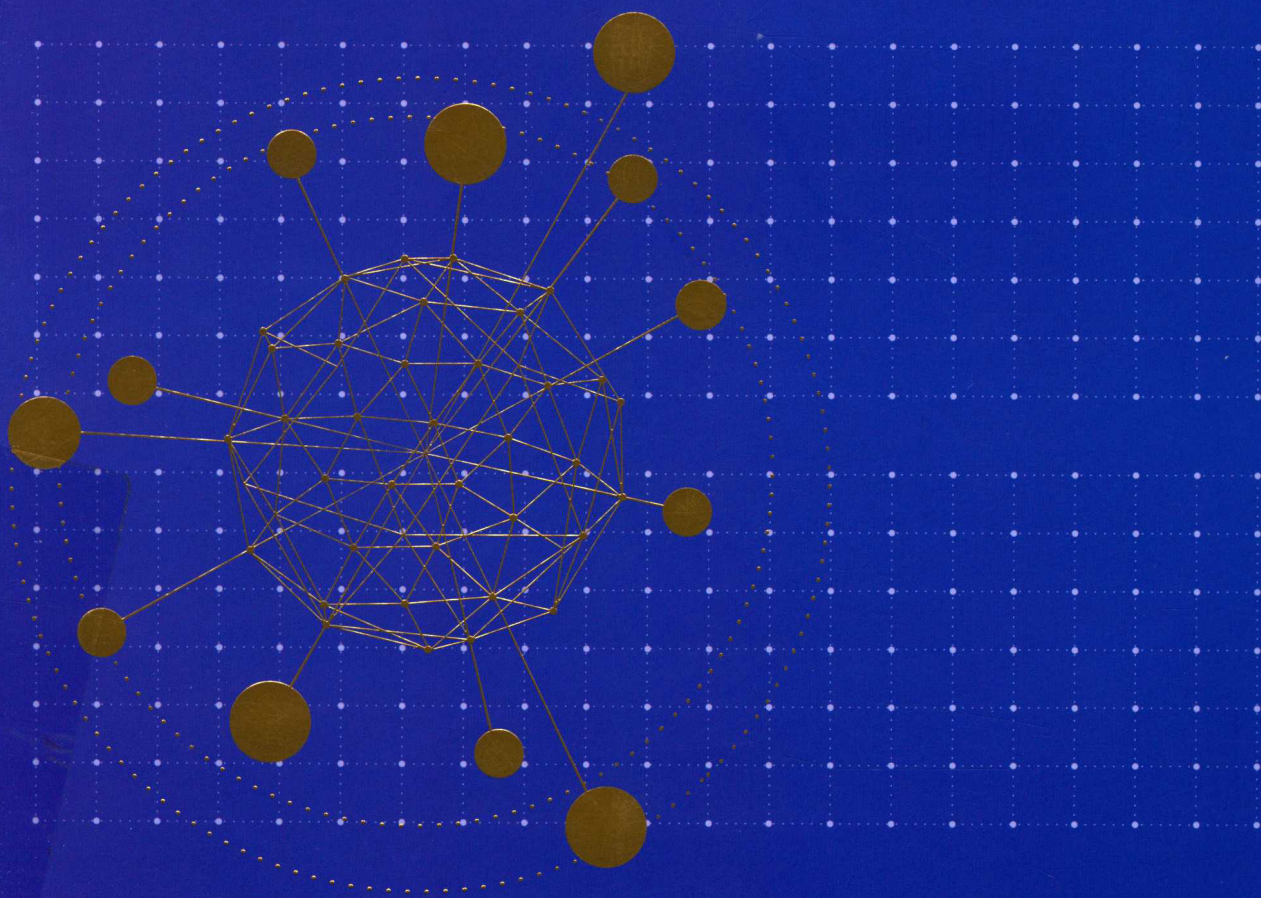


磁性纳米材料 及 磁固相萃取技术

杨德志 范忠 杨亚玲 李小兰 主 编
周芸 冯守爱 冯守爱 副主编



化学工业出版社

磁性纳米材料 及 磁固相萃取技术

杨德志 范忠 周芸 冯守爱 副主编
杨亚玲 李小兰 主 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对具有前瞻性的磁性纳米材料及磁固相微萃取技术进行了系统论述,内容包括该技术近十年的发展状况,功能性磁性纳米材料的合成方法、结构表征方法,磁性纳米材料的功能化,磁固相萃取的理论基础,磁固相萃取方法的优化和校正,磁固相萃取技术在食品、环境、药品、烟草、元素形态、天然产物等中的分析应用,为磁固相技术提供理论支撑和具体应用。

