang X J, Qiu N N, Yuan D X. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(46): 8240~ 8245
- 44 Huang X J, Qiu N N, Yuan D X, Lin Q M. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(16): 3508~ 3511
- 45 Huang X J, Qiu N N, Yuan D X, Lin Q M. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(16): 2667~ 2673
- 46 Huang X J, Lin J B, Yuan D X. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(30): 4898~ 4903
- 47 Talebpour Z, Safari M, Molaabaci F, Alizadeh A, About-Enein H Y. *Chromatographia*, **2010**, 72(7-8): 707~ 712
- 48 Lambert J P, Mullett W M, Kwong E, Lubda D. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1075(1-2): 43~ 49
- 49 Montero L, Popp P, Paschke A, Pawliszyn J. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1025(1): 17~ 26
- 50 Bicchi C, Cordero C, Liberto E, Rubiolo P, Sgorbini B, David F, Sandra P. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1094(1-2): 9~ 16
- 51 Richter P, Leiva C, Choque C, Giordano A, Sep lveda B. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(49): 8598~ 8602
- 52 Luo Y B, Ma Q, Feng Y Q. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(22): 3583~ 3589
- 53 GUAN Ya-Feng, LIU Wen-Min, WANG Hai-Long, WANG Han-Wen, ZHAO Jing-Hong (关亚风, 刘文民, 王海龙, 王涵文, 赵景红). *Chinese Patent* (中国专利), **2005**, CN 1707259A
- 54 GUAN Ya-Feng, LIU Wen-Min, ZHAO Jing-Hong, WANG Hai-Long (关亚风, 刘文民, 赵景红, 王海龙). *Chinese Patent* (中国专利), **2006**, CN 1721850A
- 55 GUAN Ya-Feng, LIU Wen-Min, XU Yuan, ZHAO Jing-Hong (关亚风, 刘文民, 徐媛, 赵景红). *Chinese Patent* (中国专利), **2006**, CN 1803252A
- 56 Splivallo R, Bossi S, Maffei M, Bonfante P. *Phytochemistry*, **2007**, 68(20): 2584~ 2598
- 57 Pedroza M A, Zalacain A, Lara J F, Salinas M R. *Food Res. Int.*, **2010**, 43(4): 1003~ 1008
- 58 Barriada-Pereira M, Ser dio P, Gonz lez-Castro, Nogueira J M F. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(1): 119~ 126
- 59 Guerrero E D, Mar n R N, Mej as R C, Barroso C G. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1104(1-2): 47~ 53
- 60 Guerrero E D, Mar n R N, Mej as R C, Barroso C G. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1167(1): 18~ 26
- 61 Guerrero E D, Mej as R C, Mar n R N, Barroso C G. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1165(1-2): 144~ 150
- 62 CHEN Qi, LING Yun, ZHANG Feng, HUANG Jun-Rong, CHU Xiao-Gang, WU Yong-Ning (陈琦, 凌云, 张峰, 黄峻榕, 储晓刚, 吴永宁). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(8): 1156~ 1160
- 63 Perestrelo R, Nogueira J M F, C mara J S. *Talanta*, **2009**, 80(2): 622~ 630
- 64 Coelho E, Coimbra M A, Nogueira J M F, Rocha S M. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 635(2): 214~ 221

