

微乳液毛细管电动色谱在环境分析中的应用

周庆祥^{1,2}, 毛金丽², 肖军平³ (1. 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南新乡 453007; 2. 河南师范大学化学与环境科学学院环境重点实验室, 河南新乡 453007; 3. 北京科技大学化学系, 北京 100083)

摘要 综述了微乳液毛细管电动色谱(MEEKC)在环境分析领域的应用。

关键词 微乳液毛细管电动色谱; 环境分析; 应用

中图分类号 X132 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)04-01307-03

Application of Microemulsion Capillary Electrokinetic Chromatography in Environmental Analysis

ZHOU Qing-xiang et al (College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007)

Abstract The applications of microemulsion capillary electrokinetic chromatography in the field of environmental analysis were sumup.

Key words Microemulsion capillary electrokinetic chromatography; Environmental analysis; Application

微乳液毛细管电动色谱(MEEKC)是20世纪90年代在胶束毛细管电动色谱(MEKC)的基础上发展起来的一种新型电动色谱分离技术^[1]。1991年, Watarai 第1次将微乳液作为缓冲溶液用于毛细管电泳的分离^[2]。MEEKC是采用水包油型微乳缓冲液作为电动色谱的分离介质, 根据溶质在微乳液滴及背景电解质之间分配系数的差异来进行分离, 同时也基于微乳液的憎水性和电迁移来分离溶质。在MEEKC中, 微乳液中的微乳颗粒带负电, 在电场作用下自负极向正极方向泳动。由于电渗流速度大于微乳的电泳速度, 毛细管中的微乳颗粒仍能以一定速度向负极移动。各种被分析的组分, 由于它们在微乳相与水相中的分配差异及荷电与尺寸差异性, 表现出不同的表现淌度, 尤其是电中性分子便以比电渗流速度小而较微乳电泳速度更大的速度运动。由于微乳有较大的负淌度, 与胶束电动色谱(MEKC)相比, 扩大了分离中性分子的时间迁移窗口。MEEKC的分离机制与MEKC相似, 它们的主要区别是微乳液中有一种与水不相混溶的亲脂性有机溶剂, 这种有机溶剂通过表面活性剂包含在胶束中心从而形成微乳液, 使目标化合物容易渗透其表面, 从而进行一种更快的、大量物质的迁移。这使MEEKC有较好的分离效果, 进而使它在药品分析^[3-4]、手性分离^[3-5]、中性产品分析^[6]、多种维生素的分离^[7-8]、食物中防腐剂等的分离^[9-10]及环境分析等领域都有广泛应用。环境污染物种类繁多, 目前MEEKC主要在酚类、杀虫剂、芳香烃类、雌激素等环境污染物分离分析方面的应用相对较多。因此, 笔者对MEEKC在这几类污染物分析方面的应用进行综述, 以期对相关研究提供参考。

1 酚类化合物

酚类化合物是一种普遍存在的有毒污染物, 常被用作防腐剂、杀虫剂和杀菌剂等, 其在环境中的残留影响了人类健康, 造成了严重环境污染, 因此人们试图用各种分离分析方法对其进行分离。

目前, 高效液相色谱法(HPLC)^[11]、气-质谱联用法(GC-MS)^[12]等是分离分析酚类化合物的主要方法, MEKC法也被用于酚类化合物的分离^[13]。虽然HPLC及GC具有较高的灵敏度, 但就分离效率而言, 毛细管电泳(MEKC)具有更大的优势(其缺点是灵敏度相对较低)。但是, 由于环境样品一般