本书主要适于从事环境、食品、药品、日化、烟草等行业分析检测的技术人员阅读,也可作为高等学校相关专业研究生和本科生的课外参考书籍。

图书在版编目(CIP)数据

磁性纳米材料及磁固相萃取技术/杨亚玲,李小兰

主编. —北京:化学工业出版社, 2020.1

ISBN 978-7-122-35534-8

I. ①磁… II. ①杨…②李… III. ①纳米材料-磁性材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 248575 号

责任编辑:廉 静 孙凤英

装帧设计:王晓宇

责任校对:刘 颖

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:三河市航远印刷有限公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张17 字数413千字 2020年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00 元

版权所有 违者必究

编写人员名单

主 编 杨亚玲 李小兰

副 主 编 范 忠 周 芸 冯守爱 杨德志

编写人员 杨亚玲 李小兰 杨德志 范 忠 周 芸 冯守爱

孟冬玲 杨 波 祝 艳 万 洋 陈子昭 母 昭

华建豪 赵纯希 程春生 陈 峰 郭志宏 刘 鸿

王建华 李志华 陈志燕 吴晶晶 徐雪芹 陈义昌

黄善松 朱 静 黄世杰 周 晓 刘 政 王 月

周肇峰 邓宾玲 吴 彦 吴 滨 李士超 黄祥进

许蔼飞 务文涛

在复杂样品分析过程中,样品存在成分复杂、目标物质含量低、稳定性差等问题。虽然近年来,高灵敏且准确性高的仪器分析方法发展迅速且应用广泛,但受基质效应和杂质干扰,很多复杂样品仍无法用仪器直接检测。因此,对样品进行前处理在样品分析中至关重要。通过样品预处理,可以将目标物质与杂质分离开,浓缩富集目标物,从而提高检测的灵敏度,满足仪器分析的要求。但样品处理时,也存在操作烦琐、溶剂消耗大、费时费力等缺点,且容易使样品损失,造成误差。因此,开发简易便捷、高效、低溶剂消耗、绿色环保的样品前处理技术具有重要的意义,也是分析化学研究的热点。新的前处理方法以及这些方法与分析仪器在线联用的研究是重点研究方向。

磁固相萃取(MSPE)是21世纪在分离富集领域的革命性技术,也称为磁固相微萃取技术。基于液-固色谱理论,MSPE是以磁性或可磁化的材料作为吸附剂的一种分散固相萃取技术。在MSPE过程中,磁性吸附剂不直接填充到吸附柱中,而是被添加到样品的溶液或者悬浮液中,将目标分析物吸附到分散的磁性吸附剂表面,在外部磁场作用下,目标分析物随吸附剂一起迁移,最终通过合适的溶剂洗脱被测物质,从而与样品的基质分离开来。MSPE的核心是磁性萃取材料,磁性纳米材料可作为MSPE的吸附剂。与常规的固相萃取(SPE)柱填料相比,纳米粒子的比表面积大、扩散距离短,只需使用少量的吸附剂和较短的平衡时间就能实现萃取分离,因此具有较高的萃取能力和萃取效率。经功能化修饰,磁性吸附剂有望实现对分析物的选择性萃取。另外,磁性吸附剂经适当的润洗之后可以循环使用。MSPE仅通过施加一个外部磁场即可实现相分离,因此操作简单、省时快速、无需离心过滤等烦琐操作,避免了传统固相萃取吸附剂需装柱和样品上样等耗时问题,而且在处理生物、环境样品时不会存在固相萃取中遇到的柱堵塞的问题。

至今,国内外专著中有关磁固相萃取技术大都出现在样品前处理技术中,发表论文数量呈上升趋势,主要涉及磁性纳米材料的功能化,在碳材料包括石墨烯、碳纳米管、 C_{18} 、富勒烯 C_{60} 等,硅材料、高分子材料、壳聚糖等材料功能修饰方面。我们研究组于2013年开始展开MSPE技术研究,获得了一些研究成果。为了让广大的分析工作者较系统地了解磁固相萃取的基本原理,磁固相纳米材料的特点、性能、表征技术及应用于磁固相萃取的对象等,同时为了更好在国内外与同行进行交流,出版此专著。

本书共分八章,以介绍目前分析化学中常用的样品前处理技术、磁固相萃取技术特点、磁性纳米材料及合成方法、磁性纳米粒子修饰材料及方法及表征、磁固相萃取技术理论基础及磁固相萃取技术应用为主线安排内容,详细介绍了纳米材料的物理化学性质及磁性纳米材料,磁性纳米材料制备方法,包括化学共沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、水热或溶剂热法及热分解法;磁性纳米材料功能化,包括硅材料、碳材料、离子液体、分子印迹材料功能化修饰;磁性纳米材料的表征方法,包括电镜、扫描电子显微镜、红外及拉曼光谱、X射线衍射、热重分析及振动样品磁强计;磁固相萃取的理论基础;磁固相萃取技术在金属离子、

