

# 分子印迹固相微萃取纤维材料的制备研究进展

王 璇 张程琨 何金兴\*

(齐鲁工业大学食品科学与工程学院, 济南 250353)

**摘 要** 目前,样品前处理技术的进展一直缓慢,是制约复杂基质中痕量分析物测定的瓶颈,高灵敏性、高选择性和简便实用的样品前处理新方法的研究日益受到重视。运用分子印迹技术制备的固相微萃取材料具备的分子识别和高效萃取能力,在样品前处理中的应用展现出良好的前景。综述了分子印迹固相微萃取纤维材料的类型及制备方法,并对其制备方法的发展前景做出了展望。

**关键词** 分子印迹固相微萃取,纤维材料类型,材料制备

## Research progress on molecularly imprinted solid-phase microextraction fiber material

Wang Xuan Zhang Chengkun He Jinxing

(School of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353)

**Abstract** At present, compared to analytical instruments, the development of sample pretreatment technology has been slow, and it is considered the bottleneck in the determination of trace analyte in complex matrices, and high sensitivity, high selectivity, simple and practical new sample pretreatment methods are increasingly valued. The solid phase microextraction material prepared by molecular imprinting have molecular recognition and high efficiency extraction ability, and their application in sample pretreatment shows good prospects. The types and preparation methods of molecularly imprinted solid phase microextraction fiber materials were reviewed, and the prospect of preparation method was prospected.

**Key words** molecular imprinting solid phase microextraction, fiber material type, material preparation

分子印迹固相微萃取(MISPE)是将分子印迹聚合物(MIPs)作为萃取材料,利用 MIPs 具有特异选择性的特点,克服商品化固相微萃取(SPME)选择性差的缺点<sup>[1]</sup>,使其兼具高效萃取和分子识别能力<sup>[2]</sup>,从而提高在复杂环境基体中痕量目标物分析的适用性<sup>[3]</sup>,在环境监测、食品安全和生物临床等领域的应用十分广泛。

### 1 分子印迹固相微萃取纤维类型

#### 1.1 分子印迹涂层纤维

目前研究较多的分子印迹固相微萃取涂层纤维装置与商品化的 SPME 装置类似,是将 MIPs 涂覆于萃取支撑材料外壁上。Hu 等<sup>[4]</sup>在甲硅烷基化处理的石英纤维表面制备了 MIPs 涂层,涂层厚度可以通过重复涂渍的次数来调节,所制得涂层表面呈

多孔状。但是石英纤维稳定性不佳,在外力作用下容易折断,影响分子印迹固相微萃取纤维的寿命。在此基础上,以不锈钢纤维<sup>[5]</sup>、铝纤维<sup>[6]</sup>和聚丙烯纤维<sup>[7]</sup>等更为稳定的支撑底材被广泛研究使用,同时涂层纤维支撑底材的修饰,如在底材表面引入官能团<sup>[8]</sup>或氧化刻蚀<sup>[9]</sup>等,对涂层在纤维基材的附着稳定性具有改善作用。

管内固相微萃取(In-tube SPME)就是将 MIPs 作为材料内壁涂层,使用毛细管作为固相微萃取装置。Souza 等<sup>[10]</sup>在熔融石英毛细管原位聚合合成亲水外层改性的 MIPs 涂层作为管内固相微萃取的吸附剂,将液态样品通过管内固相微萃取装置手动抽吸并且喷射一次或多次以预浓缩分析物,主要优点是简单快速、所需样品量小,且容易与高效液相色谱(HPLC)或液相色谱-质谱/质谱(LC-MS/MS)

**基金项目:**国家自然科学基金(31301470);山东省优秀中青年科学家科研基金(BS2012SW018)

**作者简介:**王璇(1991-),女,硕士研究生,主要从事食品分析检测方面的研究。

**联系人:**何金兴,男,博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事食品安全与质量控制研究。

联用。

## 1.2 分子印迹固相微萃取整料纤维

分子印迹固相微萃取整料纤维无需石英纤维等作为支撑基体,而是直接以分子印迹整体材料作为萃取纤维的装置形式,与涂层纤维相比,制备方法更为简便易操作,同时也增大了纤维的吸附容量<sup>[11]</sup>。Freitas 等<sup>[12]</sup>使用注射器将预聚溶液置于毛细管中,密封两端后置于 60℃ 水浴中 24h,聚合反应结束后将材料从毛细管中取出,从而得到具有一定规格的整料纤维。但是其完全依靠 MIPs 之间的作用力来保持材料的形状,寿命及使用范围有一定的局限性,与涂层纤维相比,所需萃取平衡时间较长,且目标分子不容易被洗脱<sup>[13]</sup>。

