

知识介绍

# 无溶剂固相微萃取技术

胡孔诚 邢桂芹 梁汉昌\*

(齐鲁石化公司研究院 山东淄博 255400)

**提 要** 对 SPME 原理、操作模式、影响灵敏度的因素、应用和其发展前景作了介绍。

**关键词** 色谱法,固相微萃取,分离技术

**分类号** O658

## 1 前言

在色谱分析过程中,一般由几个独立的步骤,如样品采集、样品预处理、分析测定和数据处理等组成。其中,样品预处理对得到准确而又重现性好的结果非常重要。即使是先进的分析设备,最好的进样手段,惰性和高效的柱子,完善的数据处理,都不能从一个制备不适当的样品中得到满意的信息<sup>[1]</sup>。

直至目前为止,各种经典的样品前处理方法多达几十种<sup>[2]</sup>,用得较多的也有十几种,但是这些方法往往操作繁琐、费时、重复性差,而且需要用大量溶剂,如液-液萃取、索氏抽提等,特别是使用含卤素的有机溶剂,不利于分析人员的身体健康,对环境也会造成一定的污染。理想的制样技术应具备不使用溶剂、操作简单、费用低廉、效率高、选择性和适应性好等特点。无溶剂固相微萃取(SPME)技术能满足上述要求,是一种理想的制样方法。本文将对近几年才发展起来的无溶剂制样技术的原理、装置以及应用作简单介绍,并对其应用前景作初步探讨。

## 2 固相微萃取技术基本原理

固相微萃取技术是加拿大 Waterloo 大学的 J. Pawliszyn<sup>[3]</sup>于 1990 年提出来的,这种技术既具有固相萃取(SPE)操作简单、成本低的优点,又避免使用溶剂,克服了回收率低、吸附剂孔道易堵塞的缺点,是一个全新的无溶剂样品处理技术。SPME 的装置见图 1<sup>[4]</sup>。该装置实际上是一支微量注射器,由手柄和萃取头(纤维头)两部分构成。萃取头是一根长 1cm、涂有不同色谱固定相或吸附剂的熔融石英纤维、石英纤维接不锈钢针、外套细的不锈钢管式针管(保护石英纤维不被折断)。纤维头在钢管内可伸缩。手柄用于安装或固定萃取头,可反复使用。石英纤维的直径一般在 150 μm 左右,外套的针管的内径在 180 μm 左右,外径在 380 μm 左右<sup>[5]</sup>,石英纤维的长度根据需要而定,一般在 3~4 cm 之间。其关键部件

是涂有各种吸附质的石英纤维。固相微萃取技术包括两个过程:(1)样品中待分析物在石英纤维上的涂层与样品间扩散、吸附、浓缩过程以及浓缩的待分析物脱附进入分析仪器完成分析过程。在前一个过程中,涂有吸附剂的石英纤维浸入样品中,使样品中目标化合物从样品基质中扩散、萃取、浓缩于涂层上。(2)将石英丝收回针头中,进样时直接插入分析仪器的进样室中,如气相色谱仪的汽化室,使萃取的化合物脱附,被载气导入色谱柱完成分离分析。固相微萃取的理论是基于待分析物在样品基质和萃取介质(涂层)之间的分配系数<sup>[6]</sup>。在使用某种液体高分子涂层进行萃取时,在萃取平衡状态下和萃取前的待分析物的量应保持不变,有下列关系:

$$C_0 V_0 = C_1^\infty V_1 + C_1^\infty V_2 \quad (1)$$

其中  $C_0$  是样品中待分析物的初始浓度,  $C_1^\infty$  和  $C_2^\infty$  分别是平衡时样品中待分析物浓度和涂层中待分析物浓度,  $V_1$  和  $V_2$  分别是涂层的体积和样品的体积。

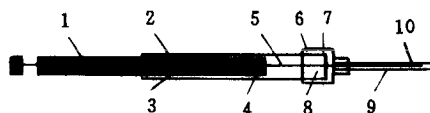


图 1 SPME 的装置图

Fig. 1 SPME device

1. 柱塞杆, 2. 针筒, 3. 固定螺丝, 4. 色码螺旋套管,
5. 接有石英纤维的钢针, 6. 固定螺帽, 7. 金属包头, 8. 密封头, 9. 针管, 10. 石英纤维.
1. plunger, 2. barrel, 3. retaining screw, 4. color-coded screw hub, 5. fiber-attachment needle, 6. retaining nut, 7. needle ferrule, 8. sealing septum, 9. septum-piercing needle, 10. coated SPME fused silica fiber.