有机污染物、食品安全及食品分析的应用。

本书是广西烟草学会 2018 年学术活动项目，由昆明理工大学、广西中烟工业有限责任公司和广西烟草学会组织编写，由三十多名科技工作者进行撰稿，并由主编负责全书统稿工作，不断完善。

本书虽力求做到全面、系统、新颖及实用，但受到水平限制，不足及疏漏之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者
2019 年 5 月

1.1 样品前处理技术 / 002

1.2 常用液体样品前处理方法简介 / 003

1.2.1 液-液萃取(LLE) / 003

1.2.2 固相萃取(SPE)方法及其特点 / 004

1.2.3 固相微萃取 (SPME) 方法
及其特点 / 008

参考文献 / 015

2.1 纳米材料的发展简史 / 017

2.2 纳米材料的物理性质 / 018

2.2.1 量子尺寸效应 / 018

2.2.2 小尺寸效应 / 018

2.2.3 表面与界面效应 / 018

2.2.4 库仑堵塞与量子隧穿 / 019

2.2.5 介电限域效应 / 019

2.2.6 光学性能 / 019

2.2.7 其他物理特性 / 023

2.3 纳米材料的化学性质 / 023

2.3.1 吸附 / 023

2.3.2 分散与团聚 / 024

2.4 磁性纳米材料 / 024

2.4.1 磁滞回线 / 025

2.4.2 矫顽力 / 025

2.4.3 居里温度 / 026

2.4.4 超顺磁性 / 027

2.4.5 磁化率 / 027

2.5 纳米材料的制备方法 / 027

参考文献 / 030

第 1 章

磁性纳米材料的基本概念

001

第 2 章

磁性纳米材料

016

第3章

磁性纳米材料的制备

031

第4章

磁性纳米材料的功能化

043

3.1 化学共沉淀法 / 032

3.2 溶胶-凝胶法 / 034

3.2.1 基本原理 / 034

3.2.2 影响因素 / 035

3.2.3 粉体制备技术路线 / 036

3.3 微乳液法 / 037

3.4 水热或溶剂热法 / 039

3.5 热分解法 / 040

参考文献 / 042

4.1 硅修饰的四氧化三铁磁性
纳米材料 / 044

4.1.1 核-壳硅修饰的四氧化三铁磁性
纳米材料 / 044

4.1.2 磁性介孔二氧化硅纳米粒子 / 048

4.1.3 有机-无机杂化磁性二氧化硅纳米
复合材料 / 052

4.1.4 核-壳结构磁性介孔氧化硅颗粒的
制备机理 / 055

4.2 碳修饰的磁性纳米材料 / 060

4.2.1 石墨烯修饰的磁性纳米材料 / 060

4.2.2 碳纳米管修饰的磁性纳米材料 / 076

4.3 离子液体修饰的磁性
纳米材料 / 088

4.3.1 离子液体的种类 / 088

4.3.2 离子液体修饰磁性纳米粒子 / 088

4.3.3 离子液体功能化的磁性纳米粒子在
磁固相萃取中的应用 / 091

4.3.4 混合半胶束磁固相萃取 / 093

4.3.5 离子液体参与的双磁微萃取 / 094

4.4 磁性分子印迹材料 / 096

4.4.1 分子印迹技术简介 / 096

4.4.2 分子印迹技术的原理与
技术分类 / 097

4.4.3 分子印迹材料的制备 / 098

4.4.4 表面分子印迹技术 / 103

4.4.5 磁性分子印迹材料 / 104

参考文献 / 110

5.1 电镜 / 119

5.1.1 透射电子显微镜 / 119

5.1.2 电子显微镜的发展历史 / 119

5.1.3 透射电子显微镜工作原理 / 120

5.1.4 透射电子显微镜的构造 / 120

5.1.5 透射电子显微镜的样品制备 / 122

5.1.6 透射电子显微镜照片 / 124

5.2 扫描电子显微镜 / 125

5.2.1 电子束与样品相互作用产

生的信号 / 125

5.2.2 扫描电子显微镜的结构 / 128

5.2.3 扫描电子显微镜的试样制备 / 130

5.3 红外光谱与拉曼光谱 / 131

