

学校编码：10384  
学号：200225029

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学  
硕 士 学 位 论 文  
固相微萃取新型涂层的研制及在环境  
分析中的应用研究

Preparation of Novel Coatings for Solid Phase  
Microextraction and Application Study in  
Environmental Analysis

杨红丽

指导教师姓名：王小如 教授

王翊如 博士

专 业 名 称：分析化学

论文提交日期：2005 年 5 月

论文答辩日期：2005 年 6 月

学位授予日期：

答辩委员会主席：\_\_\_\_\_

评 阅 人：\_\_\_\_\_

2005 年 6 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月

## 摘 要

固相微萃取技术 (SPME) 作为一种无溶剂样品前处理技术, 自1989年由Pawliszyn提出之后, 以其萃取效率高、易于自动化、便携、安全等优点受到分析工作者的青睐, 迅速在环境分析、食品分析、生物医药等领域得到广泛的应用, 并实现了与多种分析仪器如气相色谱 (GC)、气相色谱质谱 (GC-MS)、高效液相色谱 (HPLC)、毛细管电泳 (CE) 及光谱技术的联用, 但有限的涂层材料又限制了固相微萃取技术的应用和发展, 因此发展高稳定性 (耐高温、耐有机溶剂)、高萃取效率、高选择性、具有专一性的固定相涂层材料是SPME技术发展的重要方向之一。

本文工作的研究目的是: 1、研制多种固相微萃取膜, 通过对膜厚度及紫外可见吸收光谱的讨论, 分析了其与光谱技术联用的可能性, 并研究了该类膜与光谱技术联用分析的应用情况。2、制备萃取效率、稳定性更高, 经济耐用的C18键合硅胶多孔固相微萃取涂层。评估自制纤维的吸附性能、重现性、使用寿命。3、应用自制固相微萃取纤维分析厦门西海岸及筲箕湖海水中邻苯二甲酸酯的含量。

全文分为五章: 第一章是文献综述部分, 首先对环境分析中常用的样品前处理方法进行了简要介绍, 着重综述了固相微萃取技术的萃取原理, 涂层的种类及发展状况及其在分析领域的应用, 并展望了其发展趋势。

第二章使用高效液相色谱反相填料—C18键合硅胶、比表面积为 $125\text{m}^2/\text{g}$ 的碳纳米管 (CNTs) 和耐水、耐有机溶剂的有机硅酮粘合剂, 制备了多孔的C18固相微萃取涂层和碳纳米管固相微萃取涂层, 采用SPME-GC-MS联用技术分析了邻苯二甲酸酯, 对两种涂层的各项性质进行表征。多孔C18涂层因C18键合硅胶的吸附表面积大、活性膜薄, 所以萃取速率快, 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) 30min 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 $10^3$ 以上; 与商品涂层PDMS和PA相比, 纤维的重现性与之相当, 而对邻苯二甲酸酯单位体积的吸附量可以与之相媲美。该C18键合硅胶多孔涂层具有较高的抵抗高温和有机溶剂的能力, 使用寿命长, 连续使用60次后, 萃取效果和表观形貌几乎未变。采用BSTFA (N, O-双(三甲基硅基)三氟乙酰胺) 衍生化吗啡实验中, 可以连续使用50次以上。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C18纤维稍长。

第三章建立了C18SPME-GC-MS联用技术分析海水中邻苯二甲酸酯的方法。实验结果表明该方法对邻苯二甲酸丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸二乙基己基辛酯 (DEHP) 具有良好的灵敏度和选择性, 线性范围分别是10-250 $\mu\text{g/L}$ 和5-100 $\mu\text{g/L}$  检测限分别是18.9 $\mu\text{g/L}$ 和5.3 $\mu\text{g/L}$ , 同时某海域海水中检测出邻苯二甲酸酯, 为邻苯二甲酸酯类环境标准的制定提供参考数据。其中部分码头海水中邻苯二甲酸酯的含量还比较高, 参照日本的环境标准, 已经在二级环境标准范围内, 需要引起我们的重视。

