

• 专论与综述 •

# 固相微萃取技术及其在环境监测中的应用

靳茂霞

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

**摘要:**介绍了 90 年代初推出的一种新的样品前处理技术——固相微萃取技术。它与传统的萃取法相比具有分析周期短、简捷、灵敏度高, 无须使用溶剂, 适于现场监测等优点, 目前已成功地用于各基质样品如: 土壤、水、大气中环境污染物的分析。文章还对其基本原理、固相涂层、操作模式展开了讨论。经分析认为该技术有着广阔的推广和应用前景。

**关键词:**微萃取法; 固相; 污染物; 环境监测

中图分类号: X 830. 2

文献标识码: A

文章编号: 1006- 2009(2000)05- 0010- 04

## Solid Phase Micro-Extraction Technique and Its Application in Environmental Monitoring

JIN Mao-xia

(Shanghai Municipal Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

**Abstract:** Solid phase micro-extraction technique, a recently developing technique for sample treatment in 1990s, was introduced. Compared with traditional extraction methods, it had such characters as short analysis period, simplicity, high sensitivity, without solvent and suitable for field monitoring. The method had been successfully used in all kinds of substrate samples, such as the pollutants in soil, water, atmosphere. Its basic principles, solid phase coating and operation program were discussed in this paper. It can be believed that this technique can be widely used in many fields of chemical analysis.

**Key words:** Micro-extraction technique; Solid phase; Pollutant; Environmental monitoring

环境监测包括样品的采集、样品的预处理、分析测定、数据处理、报告结果 5 个步骤。由于环境样品基体复杂, 待测物浓度低, 不同物质的多相非均一态存在, 加之其环境行为与毒性的不同等诸多因素影响, 因而对环境监测的要求也就更高、更严格。过去, 分析化学专家着眼于分析方法的研究, 有人曾统计过: 样品前处理所需时间占全部分析时间的 61%。经过几十年的实践, 人们逐步认识到要获得数据准确、重现性好的结果, 样品前处理是重要环节, 而且往往是样品分析成败的关键。为此, 探索快速、高效、简便、易自动化的样品前处理新方法已成为当今环境分析重要研究方向之一。目前经典的样品前处理方法很多, 常用的也有十几种。这些方法各有特点, 也有其自身的局限性, 如费时、费力、灵敏度低、重现性差、费用高等。今述及的是 90 年代初开发的一种理想的无溶剂样品处理新技术——固相微萃取技术及其在环境监测中的应用。

固相微萃取 (Solid Phase microextraction, SPME) 是在固相萃取 (SPE) 基础上发展起来的一

种样品前处理技术, 于 1989 年由加拿大 Waterloo 大学的 J. Pawliszyn 等人<sup>[1]</sup>首次提出。该法从完成萃取到分析的整个过程只需十几分钟, 其核心为一支携带方便的萃取器。它具有操作简捷、携带方便、适应范围广、灵敏度高、费用低、无需使用溶剂等优点, 引起环境分析界的极大兴趣, 竞相开展这一方面的研究。迄今, 这种萃取技术已成功地用于环境、药物、食品样品中的有机物测定<sup>[2-8]</sup>。

### 1 SPME 基本原理<sup>[4,9]</sup>

SPME 法不是将待测物全部分离出来, 而是通过样品与固相涂层之间的平衡来达到分离目的。将涂渍了聚二甲基硅氧烷 (PDMS)<sup>[4]</sup> 或聚丙烯酸酯 (PA)<sup>[10]</sup> 的熔融石英光导纤维浸于样品中, 样品中的待测物通过扩散原理被吸附在 PDMS 或 PA

收稿日期: 1999- 12- 29; 修订日期: 2000- 05- 31

作者简介: 靳茂霞 (1951- ), 女, 北京市人, 工程师, 大学, 曾发表论文 10 余篇, 主要从事环境监测工作。

上,当吸附达到平衡后(约 20 min)将石英纤维导入气相色谱仪的进样室,待测物受热挥发随载气进入色谱系统,分离测定。吸附量与样品中待测物的原始浓度成正比关系。通过测定吸附量就可以计算出样品中待测物初始浓度,当样品体积  $V_s \gg K V_f^{[9\sim 11]}$  时有下列关系式:

$$n = K V_f C_0$$

式中:  $n$  ——待测物被涂层吸附的量;