设待分析物在涂层和样品基质中的分配系数为  $k_{fs}$ , 待分析物被涂层吸附的量为  $n$ , 则

\* 通讯联系人  
本文收稿日期:1998-01-26, 修回日期:1998-05-19

$$k_{fs} = C_1^\infty / C_2^\infty \quad (2)$$

$$n = C_1^\infty V_1 \quad (3)$$

将式(2)和(3)代入式(1),整理得:

$$n = \frac{k_{fs} V_1 C_0 V_s}{k_{fs} V_1 + V_s} \quad (4)$$

式(4)表明涂层吸附的待分析物的量与样品中该物质的初始浓度之间呈线性关系,即待分析物在样品中的原始浓度越高,达到吸附平衡时涂层中被吸附的量越大。因 SPME 中使用的涂层物质对于大多数有机化合物都具有较强的亲合力,  $k_{fs}$  值对目标分析物来说特别大,这意味着 SPME 具有很高的浓缩作用,因而对待分析物的检测具有较高的灵敏度。在式(4)中,若  $V_s$  很大 ( $V_s \gg k_{fs} V_1$ ),那么涂层萃取的被分析物的量与样品的体积无关:

$$n = k_{fs} V_1 C_0 \quad (5)$$

这一特性加上固相微萃取器形状简单,使得它非常适合现场采样和分析。表层涂有高分子吸附剂的石英纤维可暴露于空气或直接浸入井水、湖泊或河水中,固相微萃取技术将采样、萃取、浓缩和进样几个环节融为一体,从而大大缩短了现场分析时间。

### 3 固相微萃取操作模式<sup>[7]</sup>

根据被分析样品的物性和状态,在实施 SPME 时可以采用以下 3 种模式。

#### 3.1 直接 SPME 法<sup>[8]</sup>

把 SPME 的纤维头直接插入水相或暴露于气体中进行萃取的方法,叫做直接 SPME 法。该法适用于气态样品和较为洁净的液体样品。SPME 的萃取平衡受热力学控制,而达到平衡所需时间受动力学控制。这一动力学过程包括待分析物在样品基质中的对流迁移,在涂层中的吸附、脱附和扩散。在样品充分搅拌的前提下,平衡所需时间由待分析物在涂层中的扩散速率决定。涂层非常薄——一般介于 10~100  $\mu\text{m}$  之间,在这种情况下,到达平衡所需时间非常短,一般在 1 min 以内。在实际过程中,气体有较大的扩散系数,气态样品的萃取属于这种情形。对于液体样品只有采用非常剧烈的搅拌方式,如超声波搅拌,才能达到这一水平。用一般的搅拌方法,如磁力搅拌,到达平衡状态的时间非常长。这一过程是由邻近石英纤维液膜的待分析物扩散所决定的。因此,萃取速度取决于搅拌速度和分配系数,而萃取时间可根据样品中的待分析物与涂层之间的吸附快慢来决定。易吸附的,萃取时间可以短一些;提高温度时,萃取时间也可以缩短,因为待分析物在较高温度下从样品基质到纤维层的传质较快。

#### 3.2 液上空间 SPME 法<sup>[6]</sup>

把 SPME 的纤维头置于待分析物样品的上部空间进行萃取的方法叫做液上空间(顶空)SPME 法。该法适用于待分析物容易逸出进入液上空间的挥发性样品或待分析物存在于油脂类以及含高分子腐殖酸的废水样品。在液上空间 SPME 法中,包含有三相(涂层、液上空间、基质),待分析物在三相中的化学势是推动待分析物从基质进入纤维涂层的驱动力。可通过不断搅拌含水样品产生连续的新表面来增强这种驱动力。挥发性化合物从液上空间到纤维涂层的传质速度非常快,这是因为在气相中,待分析物具有较大的扩散系数,且挥发性化合物从水中到液上空间再到涂层比从水直接进入涂层的传质快得多<sup>[6]</sup>。所以对于水中的挥发性有机物(VOCs),液上空间 SPME 法比直接 SPME 快捷。

