

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520071150932

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

新型固相微萃取涂层的制备及其
在环境检测中的应用

The Preparation of New Solid-Phase Microextraction Coatings
and Their Applications in Environmental Detection

陈文锋

指导教师姓名: 陈 曦 教 授

专业名称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2010 年 06 月

论文答辩日期: 2010 年 06 月

学位授予日期: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈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其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 前言.....	1
1.1 固相微萃取技术及原理.....	1
1.2 固相微萃取的影响因素.....	3
1.2.1 萃取温度和萃取时间的影响.....	3
1.2.2 搅拌速率的影响.....	4
1.2.3 离子强度的影响.....	4
1.2.4 解析温度和解析时间的影响.....	4
1.3 固相微萃取涂层的种类.....	4
1.3.1 商品化 SPME 萃取头涂层.....	4
1.3.2 新型 SPME 萃取头涂层.....	5
1.4 SPME 涂层的制备技术.....	6
1.4.1 直接涂渍法.....	6
1.4.2 溶胶-凝胶法.....	6
1.4.3 电化学聚合法.....	7
1.4.4 黏合剂法.....	7
1.4.5 直接制备法.....	7
1.4.6 液相沉积法.....	8
1.5 碳纳米管在 SPME 技术中的应用.....	8
1.6 Nafion 在 SPME 技术中的应用.....	10
1.7 吡咯在 SPME 技术中的应用.....	11
1.8 本文的研究背景和主要研究内容.....	12
1.8.1 研究背景.....	12
1.8.2 研究内容.....	12
参考文献.....	14
第二章 MWCNTs/Nafion 涂层纤维固相微萃取-气相色谱法分析环境 水样中的极性芳香族化合物.....	19
2.1 引言.....	19
2.2 实验部分.....	20
2.2.1 实验仪器与试剂.....	20
2.2.2 色谱条件.....	21
2.2.3 SPME 过程.....	21
2.2.4 优化的 SPME 条件.....	21
2.3 结果与讨论.....	21
2.3.1 MWCNTs/Nafion SPME 涂层的制备.....	21
2.3.2 MWCNTs/Nafion 涂层的性能考察.....	22

2.3.2.1 MWCNTs/Nafion 涂层的萃取能力比较.....	22
2.3.2.2 MWCNTs/Nafion 涂层的扫描电镜 (SEM) 表征.....	23
2.3.2.3 MWCNTs/Nafion 涂层的耐有机溶剂性能的考察.....	24
2.3.2.4 MWCNTs/Nafion 涂层的耐酸碱性能的考察.....	25
2.3.2.5 与商品化萃取头 PA 的比较.....	26
2.3.2.6 MWCNTs/Nafion 涂层的使用寿命.....	27
2.3.3 SPME 条件的优化	27
2.3.3.1 萃取温度的影响	27
2.3.3.2 萃取时间的影响	28
2.3.3.3 搅拌速率的影响	29
2.3.3.4 离子强度的影响	29
2.3.3.5 溶液 pH 值的影响	30
2.3.3.6 解析温度和解析时间的影响	30
2.3.4 方法的精密度、检测限及线性范围	31
2.3.5 实际样品分析.....	32
2.4 小结	33
参考文献	35
第三章 MWCNTs/Ppy 涂层纤维固相微萃取-气相色谱法分析环境水样	
中的拟除虫菊酯类农药	38
3.1 引言	38
3.2 实验部分	39
3.2.1 实验仪器与试剂.....	40
3.2.2 色谱条件.....	40
3.2.3 SPME 过程.....	40
3.2.4 优化后的固相微萃取条件.....	40
3.3 结果与讨论	40
3.3.1 MWCNTs/Ppy SPME 涂层的制备	41
3.3.1.1 MWCNTs/Ppy SPME 涂层的制备原理.....	41
3.3.1.2 MWCNTs/Ppy SPME 涂层的制备过程.....	42
3.3.2 MWCNTs/Ppy 涂层的性能考察	43
3.3.2.1 自制 SPME 涂层的扫描电镜 (SEM) 表征.....	43
3.3.2.2 自制 SPME 涂层的萃取能力比较	45
3.3.2.3 MWCNTs/Ppy SPME 涂层的化学稳定性能的考察.....	45
3.3.2.4 与商品化萃取头的比较	47
3.3.3 色谱分离.....	48
3.3.4 SPME 条件的优化.....	49
3.3.4.1 萃取时间和萃取温度的影响	49
3.3.4.2 搅拌速率的影响	50
3.3.4.3 离子强度的影响	51
3.3.4.4 溶液 pH 值的影响	52
3.3.4.5 解析温度和解析时间的影响	52
3.3.5 方法的精密度、检测限及线性范围.....	53