比较复杂, 通常需要进行样品处理, 可在样品处理过程中进行适当的预富集, 从而解决MEKC灵敏度相对较低的问题。当MEEKC法的分离优势获得认可之后, 在酚类化合物^[14-21]分离分析方面获得了一定应用。Romeo等第1次成功将MEEKC法用于儿茶酚等酚类化合物的分离, 结果表明, 与MEKC法相比, MEEKC法可以在较短的时间内完成分离^[14-15]。Huang等采用MEEKC法在14 min内实现了多种酚酸和类黄酮化合物的基线分离^[17]。Hilder等用不同途径的MEEKC法成功分离10种酚类抗氧化剂, 25 min内均能实现目标化合物的基线分离^[19]。与MEKC法相比, MEEKC法可以在较短时间内完成分离, 且具有较好的溶解性、选择性及高出MEKC法72%的分离效率。2006年Huang等首次将A-SEI(Arion-selective exhaustive injection)-sweeping技术与MEEKC法联用, 用于分析8种酚酸化合物^[20]。结果表明, 与普通的MEEKC法相比, 这种联用技术能在不降低分离效率的同时, 有效地提高检测的灵敏性。ASEI技术与MEEKC的联用避免了微乳液在MEEKC分离过程中的分离现象, 同时有效限制了进样过程中酸性分析物与微乳油滴的分布行为, 也证明了这种联用技术对食物中的酚类化合物的检测限能到达 10^{-6} 的水平, 远超过常规MEEKC法。Huang等将ASEI电扫集技术(Sweeping)与MEEKC法联用进行6种儿茶酚化合物的分析检测, 获得了比较满意的结果^[21]。

2 农药杀虫剂

当前, 由于病虫害的逐年猖獗, 很多高毒、高残留化学农药杀虫剂被大量使用于农业生产, 对生态环境造成了严重的污染, 同时通过人体的皮肤、呼吸道、口腔等途径对人类的健康构成严重威胁, 因此有必要建立快速、有效的方法来分离检测这类污染物在环境中的残留。

高效液相色谱法(HPLC)^[22]、气相色谱-质谱联用(GC-MS)^[23]是目前分析检测农药杀虫剂的主要工具, 毛细管电动色谱法^[24]等也有一定的应用。然而, 与MEEKC法相比, HPLC法和GC-MS法存在着成本较高、操作繁杂、分离效率较低等缺点。Song等首次将MEEKC法用于农药杀虫剂分离, 快速分离了苯基脲类农药和氯磺隆^[25]。研究结果表明, MEEKC法的分离效率较高、迁移窗口较宽, 还可通过改变表面活性剂的浓度和工作电压等办法扩展迁移窗口, 在农药杀虫剂类化合物的分离方面具有很好的应用前景。Yang等比

作者简介 周庆祥(1972-), 男, 河南光山人, 教授, 从事环境化学方面的研究。

收稿日期 2007-09-24

较了MEKC法和MEEKC法分离苯甲酰杀虫剂及其衍生物的性能,结果表明,两种方法均能实现基线分离,但MEEKC法的分离选择性明显优于MEKC法;虽MEEKC法的分离时间略长,但其在分离效率、检测限以及重现性方面均可达到有效分离分析苯甲酰类化合物的目的^[26]。随着MEEKC法的进一步发展研究,它有望成为环境中农药杀虫剂残留分析的一种重要分析方法。

Klotz等用MEEKC法作为一种筛选工具(Screening tool)间接地测定杀虫剂化合物的辛醇水系数[Octanol water partition coefficients ($\log P_{o/w}$)]^[27]。他们主要研究了80多种杀虫剂化合物的不同结构特性,研究表明, $\log P_{o/w}$ 与保留因子的对数有较好相关性,为MEEKC法在杀虫剂化合物相关研究方面的应用奠定了良好基础。