## 2 分子印迹固相微萃取纤维的制备方法

### 2.1 涂渍装填法

涂渍装填法是将合成的 MIPs 研磨成颗粒状,然后将 MIPs 颗粒涂布在支撑底材上或者装填于毛细管内得到分子印迹固相微萃取材料的方法。Shaikh 等<sup>[14]</sup>应用此方法将 MIPs 分散在四氢呋喃中,加入聚氯乙烯,将不锈钢丝浸入混合物中并超声直至所有溶剂蒸发,经 100℃ 热处理后得到 MIPs 固相微萃取纤维,通过气相色谱对河水和城市废水进行分析。但是这种制备方法需要对合成的 MIPs 进行研磨破碎,在一定程度上会对材料的原有结构造成破坏,降低其本身的使用性能。

### 2.2 原位聚合法

原位聚合法是目前制备分子印迹固相微萃取材料的常用方法,首先把模板分子、功能单体、交联剂和引发剂均匀混合于适量溶剂中,再将预聚溶液涂覆到支撑底材表面或者是直接注入毛细管内,并经过热、光、微波处理等<sup>[15-17]</sup>方式引发聚合反应,制备分子印迹固相微萃取材料。相对于使用合成的 MIP 颗粒获得的 MIP 涂覆材料而言,通过原位聚合制备的 MIP 涂覆材料具有更佳的灵敏度<sup>[18]</sup>。Mirzajani 等<sup>[19]</sup>使用该方法,将 MIPs 直接合成在经过硅烷化处理的不锈钢纤维表面,MIPs 通过化学作用与纤维表面的结合位点键合,涂层在有机溶剂中不溶胀,也没有从基底剥离,4 种氟喹诺酮的检测限在 0.023 ~ 0.033 μg/L 之间,加标回收率在 97% ~ 102% 之间。Hashemi-Moghaddam 等<sup>[20]</sup>利用吡咯化学结构与呋喃类似的特点,将吡咯作为替代模板分子,在玻璃毛细管中制备了分子印迹固相微萃取整体纤维,克服了呋喃不稳定性的限制,并应

用于自来水和罐装金枪鱼中的呋喃检测。

采用原位聚合法制备纤维材料时,预聚溶液中各组分的比例,致孔溶剂的用量、聚合引发条件和聚合时间等因素,都会对制得材料的形态和性能有影响<sup>[21]</sup>。Mirzajania 等<sup>[22]</sup>在制备整体材料时发现,当使用乙腈作为溶剂时能够得到比氯仿和甲醇作为溶剂时,孔隙率更高的纤维材料,且纤维整体形态均匀,具有良好的稳定性。

### 2.3 分子印迹溶胶-凝胶法

分子印迹溶胶-凝胶法就是在溶胶-凝胶过程中将模板分子引入到无机网络结构中,得到具有多孔结构、热稳定性高和耐有机溶剂的萃取材料,去除模板分子后材料具有特异亲和性<sup>[23]</sup>。张磊等<sup>[24]</sup>通过高分辨透射电镜来分析分子印迹聚合物(MIP)和非分子印迹聚合物(NIP)凝胶的微结构时,发现 MIP 凝胶中的 TiO<sub>2</sub> 颗粒经过交联形成了多孔隙网络状结构,而 NIP 凝胶中的 TiO<sub>2</sub> 颗粒之间没有明显的交联,结构松散。以溶胶-凝胶法制备的涂层表面有大量的凸起,这增加了纤维的表面积,同时在内部涂层中的多孔隙结构,有利于吸收和解吸期间的物质传递<sup>[25]</sup>,涂层在制备中形成的三维网络结构以化学键与支撑底材表面连接<sup>[26]</sup>,能够使纤维在应用过程中保持化学稳定和热稳定。

