

DOI:10.3785/j.issn.1008-973X.2008.07.036

## 两种新型固相微萃取纤维的研制和表征

杨红丽<sup>1,2</sup>, 王 镛<sup>4</sup>, 王翊如<sup>2</sup>, 朱四喜<sup>3</sup>

(1. 浙江海洋学院 食品与药学院, 浙江 舟山 316000; 2. 厦门大学 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005; 3. 浙江海洋学院 海洋科学学院, 浙江 舟山 316000; 4. 浙江大学出版社, 浙江 杭州 310028)

**摘要:** 采用十八烷基键合硅胶(C<sub>18</sub>)和碳纳米管(CNTs)制备了多孔的C<sub>18</sub>固相微萃取(SPME)纤维和碳纳米管(CNTs)固相微萃取纤维,扫描电镜结果显示两种纤维表面均细致紧密.应用固相微萃取气相色谱离子阱质谱(SPME-GC-MS)联用技术分析邻苯二甲酸酯(PEs),对两种纤维的性能进行表征.结果显示,两种自制纤维均具有和商品纤维聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚乙二醇(PA)相当的吸附特性和重现性,多孔C<sub>18</sub>纤维因C<sub>18</sub>键合硅胶的吸附表面积大、活性膜薄,萃取速率快,萃取效率高,在本实验条件下,萃取邻苯二甲酸甲酯(DMP)和邻苯二甲酸乙酯(DEP)30 min可以达到平衡状态;对邻苯二甲酸酯类中等极性的化合物的富集倍数在10<sup>3</sup>以上.碳纳米管纤维具有巨大的表面积和较强的吸附性能,萃取容量与商品涂层不相上下,但其达到平衡的时间比C<sub>18</sub>纤维稍长.

**关键词:** 碳纳米管; C<sub>18</sub>键合硅胶; 固相微萃取

中图分类号: O657; TQ028

文献标识码: A

文章编号: 1008-973X(2008)07-1276-05

## Preparation and characterization of two new fibers for solid phase microextraction

YANG Hong-li<sup>1,2</sup>, WANG Pu<sup>4</sup>, WANG Yi-ru<sup>2</sup>, ZHU Si-xi<sup>3</sup>

(1. College of Food and Pharmaceutical Science, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316000, China; 2. The Key Laboratory of Analytical Science of Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Marine Science College, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316000, China; 4. Zhejiang University Press, Hangzhou 310028, China)

**Abstract:** Two porous solid phase microextraction (SPME) fibers were made by C<sub>18</sub> bonded silica (C<sub>18</sub>) and carbon nanotubes (CNTs). The analysis results by electron micrographs indicate that the fiber surface is clinged uniformly and closely. The analytical performances of the two fibers were evaluated by solid-phase microextraction coupling gas chromatography ion trap detector determining phthalate esters (PEs). The two fibers have the same good adsorption properties and precision as the commercial polydimethylsiloxane (PDMS) and polyacrylate (PA) fibers. The mass transfer rate of the analysts is very fast from the sample solution to the fiber when coated with C<sub>18</sub> stationary for the large adsorption area and thin coat of C<sub>18</sub>. It can reach equilibrium in 30 min to both dimethyl phthalate (DMP) and diethyl phthalate (DEP). The concentration factor of middling polarity phthalate esters between C<sub>18</sub> stationary phase and sample solution is above 10<sup>3</sup>. The fiber coated CNTs have larger adsorption area and ability, and their capacity are as good as commercial fibers. But they take longer time to reach equilibrium than fiber coated C<sub>18</sub>.

**Key words:** carbon nanotubes; octadecylsilane; solid phase microextraction

在固相微萃取技术(solid phase microextraction, SPME)的应用中,纤维涂层起着核心的作用,

发展高选择性、大容量、热稳定性好、吸附解吸速度快的涂层材料是SPME技术发展的重要方向.现有

收稿日期: 2007-05-24.