3 芳香烃类化合物

Gong等以SDS-sodium cholate-heptane-n-butanol-acetonitrile-borate微乳液体系作为分离介质,用混合表面活性剂体系的MEEKC法在30 min内成功分离多种强憎水性及结构类似的联苯腈化合物,达到了较好的分离效果,且在迁移时间和峰面积的重现性方面也得到了令人满意的结果^[28-29]。与MEKC法相比,MEEKC法可以通过提高表面活性剂的浓度来扩展其迁移窗口(在Gong等的研究中MEKC法的迁移窗口仅有6 min,而MEEKC法的迁移窗口可达55 min),同时由于微乳液的特性使得分析物更容易渗入微乳液滴中,这些原因使得MEEKC法在分离非水溶性化合物方面比MEKC法具有明显的优越性。Huang等通过调节缓冲液的pH值及有机改性剂浓度等参数,比较MEKC法和MEEKC法分离苯甲酰类化合物的效率,结果发现,MEEKC法的分离效果较好(其分离效率较高、定性定量效果较好)^[30]。Sun等以乙腈为添加剂、以di-n-butyl tartrate-SDS-1-butanol-sodium borate buffer(pH9.2)微乳液体系作为分离介质,用MEEKC法来分离多种蒽醌和蒽酮类化合物,在20 min内达到基线分离^[31]。Iqbal等将手性表面活性剂Polysodium N-undecenyl-D-valinate用于MEEKC法来分离联萘等一系列手性化合物^[32],同时与MEKC法相比,MEEKC法的分离效率更高。随着手性表面活性剂等研究的进一步深化,MEEKC法在手性化合物的分离检测方面有很大的应用潜力和研究空间。Jiang等第1次用与压力驱动流动相联用的MEEKC法分离三硝基苯胺(TATB)等多种爆炸性化合物,结果显示,目标化合物在26 min内可以达到较好的分离效果,且峰型很好^[33]。Lu等将SDS同时用于MEKC法和MEEKC法中分离6种结构相近的Pyridocarboxylic acid及其衍生物^[34]。结果表明,SDS-MEEKC具有较SDS-MEKC高的增溶作用,这就使得MEEKC法的分离效果比MEKC法更好。

Fateni将人工神经网络技术用于MEEKC法对53种苯类衍生物及杂环化合物的定性定量结构关系[Quantitative structure-property relationship(QSPR)]的迁移指数(M)的计算模型研究中,证明了与人工神经网络技术联用的QSPR法在该类化合物迁移指数的预测中可以形成比衰减模式更好的模式^[35]。Pouthree等用抑制电渗流的MEEKC法测定烷基苯和烷基酮等同源化合物的保留因子和保留指数,证明了保留因

子(k)和保留指数(I)可以用于该类目标化合物的鉴定^[36],这为MEEKC在芳香烃化合物鉴定方面的应用提供了重要参考。

4 烷基酚类和雌激素类内分泌干扰物

环境内分泌干扰物通过摄入、积累等各种途径对生物和人类健康造成危害,近年来受到广泛关注。MEEKC法虽具有较大的分离优势,但在EDGs的分离方面应用较少。Fogarty等首次将MEEKC用于分离烷基酚类和合成雌激素类EDGs^[37]。研究表明,通过对表面活性剂浓度、有机改性剂浓度等的优化,MEEKC可以很好地进行烷基酚类和合成雌激素类EDGs的分离;另外采用较低的酸度可以抑制毛细管中的电渗流,同时反向的电极极性,可加快疏水性化合物的迁移,从而缩短分离时间,取得较好的分离效果。最近,Tipod等采用一种新型的微乳液体系(AOT-octane-1-butanol-sodium salt-3-(cyclohexylamino)-2-hydroxy-1-propanesulfonic acid(CAPSO)-phosphate buffer, pH12.5)作为分离介质,对天然及合成的雌激素进行分离^[38]。研究表明,在新型的微乳液体系下,MEEKC法对雌激素酮、雌二醇等一系列天然及合成的雌激素化合物的分离效果较好,比在以SDS为表面活性剂的传统微乳液体系下分离时间短,可以在15 min内实现目标化合物的基线分离。Katsuda pouthree等用bisphenol-A diglycidyl ether及其衍生物作为目标化合物,比较了应用抑制电渗流的MEKC法和MEEKC法两种不同方法对增水性分析物分离度($R_s = (\sqrt{N}/4) \cdot (k_1 - 1) / (1 + k_2)$)的分析结果^[39]。结果显示,在同样条件下MEEKC法的分离度比MEKC法更好;同时证明了保留因子(k_2)对 R_s 的贡献是主要的,而选择性(k_1)和平均效率对 R_s 的影响不大;并且通过提高MEEKC法和MEKC法缓冲液中有机改性剂的浓度可以极大地提高分离度,然而改变表面活性剂(SDS)的浓度以及工作电压和温度对 R_s 的影响很小,但也可以提高其分离度。这为MEEKC在内分泌干扰物分离分析方面的应用奠定了较好的基础。