$K$  ——为待测物在样品和涂层之间分配系数;

$C_0$  ——待测物初始浓度;

$V_f$  ——涂层体积;

$V_s$  ——样品体积。

### 1.1 固相涂层

固相涂层对有机物萃取和富集是一种动态平衡过程——待测物的扩散和高分子涂层对有机物的萃取。其核心是涂层的种类与厚度。固相涂层最早采用耐热性、化学稳定性好的熔融石英作为吸附层直接萃取<sup>[12]</sup>,之后为了提高萃取效率有人采用了聚二甲基硅氧烷(PDMS)<sup>[13~16]</sup>,聚丙烯酸酯(PA)<sup>[6,17~18]</sup>,聚乙二醇<sup>[19]</sup>。最近为进一步拓宽涂层的选择性,有人又进行了新涂层的研究,如: Mangan F 等人<sup>[20]</sup>对多孔活性炭涂层和 Chai M 等人<sup>[21]</sup>对碳基涂层的研究;我国学者方瑞斌等<sup>[22]</sup>对石墨棒作新固相的可行性研究以及提供 SPME 装置的美国 Supelco 公司对新涂层的开发等<sup>[23~24]</sup>。根据“相似相溶”的基本选择原则<sup>[10]</sup>,不同的待测物要选择不同类型的吸附涂层。如: BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲基苯)和 PAHs(多环芳烃)选用 PDMS 涂层(非极性);酚类及其衍生物农药等物质选用 PA 涂层(极性)。涂层厚度根据需要来调节,薄膜越厚固相吸附量越大,可提高其灵敏度,但薄膜太厚则挥发性有机物进入固相涂层达到平衡的时间越长,分析速度则越慢。平衡所需时间由待测物在涂层中的扩散速率决定,其关系式如下<sup>[11,25]</sup>:

$$t = 0.5x^2/D^2 \quad (\text{萃取率达到 } 90\% \text{ 的时间 } t)$$

式中:  $x$  ——膜厚度;

$D$  ——扩散系数。

在一般理想状态下,膜厚度宜控制在  $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  之间,萃取时间为 1 min。

### 1.2 SPME 的操作方式

SPME 有两种操作方式:直接固相萃取法(D-SPME)和顶空固相萃取法(HS-SPME)。

D-SPME 是将涂渍了 PDMS 或 PA 涂层的石英纤维直接插入样品中,对靶化合物进行萃取,该法仅适用于气体或液体。而 HS-SPME 是将表面涂渍了 PDMS 或 PA 涂层的石英纤维置于样品的顶端空间中萃取,不与样品直接接触,就气相中的待测物与涂层平衡分配而开发的一种顶空-固相萃取技术。该法为一个三相体系:样品(液相或固相),顶空气相,涂层(液相或固相)。该体系待测物通过扩散达到平衡时有如下关系式<sup>[26]</sup>:

$$n = \frac{K_1 K_2 C_0 V_s V_f}{V_f K_1 K_2 + K_2 V_h + V_s}$$

式中:  $K_1, K_2$  ——分别为待测物在涂层与顶空及顶空与样品之间的分配系数;

$V_h$  ——顶空体积;

$n$  ——待测物被涂层吸附量;

$C_0$  ——待测物初始浓度;

$V_f$  ——涂层体积;

$V_s$  ——样品体积。

该法最大特点是:可适当提高平衡温度或缩小顶端空间体积( $V_h$ ),使吸附量( $n$ )增大;不与样品直接接触;避免基体干扰;提高了选择性与分析速度;适合任何基质样品分析。

## 2 应用

由于 SPME 是一种理想的样品前处理技术,具有简便快速、灵敏度高、费用低、易自动化,无溶剂污染等优越性,因而在其问世后几年中,便很快在环境分析等诸多领域得到推广应用。该法已由最初应用于挥发性有机物的分析,发展到应用半挥发性、不挥发性有机物的监测。