分配系数与温度有关。对于液上空间 SPME 有一最佳温度。温度升高时,较多的待分析物从基质中逸出进入液上空间,导致在液上空间有较高的浓度,从而对 SPME 有利。然而,在高温条件下,涂层液上空间分配系数下降,所以当有良好的涂层时,液上空间 SPME 也可用于从基质中萃取半挥发性化合物。对于土壤基质样品可添加少量水或其他表面活性剂来提高待分析物的逸出速度和检测灵敏度。

#### 3.3 衍生化 SPME 法<sup>[8]</sup>

通过衍生化作用来降低极性化合物的极性并提高涂层/水的分配系数而实施的 SPME 称为衍生化 SPME 法,例如酚类、羧酸类的化合物可以通过在其水溶液基质中被衍生化后进行 SPME<sup>[12]</sup>或者将纤维涂层浸以适当的衍生化试剂。在分配过程中,极性分析物同时被萃取、衍生化后降低了其极性,使其更适用于色谱分析,如强极性的丙酸和丁酸可以在纤维涂层内衍生为酯,后者与涂层具有较高的亲和力以便气相色谱或高效液相色谱分析。

此外,也可以通过向待分析体系的水溶液样品中加入无机盐的方法(如 NaCl 或  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )来增加水的离子强度,从而也提高了极性有机化合物进入纤维涂层的分配系数,即提高了萃取效率。

### 4 影响 SPME 灵敏度的因素和萃取头的选择

影响 SPME 灵敏度的因素很多,如涂层的体积、特性、待分析物的衍生化作用、基质的种类、样品加热或冷却处理等。由方程(4)可知纤维涂层萃取待分析物的量与涂层体积成正比,当涂层体积增加时,灵敏度也随之提高;在萃取过程中样品基质和涂层对待分析物存在着竞争吸附,所以在进行 SPME

时,涂层对分析物亲和力的大小很重要。一般的极性涂层对极性待分析物具有较强的亲和力,反之亦然。然而,同一极性涂层从水中萃取极性化合物,必须具有比水对待分析物更为强烈的亲和力。例如,聚二甲基硅氧烷是一种非极性涂层,从水中萃取诸如 BTEX(苯、甲苯、乙苯和对二甲苯异构体)和 PAHs(多环芳烃)这类弱极性化合物非常有效,但却不能萃取如苯酚及其衍生物这类极性化合物。对于后者,只能用聚丙烯酸酯类涂层<sup>[7]</sup>。待分析物在涂层与样品基质间的分配系数受温度影响,有时改变温度能提高灵敏度;对样品基质性质的改变会影响待分析物在涂层与基质间的分配系数,如向水溶液样品中加盐,利用盐析效应可增加极性有机化合物进入聚合物涂层的分配系数。当然,SPME 的核心部分——萃取头涂层种类和厚度对灵敏度的影响最为关键,因此,对其选择要十分慎重。一般来说,不同种类待分析物要用不同类型的吸附质涂层进行萃取,其选择基本原则是“相似相溶原理”。用极性涂层萃取极性化合物,用非极性涂层萃取非极性化合物。对于小分子或挥发性物质常用厚膜(100  $\mu\text{m}$ )的吸附质涂层,较大分子或半挥发性物质采用薄膜(7  $\mu\text{m}$ )的吸附质涂层。在综合考虑分析物的极性和挥发性时,可用 85, 65, 30  $\mu\text{m}$  的极性或非极性吸附质涂层,一些典型萃取头涂层的应用见表 1。