5 小结

MEEKC法现已在环境分析领域有一定的应用,基于其高分离效率、高选择性、低消耗等优点,有望成为环境分析领域的又一个重要技术平台。将MEEKC与高灵敏的激光诱导荧光检测和质谱检测技术联用,可提高分析检测系统的检测能力,扩展其在环境领域的应用范围。离子液体是近年来出现的一类“绿色溶剂”,受到了广泛的关注和认可,相关的离子液体微乳液^[40-41]研究已取得了一定进展,将其用于MEEKC的分离应用是很有价值的研究方向。另外,MEEKC良好的分离性能在金属化合物及手性化合物的分离方面也具有较好的研究和应用前景。

参考文献

- [1] TERABE S, MAISUBARA N, ISHAMA Y, et al. Microemulsion electrokinetic chromatography: comparison with micellar electrokinetic chromatography [J]. *Chromatogr*, 1992, 608: 23-29.
- [2] WAIARA H. Microemulsion capillary electrophoresis [J]. *Chem Lett*, 1991, 231: 391.
- [3] HUE C W. Recent applications of microemulsion electrokinetic chromatography [J]. *Electrophoresis*, 2006, 27: 60-75.
- [4] EAMON M, ALEX M, KEMNA, et al. Recent advances in the development and application of microemulsion, EKC [J]. *Electrophoresis*, 2007, 28: 193-207.