浙江大学学报(工学版)网址: www.journals.zju.edu.cn/eng

基金项目: 国家“863”高技术研究发展计划资助项目(2002AA639390);浙江省自然科学基金资助项目(Y506231).

作者简介: 杨红丽(1979-),女,山东济宁人,助教,主要从事分析化学应用方面的研究. E-mail: hlyang\_2006@yahoo.com.cn

商品涂层种类有限,价格昂贵,使用寿命短,耐热较差,针对以上问题,研制和开发了许多新型涂层材料的,例如碳素基体涂层<sup>[1]</sup>及具有特殊官能团(冠醚<sup>[2-3]</sup>、C60<sup>[4]</sup>和杯芳烃<sup>[5-6]</sup>)的涂层,但这些涂层解吸速率慢,制备复杂。高效液相色谱固定相填料,如十八烷基键合硅胶反相固定相,已经广泛应用于各种有机化合物的分离分析,分析速度快且使用方便。为提高涂层的热稳定性,降低纤维的成本,本文采用十八烷基键合硅胶颗粒(octadecylsilane,简称 ODS 或 C<sub>18</sub>,以下称 C<sub>18</sub>)为涂层材料,采用耐水、耐有机溶剂、耐高温、常温下容易固化的有机硅酮为黏合剂,涂制了表面积大、萃取容量大、选择性高的 C<sub>18</sub> 固相微萃取纤维。另外,还采用比表面积大、吸附性能强的碳纳米管(carbon nanotubes, CN Ts)为吸附剂制备了 CN Ts 固相微萃取纤维,并分别考察了它们的萃取性能。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Finnigan 气相色谱-离子阱质谱(gas chromatography ion trap detector, GC-ITD),色谱柱:DB-5 毛细管柱,长度为 30 m,内径为 0.25 mm,膜厚为 0.25 μm;加拿大 Supelco 公司 SPME 装置一套,100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS),85 μm 聚丙烯酸酯(PA)涂层;JB-3 定时恒温磁力搅拌器;Model KW4AH 烤胶机;美国梅特勒 AJ100 电子天平;O-RION model828pH 计;XL30ESEM 扫描电镜;

Waters 公司生产的反相高效液相色谱柱用 C<sub>18</sub> 键合硅胶颗粒,粒径为 37~50 μm,C<sub>18</sub> 键合层 5 μm,孔径为 12.5 nm,比表面积为 330 m<sup>2</sup>/g;碳纳米管(由厦门大学物理化学实验室提供),比表面积为 125 m<sup>2</sup>/g;平均外径为 70 nm 的有机硅酮黏合剂;

邻苯二甲酸甲酯(DMP)、邻苯二甲酸乙酯(DEP)、邻苯二甲酸正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二乙基己基辛酯(DEHP),纯度均为 99%,均购自美国 ACROS ORGNICS 公司;二氯甲烷、甲醇、丙酮均为分析纯;实验中所有用水均经 Milli Q<sup>50</sup> 系统净化。

### 1.2 SPME 纤维的制备

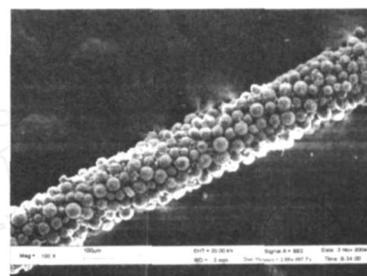
1.2.1 石英纤维表面预处理 将石英纤维(直径为 120 μm)末端 2 cm 左右浸入浓硫酸中 2 min,待表面的聚酰胺被氧化后小心除去,接着分别用自来水和二次水冲洗 10 min,再用无水乙醇淋洗纤维表面至干净,取出,吹干,备用<sup>[7]</sup>。