1993 年加拿大 Waterloo 大学的 Zhang 等人<sup>[26,27]</sup>采用顶空固相萃取-气相色谱(HS-SPME-GC)对环境各基体样品中 BTEX 及 PAHs 进行测定研究,其采样时间为 1 min,涂层为 PDMS,检测限为  $10^{-12}$ ,同时还对 D-SPME 与 HS-SPME 两种操作方式的适用范围进行了评价。他们认为, D-SPME 仅适用于气体、液体基体样品的分析,而 HS-SPME 适合任何基质样品,包括大气、水、废水、污泥、土壤中挥发及半挥发性有机物的分析,甚至在温度较低时也能得到检测限低于  $10^{-9}$ <sup>[27]</sup> 的满意结果。

Budholz 等人<sup>[2]</sup>曾以 PA 为涂层的 SPME 法对水、空气中的酚类物质萃取的最佳条件进行了研究,同

时将所得结果,即检测限 $< 10^{-9}$ 、RSD 为 5%~12% 与美国 EPA 废水 604、625 方法进行比较。结果表明,SPME-GC-FID 法测定结果在 EPA 604 所规定范围内(除苯酚与 2-硝基苯酚外);而 SPME-GC/MS 的测定结果优于 EPA 625 方法。

据报道,美国的 SPME 装置已在大气污染监测中得到应用。如: Schaefer C 等人<sup>[28]</sup>报道了一种用于现场分析的便携式 SPME 装置,采用涂有 GC 固定相的石英纤维,萃取环境大气中 VOCs, 经验证: PDMS-Carboxen 涂层适用于痕量 VOCs 萃取, PDMS-二乙烯苯具有普遍适用性,其检测限为  $\mu\text{g/L}$ 。采样后还可以带回实验室进行仪器分析。但作者同时指出:存放时间不宜过长。如:将吸附样品的 PDMS-Carboxen 涂层纤维置于 4℃ 环境中存放 3 天后,分析物至少损失 31 种。

近年来采用 SPME 法对水中非挥发性有机物测定也有报道。过去对水中乙氧基烷基苯酚非离子表面活性剂的测定是将其衍生化后用经典的 LLE、SPE、HPLC 或 GC 法分析。1996 年 Boyd-Boland 等人<sup>[29]</sup>推出了一种 SPME-HPLC 新方法。该法克服了上述测试方法需要使用大量有毒溶剂、吸附剂孔道易堵塞、回收率低、灵敏度难以提高等不足,扩大了应用范围,同时还可对开发的几种新涂层进行评价。经验证,聚乙二醇/templat 与聚乙二醇/二乙烯基苯两种涂层效果不错,但前者效果更佳。线性范围: 100 mg/L~0.1 mg/L,检测限小于  $\mu\text{g/L}$ ,适用于污水等多种基质样品的分析。

过去在大量的有关 SPME 法应用的报道中,涉及挥发、半挥发有机物测定的文献较多,而对有机金属化合物测定的文章甚少。最近国内学者刘稷燕等<sup>[30]</sup>发表了用 SPME-GC 法测定水样、底泥、动物皮毛中有机锡、有机汞的文章。固相涂层采用将石英纤维在浓氢氟酸中浸泡 3.5 h,洗净后,再在高温下老化 4 h,经处理过的纤维对有机锡、汞有很强的吸附效率。测定结果表明:甲基汞的检测限为 26 ng/L;一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡、四丁基锡的检测限分别为 0.2  $\mu\text{g/L}$ 、0.2  $\mu\text{g/L}$ 、0.2  $\mu\text{g/L}$  和 0.02  $\mu\text{g/L}$ ,加标回收率为 85%~117%。该法虽然与 LLE 法有相同的准确性与精密度,但重要的是实现了无溶剂化并减少了费用及对人体和环境的危害。

此外,西班牙 Beltren 等人<sup>[31]</sup>分别采用 PDMS 和 PA 涂层对有机磷杀虫剂测定作了比较; Roger

HR<sup>[32]</sup>等人采用 Supelco 公司的 SPME 装置对含有悬浮物水样中的有机物进行萃取; LiomPort M 等人<sup>[33]</sup>用 HS-SPME 法对土壤中挥发性污染物进行测定; Tkawa 等人<sup>[34]</sup>用 HS-SPME-毛细管 GC 法对生物样品中的有机物作了测定。目前该法的应用推广很快,随着应用范围的拓宽,后序仪器相应也有了大的发展。SPME-GC 联用的检测器除了有 PID、ECD、MS 之外,已扩展到与 HPLC<sup>[35,36]</sup>、拉曼光谱<sup>[37]</sup>、NPD、AAS、AEC<sup>[38,39]</sup> 的联用。

