

基于石墨烯的样品制备技术研究亮点

冯钰琦*, 罗彦波

(生物医学分析化学教育部重点实验室, 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)



冯钰琦: 武汉大学“珞珈”特聘教授、博士生导师。兰州大学学士、硕士, 日本千叶大学博士; 武汉大学博士后; 美国 Iowa 州立大学和厦门大学高级访问学者。主要研究方向和兴趣: 分离介质与分离分析新技术。

曾获得国家杰出青年科学基金, 并主持国家自然科学基金重大项目、国家自然科学基金项目、教育部新世纪优秀人才支持计划、教育部博士点基金等项目; 参加国家重点基础研究发展计划(“973”计划)、国家科技支撑计划、国家自然科学基金委员会创新研究群体、教育部长江学者和创新团队发展计划等项目。

现任中国色谱学会常务理事, 教育部高等学校化学基础课程教学指导分委员会成员, 中国仪器仪表学会分析仪器分会理事, 湖北省化学化工学会理事、色谱专业委员会主任委员, 教育部生物医学分析重点实验室副主任、学术委员会委员, 《分析化学》、《色谱》、《分析科学学报》等杂志编委。

自 2004 年被首次制备出来, 石墨烯就受到了全世界科学家的普遍关注。石墨烯是由单层碳原子组成的六方蜂巢状结构的二维物质, 如果以每平方纳米片层结构上容纳的碳原子数为 38 来计算, 石墨烯具有很大的比表面积($2\,630\text{ m}^2/\text{g}$), 而且生产成本低廉, 因而已成为样品预处理中理想的富集材料之一。

1 石墨烯用作固相萃取(SPE)吸附剂

SPE 具有富集倍数和回收率高、有机溶剂消耗量少、费用低等优点, 因此被广泛应用于处理大体积液态环境样品。纯净的石墨烯不仅制备简单, 而且比表面积大, 是一种理想的 SPE 吸附剂。中国科学院生态环境研究中心的江桂斌研究小组直接以石墨烯为 SPE 吸附剂富集环境水样中氯酚类化合物, 建立了环境水样中氯酚类化合物的检测方法。最近, 他们将石墨烯氧化物固载在氨基修饰的硅胶上, 再用肼还原得到了石墨烯键合硅胶材料($\text{G}@ \text{SiO}_2$), 这种做法避免了 SPE 过程中微小石墨烯片的流失及不可逆团聚引起的堵塞柱管等现象, 保证了良好的萃取效果。由于石墨烯的疏水多环平面结构和大比表面积, $\text{G}@ \text{SiO}_2$ 表现出了优于传统 SPE 吸附剂(C18, HLB 和 CNT)的富集能力。他们还将 $\text{G}@ \text{SiO}_2$ 用于基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)分析前的脱盐预处理中, 在分析蛋白混合液、牛血清白蛋白(BSA)胰蛋白酶酶解液、人工合成磷酸化肽段等生物样品时均取得了较好的脱盐效果。详见: *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 197 ~ 204; DOI: 10.1016/j.chroma.2010.11.022。 *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5913 ~ 5917; DOI: 10.1002/anie.201007138。

2 石墨烯用作磁固相萃取(MSPE)吸附剂

作为 SPE 的模式之一, MSPE 具有操作简单、萃取/解吸时间短的优点, 而且在处理生物、环境样品时不会存在 SPE 中遇到的堵塞柱管的问题, 使 MSPE 成为极具应用前景的样品预处理技术。武汉大学冯钰琦研究小组提出了一种制备磁性石墨烯吸附材料的新方法。他们采用简单的物理吸附方法将包覆二氧化硅的磁颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$)固载到石墨烯表面, 制备了具有优良吸附性能的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ /石墨烯磁性材料, 使石墨烯具有磁回收的性能, 仅借助于外界磁场实现吸附材料与样品溶液的快速分离($\sim 60\text{ s}$), 克服了直接将石墨烯作为 SPE 吸附剂时所存在的填料流失和柱管堵塞等问题。作者以此磁性材料为吸附剂, 建立了环境水样中

磺胺类抗生素的快速检测方法。最近,他们又证明了上述制备磁性石墨烯吸附材料的方法同样适用于石墨、碳纳米管和富勒烯等其他碳质材料。详见: *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 1353 ~ 1358; DOI: 10.1016/j.chroma.2011.01.022。 *J Sep Sci*, 2011, 34: 2498 ~ 2504; DOI: 10.1002/jssc.201100323。