第四章基于紫外可见光谱分析系统, 用不同方法制备了甲基硅氧烷 (SE-30)、聚丙烯酸酯(PA)和聚乙二醇 (PEG20M) 固相微萃取膜。采用匀胶机高速旋转制备的 SE-30 膜, 厚度均匀, 在紫外可见光区的透光率高; 静态涂制得到的 PA 膜和采用溶胶凝胶技术制备的 PEG 膜在可见光范围的透光率高, 吸收低, 机械性能好, 此三种膜均可以用于与光谱技术联用的分析中。并且建立了 SE-30 固相微萃取膜-紫外可见光谱联用测定海水中石油烃的方法, 该 SE-30 固相微萃取膜对石油烃的富集倍数为 2450, 能在较短时间内完成吸附和脱附, 实现石油烃的快速测定, 且膜的重现性好, 同一片膜连续萃取 11 次的 RSD 为 10%, 回收率在 85.7%-101.4% 之间。

第五章将一定体积和浓度的壳聚糖的甲酸溶液倾倒在玻片上,80℃ 蒸干,并用稀碱浸泡,洗净晾干,得到壳聚糖固相微萃取膜,通过与交联壳聚糖膜的比较,初步分析了壳聚糖膜萃取叶绿素的机理。将壳聚糖固相微萃取膜与紫外可见光谱分析系统联用,分析了植物叶片中的叶绿素,并对实验影响因素如萃取的时间、能量提供方式、离子强度和 pH 等进行了优化。与测定叶绿素的传统方法相比,该方法结果准确可靠,且快速、方便,无二次污染。

关键词：固相微萃取, 气相色谱-质谱, 壳聚糖, 叶绿素, 邻苯二甲酸酯

---

## Abstract

Solid-phase microextraction ( SPME ) has been developing rapidly as a novel solvent-free sample-preparation technique since its initial introduction by Pawliszyn in 1989. It has distinct advantages over conventional extraction techniques such as high efficiency, easily automated, simple, portable and safety. SPME may be used widely combined with many analytic instruments such as gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, high performance liquid chromatography, capillary electrophoresis and spectroscopy et al. The development of this technique has, however, been hindered by the limited variety of SPME coating in practical application. It's evident that future advancements in SPME technology should greatly depend on new scientific breakthroughs, especially depend on the development of more efficient technologies for creating high selective or special coatings with high efficiency.

The objective of this work is to (1) prepare several SPME membranes, studying their ultraviolet-visible spectrum, the feasibility of combining with spectroscopy and developing the applications of home-made SPME membranes; (2) prepare several inexpensive practical coatings with high efficiency and stability, evaluating the performance of home-made coatings in terms of adsorption property, reproducibility and durability; (3) apply the home-made SPME to the analysis of phthalate esters in Xiamen's west coasts.

This dissertation consists of five chapters. In the first chapter, several sample preparations were simply introduced. The quantitative principles of SPME were emphatically summarized while the applications of different species of coatings were emphatically reviewed.

In the second chapter, two inexpensive SPME fibers, C18 bonded silica and carbon nanotubes (CNTs) have been developed. The analytical performances of the fibers were evaluated. They both had good adsorption

---

property the same as the commercial polydimethylsiloxane(PDMS) and polyacrylate(PA) fibers. The CNTs coated fiber took longer time to reach equilibrium than C18 bonded silica coated fiber. The mass transfer rate of the analysts was very fast. from the sample solution to the fiber when coated with C18 bonded silica stationary. Thus, the analysts might reach equilibrium quickly during SPME sampling and completely thermally desorbed. Both dimethyl phthalate (DMP) and diethyl phthalate (DEP) reached the equilibrium in 30mins in the experiment presented. The concentration factor of phthalate esters between C18 bonded silica stationary phase and sample solution is above  $10^3$ .

In the third chapter, a new SPME-GC-MS method is developed and successfully applied to the analyses of phthalate esters of seawater. For Butyl-benzyl phthalate (DBP) and Di-(2-ethyl hexyl) phthalate (DEHP), the linearity was 10-250 $\mu\text{g/L}$  and 5-100 $\mu\text{g/L}$  respectively, the detection limit was 18.9 $\mu\text{g/L}$  and 5.3 $\mu\text{g/L}$  respectively. Phthalate esters were detected in the seawater of west coast in Xiamen and Yuan-Dang Lake. The results may be useful when the environmental situation needs to be evaluated.

