

# 固相微萃取中的溶胶—凝胶聚二甲基硅氧烷 萃取头的制备与使用

王小军, 王东新

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 固相微萃取 (SPME) 装置中采用溶胶-凝胶法制备了以端羟基聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 为固定相的石英探针萃取头, 此萃取头可在高达 300℃ 以上的高温下使用, 且对多种化合物都有良好的萃取效果. 该装置与气相色谱联用, 6 次测定同一色谱峰面积的相对标准偏差不得超过 2.6%, 而同样条件下保留时间测定的标准偏差不得超过 0.3%. 实验证明该溶胶-凝胶萃取头的萃取量与商用萃取头相当, 可在 10~15 min 内达到萃取平衡, 解吸速度快, 有较低的检出限, 使用寿命长.

[关键词] 固相微萃取, 气相色谱, 溶胶-凝胶

[中图分类号] Q 657.7<sup>+</sup>1 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2008)01-0059-05

## The Preparation and Application of Sol-Gel PDMS Extraction Fiber in Solid-Phase Microextraction

Wang Xiaojun Wang Dongxin

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

**Abstract** A sol-gel method is used to prepare OH-terminated poly-dimethylsiloxane (PDMS) extraction fibers for solid phase microextraction (SPME). These fibers can be used at temperature as high as 300℃ and above. These fibers had very good extraction for various compounds. SPME-GC measurements show that the relative standard deviation (RSD) for the peak area is not more than 2.66% and the RSD for the retention time is not more than 0.3% on the same conditions of measurements for 6 measurements. The experiments also show that the extraction amount of the sol-gel fiber is no less than that of the commercial fiber. The equilibrium of extraction of the sol-gel fiber can be reached within 10~15 minutes and it has very fast desorption. Besides, compared with commercial fiber, the sol-gel fiber shows lower detection limits and longer service lifespan.

**Key words** solid phase microextraction, gas chromatography, sol-gel

固相微萃取 (SPME) 是一种样品制备技术, 这种样品制备技术完全避免了使用对环境 and 操作人员身体有害的有机溶剂, 样品的浓缩和萃取同步完成. SPME 装置易携带, 装置与微量注射器类似, 其关键部分是涂有固定液的萃取头. 萃取头的萃取量与样品体积无关, 但与浓度成正比<sup>[1]</sup>, 因此可以用来从各种大小不等的体系中现场采集样品.

市售的固相微萃取石英探针的表面涂渍层为非极性的聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 最高允许使用温度只有 270℃, 实际在温度达 200℃ 时固定相已经明显流失. 其使用寿命只有 40~100 次. 这是由于商用萃取头涂层的厚度达 100 μm, 较高的厚度在痕量分析中对被分析物的吸附与富集是必须的. 然而, 这样高的厚度的涂层用自由基引发固定相分子交联固化很困难. 且石英纤维的表面和涂渍的高分子之间没有化学键的生成. 这两个原因造成了商用固相微萃取萃取头允许使用温度低, 寿命短. 其它极性较强的固定相 (如聚乙二醇、PEG) 比非极性固定相更加难以固化, 因此使用温度还要低一些. 且萃取头由于涂渍工艺复杂, 价格较昂贵. 为此, 本实验采用医院使用的塑料针管注射器来代替商用手柄, 萃取头的涂层采用溶

收稿日期: 2006-07-19

作者简介: 王小军 (1981-), 硕士研究生, 研究方向: 溶胶-凝胶色谱柱及固相微萃取等. E-mail: wangxiaojun0910@yahoo.com.cn

通讯联系人: 王东新 (1949-), 副教授, 博士, 研究方向: 溶胶-凝胶色谱柱及固相微萃取等. E-mail: dongxinw@sohu.com

胶-凝胶法来涂渍. 这样制取的装置不仅价格低廉, 而且克服了上述商用萃取头允许使用温度低、寿命短的缺陷.

将溶胶-凝胶法应用于固相微萃取的萃取头<sup>[2-3]</sup>, 凝胶涂层可和石英纤维表面之间形成化学键, 大大提高了这种涂层可承受的温度. 目前溶胶-凝胶技术已用于很多种涂层材料的萃取头的制备, 并已取得良好效果<sup>[4-10]</sup>. 本研究使用端羟基聚二甲基硅氧烷 ( PDM S ) 为固定相制备了溶胶-凝胶萃取头, 并与商用萃取头进行了比较.