表 1 典型的萃取头涂层及其应用

Table 1 Typical extraction coatings and their applications

萃取头涂层 Extraction coating	应用 Application
100 $\mu\text{m}$ PDMS	挥发性物质 volatile compounds
7 $\mu\text{m}$ PDMS	中极性和非极性半挥发物质 semipolar and apolar semivolatle compounds
85 $\mu\text{m}$ PA	极性半挥发物质 polar and semivol- atile compounds
30 $\mu\text{m}$ PDMS	非极性半挥发物质 apolar and semivol- atile compounds
65 $\mu\text{m}$ PDMS/DVB	极性挥发性物质 polar and volatile compounds
65 $\mu\text{m}$ PEG/DVB	极性物质 polar compounds
75 $\mu\text{m}$ Carboxen/PDMS	气体硫化物和 VOC gas of sulfide and Voc

注:PDMS—聚二甲基硅氧烷,PEG—聚乙二醇 2 万,PA—聚丙烯酸酯,DVB—二乙烯苯,Carboxen—碳分子筛。

## 5 SPME 的精确度和精密度

SPME 是一种平衡状态下的技术,对于定量分析必须标定。分析气相样品时,标定工作很容易,因气体样品的萃取很快达到平衡状态,只要在同一温度下对已知的标样用 SPME 法测定,测出该温度下的分配系数,就可对未知的气体样品进行定量分析<sup>[10]</sup>。对于较简单的液相样品(有机物质量分数小于 0.1%),可用外标法定量测定。对于复杂样品,如固体样品,由于样品基质等因素的影响,用外标法有时效果不一定很好,这时可用标样递加法,也可用内标法,不过内标物在该温度下的分配系数必须与待测物非常接近,否则会带来系统误差。SPME 是一步操作,可消除多步操作时造成的误差积累,因此它的精确性非常好,相对标准偏差(RSD)一般在 5%以内,若用自动进样器,误差可降至 1%。

## 6 SPME 的应用

SPME 是一种通用型样品处理方法,几乎适用于各类样品:气体、水样、生物样品(如血、尿等体液)、固体(如土壤、聚合物)。SPME 与 GC 联用已成功应用于药物<sup>[11]</sup>、环境<sup>[9,10,12~14]</sup>、食品<sup>[15]</sup>、酒精饮料<sup>[16]</sup>等方面分析;SPME 与 CE 联用对水样中  $10^{-9}$  级的 PAHs 进行了测定<sup>[5]</sup>。SPME 与 UV 联用可测定水中或燃料油中芳烃的含量<sup>[17]</sup>。该法最初应用于挥发性物质分析,现已逐步发展到半挥发、不挥发物质分析,表 2 列出某些应用情况<sup>[18]</sup>。涂有聚二甲基硅氧烷涂层的 SPME 已成功地从饮用水中萃取 VOCs,它是把纤维头直接置于水样中完成萃取的(直接 SPME),方法的精密度比较高,而且有较宽的线性范围(大于 3 个数量级),半挥发性化合物如 PAHs 和多氯联苯也可以用这种方法从水溶液中萃取出来。采用液上空间 SPME 时,从废水、污泥、土壤和其它复杂基质中能萃取有机物,即使在较低温度下,也能获得低于  $10^{-9}$  级的检测限和良好的精密度<sup>[19]</sup>。用聚丙烯酸酯涂层可以从水中萃取酚类物质、除草剂和杀虫剂。用 SPME 可从食品和药物样品中萃取待分析物和精确地测定咖啡和茶叶中的咖啡因含量<sup>[16]</sup>,也可对尿样中违禁药品和血液中酒精含量进行分析。SPME 非常适用于快速气相色谱分析,用聚二甲基硅氧烷萃取头,层厚 15  $\mu\text{m}$ ,从 BTEX 水溶液顶空取样,色谱柱为 4 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$  的 SPB-5,柱温 45 $^{\circ}\text{C}$ ,色谱分析时间为 12 s,方法的相对误差为 1.3%(二甲苯)和 6.3%(甲苯)。