1.2.2 CN Ts 和 C<sub>18</sub> SPME 纤维的制备 将石英纤维置于硅酮中旋转,使纤维表面黏附上薄薄一层

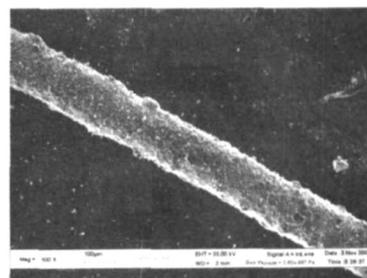
均匀的黏合剂,立即将纤维分别在 C<sub>18</sub> 键合硅胶和 CN Ts 中旋涂,将涂好的纤维在空气中静置 1 h,再放置于烤胶机中按照一定程序老化。

### 1.3 CN Ts、C<sub>18</sub> SPME 纤维性能的表征

1.3.1 CN Ts、C<sub>18</sub> SPME 纤维的表面形态 将老化之后的两种 SPME 纤维于扫描电镜下观察其表面形态,见图 1(a)、(b)。图 2 是玛瑙研钵研磨 CN Ts 30 min 后电镜下观察到的表面形态。由图 1(a)可以看出,C<sub>18</sub> 键合硅胶颗粒致密地黏附在纤维表面,因为硅酮黏合剂比较薄,颗粒可以完全镶嵌在黏合剂薄层中,同时大部分活性涂层表面裸露在外,保证具有较大的吸附容量。由图 2 可知,研磨后的 CN Ts 粉末比较均匀,且涂渍的 CN Ts 纤维粗细均匀,但纤维最外层部分 CN Ts 粉末黏附得不够牢固,因此在使用前,要将 CN Ts 纤维表面不牢固的涂层材料去除。



(a) C<sub>18</sub> 固相微萃取纤维



(b) CN Ts 固相微萃取纤维

图 1 两种自制纤维的电镜扫描图

Fig. 1 Electron micrographs of C<sub>18</sub> and CN Ts SPME fiber

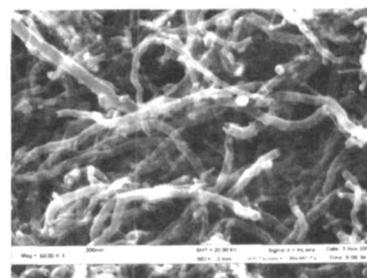


图 2 碳纳米管的扫描电镜图

Fig. 2 Electron micrographs of CN Ts

1.3.2 实验方法 取质量浓度为 1 g/L 的邻苯二甲酸甲酯(DMP)、邻苯二甲酸乙酯(DEP)、邻苯二甲酸正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸异辛酯(DEHP)标

准储备液,用超纯水配制一定质量浓度的混合标准溶液,使用 10 mL 量筒准确量取 5 mL 溶液置于萃取瓶中,不调节 pH 和盐度.萃取前将萃取纤维插入 280 °C 气化室中净化 5 min,然后将纤维浸入溶液中并调整浸入的深度,在室温(23 °C)和中等搅拌速度下萃取一定时间后,插入气化室中解吸,C<sub>18</sub>纤维解吸 2 min,CNTs 纤维解吸 3 min.设置气相色谱进样口温度为 280 °C,无分流进样;传输线温度为 200 °C;离子阱灯丝电流为 45 μA;溶剂延迟时间为 350 s;多离子检测,各物质特征碎片如下:DMP:163,195;DEP:177,223;DBP:279;DEHP:279,391;设置柱温箱升温程序为 60 °C 保持 1 min,再以 30 °C/min 的速度升温到 290 °C,并保持 4 min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 C<sub>18</sub>及 CNTs-SPME 对酞酸酯的选择离子(SIM) 色谱图

配制质量浓度分别为 2.0、1.0、0.1、0.1 mg/L 的 DMP、DEP、DBP、DEHP 混合标准水溶液,按照 1.3.2 节所示方法萃取 30 min,按照同上的色谱条件分离分析,得 C<sub>18</sub>和 CNTs 两种纤维对 4 种酞酸酯的选择离子(SIM)分离色谱图,如图 3(a)、(b)所示;作为对照,图 3(c)、(d)是相同条件下商品涂层 PDMS、PA 对酞酸酯的 SIM 分离色谱图.图中  $A_b$  为相对峰强度, $t$  为保留时间,其中 C<sub>18</sub>对 4 种化合物均表现出良好的选择性,CNTs 涂层对 DEHP 有更高的选择性.