### 2.4 电化学方法

电化学合成作为一种新颖的材料制备方法,可以解决固相微萃取涂层纤维制备中遇到的一系列难题,如可以通过在聚合时改变替代单体或对应离子来制备具有不同官能团的聚合物涂层<sup>[27]</sup>,并且通过改变电化学参数获得所需规格的纳米材料,然而目前电化学合成在分子印迹固相微萃取材料方面的报道还不是很多,Asiabi 等<sup>[28]</sup>以不锈钢管作为工作电极,Pt 和 Ag/AgCl 电极作为对电极和参比电极,通过循环伏安法在不锈钢管的内表面上合成纳米共聚物涂层,并将电化学控制的管固相微萃取与高效液相色谱-紫外(HPLC-UV)在线联用,应用电势改善萃取效率,增强选择性和适用性。同样,Malgorzata 等<sup>[29]</sup>通过电化学以利奈唑胺为模板分子制备了聚合物纤维,分子印迹聚合物涂覆的纤维比非印迹纤维对利奈唑胺有更高的选择性,不受生物样品中通常存在的干扰物的任何影响,对抗生素药物能达到满意的分离和预浓缩效果。

### 2.5 其他

随着材料制备技术的发展,分子印迹固相微萃取材料的制备将不再局限于传统方法。Lan 等<sup>[30]</sup>

研发了一种新型的固相微萃取纤维的制备和采样方法,通过电磁粘结将磁性分子印迹聚合物(MMIP)作为纤维涂层涂覆在不锈钢纤维的表面,组成24个电磁纤维阵列的自动MMIP-SPME装置,可用于同时处理几种样品,样品检测的前处理过程更加简单快速,且通过电磁控制提取纤维可以实现预处理步骤完全自动化。Mohammad等<sup>[31]</sup>将安塞蜜溶液作为模板分子通过静电纺丝技术在不锈钢棒的表面上成功制备了溶胶-凝胶分子印迹固相微萃取纳米纤维,制备过程简单快速,复杂基质中的各种类型分析物和代谢物都具有良好的选择性和灵敏度,并成功应用于在线联用HPLC对饮料样品中的安塞蜜进行了测定。

### 3 展望

从过去几年中发表的关于这一主题的研究中不难看出,分子印迹固相微萃取技术作为样品前处理应用中的重要工具,其纤维材料的制备却还处于探索阶段。虽然已经有多种分子印迹固相微萃取纤维材料的制备方法被研究与应用,但每种制备方法都是优点和缺点并存的,难以有完全理想的制备方法可以将他们取而代之。显然,找到材料稳定性、选择性和灵敏度都能满足研究需要的制备方法,是具有挑战性的<sup>[32]</sup>。一方面,制备纤维材料的交联剂和功能单体种类有限<sup>[33]</sup>,这对所制材料的性能有很大限制;另一方面,整体纤维的孔隙率和稳定性要达到动态平衡,以及纤维涂层厚度在制备过程中的控制<sup>[21]</sup>,这些问题都需要经过更加深入的研究来解决。