- [5] RASHDI, SYED A A R, CENDET A, et al. Chiral separations in microemulsion electrokinetic chromatography use of micelle polymers and microemulsion polymers[J]. *J Chromatography A*,2004,1043 :291 - 302.
- [6] CHARLOTT G J, STEEN H H, SII G P B. Separation of neutral compounds by microemulsion electrokinetic chromatography: Fundamental studies on selectivity [J]. *Electrophoresis*,2001,22 :1330 - 1336.
- [7] SII G P B, YSIH N N, SVER M, et al. Microemulsion electrokinetic chromatography in suppressed electroosmotic flow environment Separation of fat-soluble vitamins[J]. *J Chromatography A*,2000,876:201 - 211.
- [8] BUSIAMANTE RANGEL M, DELGADO ZAMARRENO M M, SANCHEZ PEREZ A, et al. Microemulsion electrokinetic chromatography for the separation of retinol, -tocopherol and -tocopherol [J]. *J Chromatography A*,2006,1125 :270 - 273.
- [9] ELISABET B, VICTORIA R C, LLUS P, et al. Microemulsion electrokinetic chromatography for the analysis of acrylamide in food [J]. *Electrophoresis*,2004,25 :3257 - 3262.
- [10] HUANG H Y, CHUANG C L, CHUC W, et al. Application of microemulsion electrokinetic chromatography for the detection of preservatives in foods [J]. *Food Chemistry*,2005,89:315 - 322.
- [11] CU H, ZHOU J, XUF, et al. Determination of phenolic compounds using high performance liquid chromatography with Ce^{4+} -Tween 20 chemiluminescence detection [J]. *Analytica Chimica Acta*,2004,511 :273 - 279.
- [12] ANTONILLA C, DANIELA A, GIUSEPPE D A, et al. Gas chromatography mass spectrometry analysis of phenolic compounds from *Carica papaya* L. leaf [J]. *Food Composition and Analysis*,2007,20(7) :584 - 590.
- [13] WANG S P, CHEN H J. Separation and determination of nitrobenzenes by micellar electrokinetic chromatography and high performance liquid chromatography [J]. *J Chromatography A*,2002,979 :439 - 446.
- [14] ROMEOP, ROBERTO G, BARBARA L, et al. Microemulsion electrokinetic chromatography for the analysis of greentea catechins: Effect of the cosurfactant on the separation selectivity [J]. *Electrophoresis*,2003,24 :1658 - 1667.
- [15] POMONIO R, GOTTI R, SANAGATI NA, et al. Analysis of catechins in extracts of *Gistus* species by microemulsion electrokinetic chromatography [J]. *J Chromatography A*,2003,990:215 - 223.
- [16] HUANG H Y, LIEN W C, CHU C W. Comparison of microemulsion electrokinetic chromatography and micellar electrokinetic chromatography methods for the analysis of phenolic compounds [J]. *Separation Science*,2005,28:973 - 981.
- [17] HUANG H Y, LIEN W C. Analyses of phenolic compounds by microemulsion electrokinetic chromatography [J]. *Electrophoresis*,2005,26:3134 - 3140.
- [18] WEI S L, LIEN J S, LI H F, et al. Separation of seven fluoroquinolones by microemulsion electrokinetic chromatography and application to ciprofloxacin, lomefloxacin determination in urine [J]. *J Chromatography A*,2007,1163(1/2) :333 - 336.
- [19] EMLY F H, CHRISTIAN W K, et al. Separation of hydrophobic polymer additives by microemulsion electrokinetic chromatography [J]. *J Chromatography A*,2001,922 :293 - 302.
- [20] HUANG H Y, LIEN W C, HUANG I Y. Anion-selective exhaustive injection sweeping microemulsion electrokinetic chromatography [J]. *Electrophoresis*,2006,27:3202 - 3209.
- [21] HUANG H Y, HUANG I Y, LIANG H H, et al. Sample stacking for the analysis of catechins by microemulsion EKC [J]. *Electrophoresis*,2007,28 :1735 - 1743.
- [22] CHEN L G, DING L, JIN H Y, et al. The determination of organochlorine pesticides based on dynamic microwave-assisted extraction coupled with on-line solid phase extraction of high performance liquid chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*,2007,589 :239 - 246.
- [23] YAHYA R T, MOHAMMAD F Z, ZEIN A A T. Determination of the limits of identification and quantitation of selected organochlorine and organophosphorus pesticide residues in surface water by full-scan gas chromatography/mass spectrometry [J]. *J Chromatography A*,2005,1098 :150 - 155.
- [24] SONG X B, WILLIAMS L B. Determination of chlorinated acid herbicides and related compounds in water by capillary electrophoresis electrospray negative ion mass spectrometry [J]. *J Chromatography A*,1998,829 :327 - 340.
- [25] SONG L G, OU Q Y, YU W L, et al. Separation of six phenylureas and chlor-sulfuron standards by micellar, mixed micellar and microemulsion electrokinetic chromatography [J]. *J Chromatography A*,1995,699 :371 - 382.
- [26] YANG X, XIA Y, TAO C J, et al. A comparative study of micellar and microemulsion EKC for the analysis of benzoylurea insecticides and their analogs [J]. *Electrophoresis*,2007,28 :1744 - 1751.
- [27] KLOIZA W L, SCHUREB M R, FOLEY D J P. Determination of octanol water partition coefficients of pesticides by microemulsion electrokinetic chromatography [J]. *J Chromatography A*,2001,930 :145 - 154.
- [28] GONG S X, BO T, HUANG L, et al. Separation and determination of biphenyl nitile compounds by microemulsion electrokinetic chromatography with mixed surfactants [J]. *Electrophoresis*,2004,25 :1058 - 1064.
- [29] GONG S X, BO T, HUANG L, et al. Separation of biphenyl nitile compounds by microemulsion electrokinetic chromatography with mixed surfactants [J]. *Chinese Chemical Letters*,2004,15(9) :1063 - 1066.
- [30] HUANG H Y, CHUC W, et al. Comparison of microemulsion electrokinetic chromatography and micellar electrokinetic chromatography as methods for the analysis of ten benzophenones [J]. *Electrophoresis*,2005,26 :895 - 902.
- [31] SUNS W, YEHP C. Analysis of rhubarb anthraquinones and laxatives by microemulsion electrokinetic chromatography [J]. *Pharmaceutical and Biomedical Analysis*,2005,36 :995 - 1001.
- [32] RASHDI, SYED A A R, CENDET A, et al. Chiral separations in microemulsion electrokinetic chromatography use of micelle polymers and microemulsion polymers [J]. *J Chromatography A*,2004,1043 :291 - 302.
- [33] JIANG J, GONG S X, LIU H W, et al. Separation of feldt explosives by pressurized microemulsion electrokinetic chromatography [J]. *Chinese Chemical Letters*,2004,15(7) :831 - 833.
- [34] LUJ D, YUAN W, FU X Y. Separation of six pyridoncarboxylic acid derivatives by micellar and microemulsion electrokinetic chromatography [J]. *Chinese Chemical Letters*,2001,12(2) :155 - 156.
- [35] FAIEM M H. Quantitative structure property relationship studies of migration index in microemulsion electrokinetic chromatography using artificial neural networks [J]. *J Chromatography A*,2003,1002 :221 - 229.
- [36] POOUTHREE K, LEEHPATHBOON N, PEISOMA, et al. Retention factor and retention index of homologous series compounds in microemulsion electrokinetic chromatography employing suppressed electroosmosis [J]. *Electrophoresis*,2007,28 :767 - 778.
- [37] FOGARTY B, DEMPSEY E, REGAN F. Potential of microemulsion electrokinetic chromatography for the separation of priority endocrine disrupting compounds [J]. *J Chromatography A*,2003,1014 :129 - 139.
- [38] TRIPODI V, FLOR S, CARLUCCI A, et al. Simultaneous determination of natural and synthetic estrogens by EKC using a novel microemulsion [J]. *Electrophoresis*,2006,27 :4431 - 4438.
- [39] POOUTHREE K, WASURA S, NATCHANUN L, et al. Comparison of resolution in microemulsion KC and MEKC employing suppressed electroosmosis: Application to bisphenol-A diglycidyl ether and its derivatives [J]. *Electrophoresis*,2007,28 :3705 - 3711.
- [40] LI N, GAO Y A, ZHENG L Q, et al. Studies on the microfluidities of brominated/TX 100/Toluene ionic liquid microemulsions and their behaviors characterized by UV-visible spectroscopy [J]. *Largmir*,2007,23 :1091 - 1097.
- [41] CHENG S Q, FUX G, LIU J H, et al. Study of ethylene glycol/TX-100/ionic liquid microemulsions [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,2007,302(1/3) :211 - 215.