1 实验部分

1.1 材料、药品和仪器

材料: 石英纤维 ( 200  $\mu\text{m}$  o d , Polymicro Technologies Inc ; 140  $\mu\text{m}$  o d , 河北永年锐沅色谱器件有限公司 ); 医用塑料针筒注射器.

药品: 端羟基聚二甲基硅氧烷 (端羟基 PDM S)、甲基三甲氧基硅烷、含氢硅油 ( PMHS ) ( 武汉大学有机硅材料有限公司 ); 其余各种试剂为分析纯.

仪器: 市售固相微萃取装置及萃取头 ( 美国 Supelco 公司 ); Agilent 4890D 气相色谱仪 ( 带有 FID 检测器, 美国 Agilent 公司 ).

1.2 石英纤维萃取头的涂渍与固相微萃取装置的制作

用溶胶-凝胶法将含有端羟基 PDM S 的溶胶溶液涂渍在石英探针一端, 长度为 1 cm. 溶胶溶液的配制与涂渍过程见文献 [ 3 ]. 涂渍完成后, 将石英萃取头与塑料医用注射器按图 1 装配. 然后在氮气保护下在气化室中对石英探针涂层加热老化. 最高老化温度为 320 $^{\circ}\text{C}$ <sup>[3]</sup>.

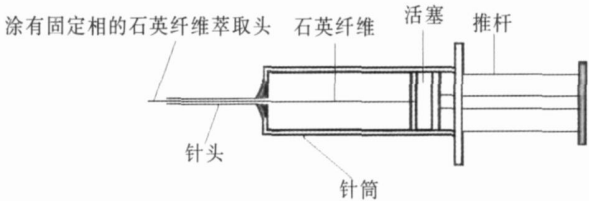


图 1 自制固相微萃取装置

Fig.1 Self-made solid-phase microextraction apparatus

1.3 气相色谱分析与图谱

1.3.1 被萃取溶液的配制

将氯苯、苯酚、邻甲苯酚、对硝基苯酚溶于甲醇. 然后取少量该溶液加入到水中, 配制成浓度 1 mg/L 的水溶液; 同法配置 1 mg/L 的乙醇、三氯乙烯、苯甲醛的水溶液.

1.3.2 固相微萃取

室温时, 磁力搅拌条件下, 将探针浸入溶液, 萃取时间 15 min

1.3.3 气相色谱分析

气化室解吸温度 200 $^{\circ}\text{C}$ , 解吸时间 2 min. 在此阶段, 进样系统处于不分流状态, 柱温维持在 50 $^{\circ}\text{C}$ , 以使被分离物积聚在色谱柱入口处. 解吸完毕后将分流阀打开, 柱温以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 180 $^{\circ}\text{C}$ . 检测器 FID 的温度为 270 $^{\circ}\text{C}$ . 色谱图如图 2 图 3 所示.

2 结果与讨论

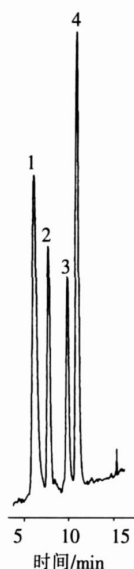
2.1 溶胶-凝胶石英萃取头涂层的特点

在溶胶-凝胶法中制备探针所使用的石英纤维的直径是 140  $\mu\text{m}$  与 200  $\mu\text{m}$ . 这样尺寸的石英纤维表面不可能涂渍太厚的固定相. 电镜扫描照片<sup>[3]</sup> 显示实际在溶胶-凝胶石英萃取头表面的固定相涂层约为 10  $\mu\text{m}$ . 尽管涂层薄, 但是石英棒直径较大, 涂渍的固定相的总量并不少, 因而探针的吸附容量并不小. 但这并不是吸附容量大的惟一原因. 根据文献 [ 3 ], 溶胶-凝胶涂层的表面生成了多孔的结构. 这就大大增加了涂层的比表面积. 所以涂层虽薄, 吸附容量并不小. 涂层表面积大, 传质的速度也大为增加, 所以在吸附和解吸过程都会很快达到平衡.

溶胶-凝胶层的最大特点是涂层与石英表面形成了化学键<sup>[2-11]</sup>. 这种键合的本质就是固载化, 也就是用溶胶-凝胶法制成的石英探针涂层具有很高热稳定性的原因.