5.3.1 红外光谱概述 / 131

5.3.2 红外吸收光谱产生条件与红外吸

收峰类型 / 132

5.3.3 红外分光光度计 / 135

5.3.4 拉曼光谱原理 / 139

5.3.5 拉曼光谱与红外光谱关系 / 139

5.3.6 拉曼光谱仪 / 141

5.4 X射线衍射仪 / 142

5.4.1 X射线衍射的发展与性质 / 142

5.4.2 X射线衍射理论与方法 / 143

5.4.3 X射线衍射仪结构 / 145

5.4.4 X射线衍射结果分析 / 147

5.5 热重分析(TG) / 149

5.5.1 热重分析的基本原理和

仪器组成 / 149

5.5.2 热重曲线 / 150

5.5.3 影响热重曲线的因素 / 150

5.6 振动样品磁强计 / 151

5.6.1 振动样品磁强计的概述、特

点和用途 / 152

5.6.2 振动样品磁强计的结构 / 152

5.6.3 振动样品磁强计的工作原理 / 152

5.6.4 数据处理及磁滞回线 / 154

第6章

磁固相萃取的理论基础

155

- 6.1 概述 / 156
- 6.2 吸附原理 / 156
- 6.3 吸附平衡 / 157
 - 6.3.1 朗格缪尔(Langmuir)等温式 / 157
 - 6.3.2 弗罗因德利希(Freundlich)等温式 / 158
 - 6.3.3 Redlich-Peterson 等温式 / 159
 - 6.3.4 B. E. T. 等温式 / 159
- 6.4 吸附动力学 / 159
 - 6.4.1 准一级吸附动力学方程 / 160
 - 6.4.2 准二级吸附动力学方程 / 160
 - 6.4.3 颗粒内扩散模型 / 160
- 6.5 吸附热力学 / 161

第7章

磁固相萃取在环境检测中的应用

163

- 7.1 磁固相微萃取方法及其特点 / 164
- 7.2 影响磁性固相萃取的因素 / 164
- 7.3 磁性纳米粒子用于重金属处理中的应用 / 166
 - 7.3.1 磁性纳米材料去除重金属作用机制 / 168
 - 7.3.2 功能化磁性纳米材料对重金属去除 / 169
- 7.4 磁性纳米粒子用于有机污染物分离富集 / 184
- 7.5 磁固相萃取在食品安全检测中的应用 / 192
 - 7.5.1 食品安全现状 / 192
 - 7.5.2 重要化学危害成分 / 193
 - 7.5.3 磁性固相萃取技术在食品分析中的应用 / 195

参考文献 / 212

8.1 戊二醛壳聚糖磁性纳米材料富集 分离与火焰分光光度法联用 测定原料药中钡离子 / 222

- 8.1.1 戊二醛壳聚糖纳米材料的制备 / 222
- 8.1.2 戊二醛壳聚糖纳米材料的表征 / 223
- 8.1.3 磁固相萃取条件的优化 / 223
- 8.1.4 方法评价 / 225
- 8.1.5 吸附性能研究和机理探讨 / 227
- 8.1.6 小结 / 230

8.2 自组装磁性分子印迹聚合物的 制备及其对土壤中苯并(a)芘 的选择性吸附研究 / 231

- 8.2.1 磁性分子印迹聚合物的制备
及 MSPE 方法 / 232
- 8.2.2 批量吸附试验 / 233
- 8.2.3 土壤样品的采集与处理 / 233
- 8.2.4 MMIPs 的表征 / 234
- 8.2.5 吸附条件的优化 / 235
- 8.2.6 吸附剂选择性 / 236
- 8.2.7 吸附动力学 / 237
- 8.2.8 吸附等温线 / 237
- 8.2.9 吸附剂的回收利用 / 238
- 8.2.10 实际土样的测定 / 240
- 8.2.11 MMIPs 与其他吸附剂对比 / 240
- 8.2.12 小结 / 240

8.3 磁固相萃取-高效液相色谱法检测茶饮 料中的邻苯二甲酸酯的研究 / 241

- 8.3.1 四氧化三铁@硅藻土材料的合成
及 MSPE 方法 / 242
- 8.3.2 材料的表征 / 243
- 8.3.3 优化 CAP-MSPE 条件 / 244
- 8.3.4 方法验证 / 246