### 3 结语

SPME 是一种集采集、萃取、浓缩进样为一体的样品前处理方法。该法体积小、分析周期短、灵敏度高、重现性好、无须使用溶剂、适用于现场分析。SPME 法的推出,无疑是对环境样品中痕量有机物萃取的重要贡献,适应了新技术对分析化学提出的高要求。正如该法创始人 Pawliszyn 等在预言 SPME 技术的应用前景时指出的一样,随着固相新涂层的不断推出,离子交换涂层(无机物萃取)及生物亲和力涂层(生物样品萃取)的应用范围将会日益扩大。

#### [参考文献]

- [1] Bekardi RG, Pauliszyn J. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns[J]. Water Pollution J Can, 1989, 24: 179~191.
- [2] Buchholz K, Pawliszyn J. Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols[J]. J And Chem, 1994, 66: 160~167.
- [3] Chai M, Arthur C, Pawliszyn J. Determination of volatile chlorinated hydrocarbons in air and water with solid phase microextraction[J]. Analyst, 1993, 118(12): 1501~1505.
- [4] Arthur C, Killam L, Motlagh S, et al. Analysis of substituted benzene compounds in ground water using solid phase microextraction[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26: 979~983.
- [5] Potter D, David W, Pawliszyn J. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in water using solid-phase microextraction and GC/MS[J]. Environ Sci Technol, 1994, 28(2): 298~305.
- [6] Boyd-Boland AA, Pawliszyn J. Solid phase microextraction of nitrogen-containing herbicides[J]. J Chromatogr, 1995, 704: 163~172.
- [7] Page BD, Lacroix G. Application of solid-phase microextraction on the head space gas chromatographic analysis of halogenated volatiles in selected foods[J]. J chromatogr, 1993, 648: 199~211.
- [8] Shirey R. Fast screening for chlorinated pesticides using solid-