2.2 化合物的 SPME-GC 色谱分析

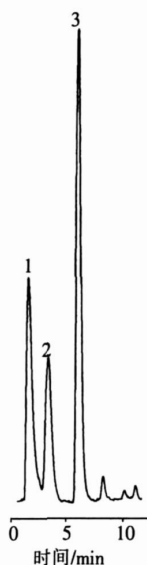
图 2 图 3 分别是取代苯、酚类等化合物的 SPME-GC 色谱分离图. 由图可见基线的水平很低, 这表明



色谱柱: 5 m × 250 μm; 载气: 氮气; 出峰: 1. 氯化苯;  
2. 苯酚; 3. 邻甲苯酚; 4. 对硝基苯酚.

图2 酚类化合物和取代苯使用溶胶-凝胶端羟基 PDMS 涂层  
萃取头的固相微萃取/气相色谱分离图谱

Fig.2 Separation of phenols and substituted benzene by using  
sol-gel PDMS-coated fiber in solid-phase  
microextraction coupled with  
gas chromatography



色谱柱: 5 m × 250 μm; 载气: 氮气; 出峰: 1. 乙醇;  
2. 三氯乙烯; 3. 苯甲醛.

图3 乙醇、三氯乙烯、苯甲醛使用溶胶-凝胶端羟基 PDMS 涂层  
萃取头的固相微萃取/气相色谱分离图谱

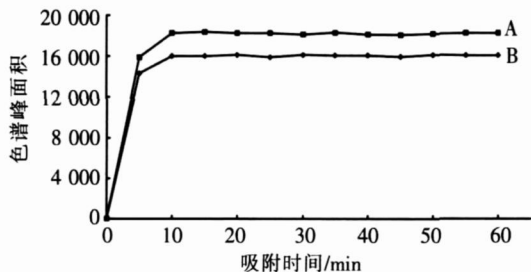
Fig.3 Separation of ethyl-alcohol, trichloroethylene and benzoic  
aldehyde by using sol-gel PDMS-coated fiber in  
solid-phase microextraction coupled with  
gas chromatography

用此溶胶-凝胶法涂渍的萃取头涂层的流失水平很低, 涂层稳定.

本实验中, 还对石英萃取头进行了第二次热解吸空白测试, 检测结果证明无试样滞留. 这说明解吸迅速而完全, 无试样滞留现象.

### 2.3 溶胶-凝胶法制取的 SPME 的萃取和解吸效果

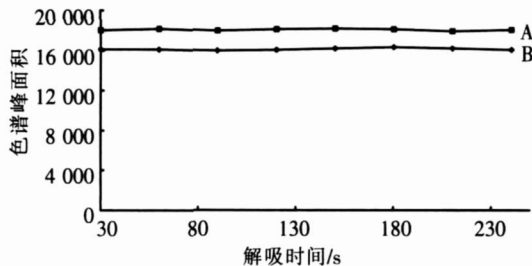
用固相微萃取装置来进行定量分析, 必须达到吸附平衡和解吸平衡. 图 4 的曲线显示当溶胶-凝胶萃取头萃取 10 min 就能达到萃取吸附平衡. 图 5 则是该萃取装置解吸时间曲线, 解吸平衡时间都在 1 min 以内. 溶胶-凝胶法制备的探头由于涂层薄, 且表面为多孔结构, 比表面积大, 有利于传质过程的进行, 能很快达到平衡, 这对溶质的吸附和解吸快速达到平衡是十分有利的. 解吸时由于溶胶-凝胶萃取头可使用较高温度而不用担心涂层流失, 达到解吸平衡更为迅速. 另外, 溶胶-凝胶涂层虽薄, 但面积大, 总吸附量并不减少, 这对微量甚至痕量分析是很有利的.



溶胶-凝胶端羟基 PDMS 萃取头经 320℃ 老化. 色谱柱尺寸: 20 m × 250 μm i.d., 固定相: 溶胶-凝胶端羟基 PDMS; 进样: 分流-不分流模式 (不分流解吸 5 min); 气化室温度: 300 °C; 柱温: 维持 50°C 5 min, 然后以 6.5°C/min 上升; 载气: N<sub>2</sub>; 检测器: FID, 300°C;

图4 癸烷(A)、苯甲醛(B)峰面积与萃取时间的关系

Fig.4 Relationship of peak area and extraction time for decane  
(A), and benzoic aldehyde(B)



溶胶-凝胶端羟基 PDMS 萃取探针经 320℃ 老化. 色谱条件: 除解吸时间外, 其余与图 4 相同.