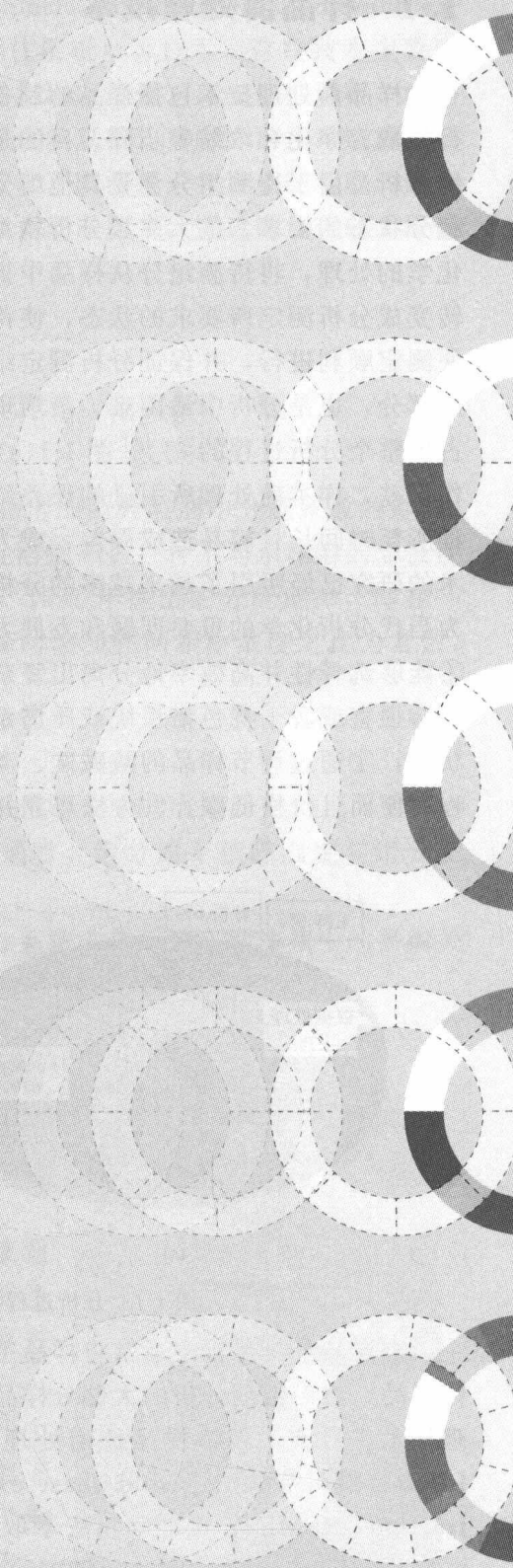
8.4 碳量子点包裹 Fe_3O_4 纳米材料 磁固相萃取-高效液相色谱法测 定调料酱中的 3-乙酰基-2,5-二 甲基噻吩的研究 / 248

- 8.4.1 磁性纳米材料合成 / 249
- 8.4.2 样品前处理过程 / 249

8.4.3	磁性材料的表征分析 /	250
8.4.4	吸附剂的配比 /	250
8.4.5	溶液 pH 的影响 /	250
8.4.6	萃取时间 /	251
8.4.7	吸附动力学 /	251
8.4.8	吸附等温线 /	253
8.4.9	洗脱及重复利用 /	255
8.4.10	方法有效性和样品分析 /	255
8.4.11	样品分析 /	257
8.4.12	小结 /	257

第 1 章

磁性纳米材料的基本概念



1.1 样品前处理技术

样品前处理技术包括样品的制备和对样品采用合适的分解、溶解方法以及对待测组分进行提取、净化和浓缩等步骤，目的是使被测组分转变成可以测定的形式，从而进行定量和定性分析。由于待测组分会受其他组分的干扰或者由于测定方法本身灵敏度的限制以及对待测组分状态的要求，绝大多数分析物在检测和分析前都要对试样进行有效的、合理的物理或者化学的处理，将待测组分从样品中提取出来，排除干扰。同时还要将待测组分稀释或浓缩或转变成分析测定所要求的状态，使待测组分的量及存在形式适应所选分析方法的要求，从而使测定顺利进行，并保证分析测定结果的准确性和可靠性。样品前处理是化学分析的重要组成部分，也是分析中最困难、最烦琐的工作之一。根据文献报道，样品前处理所花费的时间占据整个分析过程的61%[图 1-1(a)]；同时，样品前处理产生约30%的误差，加上人为操作误差，样本前处理所引入的误差约占据整个误差来源的50%[图 1-1(b)]。样本前处理过程所耗时间长且容易造成误差，成为分析化学工作的瓶颈之一。因此，样品前处理方法与技术的研究已经吸引了越来越多的分析化学家的关注，各种新技术与新方法的探索和研究已成为当代分析化学的重要课题和发展方向之一。理想的样品前处理技术应该符合以下的条件：①能够选择性并高效率地分离出复杂基质中的待测物；②能够有效地去除共存的干扰组分，不会损害或者干扰色谱系统或质谱系统；③能够将样品转化为适合分析仪器对其进行分析的状态；④通过调节样品的酸碱度、离子强度、浓度等，满足检测仪器的要求；⑤操作过程简便而且价格低廉；⑥方法可靠并且结果具有可重复性等。

