

石墨烯固相萃取技术的最新进展

丁明玉

(清华大学化学系, 北京 100084)



丁明玉: 清华大学化学系教授, 博士研究生导师。1979 至 1986 年于中国地质大学应用化学系读本科和硕士研究生。1986 年留校任教, 1990 年公派留学日本, 1995 年获日本山梨大学生物工程专业博士学位。1995 年回国到清华大学化学系工作至今。主要研究领域为色谱分析和中药化学。目前的主要研究课题包括: 介孔硅胶高效液相色谱固定相的研制与生物大分子分析; 磁性石墨烯吸附剂的制备与分散磁性固相萃取的研究; 离子色谱新方法的开发及其应用研究。基于在离子色谱领域的工作成绩, 2004 年获日本分析化学会“离子色谱技术成就奖”。共发表研究论文 140 多篇, 出版专著 1 部, 主编教材 1 部, 参编教材 4 部。现任中国色谱学会理事、中国仪器仪表协会分析仪器学会常务理事、全国离子色谱专业委员会副主任等职务, 《色谱》、《分析实验室》、《生命科学仪器》等杂志编委。

色谱技术不仅是解决复杂样品分离分析的最佳手段, 而且已经成为日常分析的最常用方法。然而, 随着分析样品越来越复杂和多样化, 需要分析检测的物质浓度越来越低, 基体消除和目标物质富集等样品前处理步骤几乎成了难以回避的常规操作环节。在众多样品前处理技术中, 固相萃取(SPE)无疑是使用最广泛的技术。常规 SPE 的基本原理和操作方式与液相色谱基本相同。SPE 的迅速发展也主要得益于液相色谱种类丰富的固定相, 这些固定相很容易移植到 SPE, 甚至直接用于 SPE。同时, 一些不适合液相色谱分析的非规整球形的吸附剂也可用于 SPE。还有, 新型材料和材料制备新技术也能迅速用于 SPE 填料。碳材料就是一个典型例子。碳纳米管出现后不久, 很快就被用作 SPE 填料, 并形成了持续数年的碳纳米管 SPE 研究热潮。近两年备受关注的新型碳材料石墨烯, 因其具有独特的物理和化学性质, 已经在吸附分离载体、纳米电子器件、能量储存、催化剂载体以及生物医学材料等领域显示出良好的应用前景, 同时也吸引着越来越多的科研人员的关注。尽管石墨烯及其复合材料用于 SPE 的报道还较少, 但可以预见, 未来几年石墨烯及其复合物将会重演碳纳米管 SPE 的辉煌, 掀起一股石墨烯固相萃取的热潮。

石墨烯具有比碳纳米管更大的比表面积, 而且石墨烯的制备更为简单, 且不受金属离子的污染, 因此可以预见石墨烯将成为比碳纳米管更优异的吸附剂而广泛用于 SPE 等分离领域。石墨烯不仅可以直接用作 SPE 填料, 还能以各种复合材料形式用作 SPE 吸附剂。国内分析工作者似乎走在石墨烯 SPE 研究的前列。例如, 江桂斌课题组^[1]用石墨烯固相萃取富集了环境水样中的氯酚, 发现石墨烯比 C18、石墨化碳和碳纳米管等吸附剂的使用寿命更长、重现性更好、回收率更高。他们还将氧化石墨烯(GO)通过酰胺缩合反应固定在硅胶微球表面, 然后将 GO 在硅胶表面还原为石墨烯, 制备了两种 SPE 填料, 用于环境污染物的富集分离, 使柱性能得到了进一步提高^[2]。Huang 等将石墨烯固相萃取应用到生物大分子的分离, 分别萃取了人血浆中的谷胱甘肽^[3]和小鼠脑中的神经递质^[4], 显示了石墨烯对生物样品良好的分离效果。下面从刚刚发表或即将正式发表的几篇有关石墨烯固相萃取的论文了解一下这一研究领域的最新动态。

1 磁性石墨烯分散固相萃取

Fan 等^[5]最近报道制备了核壳型磁性石墨烯微球用作 SPE 吸附剂。他们先在 Fe_3O_4 磁性微球表面包覆壳聚糖(Chitosan), 再通过壳聚糖与氧化石墨烯的活性基团之间的键合, 将石墨烯嫁接到磁性微球表面, 制备的磁性石墨烯微球($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Chitosan} @ \text{GO}$)对染料甲基蓝的吸附作用较磁性壳聚糖微球明显增强, 可以用作印染废水中染料的分散固相萃取。

磁性吸附剂通常是由具有磁性的无机材料(如氧化铁)和具有吸附作用的非磁性有机物质(如石墨烯)复合而成的新型吸附材料。将磁性吸附剂分散在样品溶液中, 由于磁性吸附剂具有强顺磁性, 吸附了目标物

收稿日期: 2012-05-07

质的磁性吸附剂可以在外界磁场的作用下方便、迅速地地从样品溶液中分离出来。与常规填充柱 SPE 相比,磁性 SPE 具有高效、快速等优点,是一种极具应用前景的样品前处理技术。近年来,使用磁性吸附剂的分散固相萃取的研究正在成为分离科学中的一个热点。磁性石墨烯用于分散固相萃取已有一些报道。除了上述提到的核壳型磁性石墨烯微球外,还有以(氧化)石墨烯片为基体的磁性石墨烯复合材料,这种非微球材料制备更加简单,更有利于广泛用于分散固相萃取。例如:Wang 课题组通过化学共沉淀法制备了石墨烯- Fe_3O_4 复合物,并将此复合物用于环境水样中的氨基甲酸盐杀虫剂^[8]和三嗪类除草剂^[9]的分散固相萃取;冯钰琦课题组^[8]采用简单的物理吸附法将包覆了一层 SiO_2 的 Fe_3O_4 磁性微球附着在石墨烯表面,制备的磁性石墨烯吸附材料具有良好的稳定性,即使超声也不会导致复合物解离。