图5 癸烷(A)、苯甲醛(B)峰面积与解吸时间的关系

Fig.5 Relationship of peak area and desorption time for  
decane(A) and benzoic aldehyde(B)

2.4 溶胶-凝胶探针在 SPME-GC 分析时峰面积和保留时间的重复性

PDMS 溶胶-凝胶固相微萃取装置萃取头有良好的稳定性. 表 1 所示为一些测试过的化合物的测量峰面积与保留时间的相对标准偏差 (RSD).

实验发现, 随着探头老化温度的提高, 各种测量的相对标准偏差不断缩小. 最高老化温度为 320℃. 与传统方法相比, 溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷固相微萃取装置可在温度比传统装置高出很多的条件下使用. 表 1 的数据显示, 加热到 320℃ 以后, 几次测定各种化合物的峰面积, 其相对标准偏差最大不超过 2.66%, 而保留时间的相对标准偏差最大值仅为 0.3%. 这种随着温度的升高峰面积的 RSD 不断减小的原因之一是在高温条件下, 被萃取的溶质得到了有效的解吸, 试样滞留得到了有效控制, 这是使用溶胶-凝胶法制取 SPME 装置的主要优点之一. 另一个原因可能是在高温老化以后, 萃取探针表面的去活效果更为显著. 与低流失现象相同, 表 1 中数据所显示的 SPME-GC 分析的良好重现性也证明了溶胶-凝胶萃取头具有良好的稳定性.

2.5 溶胶-凝胶 PDMS 探针与商用 PDMS 探针最低检出限与平衡萃取量的对比

在适当稀释的溶液中, 用探针萃取后进行气相色谱分析, 然后计算出信噪比为 3 时的最低检出限. 结果如表 2 所示, 可见自制溶胶-凝胶萃取头的检出限较低.

一定条件下萃取头的平衡萃取量的大小表达了萃取效率的高低. 萃取量的大小可以用色谱峰面积来表示. 图 6 是溶胶-凝胶萃取头与商用萃取头试样萃取量的比较, 两者结果基本相同. 尽管自制萃取头涂层的厚度远低于商用萃取头, 但溶胶-凝胶萃取头的萃取量与商用萃取头不相上下.

2.6 溶胶-凝胶萃取头的使用寿命

商用萃取头与溶胶-凝胶萃取头使用一定次数后对萃取量进行了比较, 萃取量用 GC 分析的峰面积表示. 商用萃取头使用约 90 次左右, 萃取效果明显下降. 溶胶-凝胶萃取头使用达 200 次上下, 萃取效果基本不变, 如表 3 所示.

表 2 溶胶-凝胶萃取头与商用萃取头最低检出限的比较 (信噪比为 3)

Table 2 Comparison of the limit of detection for sol-gel extraction fiber and commercial fiber (S/N = 3)			
化合物	商用 PDMS 萃取头	溶胶-凝胶 PDMS 萃取头	
	I/( $\mu\text{g/L}$ )	I/( $\mu\text{g/L}$ )	
乙苯	2.5	0.26	
2,5-二甲苯酚	3.6	0.47	
苯胺	3.8	0.53	
癸烷	2.3	0.31	

表 1 溶胶-凝胶 PDMS 萃取头 320℃ 时峰面积和保留时间的重复性 (6 次测定)

Table 1 Repeatability of peak area and retention time for the sol-gel PDMS fiber in solid-phase microextraction at 320℃ (n = 6)				
化合物	萘	葱	菲	壬醛
峰面积的 RSD	1.01%	0.82%	2.66%	1.56%
保留时间的 RSD	0.02%	0.02%	0.02%	0.03%

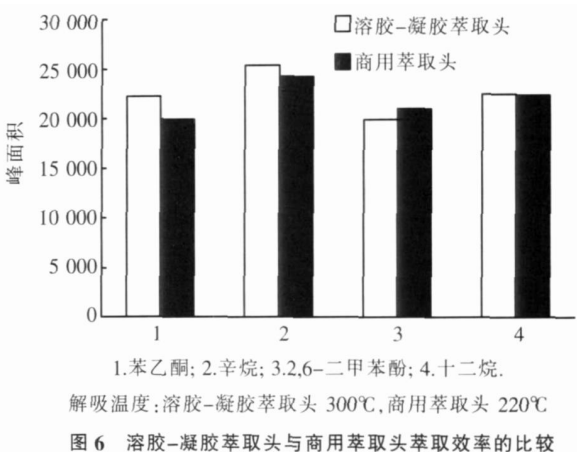


图 6 溶胶-凝胶萃取头与商用萃取头萃取效率的比较  
Fig.6 Comparison of the extraction efficiencies for sol-gel coated fiber and commercial fiber