In the fourth chapter, polymethylsiloxane(SE-30), polyacrylate(PA) and polyethylene glycol (PEG) were made as SPME membranes using different coating techniques. SE-30 membrane was formed by the high-speed rotation of spin-coater, with high film uniformity and high transmittance. PA membranes were made directly by liquid polyacrylate while PEG membranes were made by sol-gel technique; Both of them also have many advantages, for instance, high transmittance, low absorbance, and good mechanical performance. All the before-mentioned SPME membranes may be well used when combined with ultraviolet-visible spectrophotometer.

In the fifth chapter, chitosan SPME membranes were made by its organic solution. The technical preparation flow is as following: solve the powder of

---

chitosan in 5% HCOOH, dump its transparent solution on a clean glass and vaporize the solution at 80 .The mechanism of chitosan membrane extracting chlorophyll was discussed simply. The chlorophyll in plant might be well analyzed by the SPME membrane combined with ultraviolet-visible spectrophotometer. The effects of sampling time, ionic strength and pH were optimized. Compared with traditional method, the method presented here was solvent-free, rapid, facility and reliable.

**Keywords:** Solid-phase microextraction, gas chromatography-mass spectrometry, chitosan, chlorophyll, phthalate esters



---

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>1 前言</b> .....	1
<b>2 环境分析中常用的样品前处理技术</b> .....	2
2.1 自动索氏萃取 ( Automated Soxhlet Extraction, ASE ) .....	3
2.2 加速溶剂萃取(Accelerated Solvent Extraction, ASE).....	3
2.3 超声波辅助萃取(Ultrasonic Assisted Extraction, UAE ).....	4
2.4 微波辅助萃取(Microwave-assisted Extraction, MAE).....	4
2.5 液膜萃取(Liquid Membrane Extraction, LME).....	5
2.6 超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction , SFE) .....	5
2.7 固相萃取 ( Solid Phase Extraction , SPE ) .....	6
2.8 固相微萃取 ( Solid-Phase Microextraction , SPME ) .....	7
<b>3 固相微萃取技术(SPME)</b> .....	7
3.1 SPME 简介.....	7
3.2 SPME 原理.....	8
3.3 SPME 涂层简介.....	11
3.3.1 商品化涂层.....	11
3.3.2 非商品化涂层.....	13
3.3.3 溶胶-凝胶技术在固相微萃取涂层制备中的应用.....	14
3.3.3.1 硅氧烷类涂层.....	15
3.3.3.2 冠醚类涂层.....	15
3.3.3.3 聚乙二醇类涂层.....	16
3.3.3.4 其它类型涂层.....	17
3.4 固相微萃取技术的应用.....	17

---

3.4.1 环境分析.....	17
3.4.2 其它方面的应用.....	18
3.4.2.1 形态分析.....	18
3.4.2.2 生物医药分析.....	18
3.4.2.3 食品分析.....	19
3.5 固相微萃取(SPME)联用技术.....	19
3.5.1 与气相色谱(GC)的联用.....	19
3.5.2 与液相色谱(HPLC)的联用.....	20
3.5.3 与毛细管电泳(CE)的联用.....	20
3.5.4 与其它技术的联用.....	20
<b>4 SPME 技术展望.....</b>	<b>21</b>
<b>5 参考文献.....</b>	<b>22</b>
<b>第二章 新型固相微萃取涂层的研制及表征.....</b>	<b>32</b>
<b>1 引言.....</b>	<b>32</b>
<b>2 实验部分.....</b>	<b>32</b>
2.1 仪器和试剂.....	32
2.2 SPME 纤维的制备.....	33
2.2.1 石英纤维表面预处理.....	33
2.2.2 C18 键合硅胶、碳纳米管(CNTs) SPME 纤维的制备.....	33
2.3 纤维性能表征.....	34
2.3.1 C18 键合硅胶、碳纳米管(CNTs) SPME 纤维的表面形态...34	
2.3.2 实验方法.....	34
<b>3 结果与讨论.....</b>	<b>36</b>
3.1 C18 及碳纳米管 SPME 对酞酸酯的选择离子(SIM) 色谱图.....	36