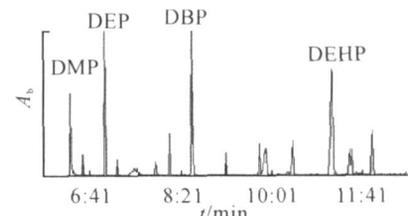
### 2.2 自制纤维的精密密度

配制浓度分别为 1.0、0.1、0.01、0.05 mg/L 的 DMP、DEP、DBP、DEHP 混合标准水溶液,实验方法与色谱条件同 1.3.2 节.使用自制的 C<sub>18</sub>和 CNTs 萃取纤维和商品化 PDMS、PA 纤维分别重复实验 6 次,计算 4 种纤维的精密密度,结果见表 1.因为 DMP、DEP 极性较 DBP、DEHP 稍大,极性较大的 PA 涂层对 DMP、DEP 的精密密度也较其他纤维小,对于 DBP、DEHP 两种酞酸酯,自制的两种纤维精密密度和商品化涂层的相当.

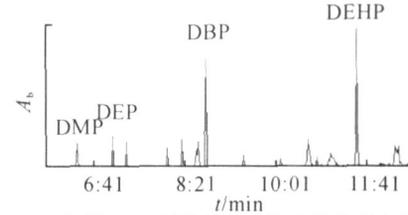
表 1 不同萃取纤维的精密密度

Tab.1 Precisions of different SPME fibers %

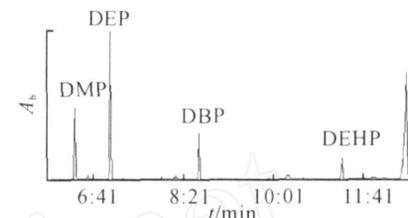
酞酸酯	精密密度			
	C <sub>18</sub>	CNTs	PDMS	PA
DMP	10.8	10.5	9.9	3.8
DEP	9.0	7.1	11.3	6.3
DBP	11.7	10.0	9.6	9.7
DEHP	8.5	7.3	7.7	8.6



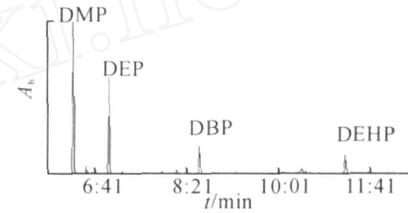
(a) 自制C<sub>18</sub>纤维萃取酞酸酯的选择离子色谱图



(b) 自制CNTs纤维萃取酞酸酯的选择离子色谱图



(c) 商品PDMS纤维萃取酞酸酯的选择离子色谱图



(d) 商品PA纤维萃取酞酸酯的选择离子色谱图

图 3 4 种纤维萃取 4 种酞酸酯的选择离子色谱图

Fig. 3 SIM of PEAs extracted by C<sub>18</sub>, CNTs, PDMS and PA fiber

### 2.3 自制纤维的富集倍数

富集倍数  $C_F$  萃取达到平衡时,涂层中的化合物浓度与溶液初始浓度的比值.计算公式如下:

$$C_F = \alpha / c_s$$

式中: $\alpha$  为纤维涂层中分析物的浓度, $c_s$  为溶液中分析物的浓度. $C_F$  的大小反映出涂层对该类化合物萃取效率的大小.用二氯甲烷配制一系列浓度梯度的混合标准,注射器直接进样,得校正曲线.针对该仪器的灵敏度,配制质量浓度分别为 0.5、0.2、0.01、0.01 mg/L 的 DMP、DEP、DBP、DEHP 单个标准溶液,在常温条件下,不调节 pH 和盐度,固定中等搅拌速度,分别萃取 120 min,立即进行色谱分析,由校正曲线和涂层的体积计算涂层中样品的浓度,C<sub>18</sub>和 CNTs 纤维对 4 种酞酸酯的富集倍数,纤维参数和富集倍数见表 2.表中, $d$  为涂层厚度, $l$  为纤维长度, $v$  为涂层体积.