表 3 溶胶-凝胶萃取头和商用萃取头使用寿命的比较

Table 3 Comparison of life-span for sol-gel extraction fiber and commercial fiber					
使用次数	40	80	120	160	200
溶胶-凝胶萃取头峰面积	18 785	18 092	18 434	17 896	18 231
商用萃取头峰面积	17 342	16 331	12 536	10 645	10 054

说明: 被萃取物正十一醛; 解吸温度: 溶胶-凝胶萃取头: 300℃, 市售萃取头: 220℃

3 结论

溶胶-凝胶法制备的固相微萃取装置的萃取头耐高温, 涂层虽薄但比表面积大, 因此吸附容量并不小, 检出限低、寿命长. 由于可耐温度, 比商用萃取头最高允许使用温度高出许多, 因而可解决困扰市售萃取头的样品滞留干扰问题. 另外, 由于涂层薄, 传质速度快, 可使涂层很快达到吸附平衡和解吸平衡, 萃取与解吸时间都比较短. 溶胶-凝胶萃取头良好的性能, 说明溶胶-凝胶法是制备萃取头较为理想的方法之一.

# [参考文献] (References)

- [1] Zhang Z, Yang M, J Pawliszyn J. Solid-phase microextraction[J]. Anal Chem, 1994, 66(17): 844A–853A.
- [2] Wang D X, Chong S L, Malik A. Sol-gel column technology for single-step deactivation, coating and stationary-phase immobilization in high-resolution capillary gas chromatography [J]. Anal Chem, 1997, 69(22): 4566–4576
- [3] Chong S L, Wang D X, Hayes J D, et al. Sol-gel coating technology for the preparation of solid-phase microextraction fibers of enhanced thermal stability [J]. Anal Chem, 1997, 69(19): 3889–3898
- [4] Cai L S, Xing J, Dong L, et al. Application of polyphenylmethylsiloxane coated fiber for solid-phase microextraction combined with microwave-assisted extraction for the determination of organochlorine pesticides in Chinese teas [J]. J Chromatogr A, 2003, 1015(1/2): 11–21
- [5] 王东新. 溶胶凝胶法制备 SE-54 固相微萃取探针 [J]. 分析测试学报, 2006, 25(4): 11–15.  
Wang Dongxin. Preparation of SE-54 fibers for solid-phase microextraction with sol-gel method [J]. J of Instrumental Analysis, 2006, 25(4): 11–15 (in Chinese)
- [6] 曾昭睿, 王一龙, 肖锐敏, 等. 聚甲基苯基乙烯基硅氧烷固相微萃取探头的特性 [J]. 分析实验室, 2002, 21(5): 75–78  
Zeng Zhaorui, Wang Yilong, Xiao Ruimin, et al. Characteristics of poly(methylphenylvinylsiloxane) fiber for solid phase microextraction [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2002, 21(5): 75–78 (in Chinese)
- [7] Zeng Z R, Qiu W L, Yang M, et al. Solid-phase microextraction of monocyclic aromatic amines using novel fibers coated with crown ether [J]. J Chromatogr A, 2001, 934(1/2): 51–57.
- [8] Wang Z Y, Xiao C H, Wu C Y, et al. High-performance polyethylene glycol-coated solid-phase microextraction fibers using sol-gel technology [J]. J Chromatogr A, 2000, 893(1): 157–168
- [9] 仇文丽, 曾昭睿, 彭庆, 等. 用溶胶凝胶法制备 PEG-20M 固相微萃取探头 [J]. 分析科学学报, 2001, 17(3): 198–202  
Qiu Wenli, Zeng Zhaorui, Peng Qing, et al. Sol-gel-derived PEG-20M fiber for solid-phase microextraction [J]. Journal of Analytical Science, 2001, 17(3): 198–202 (in Chinese)
- [10] 王丹华, 邢均, 吴采樱. 用自制新型端羟基冠醚固相微萃取涂层快速监测水中痕量多环芳烃 [J]. 分析科学学报, 2003, 19(2): 109–112  
Wang Danhua, Xing Jun, Wu Caiying. Application of the novel benzon-15-crown-5 sol-gel coating for solid-phase microextraction in rapid determination of trace PAHs in water at nonequilibrium situations [J]. Journal of Analytical Science, 2003, 19(2): 109–112 (in Chinese)
- [11] Wang D X. Sol-gel chemistry-mediated novel approach to column technology for high-resolution capillary gas chromatography [D]. Tampa: Florida University of South Florida, 2000.

[责任编辑: 严海琳]