- phase microextraction and capillary GC[J]. *Supelco Rep*, 1994, 14(4): 4~ 5.
- [9] Arter C, Pawliszyn J. Solid phase micro extraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. *Anal Chem*, 1990, 62: 2145~ 2148.
- [10] Zhang Z, Yang MJ, Pawliszyn J. Solid phase microextraction, a solvent-free alternative for sample preparation [J]. *Anal Chem*, 1994, 66(17): 844A~ 854A.
- [11] Louch D, Mortlgh S, Pawliszyn J. Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers[J]. *Anal Chem*, 1992, 64: 1187~ 1199.
- [12] Hawthornes, Miller D, Pawliszyn J, et al. Solventless determination of caffeine in beverages using solid-phase microextraction with fused silica fibers[J]. *J Chromatogr*, 1992, 603: 185~ 191.
- [13] Langenfeld JJ, Hawthorne SB, Miller DJ. Quantitative analysis of fuel-related hydrocarbons in surface water and water samples by solid phase microextraction[J]. *Anal Chem*, 1996, 68(1): 144~ 145.
- [14] Zhang ZY, Pawliszyn J. Quantitative extraction using an interlayer cooled solid-phase microextraction device[J]. *Anal Chem*, 1995, 67(1): 34~ 43.
- [15] Potter DW, Pawliszyn J. Determination of substituted benzene in water and gas chromatography ion trap mass spectrometry[J]. *J Chromatogr*, 1992, 625: 247~ 255.
- [16] 刘俊亭. 新一代萃取分离技术—固相微萃取[J]. *色谱*, 1997, 15(2): 118~ 119.
- [17] Pan L, Adams M, Pawliszyn J. Determination of fatty acids using solid phase microextraction [J]. *Anal Chem*, 1995, 67(23): 4396~ 4403.
- [18] Eisert R, Levsen K. Determination of organophosphorus, triazine and 2, 6-dinitroaniline pesticides in aqueous samples via solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection[J]. *Fresenius, J Anal Chem*, 1995, 351: 555~ 562.
- [19] Poerschman J, Kopinke FD, Pawliszyn J. Solid phase microextraction to study the sorption of organot in compounds onto particulate and dissolved humic organic matter[J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 3629~ 3636.
- [20] Mangani F, Cencianini R. Solid-phase microextraction using fused silica fibers coated with graphitized carbon black [J]. *Chromatographia*, 1995, 41: 678~ 684.
- [21] Chai M, Pawliszyn J. Analysis of environmental air samples by solid-phase microextraction and gas chromatography ion trap mass spectrometry[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 693~ 701.
- [22] 方瑞斌, 张维昊, 张琨玲, 等. 新固相萃取—气相色谱法分析大气中芳烃物质[J]. *分析化学*, 1998, 26(8): 1029~ 1032.
- [23] Boyd-boland AA, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction with high-performance liquid chromatography for the determination of alkylphenol ethoxylate surfactants in water[J]. *Anal Chem*, 1996, 68: 1521~ 1529.
- [24] Mestres M, Busto O, Guasch J. Headspace solid-phase microextraction analysis of volatile sulphides and disulphides in wine aroma[J]. *J Chromatogr*, 1998, 808: 211~ 218.
- [25] Bartelt R J. Calibration of a commercial solid phase microextraction device for measuring headspace concentration of organic volatiles[J]. *Anal Chem*, 1997, 69(3): 363~ 372.
- [26] Zhang Z, Pawliszyn J. Headspace solid-phase microextraction [J]. *Anal Chem*, 1993, 65: 1843~ 1852.
- [27] Rivasseau C, Caude M. Comparison of online SPME-HPLC and SPME-GC for microcontaminants in water [J]. *Chromatographia*, 1995, 41(7/8): 462~ 470.
- [28] Shafer C. A Portable SPME device for the determination of volatile organic compounds in ambient air [J]. *Laborpraxis (German)*, 1998, 22(7/8): 82~ 83.
- [29] Boyd-Boland AA, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction with high-performance liquid chromatography for the determination of alkylphenol ethoxylate surfactants in water[J]. *Anal Chem*, 1996, 68: 1521~ 1529.
- [30] 刘稷燕, 江桂斌. 固相微萃取技术及其在有机锡和有机汞分析中的应用[J]. *分析化学*, 1999, 27(10): 1226~ 1230.
- [31] Beltran J. Solid-phase microextraction for quantitative analysis of organophosphorus pesticides in environmental water samples [J]. *J Chromatogr A*, 1998, 808(1/2): 257~ 263.
- [32] Rogers HR. Determination of organic compounds in aqueous samples using solid phase microextraction [J]. *Chemosphere*, 1998, 37(8): 1413~ 1418.
- [33] Liompart M, Lik, Fingas M. Headspace solid phase microextraction for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils[J]. *Talanta*, 1999, 48(2): 451~ 459.
- [34] Takawa K, Oya M, Kido, et al. Analysis of cyanide in blood by headspace solid-phase microextraction (SPME) and capillary gas chromatography [J]. *Chromatographia*, 1998, 41(3/4): 209~ 214.
- [35] Chai M, Pawliszyn J. Analysis of environmental air samples by solid phase microextraction and gas chromatography ion trap mass spectrometry[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 693~ 701.
- [36] Chen J, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography [J]. *Anal Chem*, 1996, 67: 2530~ 2533.
- [37] Wittkamp BL, Tilotta DC. Determination of BTEX compound in water by solid-phase microextraction and raman spectroscopy [J]. *Anal Chem*, 1995, 67: 600~ 605.
- [38] Eisert R, Levsen K, Wansch G. Element selective detection of pesticides by gas chromatography-atomic emission detection and solid phase microextraction [J]. *J Chromatogr*, 1994, 683: 175~ 183.
- [39] Eisert R, Levsen K. Determination of organophosphorus, triazine and 2, 6-dinitroaniline pesticides in aqueous samples via solid phase microextraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection[J]. *Fresenius, J Anal Chem*, 1995, 351: 555~ 562.