### 参考文献

- [1] 张凯歌,胡玉玲,胡玉斐,等.分子印迹微萃取技术的研究进展[J].色谱,2012,30(12):1220-1228.
- [2] Mohammad Mahdi Moein, Rana Said, Fatma Bassyouni, et al. Solid phase microextraction and pelated techniques for drugs in biological samples[J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2014, 2014(1): 921350.
- [3] 王良,于欣平.分子印迹技术在固相微萃取中的应用[J].冶金分析,2013,33(11):33-39.
- [4] Hu Yuling, Wang Yangyang, Chen Xiaoguang, et al. A novel molecularly imprinted solid-phase microextraction fiber coupled with high performance liquid chromatography for analysis of trace estrogens in fishery samples[J]. Talanta, 2010, 80(5): 2099-2105.
- [5] 庄园,彭英,赵永刚,等.分子印迹固相微萃取-高效液相色谱法测定水和牛奶中三种四环素类药物[J].分析科学学报, 2014, 30(4): 451-456.
- [6] Djavanshir Djozan, Bahram Ebrahimi, Mehrdad Mahkam, et al. Evaluation of a new method for chemical coating of aluminum wire with molecularly imprinted polymer layer. Application for the fabrication of triazines selective solid-phase microextraction fiber[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 674(1): 40-48.
- [7] Wu Yingzhu, Zhuang Linzhou, Ma Beibei, et al. Preparation of a surface molecularly imprinted fiber for bisphenol A recognition[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(6): 1-9.
- [8] Zhao Tong, Guan Xiujuan, Tang Wanjin, et al. Preparation of temperature sensitive molecularly imprinted polymer for solid-phase microextraction coatings on stainless steel fiber to measure ofloxacin[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 853(1): 668-675.
- [9] 李晴,黄晓兰,林晓珊,等.选择性吸附地沟油杂质的不锈钢固相微萃取头研究[J].分析化学,2015,43(9):1422-1428.
- [10] Souza Israel D, Melo Lidervan P, Jardim Isabel C S F, et al. Selective molecularly imprinted polymer combined with restricted access material for in-tube SPME/UHPLC-MS/MS of parabens in breast milk samples[J]. Anal Chim Acta, 2016, 932: 49-59.
- [11] Djavanshir Djozan, Tahmineh Baheri. Preparation and evaluation of solid-phase microextraction fibers based on monolithic molecularly imprinted polymers for selective extraction of diacetylmorphine and analogous compounds [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1166(1-2): 16-23.
- [12] Freitas L A D, Vieira A C, Mendonca J A F R, et al. Molecularly imprinted fibers with renewable surface for solid-phase microextraction of triazoles from grape juice samples followed by gas chromatography mass spectrometry analysis[J]. Analyst, 2014, 139(3): 626-632.
- [13] Hu Xiaogang, Pan Jialiang, Hu Yuling, et al. Preparation and evaluation of solid-phase microextraction fiber based on molecularly imprinted polymers for trace analysis of tetracyclines in complicated samples [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1188(2): 97-107.
- [14] Shaikh H, Memon N, Bhanger M I, et al. Core-shell molecularly imprinted polymer-based solid-phase microextraction fiber for ultra trace analysis of endosulfan I and II in real aqueous matrix through gas chromatography-micro electron capture detector[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1337(7): 179-187.
- [15] Terzopoulou Zoi, Papageorgiou Myrsini, Kyzas George Z, et al. Preparation of molecularly imprinted solid-phase microextraction fiber for the selective removal and extraction of the antiviral drug abacavir in environmental and biological matrices[J]. Anal Chim Acta, 2016, 913: 63-75.
- [16] Xu Shuxia, Zhang Xinfeng, Sun Yonghua, et al. Microwave-assisted preparation of monolithic molecularly imprinted polymeric fibers for solid phase microextraction [J]. Analyst, 2013, 138(10): 2982-2987.
- [17] 胡梅,张毅军,杨靖华,等.双酚A分子印迹固相微萃取头的快速制备[J].色谱,2015,33(2):123-131.
- [18] Xuan Anh Ton, Victor Acha, Paolo Bonomi. A disposable evanescent wave fiber optic sensor coated with a molecularly im-

- printed polymer as a selective fluorescence probe[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 64: 359-366.
- [19] Mirzajani Roya, Kardani Fatemeh. Fabrication of ciprofloxacin molecular imprinted polymer coating on a stainless steel wire as a selective solid-phase microextraction fiber for sensitive determination of fluoroquinolones in biological fluids and tablet formulation using HPLC-UV detection[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2016, 122: 98-109.
- [20] Hashemi-Moghaddam H, Ahmadifard M. Novel molecularly-imprinted solid-phase microextraction fiber coupled with gas chromatography for analysis of furan[J]. *Talanta*, 2016, 150: 148-154.
- [21] 李文超, 王永花, 孙成, 等. 分子印迹技术与固相微萃取技术联用的研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 30(9): 1663-1671.
- [22] Mirzajania R, Ramezanib Z, Kardania F. Selective determination of thidiazuron herbicide in fruit and vegetable samples using molecularly imprinted polymer fiber solid phase microextraction with ion mobility spectrometry detection (MIPF-SPME-IMS)[J]. *Microchemical Journal*, 2017, 130: 93-101.
- [23] 陈丽梅, 赵孟彬, 刘虎威. 溶胶-凝胶法制备 C18 固相微萃取头及其在有机氯农药残留检测中的应用[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(8): 835-840.
- [24] 张磊, 周文静, 龚雪云, 等. 溶胶-凝胶法制备的罗丹明 B/二氧化钛分子印迹聚合物的结构与吸附性能[J]. *化学研究*, 2014, 25(5): 504-508.
- [25] Li Jingwen, Wang Yulong, Yan Shan, et al. Molecularly imprinted calixarene fiber for solid-phase microextraction of four organophosphorous pesticides in fruits[J]. *Food Chemistry*, 2016, 192: 260-267.
- [26] 李翌, 张雪娜, 李秀娟. 基于溶胶-凝胶技术的乐果分子印迹固相微萃取涂层的评价及应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(12): 4719-4725.
- [27] 许志刚, 胡玉玲, 罗学军, 等. 固相微萃取涂层制备方法研究进展[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(2): 250-256.
- [28] Asiabi Hamid, Yamini Yadollah, Seidi Shahram, et al. Preparation and evaluation of a novel molecularly imprinted polymer coating for selective extraction of indomethacin from biological samples by electrochemically controlled in-tube solid phase microextraction[J]. *Anal Chim Acta*, 2016, 866: 76-85.
- [29] Malgorzata Szultka, Jacek Szeliga, Marek Jackowski, et al. Development of novel molecularly imprinted solid-phase microextraction fibers and their application for the determination of antibiotic drugs in biological samples by SPME-LC/MS<sup>n</sup> [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 403(3): 785-796.
- [30] Lan Hangzhen, Gan Ning, Pan Daodong, et al. An automated solid-phase microextraction method based on magnetic molecularly imprinted polymer as fiber coating for detection of trace estrogens in milk powder[J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1331(3): 10-18.
- [31] Mohammad Mahdi Moeina, Mehran Javanbakhta, Mohammad Karimib, et al. Molecularly imprinted sol-gel nanofibers based solid phase microextraction coupled on-line with high performance liquid chromatography for selective determination of acesulfame[J]. *Talanta*, 2015, 134(5): 340-347.
- [32] Sarafray Yazdi Ali, Razavi Nourolhoda. Application of molecularly-imprinted polymers in solid-phase microextraction techniques[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 73: 81-90.
- [33] Esther Turiel, Antonio Martin Esteban. Molecularly imprinted polymers for solid-phase microextraction[J]. *Journal of Separation Science*, 2009, 32(19): 3278-3284.