- 65 Vi as P, Aguinaga N, Campillo N, Hernández-Córdoba M. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1194(2): 178~ 183
- 66 Horák T, Čulík J, Jurkovič M, Čejka P, Kellner V. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1196-1197: 96~ 99
- 67 Ridgway K, Lalljie S P D, Smith R M. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 677(1): 29~ 36
- 68 Ridgway K, Lalljie S P D, Smith R M. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 657(2): 169~ 174
- 69 ZENG Fan-Gang (曾凡刚). *Agrochemicals* (农药), **2010**, 49(4): 277~ 279
- 70 Alvarez-Avilés, Cuadrá-Rodríguez, González-Ilín F, Quiñones-González J, Rosario O. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 597(2): 273~ 281
- 71 Llorca-Pórcel J, Martínez-Sánchez G, Álvarez B, Cobollo M A, Valor I. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 569(1-2): 113~ 118
- 72 Lokhnauth J K, Snow N H. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1105(1-2): 33~ 38
- 73 Kawaguchi M, Ito R, Honda H, Endo N, Okanouchi N, Saito K, Seto Y, Nakazawa H. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1200(2): 260~ 263
- 74 Tan B L L, Hawker D W, Miller J F, Tremblay L A, Chapman H F. *Water Research*, **2008**, 42(1-2): 404~ 412
- 75 Bicchi C, Schilió T, Pignata C, Fea E, Cordero C, Canale F, Gilli G. *Sci. Total Environ.*, **2009**, 407(6): 1842~ 1851
- 76 Ochiai N, Sasamoto K, Kanda H, Pfannkoch E. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1200(1): 72~ 79
- 77 Rodil R, Moeder M. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1178(1-2): 9~ 16
- 78 MacNamara K, Leardi R, McGuigan F. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 636(2): 190~ 197
- 79 Qin Z P, Bragg L L, Ouyang G F, Pawliszyn J. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1196-1197: 89~ 95
- 80 Prieto A, Telleria O, Etxebarria N, Fernández L A, Usobiaga A, Zuloaga O. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1214(1-2): 1~ 10
- 81 Sanchez-Ortega A, Unceta N, Gómez-Caballero A, Sampedro M C. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 641(1-2): 110~ 116
- 82 Portugal F C M, Pinto M L, Pires J, Nogueira J M F. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(23): 3707~ 3710
- 83 Lacorte S, Quintana J, Tauler R, Ventura F, Tovar-Sánchez A, Duarte C M. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(49): 8581~ 8589
- 84 Klein D R, Flannelly D F, Schultz M M. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(11): 1742~ 1747
- 85 Sánchez-Avila J, Quintana J, Ventura F, Tauler R, Duarte C M, Lacorte S. *Marine Pollution Bulletin*, **2010**, 60(1): 103~ 112
- 86 Prieto A, Zuloaga O, Usobiaga A, Etxebarria N, Fernández L A, Marcic C, Diego A D. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1185(1): 130~ 138
- 87 Ito R, Kawaguchi M, Sakui N, Okanouchi N, Saito K, Seto Y, Nakazawa H. *Talanta*, **2009**, 77(4): 1295~ 1298
- 88 Serdio P, Cabral M S, Nogueira J M F. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1141(2): 259~ 270
- 89 Llorca-Pórcel J, Martínez-Parreño M, Martínez-Soriano E, Valor I. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(32): 5955~ 5961
- 90 Rodil R, Popp P. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1124(1-2): 82~ 90
- 91 Callejon R M, Troncoso A M, Morales M L. *Talanta*, **2007**, 71(5): 2092~ 2097
- 92 Vestner J, Fritsch S, Rauhut D. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 660(1-2): 76~ 80
- 93 Kawaguchi M, Ito R, Hayatsu Y, Nakata H, Sakui N, Okanouchi N, Yokota H, Izumi S, Makino T, Nakazawa H. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2006**, 40(1): 82~ 87
- 94 Stopforth A, Burger B V, Crouch A M, Sandra P. *J. Chromatogr. B*, **2007**, 856(1-2): 156~ 164
- 95 Stopforth A, Burger B V, Crouch A M, Sandra P. *J. Chromatogr. B*, **2006**, 834(1-2): 134~ 140
- 96 Neng N R, Cordeiro C A A, Freire A P, Nogueira J M F. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1169(1-2): 47~ 52
- 97 Melo L P, Nogueira A M, Lancas F M, Queiroz M E C. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 633(1): 57~ 64
- 98 Unceta N, Ugarte A, Sánchez A, Gómez-Caballero A, Goicolea M A, Barrio R. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2010**, 51(1): 178~ 185
- 99 Balbo M S, Bertucci C, Bergamaschi M M, Queiroz R H C, Malfar W R, Dreossi S A C, Mello L D P, Queiroz M E C. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2010**, 51(5): 1078~ 1083