---

3.2 自制 SPME 纤维的精密度 .....	37
3.3 自制 SPME 纤维的富集倍数 (Concentration Factor,CF).....	37
3.4 自制 SPME 纤维与商品纤维单位体积萃取量的比较.....	41
3.5 吸附和解吸时间的评价.....	41
3.6 使用寿命的评价.....	44
3.7 C18 纤维的衍生化分析.....	44
<b>4 结论</b> .....	<b>49</b>
<b>5 参考文献</b> .....	<b>50</b>
<b>第三章 C18 固相微萃取-GC-MS 联用测定海水中的邻苯二甲酸酯</b> .....	<b>52</b>
<b>1 引言</b> .....	<b>52</b>
<b>2 实验部分</b> .....	<b>54</b>
2.1 仪器与试剂.....	54
2.2 色谱、质谱条件.....	55
2.3 标准溶液的配制.....	55
2.4 实验方法.....	55
2.5 仪器的稳定性.....	56
<b>3 结果与讨论</b> .....	<b>56</b>
3.1 色谱图及质谱图.....	56
3.2 萃取时间的影响.....	61
3.3 解吸时间的选择.....	61
3.4 离子强度对萃取的影响.....	61
3.5 搅拌速度和 pH 的影响.....	62
<b>4 样品测定</b> .....	<b>64</b>

---

4.1 样品采集及处理.....	64
4.2 工作曲线及检出限.....	64
4.3 样品测定结果.....	65
<b>5 厦门西海域邻苯二甲酸酯污染情况初步分析.....</b>	<b>65</b>
<b>6 参考文献.....</b>	<b>70</b>
<b>第四章 固相微萃取膜的研制及应用研究.....</b>	<b>71</b>
<b>1 引言.....</b>	<b>71</b>
<b>2 实验部分.....</b>	<b>71</b>
2.1 仪器和试剂.....	71
2.2 膜涂制流程.....	72
2.3 聚丙烯酸酯 ( PA ) 固相微萃取膜的研制.....	72
2.4 聚乙二醇 ( PEG ) 固相微萃取膜的研制.....	73
2.5 SE-30 固相微萃取膜的研制.....	74
2.5.1 SE-30 固相微萃取膜的制备.....	74
2.5.2 SE-30 固相微萃取膜-紫外可见光谱联用测定海水中的石油烃.....	76
<b>3 结果和讨论.....</b>	<b>76</b>
3.1 标准石油烃的吸收光谱.....	76
3.2 SE-30 膜对石油烃的吸附-时间曲线.....	77
3.3 SE-30 膜对石油烃的脱附-时间曲线.....	79
3.4 SE-30 膜对石油烃的富集倍数.....	79
3.5 重现性、检出限及回收率.....	79
3.6 实际样品测定.....	79
<b>4 结论.....</b>	<b>81</b>

---

<b>5 参考文献</b> .....	81
<b>第五章 壳聚糖固相微萃取膜的制备及其应用研究</b> .....	83
<b>1 壳聚糖固相微萃取膜的制备</b> .....	83
1.1 前言.....	83
1.2 实验部分.....	83
1.2.1 仪器与试剂.....	83
1.2.2 壳聚糖膜的制备.....	83
1.2.3 交联壳聚糖膜的制备.....	84
1.3 结果与讨论.....	84
1.3.1 膜的表面形态.....	84
1.3.2 红外光谱和 X 射线衍射分析.....	84
<b>2 固相微萃取膜在叶绿素测定中的应用研究</b> .....	87
2.1 前言.....	87
2.2 实验部分.....	88
2.2.1 仪器与试剂.....	88
2.2.2 固相微萃取化学芯片的制备.....	88
2.2.3 样品分析.....	88
2.2.4 本实验方法.....	88
2.2.5 传统方法.....	89
2.3 结果与讨论.....	89
2.3.1 萃取时间对萃取效率的影响.....	89
2.3.2 超声和搅拌对萃取的影响.....	90
2.3.3 离子强度的影响.....	91
2.3.4 pH 的影响.....	91