(上接第1285页)

- tais Babes-Bolya Bologna,1977,1(1) :34 - 42.
- [7] SON K CHEOL, BYOUN HYEJIN, CHAE SOO CHEON. Application of simple system for ultrasonic aeroporics on the rooting of *Petas* and *Chrysanthemum*, *Journal of the Korean Society for Horticultural Science*,1994,35(5) :301 - 308.
- [8] 陈素梅, 曾武清, 李永生, 等. 超声波预处理对3种切花瓶插品质改良的初步研究 [J]. *江苏林业科技*,2000,27(增) :53 - 54.
- [9] 郑丽, 张颢, 蒲燕, 等. 不同采后处理方法对扶郎切花贮藏品质的影响 [J]. *西南农业大学学报*,2002,24(4) :346 - 348,380.
- [10] ALBUE, OCHESANUC. Respiration dynamics in some vegetables grown from seeds exposed to ultrasonic bombardment studies [J]. *Universitatis Babes-Bolya* Bologna,1975,20(4) :29 - 34.
- [11] 董云洲. 超声波对烟草花粉的生物学效应及其诱导外源基因向烟草花粉的转移 [J]. *应用基础与工程科学学报*,1999,7(4) :301 - 303.
- [12] 李柏林, 周月宝. 在线超声波处理对庆大霉素生物合成的影响 [J]. *中国抗生素杂志*,1997,22(4) :250 - 253.
- [13] HABIB H M, MANSOUR K S. Effect of ultrasonic radiation on tomato mosaic virus and effect of untreated and sonicated virus on nitric division of tobacco shoot meristem [J]. *Bulletin of the Faculty of Science Cairo University*,1985,53(1) :265 - 290.
- [14] IQUANLU L. Ultrasonic dispersion of catalytic agent $metaldehyde | CH_3CHO |_{4-6}$ for cold cloud artificial rain and other inorganic materials [J]. *Acustica*,1992,76(4) :20.