表 2 固相微萃取应用  
Table 2 SPME applications

涂层名称 Coatings	涂层厚度 Coating size	测定物质 Analytes	基体 Matrix	最小检测质量浓度 Minimum detectable mass concentration
聚二甲基硅 氧烷 Polydialkylsilo- loxane	10~100 μm	挥发性有机物 volatile org. compounds	气 gaseous	低于 μg/L <μg/L
		挥发性有机物 volatile org. compounds	水 aqueous	0.001~3 μg/L
	15 μm	挥发性有机物 volatile org. compounds	土壤 soil	0.002~1 μg/L
		多环芳烃/多氯联苯 PAHs/polychlorobiphenyl	水/土壤 aqueous/soil	低于 ng/L <ng/L
聚丙烯酸酯 Polyacrylate ester	95 μm	酚类 phenols	水 aqueous	0.004~0.2 μg/L
		农药 pesticides	水 aqueous	小于 ng/L <ng/L

7 展望

在无溶剂样品处理领域内,SPME 是后起之秀。到目前为止,这一技术的潜在能力已在环保方面得到验证。但是初步的研究也表明,这一技术如果采用离子交换涂层,也能用于无机物的分析。显然,将 SPME 直接与原子吸收、电感耦合等离子体、火花放电或辉光放电分析仪器相结合,SPME 的应用可延伸至较宽的无机化合物范围。随着一些特殊功能纤维涂层的发展,也将实现特殊萃取的功能。采用生物亲和力涂层,SPME 也可从体液或单细胞中直接萃取蛋白质和其它生物体上重要的物质,用 HPLC、毛细管电泳或质谱仪进行分析鉴定。新型涂层的开发是 SPME 应用领域扩展的关键。可以肯定,随着新型涂层不断开发,必将极大地拓宽 SPME 技术的应用范围。

致谢 对我院二室杨延伟工程师帮助收集部分资料  
和北京 Varian 公司、美国 Supelco 公司中国服务中心提供资料,作者谨致谢忱。

参 考 文 献

1 詹宁斯 W G,拉善 A 著,任玉珩译. 气相色谱分析样品制备,北京:中国石化出版社,1991. 32  
2 黄骏雄. 环境化学,1994,13:95~104  
3 Arther C and Pawliszyn J. Anal Chem, 1990, 62:2145~2148  
4 美国色谱科上海服务中心编. 色谱科用户通讯,1997

年第二期  
5 Nguyen A and Luong J. Anal Chem, 1997,69:1726~1731  
6 Zhang Z, Pawliszyn J. Anal Chem, 1993,65:1843~1852  
7 Zhang Z, Yang M, Pawliszyn J. Anal Chem, 1994,66:844A~853A  
8 Pan L, Pawliszyn J. Anal Cham, 1997,69:196~205  
9 Buchholz K, Pawliszyn J. Anal Cham, 1994,66:160~167  
10 Chai M, Arthur C, Belardi R et al. Analyst, 1993, 118:1501~1505  
11 Yashiki M, Nagasawa T et al. Hochudoku, 1995,13:17~24  
12 Arthur C, Killam L et al. Environ Sci Technol,1992, 26:979~983  
13 Potter D, Pawliszyn J. Environ Sci Technol, 1994, 28:298~305  
14 Boyd-Boland A, Pawliszyn J. J Chromatogr, 1995, 704:163~172  
15 Page B, Lacroix G. J Chromatogr, 1993,648:199~211  
16 Hawthorne S, Miller D et al. J Chromatogr, 1992, 603:185~191  
17 Wittkamp B, Hawthorne S. Anal Chem, 1997, 69:1204~1210  
18 陆懋芬. 两种气相色谱样品制备新技术. 见:山东省理化分析测试协会色谱专业委员会等编. 山东省第五届色谱学术报告会文集. 济南,1996. 1~4  
19 Zhang Z, Pawliszyn J. J High Resolut Chromatogr, 1993,16:689~692

An Introduction of Solvent-Free (SPME) Technique

Hu Kongcheng, Xing Guiqin and Liang Hanchang  
(Research Institute of Qilu Petrochemical Corp., Zibo, 255400)

Abstract Solid-phase microextraction (SPME) is a solvent-free sample preparation technique in which a fused silica fiber coated with polymeric organic liquid is introduced into the sample. In this paper, theoretical aspects, operating models, factors of influencing sensitivity, applications and future development are introduced briefly with 19 references.

Key words chromatography, solid-phase microextraction, technique of separation