---

2.3.5 测量波长的选择.....	91
2.3.6 标准工作曲线.....	91
2.3.7 重现性与检出限.....	92
2.3.8 样品分析.....	92
<b>3 结论.....</b>	<b>92</b>
<b>4 参考文献.....</b>	<b>94</b>
在学期间已发表和待发表的论文.....	95
致谢.....	96

# 第一章 绪 论

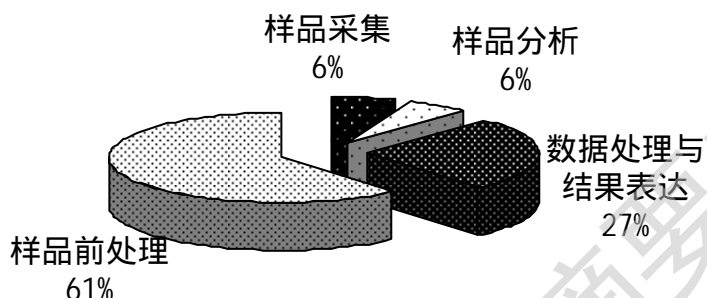
## 1 前言

环境是一个综合、复杂的体系,环境样品千差万别,几乎包括了气态、液态、固态等所有物质的各种形态,其组成又十分复杂,不但浓度很低,从 $10^{-6}$ 到 $10^{-9}$ ,甚至 $10^{-12}$ ,而且形态各异,因此样品预处理是环境样品进行各种仪器分析之前必需的且非常重要的一步。

对于一个具体的环境样品,究竟如何从众多的方法中去选择合适的方法,迄今为止,没有一种前处理方法能适合各种不同的样品或不同的被测对象。即使同一种被测物,由于所处的环境条件不同,可能要采用不同的前处理步骤。统计结果表明,样品分析的五个步骤中,样品前处理所需的时间占全部分析时间的百分之六十<sup>[1]</sup>,各步所占比率具体见图1-1,近三分之二的时间花在样品前处理上,并且分析方法百分之三十的误差是由样品前处理引起的。快速、简便、自动化的前处理技术不仅可以省时、省力,而且可以减少由于不同人员的操作及样品多次转移带来的误差,对避免使用大量溶剂及减少对环境的污染也有深远的意义。

根据样品的复杂程度,基体和待测物物理、化学性质的不同,可选用不同的预处理技术。传统的样品预处理技术,包括液-液萃取、索氏提取、层析、蒸馏、吸附、结晶、过滤、沉淀、离心、冷冻干燥、衍生反应等<sup>[2]</sup>,但这些方法普遍具有消耗有机溶剂多、处理时间长、操作步骤多的缺点,一般还会带来因待测物的损失或沾染产生的误差,这些问题的存在使样品前处理成为整个分析测定过程中最费时、费力,也最容易引进误差的一个环节,因此样品前处理的研究成为当今分析化学领域中最活跃的前沿课题之一。

图 1-1 样品分析各步骤与分析所用总时间的比率



## 2 环境分析中常用的样品前处理技术

根据是否使用有机溶剂,可以把环境分析中常用的样品前处理技术分为两大类:有机溶剂萃取样品前处理技术和无溶剂样品前处理技术。

有机溶剂萃取样品预处理技术主要包括自动索氏萃取(Automated Soxhlet Extraction, ASE)、加速溶剂萃取(Accelerated Solvent Extraction, ASE)、超声波辅助萃取(Ultrasonic Assisted Extraction, UAE)、微波辅助萃取(Microwave-assisted Extraction, MAE)、液膜萃取(Liquid Membrane Extraction, LME)。这些技术和方法在萃取效率、选择性方面各有其独特的优点,可应用于不同的化合物和基体。

无溶剂样品处理方法主要分为气相萃取、膜萃取和吸附萃取三部分,其中气相萃取包括顶空萃取(Headspace)和超临界流体萃取(SFE),吸附萃取包括固相萃取(SPE)和固相微萃取(SPME)。

### 2.1 自动索氏萃取 (Automated Soxhlet Extraction, ASE)



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库