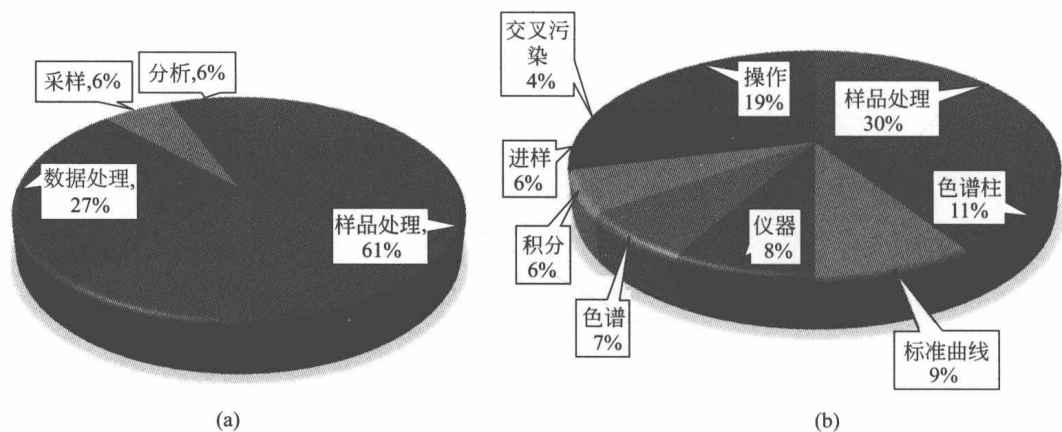


图 1-1 分析过程各步骤所花费的时间和样品分析误差来源

在样品分析过程中通常将样品主要分为两类，一种是液体样品，另外一种为固体及半固体样品，然而目前分析的大部分样品主要是液体样品，所以本综述主要介绍液体样品的前处理技术。目前，液体样品的前处理技术主要包括：液-液萃取法 (liquid-liquid extraction, LLE)、固相萃取法 (solid-phase extraction, SPE)、固相微萃取法 (solid-phase microextraction, SPME)、磁性固相法萃取 (magnetic solid phase extraction, MSPE)、浊点萃取法 (cloud point extraction, CPE)、微波辅助萃取法 (microwave-assisted extraction)、膜萃取法 (membrane extraction)、超声萃取法 (ultrasonic extraction)、搅拌棒萃取法 (stir bar extraction) 及超临界流体萃取法 (supercritical fluid extraction) 等，在这些样品前处理操作过程中又以液-液萃取、固相萃取最为简单方便、回收率高和重复性好而备受研究者们

青睐。

传统的样品前处理方法有振荡提取、索氏提取 (Soxhlet)、液-液分配 (liquid-liquid extraction)、柱层析 (弗罗里硅土、硅胶、硅藻土及氧化铝柱层析) 等技术, 这些技术主要应用在液体样本中分析物的提取中, 这些技术包括匀质化、提取、过滤、离心、柱层析、浓缩和溶剂转换等费时费力的操作步骤, 这不仅导致整个方法比较复杂、费时, 而且易造成系统误差和偶然误差。随着技术的发展, 新型的样品前处理技术不断涌现, 如液相微萃取、固相微萃取等。这些新型的样品前处理技术在经典技术的原理上发展起来, 通过微量化的手段使前处理技术变得简单、快捷、高效。

1.2 常用液体样品前处理方法简介

1.2.1 液-液萃取 (LLE)

液-液萃取是利用样品中的分析物和干扰物质在互不相溶的两种溶剂中分配系数的差异, 进行分离和净化的方法。通常使用一种能与水相溶的极性溶剂和另一种不与水相溶的非极性溶剂配对来进行分配。液-液萃取的原理是根据 Nernst 于 1891 年提出的分配定律, 即在一定温度下, 溶质在一对互不相溶的溶剂中进行分配, 平衡时溶质在两相中浓度之比为常数, 该常数称为分配系数 k 。

$$k = A_o / A_w \tag{1-1}$$

式中, A_o 表示非极性溶剂中的溶质部分; A_w 表示极性溶剂中的溶质部分。

分配系数越大, 表示组分在萃取剂中溶解度越大。通常, 组分的 k 值随温度与组分在两相中组成而异。

当涉及原料液中两种组分的分离时, 则需要用选择性系数来表示其在两液相中的平衡关系。二组分 (A 和 B) 的选择性系数 β 的定义为二组分在两相中的组成比的比值:

$$\beta = k_A / k_B \tag{1-2}$$

选择性系数也称为分离系数, 当 $\beta > 1$ 表示两相平衡时组分 A 在萃取相中相对组成高, A, B 两组分可以用萃取方法分离。 β 大, 分离容易; β 小, 分离困难。 $\beta = 1$, 则两组分不能用萃取方法分离。

液-液萃取的基本操作如图 1-2 所示, 选取一只分液漏斗, 在其中加入样品溶液和萃取溶剂, 经过多次手动振荡使溶液充分混匀, 之后静置分层, 分离出萃取溶剂后, 还要进行浓缩、定容等步骤才能在检测仪器中进样分析。