收稿日期: 2017-02-23

(上接第 234 页)

## 参考文献

- [1] 王会, 刘忠宝, 赵洋. 用于冰箱冷冻室的相变蓄冷材料的速冻特性[J]. *制冷与空调(四川)*, 2015, 29(1): 6-10.
- [2] 杨颖, 张伟, 董昭, 等. 冷藏车用新型复合相变蓄冷材料的制备及热性能研究[J]. *化工新材料*, 2013, 41(11): 41-43.
- [3] 高斯, 钱静. 保温包装整体设计及结构分析[J]. *包装工程*, 2010, 31(7): 51-53.
- [4] 张芸, 钱静. 可降解凝胶蓄冷剂的制备及性能分析[J]. *包装工程*, 2012, 33(23): 40-44.
- [5] Eduard Oró, Barreneche C, Farid M M, et al. Experimental study on the selection of phase change materials for low temperature applications[J]. *Renewable Energy*, 2013, 57(3): 130-136.
- [6] 冯自平, 黎涛, 宋文吉, 等. 一种低温相变蓄冷剂: CN102533224A [P]. 2012-07-04.
- [7] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009, 50-51.
- [8] Kanimozhi B, Arnav A, Krishna E V, et al. Review on phase change materials in thermal energy storage system[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2015, 766(6): 474-479.
- [9] 李夔宁, 郭宁宁, 王贺. 有机相变蓄冷复合材料的研究[J]. *化工新材料*, 2009, 37(4): 87-88.
- [10] Li G, Hwang Y, Radermacher R, et al. Review of cold storage materials for subzero applications[J]. *Energy*, 2013, 51(2): 1-17.
- [11] Li G, Zhang B, Li X, et al. The preparation characterization and modification of a new phase change material:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eutectic hydrate salt[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, 126(20): 51-55.
- [12] Li X, Zhou Y, Nian H, et al. Phase change behavior of latent heat storage media based on calcium chloride hexahydrate composites containing strontium chloride hexahydrate and oxidation expandable graphite[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 102(5): 38-44.
- [13] 李婷, 潘欣, 应铁进. 食品相变蓄冷剂的配方优化及应用[J]. *中国食品学报*, 2011, 11(4): 115-122.
- [14] 应铁进, 朱冰清, 戚晓丽, 等. 用于农产品保鲜的有机物水溶液相变蓄冷剂[J]. *农业机械学报*, 2015, 46(2): 208-212.
- [15] Efimova A, Pinnau S, Mischke M, et al. Development of salt hydrate eutectics as latent heat storage for air conditioning and cooling[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 575(575): 276-278.

收稿日期: 2017-02-14