自制纤维对极性较弱的 DEHP 富集倍数很高,

对 DBP 的富集倍数也较 DMP、DEP 稍强,因为两种涂层材料本身都是非极性的,基于相似相容原理,自制纤维适合分析非极性的化合物。

表 2  $C_{18}$  and CNTs 纤维参数及对 4 种邻苯二甲酸酯的富集倍数

Tab. 2 Parameters and concentration factor of  $C_{18}$  and CNTs fiber to PEs

涂层材料	$d/\mu\text{m}$	$l/\text{cm}$	$v/\text{cm}^3$	$C_F$			
				DMP	DEP	DBP	DEHP
$C_{18}$	38	2.0	$3.84 \times 10^{-4}$	2 214	2 395	5 655	32 946
CNTs	17	1.5	$1.11 \times 10^{-4}$	2 717	1 919	3 145	85 450

## 2.4 自制萃取纤维与商品纤维单位体积萃取量的比较

使用与 2.1 节相同浓度的标准混合溶液,相同的实验方法和色谱条件,纤维涂层的体积由扫描电镜测得的参数计算得到。比较了自制  $C_{18}$ 、CNTs 纤维和商品 PDMS、PA 纤维单位体积 ( $\text{cm}^3$ ) 的萃取量,采用峰面积表示萃取量的大小,结果见表 3。由结果可知:单位体积的两种自制纤维对 DBP、DEHP 的萃取量均优于商品纤维,且  $C_{18}$  纤维对 DBP 的萃取量最高,CNTs 纤维对 DEHP 的萃取量最高;自制纤维对 DEP 的萃取量与商品涂层相当;而对 DMP 的萃取量,商品 PA 纤维明显高于其他纤维。

表 3 单位体积涂层对应的吸附量

Tab. 3 Adsorbent quantity of every cubic centimeter of PEs  $10^8$

酞酸酯	$C_{18}$	CNTs	PA	PDMS
DMP	1.39	2.12	10.80	4.33
DEP	5.07	2.67	5.29	7.50
DBP	5.33	4.74	1.87	2.25
DEHP	3.80	4.29	1.97	1.02

可以得出,自制的纤维比较适合分析极性较弱的 DBP、DEHP,当 DMP、DEP、DBP、DEHP 4 种酞酸酯共存于一个体系时,DBP、DEHP 可能会干扰极性稍强的 DMP、DEP 的萃取,故实验过程中要严格控制萃取时间。该结论与 Zhou 等人<sup>[8]</sup>的一致,Zhou 等人<sup>[8]</sup>比较了用 CNTs 和  $C_{18}$  作为固相萃取填料分析两种除草剂,发现与活性炭相比,两种填料都有很高的萃取效率,其中 CNTs 更容易萃取含有较多疏水基团的西玛浸除草剂。

## 2.5 自制纤维吸附和解吸时间的评价

用超纯水配制 DMP、DEP、DBP、DEHP 的质量浓度分别为 2.0、1.0、0.05、0.1 mg/L 的混合标准溶液,固定搅拌速度和足够的热解吸时间,不调节离子强度和 pH,探讨了  $C_{18}$  纤维萃取时间和萃取量的关系,结果见图 4(a),图中 A 代表峰面积。萃取方法和步骤同吸附-时间曲线实验部分,只是改变热解