3 石墨烯用作固相微萃取(SPME)涂层

SPME 具有无溶剂消耗、样品消耗少、萃取速度快、操作简便的优点,因此在样品预处理中具有广泛的应用。最近,中山大学的李攻科研究小组以 3-氨丙基三乙氧基硅烷为交联剂,通过化学键将石墨烯氧化物层层键合到石英纤维表面,最后用肼还原制备了涂覆石墨烯的 SPME 纤维。作者将此萃取纤维用于水样和土壤样品中的稠环芳烃类化合物(PAHs)的富集,建立了 PAHs 的顶空固相微萃取-气相色谱/质谱检测方法。与石墨烯氧化物涂覆纤维和商品化聚二甲基硅氧烷(PDMS)纤维相比,由于石墨烯与目标分析物之间存在 π - π 堆积和疏水等作用力,石墨烯涂覆纤维对目标分析物具有更好的萃取效果。详见: *Anal Chem*, 2011, 83: 7531 ~ 7541; DOI: 10.1021/ac201864f。

台湾国立中兴大学的郑政峰研究小组用粘合剂将石墨烯固定在不锈钢丝表面,制备了石墨烯涂覆 SPME 纤维,并以此富集环境水样中的有机氯杀虫剂。厦门大学的陈曦研究小组用洁净的不锈钢丝反复浸蘸石墨烯分散液,制备了石墨烯涂覆 SPME 纤维,并用于富集环境水样中的拟除虫菊酯类农药残留。与商品化的 PDMS 或聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(PDMS/DVB)纤维相比,石墨烯涂覆纤维具有萃取效率高、机械性强、热稳定性高(高于 290 °C)、使用寿命长(超过 250 次)和制备成本低等优点。详见: *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 6861 ~ 6868; DOI: 10.1016/j.chroma.2011.08.019。 *Anal Chim Acta*, 2010, 678: 44 ~ 49; DOI: 10.1016/j.aca.2010.08.008。

此外,新加坡国立大学的 Hian Kee Lee 研究小组采用溶胶-凝胶方法也制备出了一种厚度可控的石墨烯涂覆 SPME 纤维。他们以此为富集材料,建立了水样中多溴二苯醚的固相微萃取-气相色谱/质谱分析方法。详见: *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 4509 ~ 4516; DOI: 10.1016/j.chroma.2011.05.016。

4 石墨烯同时用作 SPE/SPME 吸附剂和 MALDI-TOF MS 基质

MALDI-TOF MS 为快速、高灵敏度、高精度分析蛋白质、DNA/RNA、高聚物等大分子化合物提供了可能。但是基质离子干扰和检测器饱和等一系列不可避免的问题,使 MALDI-TOF MS 在分析小分子化合物(相对分子质量 < 500 Da)时显得尤为困难。美国加州大学河滨分校的汪寅生研究小组以石墨烯代替传统 MALDI 中的有机基质,在最佳的激光能量下实现了氨基酸、多胺类、抗癌药物、核苷和类固醇类等不同极性小分子的快速分析。作者还将石墨烯作为 SPE 吸附剂,将吸附有目标分析物的石墨烯直接点板进行 MALDI 分析。石墨烯的层状结构有利于其与目标物之间的能量传递,提高了目标物的离子化效率;此外,石墨烯作为一种新型的“软”基质,质谱图中很少甚至没有小分子物质的碎片离子峰;最后,石墨烯具有高的盐浓度耐受值。因此作者提出的基于石墨烯的 SPE/MALDI-TOF MS 分析方法具有以下优势:样品制备简单、被分析物的解吸/离子化效率高、目标物响应信号强度高和重现性好。详见: *Anal Chem*, 2010, 82: 6208 ~ 6214; DOI: 10.1021/ac101022m。

最近,武汉大学的冯钰琦研究小组用磁性石墨烯和磁性碳纳米管等材料作为 MSPE 的吸附剂,并将吸附了苯并[a]芘的磁性材料直接点板进行 MALDI 分析,建立了一种快速、灵敏检测苯并[a]芘的方法。详见: *Chem Commun*, 2011, 47: 9816 ~ 9818; DOI: 10.1039/c1cc13166d。