与其他样品前处理技术比较起来, 液-液萃取具有几个优点: ①常温操作, 液相萃取对温度没有特殊要求, 室温下即可进行, 操作简便; ②应用范围广, 液-液萃取适用于检测不同样本中的目标分析物, 即使是复杂样本也适用于该方法进行萃取, 所以它属于广谱型的样品前处理技术; ③实验成本低, 液相萃取中适用的基本都是常规的有机溶剂, 容易获得, 价格也比较低。同时, 液-液萃取也存在许多缺点:

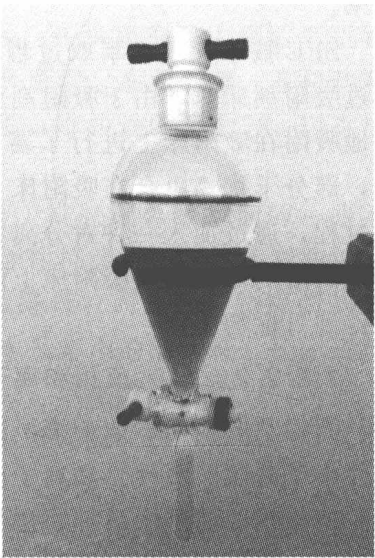


图 1-2 液-液萃取的基本操作

①使用的溶剂量太大，萃取结束后处理废液十分困难，并且会对环境造成污染，对操作人员的健康也会造成有害影响；②在手动振荡过程中，容易形成乳状液，给分离造成困难，即使通过调节 pH、加入甲醇或消泡剂、离心过滤等手段，也很难得到较好的分层效果；③使用分液漏斗进行提取与分配，需要大量的手工操作，费时费力，并且有时需要分离上层萃取溶剂，操作更加复杂；④液-液萃取要用到涡旋、离心、旋蒸、定容等很多步骤，每一环节都会造成损失一定量的分析物，从而方法的回收率和重现性会受到一定程度的影响。由于以上存在的这些缺点，液-液萃取目前大量被固相萃取所取代。

1.2.2 固相萃取(SPE)方法及其特点

固相萃取（solid-phase extraction, SPE）是一种从 20 世纪 80 年代中期开始发展起来的样品前处理技术，特别适用于水体样品。在 SPE 过程中，固相对分析物的吸附大于样品基液，当样品通过固相柱时，分析物被吸附在固体填料表面，其他样品组分则通过柱子，分析物可用适当溶剂洗脱下来。与 LLE 相比，SPE 具有的优点：①速度较快；②精密度和准确度较高；③有机溶剂消耗低，环境污染小；④不出现乳化现象，易获得较为纯净样品；⑤操作简单，易于自动化。因此，SPE 在国外日趋受到重视，现已广泛用于样品预处理。

1.2.2.1 固相萃取法的原理

SPE 技术是以液相色谱分离机理为基础，用固体物质作为吸附剂从液体样品中提取某些组分，采用选择性吸附、选择性洗脱的方式对样品进行富集、分离、纯化的物理萃取过程；也可以将其近似地看作一种简单的色谱过程。其吸附剂为固定相，根据固相萃取剂对液相待测物的吸附作用，当待测物通过萃取剂时，其中某些痕量物质（目标物）就被吸附在萃取剂上，然后采用适宜的选择性溶剂将其洗脱下来，即可得到富集、纯化的目标物。

SPE 法与 LLE 原理相似，均为化合物在两相之间分配的过程，所不同的是，LLE 法是待分离物在两种互不相溶的液相间反复分配，达到分离；而 SPE 法则是使待萃取物在固定相与液相之间进行分配，固定相对于待萃取物的亲和力大于对样品基体的亲和力时，待萃取物保留（或称吸附）到固定相上，然后再用对其具有更大亲和力的溶剂将待萃取物洗脱下来。

SPE 技术（固相萃取过程）大体可分为吸附和洗脱两个部分：在吸附过程中，当溶液通过吸附剂床时，由于吸附剂对目标物质的吸附力大于溶剂的吸附力，因此目标物质被选择性地吸附在吸附床上进行了富集。在此过程中由于共吸附作用、吸附剂选择性等因素的存在，部分干扰物也会在吸附床上吸附。洗脱是一种使保留在吸附剂上的物质从吸附剂上去除的过程，通过加入一种对分离物的吸引大于吸附剂的物质来完成。在此过程中，首先要选用适当的溶剂对吸附在吸附床上的干扰物进行洗脱，然后再用洗脱剂对目标物质进行洗脱，最终得到目标物质。