2 石墨烯微袋固相微萃取

新加坡国立大学的 Zhang 等^[8]刚刚发表的一篇文章报道了一种新的固相微萃取(SPME)方式,我们姑且称之为微袋 SPME。他们将磺酸化石墨烯装入一个不到 1 cm^2 的聚丙烯膜微袋中,然后置于样品溶液中进行 SPME。聚丙烯膜微袋是将一片聚丙烯膜对折后,将三方开口中的两方热封,只留一方开口,将约 1 mg 磺酸化石墨烯装入微袋中,并热封开口,然后用甲醇超声清洗并保存于甲醇中备用。使用前还需依次用二氯甲烷和超纯水处理 $1\sim 2\text{ min}$ 。他们将该技术用于水样中多环芳烃(PAHs)的萃取,然后将富集了目标物质 PAHs 的石墨烯微袋转移到解吸溶剂中,解吸液直接进样做气相色谱-质谱(GC-MS)分析。在这里,石墨烯的磺酸化是为了增强石墨烯在水中的分散性,以防结块团聚。这种微袋 SPME 简便易行,但其萃取和解吸时间均明显较针式 SPME 要长,也不太方便设计与后续分析仪器在线联用的接口。

SPME 的萃取器(萃取方式)有多种,最常见的是针式萃取器。与常规 SPE 相比,SPME 具有操作简单、携带方便、使用成本低、回收率高、吸附剂孔道不易堵塞、更方便与后续分析仪器在线连接的优点。SPME 通常与色谱仪或色谱-质谱联用仪在线联用,集萃取、浓缩、进样功能于一体。SPME 的萃取涂层是萃取效果和选择性的关键,将新材料作为 SPME 涂层是研究和开发 SPME 方法的一个常规思路。目前已有报道采用原位聚合技术合成聚二甲基丙烯酸乙二醇酯/石墨烯复合材料,并将该材料作为搅拌棒微萃取的涂层富集环境水样中的多环芳烃^[10]。

3 纤维针内石墨烯固相微萃取

新加坡国立大学的 Zhang 等^[11]的一篇尚未正式发表的论文报道了纤维针内石墨烯 SPME 用于水样中苯甲酮等多种紫外滤光物质的富集。这种采用溶胶-凝胶法在纤维针内壁涂覆石墨烯的 SPME 器件,该作者在去年的论文^[12]中已经报道,本论文则是这种 SPME 器件的一个实际应用。萃取到纤维针内壁石墨烯涂层中的紫外滤光物质直接在涂层上用 *N*-甲基-*N*-(三甲基硅烷)三氟乙酰胺进行硅烷化衍生,然后采用 GC-MS 同时测定多种紫外滤光物质。与 PDMS、PDMS-DVB 和 PA 等商品化涂层相比,石墨烯涂层对偏极性的紫外滤光物质(如水杨酸盐)显示了不同的选择性和更高的萃取效率。

针式 SPME 最容易与后续的色谱仪或色谱-质谱联用仪等分析仪器在线联用。其中纤维针外壁涂层更容易制备,萃取达到平衡的时间也比较短,是使用最广泛的 SPME 方式。内壁涂层纤维针如果采用溶剂解吸与后续液相色谱(LC)或液相色谱-质谱(LC-MS)联用则可能存在解吸速度较慢和解吸效果欠佳的问题。内壁涂层如果使用毛细管,则用其代替 LC 进样管,可以很方便地与后续的 LC 联用。

总之,石墨烯及其复合物用作 SPE 吸附剂的研究才刚刚拉开帷幕。未来,随着石墨烯和氧化石墨烯的规模化制备技术的成熟,不同类型和不同组成的石墨烯复合物的制备、不同形式的石墨烯 SPE 萃取器件、不同领域样品和目标分析物分离富集的应用研究都将如雨后春笋般地涌现。

参考文献:

- [1] Liu Q, Shi J B, Zeng L X, et al. J Chromatogr A, 2011, 1218: 197
- [2] Liu Q, Shi J B, Sun J T, et al. Angew Chem, 2011, 123: 6035
- [3] Huang K J, Jing Q S, Wei C Y, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2011, 79: 1860
- [4] Huang K J, Yu S, Li J, et al. Microchim Acta, 2012, 176: 327
- [5] Fan L L, Luo C N, Li X J, et al. J Hazard Mater, 2012, 215/216: 272
- [6] Wu Q H, Zhao G Y, Feng C, et al. J Chromatogr A, 2011, 1218: 7936
- [7] Zhao G Y, Song S J, Wang C, et al. Anal Chim Acta, 2011, 708: 155
- [8] Luo Y B, Shi Z G, Gao Q, et al. J Chromatogr A, 2011, 1218: 1353
- [9] Zhang H, Low W P, Lee H K. J Chromatogr A, 2012, 1233: 16
- [10] Luo Y B, Cheng J S, Ma Q, et al. Anal Methods, 2011, 3: 92
- [11] Zhang H, Lee H K. Anal Chim Acta, 2012, in press
- [12] Zhang H, Lee H K. J Chromatogr A, 2011, 1218: 509