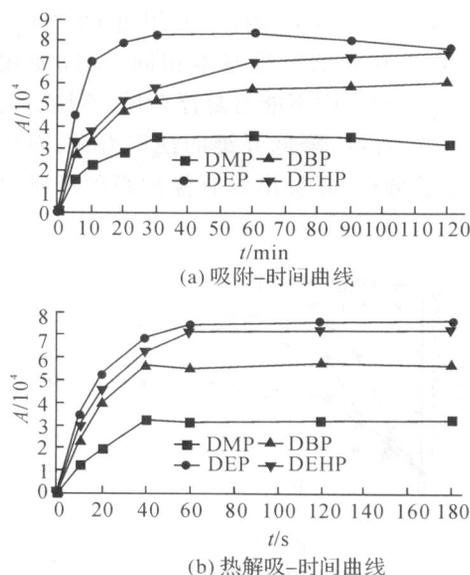


图 4  $C_{18}$  纤维对邻苯二甲酸酯的吸附-时间曲线和热解吸-时间曲线

Fig. 4 Absorption-time curve and desorption-time curve of PEs with  $C_{18}$  fiber

吸时间,以解吸时间对峰面积作图,结果见图 4(b)。按照同  $C_{18}$  纤维相同的方法,同时考察 CNTs 纤维的吸附-时间关系和热解吸-时间关系,如图 5(a)、(b)所示。由结果可知, $C_{18}$  纤维对 DMP 和 DEP 在 30 min 时达到最大吸附量,这是因为  $C_{18}$  键合硅胶表面烷烃膜厚只有 5  $\mu\text{m}$ ,传质速率快,能够在较短的时间内达到平衡,但因存在竞争吸附,随着萃取时间的延长,DMP、DEP 的萃取量反而有所下降;对于 DBP、DEHP 60 min 才基本达到平衡状态,这是因为这两个化合物的分子结构和相对分子质量都较 DMP、DEP 大,传质较慢。对 CNTs 纤维,DMP、DEP、DBP 60 min 时达到平衡,而 DEHP 在 30 min 时已基本达到萃取平衡,4 种酞酸酯中 DEHP 极性最小,说明对极性小的化合物 CNTs 纤维能快速完成萃取。王亭<sup>[9]</sup>采用 65  $\mu\text{m}$  PDMS-DVB,在 50%、25% NaCl 条件下萃取 50  $\mu\text{g/L}$  的酞酸酯溶液,DMP、DEP 在 60 min 时达到平衡,DBP 在 80 min 时才达到平衡,说明本文研制的 CNTs 和  $C_{18}$  纤维萃取 4 种酞酸酯,较商品纤维在较短的时间内达到平衡。

由图 4(b)、图 5(b)可知, $C_{18}$  纤维在 60 s 时能将 4 种化合物解吸完全,CNTs 纤维则在 180 s 时将 4 种物质全部解吸,主要是因为碳纳米管的吸附性能较  $C_{18}$  纤维强,造成解吸较慢,但 2 种纤维均能在 180 s 内解吸 4 种酞酸酯,利于实现对酞酸酯的快速分析。

## 2.6 使用寿命的评价

本实验采用有机硅酮为黏合剂,它和石英纤维、 $C_{18}$  键合硅胶一样,都含有硅键,因此三者更容易黏

合为一体,使纤维结实、耐用.使用过60次的C<sub>18</sub>纤维形貌、效果和新的纤维基本相同.实际使用过程中,需要注意样品中不能有悬浮杂质,否则长时间使用后,会污染纤维,降低纤维的使用寿命.对于基质复杂样品的分析,开发出具有保护膜的纤维具有重要意义.

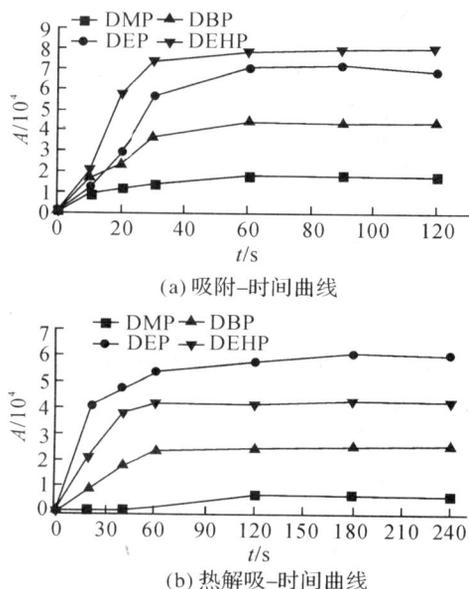


图5 CNTs纤维对邻苯二甲酸酯的吸附-时间曲线和热解吸-时间曲线

Fig. 5 Absorption-time curve and desorption-time curve of PEs with CNTs fiber

### 3 结 语

因为CNTs的强吸附性和大表面积,具有较大的吸附容量,碳纳米管(CNTs)SPME纤维在分析非极性化合物方面具有良好的应用前景,但其选择性仍需要得到进一步的改进.