- 100 HOU Ying, CAO Qi-E, XIE Xiao-Guang, WANG Bao-Xing, XU Ji-Cang, YANG Lei, YANG Yan, YANG Yong (侯英, 曹秋娥, 谢小光, 王保兴, 徐济仓, 杨蕾, 杨燕, 杨勇). *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), **2007**, 25(1): 25~29
- 101 HOU Ying, YANG Lei, WANG Bao-Xing, XU Ji-Cang, YANG Yong, YANG Yan, CAO Qi-E, XIE Xiao-Guang (侯英, 杨蕾, 王保兴, 徐济仓, 杨勇, 杨燕, 曹秋娥, 谢小光). *Chinese Journal of Chromatography* (色谱), **2006**, 24(6): 601~605
- 102 Maggi L, Carmona M, Campo C P D, Zalacain A, Mochol F A, Alonso G L. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1209(1-2): 55~60

## Recent Research Progress in Stir Bar Sorptive Extraction

XU Zhi-Gang, HU Yu-Ling, LI Gong-Ke\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

**Abstract** Stir bar sorptive extraction (SBSE) is a novel sample pretreatment method. Compared with solid phase microextraction, it has a larger solid phase volume and a higher extraction capacity. It can enrich analytes during self-stirring without an additional stirrer, which may cause competitive adsorption. So it has been widely used for pretreatment in food, environmental and biological samples. In this review, the recent research of stir bar sorptive extraction was summarized, including operating principle, novel coatings, novel extraction methods and the application of SBSE technique. The deficiency of SBSE was discussed and the development trend was also prospected.

**Keywords** Stir bar sorptive extraction; Sample pretreatment; Polydimethylsiloxane; Molecular imprinted polymer; Coatings; Review

(Received 2 January 2011; accepted 26 June 2011)

## 2012 年《色谱》征订启事

《色谱》由中国化学会主办、中国科学院大连化学物理研究所和国家色谱研究分析中心承办、科学出版社出版、国内外公开发行人。《色谱》主要报道色谱学科的基础性研究成果, 色谱及其交叉学科的重要应用科研成果及最新研究进展, 包括新方法、新技术、新仪器在轻工食品、环境安全、生命科学、天然产物、生物医学、检验检疫、组学研究、石油工业等各个领域的应用, 以及色谱仪器与部件的研制和开发。适于科研院所及分析测试领域等从事色谱基础和应用技术研究的科研人员、色谱及其相关学科的硕士及博士研究生、色谱器件仪器的开发人员阅读。

《色谱》目前已被 Medline, CA, CSA, AJ, IC, JICST, AA, CHI, MSB-S 等收录。连续多年入选 CA 千刊表。一直是中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国科技精品期刊; 连续 2 年入选中国科协精品科技期刊示范项目。

《色谱》近几年在中国科学技术信息研究所的各项评价指标均名列化学学科期刊前茅。2010 年公布的影响因子为 1.750, 化学学科排名第一; 综合评价总分在化学学科排序第二, 在全国 1946 种核心期刊中排名第 101 位。化学类期刊学科高被引文章分布数为 22, 名列化学学科第一。2010 年 12 月, 中国科学技术信息研究所发布了“2009 年中国百篇最具影响国内学术论文”, 《色谱》有 2 篇论文入选其中。在中国知网 CNKI 上的各项评价指标也一直位居所在学科期刊前茅。其中复合影响因子 2.742, 综合影响因子 2.060, 均名列所在学科期刊第一位。

《色谱》每月 28 日出版。单价 15 元, 全年 180 元。邮发代号 8-43, 也可直接与《色谱》编辑部联系订购。详情请浏览《色谱》编辑部网站: [www.chrom-China.com](http://www.chrom-China.com)。