1.2.2.2 正、反相和离子交换固相萃取

固相萃取根据相似相溶机理可分为正相（吸附剂极性大于洗脱液极性）、反相（吸附剂极性小于洗脱液极性）和离子交换固相萃取。

正相萃取过程中目标物质的极性官能团与吸附表面的极性官能团发生极性作用（包括氢键作用、偶极矩作用以及诱导作用等），从而使溶解于非极性溶剂中的极性物质在吸附剂表面吸附、富集。正相吸附的填充剂用硅藻土、硅胶、氧化铝、硅酸镁等强极性吸附剂，清洗

溶剂一般采用单一或混合有机溶剂将非极性或弱极性组分等非目标分析物去除，洗脱溶剂可用具有一定极性的溶剂如丙酮、甲醇、乙醇等。

反相萃取过程中目标物质的碳氢键与吸附表面官能团产生非极性作用（包括范德华力或色散力），使得极性溶剂中的非极性以及中等极性的物质在吸附剂表面吸附、富集；反相 SPE 所用的吸附剂通常是非极性的或是弱极性的，如 C₈、C₁₈、苯基柱等；所萃取的目标化合物通常是中等极性到非极性的化合物。清洗溶剂多用数毫升水或含有低浓度有机溶剂的水溶液，将弱保留的亲水性组分及极性有机物、中等保留物质清洗掉，洗脱溶剂多用甲醇、乙腈等有机溶剂，有些碱性物质的洗脱则需要加入少量有机胺如三乙胺、醋酸胺等才能完全洗脱。由于反相吸附可使用的溶剂种类多，价格便宜，毒性较小，如乙醇、甲醇等，所以反相吸附分离模式使用最为普遍。

离子交换型 SPE 所用的吸附剂是带电荷的离子交换树脂，如 LC-NH₂（含脂肪族季铵丙基键合硅胶）、LC-SCX（含脂肪族磺酸基键合硅胶）等；所萃取的目标化合物是带电荷的化合物。离子交换固相萃取又可分为强阳离子固相萃取和强阴离子固相萃取两种，作用机理都是目标物质的带电荷基团同吸附剂表面的带电基团发生离子静电吸引，从而实现吸附分离。

1.2.2.3 SPE 柱和 SPE 盘

按 SPE 装置的几何构型可以分为：SPE 柱（cartridge）和 SPE 盘（disk）。固相萃取法通常采取柱分离，称为 SPE 柱，是一种填充好固定相的短色谱柱，由柱管、筛垫、固定相三部分组成，用以浓缩被测组分或除去有害的物质。SPE 柱柱体材料多为塑料（通常为聚丙烯）、玻璃及不锈钢，两端均有多孔滤片、内装直径约 40μm 的填料总重 0.11~1g。这种短柱通常是一次性使用，很少再生重复使用。使用柱形固相萃取装置时，决定萃取结果的关键因素是 SPE 柱内所用萃取剂的性能。

根据 SPE 柱内吸附剂的类型及适用范围，可分为以下几种。

① 键合硅胶 C₁₈、C₈（反相）。键合硅胶是通过有机硅和活性硅的反应形成的，是坚硬的物质，在不同溶剂中不会缩小或膨胀。通常用于制造键合硅胶吸附剂的硅的颗粒大小为 15~100μm。硅的颗粒是不规则的而不是球形的，这个特性允许在低真空和压力下溶剂快速流过吸附剂床。使用最多的填料还是 C₁₈ 相，该种填料疏水性强，在水相中对大多数有机物显示保留。常用于萃取非极性、弱极性的有机物，如芳烃、多环芳烃、多氯联苯、有机磷和有机氯农药、烷基苯类、多氯酚类、邻苯二甲酸酯类、多氯苯胺、非极性除草剂等，以有机溶剂为洗脱剂。

② 多孔苯乙烯-二乙烯基苯共聚物（反相）。此共聚物弥补了硅胶键合吸附剂的一些不足，表现出亲水和亲脂的特性。亲水和亲脂的特性使其在水中能保持湿润，对极性和非极性化合物有很宽的适用范围。C₁₈ 的回收率随干燥时间的延长迅速降低，而此聚合物吸附剂回收率保持不变。洗脱剂也都是常用的溶剂：甲醇、二氯甲烷、水及常用的酸、碱、盐。适于苯酚、氯代苯酚、苯胺、氯代苯胺、中等极性的除草剂（三嗪类、苯磺酰脲类等）。

③ 石墨化碳（反相）。适合非极性的醇类、硝基苯酚以及相当大极性的除草剂，以有机溶剂作为洗脱剂。

④ 离子交换树脂（离子交换）。适于阴阳离子型有机物，如苯酚、次氨基三乙酸、苯胺和极性衍生物、邻苯二甲酸酯类。洗脱溶剂采用一定 pH 的水溶液可以使选择性吸收损失减小。