采用C<sub>18</sub>键合硅胶颗粒作为SPME纤维涂层具有表面颗粒均匀致密,黏附牢固,耐高温、耐有机溶剂,使用寿命长,在衍生化SPME<sup>[10-11]</sup>领域具有广泛的应用前景;涂层呈多孔状,表面积大,吸附容量大,适合分析多种极性较弱的痕量化合物.C<sub>18</sub>键合硅胶SPME可与GC-MS联用对水体中多种有机化合物进行分离分析.

### 参考文献(References):

[1] 方瑞斌,张维昊,王建,等.碳素基体固相微萃取吸附质的研制[J].色谱,1999,17(5):453-455.  
FANG Rui-bin, ZHANG Wei-hao, WANG Jian, et al. The study of carbonaceous adsorbent for solid-phase microextraction and the comparison with commercial device

[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 1999, 17(5): 453-455.

[2] WANG D H, JUN X, PENG J G, et al. Novel benzotriazole sol-gel coating for solid-phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1005: 1-12.

[3] YUN L. High extraction efficiency solid-phase microextraction fibers coated with open crown ether stationary phase using sol-gel technique [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 486(1): 63-72.

[4] YU J X, LI D, WU C Y, et al. Hydroxyfullerene as a novel coating for solid-phase microextraction fiber with sol-gel technology [J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 978(1): 37-48.

[5] LI X J, ZENG Z R, GAO S Z, et al. Preparation and characteristics of sol-gel-coated calix[4]arene fiber for solid-phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1023(1): 15-25.

[6] LI X J, ZENG Z R, ZHOU J J, et al. High thermal-stable sol-gel-coated calix[4]arene fiber for solid-phase microextraction of chlorophenols [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 509(1): 27-37.

[7] 王翊如.固相微萃取技术与气相色谱质谱联用在环境与临床毒物分析中的应用基础研究[D].厦门:厦门大学,1999:99-100.  
WANG Yi-ru. Study on application of solid phase microextraction combined gas chromatography mass spectrometry in analysis of environment and addicts [D]. Xiamen: Xiamen University, 1999:99-100.

[8] ZHOU Q X, WANG W D, XIAO J P, et al. Comparison of the enrichment efficiency of multiwalled carbon nanotubes, C<sub>18</sub> silica, and activated carbon as the adsorbents for the solid phase extraction of atrazine and simazine in water samples [J]. *Microchim Acta*, 2006, 152: 215-224.

[9] 王亭.固相微萃取——气相色谱检测水中酞酸酯的方法研究[D].武汉:华中科技大学,2003:28-26.  
WANG Ting. Study of solid phase microextraction combined gas chromatography determining PEs in water [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2003:28-26.

[10] 梁亚莉,殷斌志,胡小钟,等.衍生化固相微萃取-质谱法快速检测猪尿中的 $\alpha$ -受体兴奋剂[J].分析化学,2003,31(3):326-328.  
LIANG Ya-li, YIN Bin-zhi, HU Xiao-zhong, et al. quick analysis of  $\alpha$ -agonists in urine by solid phase microextraction with headspace derivatization and gas chromatography mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 31(3): 326-328.

[11] 袁铃,许大年.固相微萃取——气相色谱法测定水中的甲基膦酸[J].分析测试学报,2004,23(1):106-108.  
YUAN Ling, XU Da-nian. Determination of methylphosphonic acid in water by solid phase microextraction-GC [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2004, 23(1): 106-108.