
SPE 固相萃取装置的原理特点

1. 样品前处理的重要性

无论是对样品的化学分析还是在生物工程中，样品的分离、纯化都是必不可少的前处理步骤。样品前处理的好坏将直接影响结果。

根据 LC-GC Int. 杂志对世界 1000 多个实验室进行的统计，样品前处理所花费的时间占整个分析过程的 61%。现代的自动化分析仪器使分析工作趋向简单、快速。然而，许多拥有现代化分析仪器的实验室却依然使用着古老、繁琐的样品前处理方法。样品前处理已经成为现代分析中的瓶颈，严重阻碍了分析工作的进行。因此，要提高效率，就必须解决样品前处理的问题。

根据同一份统计报告可以看到在整个色谱分析的过程中，样品前处理产生的误差大，高达 30%，如果再加上操作误差，人为的因素占了误差来源的近 50%。换句话说，如果我们能解决人为因素造成的误差，分析误差产生的几率就降低了一半。

不同的检测手段对样品前处理的要求也不相同。其主要目的大都在于：

1. 将目标化合物从基质中分离出来；
2. 尽可能地除去对目标化合物的分析有干扰的组分；
3. 尽可能地除去对分析仪器造成伤害的物质；
4. 对目标化合物进行浓缩以达到分析仪器的检测下限；
5. 调整样品的 pH 值、离子强度以满足分析仪器检测要求。

2. 固相萃取基本原理

2.1 吸附目标化合物模式

在吸附目标化合物模式中，SPE 柱对目标化合物的吸附力大于样品基液。如下图所示，当样品通过 SPE 柱时，目标化合物被吸附在固体填料表面，其它大部分的样品组份则随基质通过柱子。目标化合物可用适当溶剂洗脱下来。为了方便起见，我们将这种萃取模式称为“吸附目标化合物模式”或“目标化合物吸附模式”。在这种萃取模式中，SPE 柱在吸附目标化合物的同时，可能也会吸附一些对分析有影响的干扰物。因此，在对目标化合物进行洗脱之前，要对 SPE 柱进行洗涤，有效地清除这些干扰物。

吸附目标化合物模式可以分为以下几个步骤：

SPE 柱预处理（弃去过柱液体）

样品过 SPE 柱（弃去过柱液体）

SPE 柱洗涤及干燥（弃去过柱液体）

目标化合物洗脱（收集过柱液体）

2.2 吸附杂质模式

在固相萃取过程中，当样品通过 SPE 柱时，SPE 柱吸附样品中的杂质，而目标化合物随样品基质通过 SPE 柱。我们称之为“吸附杂质模式”或“杂质吸附模式”，这种模式多用于样品净化。在这种萃取模式中，样品过柱后的组分和柱洗涤的组分要一并收集。与目标化合物吸附模式不同，杂质吸附模式中的柱洗涤是要将残留在 SPE 柱上的目标化合物洗脱下来，而将杂质保留在 SPE 柱上。

在吸附杂质模式中可以分为以下几个步骤：

SPE 柱预处理（弃去过柱液体）

样品过 SPE 柱（收集过柱液体）

SPE 柱洗涤（收集过柱液体至上述收集液体的试管中）

3. 固相萃取中的主要作用力

3.1 固相萃取中的非极性作用力

固相萃取中的非极性作用力产生于固相萃取材料功能团上的碳氢键与样品中化合物的碳氢键之间。这种作用力既为人们所熟悉的范德华引力或散射力。由于有机分子或多或少都存在这种非极性结构，非极性作用力常常被用于从样品基质中吸附分离具有非极性结构的化合物。

使用最多的非极性 SPE 柱是由十八个碳组成的碳链官能团，俗称为 C18 柱。由于 C18 材料在液相色谱中广泛使用，所以人们对其性能也较为了解，在 SPE 中也大量使用。一般来说，非极性 SPE 柱通用性比较好。所以比较适合用于同时萃取多种不同化学性质的化合物。但其选择性则比极性或离子交换作用力差。

通常，非极性 SPE 柱较适用于从极性基质中萃取分离非极性及中等极性的目标化合物。

对于通过非极性作用力吸附在非极性 SPE 柱上的目标化合物,可以用具有非极性性质的溶剂洗脱,如氯仿、环己烷等。即便是极性较强的甲醇对于许多化合物来说也具有足够的非极性作用力将其洗脱。

3.2 固相萃取中的极性作用力

固相萃取中的极性作用力在许多固相萃取材料官能团及样品中的化合物都可以发生。极性作用力包括: 氢键、偶极力/偶极力、诱导偶极力、 $\pi-\pi$ 等。如: 羟基、氨基、巯基, 羰基、芳香环及含氧、氮、硫、磷等杂原子的基团。其中氢键是常见的极性作用力。

非极性的基质环境有利于吸附剂和目标化合物之间的极性作用力; 极性环境有利于破坏吸附剂和目标化合物之间的极性作用力; 环境离子强度大也不利于吸附剂和分析物之间的极性作用力。

值得指出的是所有以键合硅胶为材料的 SPE 柱, 由于键合硅胶本身具有一定数量的没有键合的 $-OH$ 基团 (没有封尾), 所以都具有极性。这种极性功能在非极性溶剂中比较明显。

在极性萃取中常用的洗脱溶剂有: 甲醇、水、THF、异丙醇、乙酸、乙腈、丙酮、胺类、高离子强度缓冲液或上述溶液的混合液。

3.3 固相萃取中的离子作用力

离子作用力发生在带相反电荷的样品化合物与 SPE 填料官能团之间。对有机化合物而言, 能够产生离子交换作用的化合物官能团有两类:

1. 可生成阳离子的官能团 (带正电荷)
2. 可生成阴离子的官能团 (带负电荷)

常见阳离子的官能团包括: 伯, 仲, 叔, 丁胺类。

常见阴离子的官能团包括: 羰基, 磺酸基, 磷酸基等。

要正确使用离子交换柱进行固相萃取, 必须注意控制萃取环境。为了有效地利用离子交换机理将目标化合物吸附在固相柱上, 必须满足以下两个条件:

1. 环境的 pH 必需使分析物和吸附剂带相反电荷
2. 环境不能含有高浓度带有和分析物相同电荷的竞争化合物

参考资料: 杭州川一实验有限公司