3.3.6 样品分析.....	54
3.4 小结.....	54
参考文献.....	56
总结和展望.....	60
在学期间发表的论文.....	60
致谢.....	61

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Chinese Abstract	I
Abstract.....	III
Chapter I Instroductio	1
1.1 principles of SPME	1
1.2 Influence factors of SPME	3
1.2.1 Influence of extraction time and temperature	3
1.2.2 Influence of stirring rate.....	4
1.2.3 Influence of ion strength	4
1.2.4 Influence of desorption time and temperature	4
1.3 SPME coatings	4
1.3.1 Commercial SPME coatings	4
1.3.2 Novel SPME coatings	5
1.4 The preparation of SPME coatings	6
1.4.1 Physical deposition	6
1.4.2 Sol-gel.....	6
1.4.3 Electrochemical deposition	7
1.4.4 Adhesive method	7
1.4.5 Derect preparation method.....	7
1.4.6 Liquid phase deposition	8
1.5 CNTs in the application of SPME.....	8
1.6 Nafion in the application of SPME.....	10
1.7 Ppy in the application of SPME.....	11
1.8 The background and research contents	12
1.8.1 The background	12
1.8.2 Research contents.....	12
Reference	14
Chapter II SPME-GC analysis PACs in natural water samples using MWCNTs/Nafion coated fiber	19
2.1 Introduction.....	19
2.2 Experimental	20
2.2.1 Instruments and reagents.....	20
2.2.2 Chromatographic conditions	21
2.2.3 SPME experiments.....	21
2.2.4 Optimiaztion SPME conditions	21
2.3 Results and discussions.....	21
2.3.1 Preparation of MWCNTs/Nafion coated fiber.....	21
2.3.2 Inspection of MWCNTs/Nafion coated fiber	22

2.3.2.1 Comparison of home made MWCNTs/Nafion coated fibers	22
2.3.2.2 SEM images of MWCNTs/Nafion coated fiber	23
2.3.2.3 Organic stability of MWCNTs/Nafion coated fiber	24
2.3.2.4 Acid and alkaline resistance of MWCNTs/Nafion coated fiber	25
2.3.2.5 Comparison with commercial PA fiber	26
2.3.2.6 Service life of MWCNTs/Nafion coated fiber	27
2.3.3 Optimization of SPME conditions	27
2.3.3.1 Influence of extraction temperature	27
2.3.3.2 Influence of extraction time	28
2.3.3.3 Influence of stirring rate	29
2.3.3.4 Influence of ion strength	29
2.3.3.5 Influence of pH value	30
2.3.3.6 Influence of desorption time and temperature	30
2.3.4 Analytical performance	31
2.3.5 Real sample analysis	32
2.4 Conclusions	33
Reference	35

Chapter III SPME-GC analysis Pyrethroid in natural water

samples using MWCNTs/Ppy coated fiber 38

3.1 Introduction	38
3.2 Experimental	39
3.2.1 Instruments and reagents	39
3.2.2 Chromatography conditions	40
3.2.3 SPME experiments	40
3.2.4 Optimiaztion SPME conditions	40
3.3 Results and discussions	40
3.3.1 Preparation of MWCNTs/Ppy SPME coatings	41
3.3.1.1 Preparation principle of MWCNTs/Ppy coated fiber	41
3.3.1.2 Preparation process of MWCNTs/Ppy coated fiber	42
3.3.2 Inspection of MWCNTs/Ppy coated fiber	43
3.3.2.1 SEM images of MWCNTs/Ppy coated fiber	43
3.3.2.2 Comparison of home made MWCNTs/Ppy coat fibers	45
3.3.2.3 Chemical stability of MWCNTs/Ppy coated fiber	45
3.3.2.4 Comparison with commercial SPME fibers	47
3.3.3 Chromatographic separation	48
3.3.4 Optimization of SPME conditions	49
3.3.4.1 Influence of extraction time and temperature	49
3.3.4.2 Influence of stirring rate	50
3.3.4.3 Influence of ion strength	51
3.3.4.4 Influence of pH value	52
3.3.4.5 Influence of desorption time and temperature	52
3.3.5 Analytical performance	53

3.3.6 Real sample analysis	54
3.4 Conclusions	54
Reference	56
Summary and Outlook	60
Publications during the study	60
Acknowledgements	61

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

近年来,随着人们环保意识的增强,出现了一些新兴的无溶剂和少溶剂的样品前处理技术,固相微萃取技术就是新发展的一种无溶剂萃取技术,具有操作简单、分析时间短、样品需要量小、可以与气相色谱仪和高效液相色谱仪在线联用等优点。现有的商品化 SPME 萃取纤维普遍存在着机械强度低、耐热耐有机溶剂性能差、容易损害、使用寿命短、且价格昂贵等缺点。虽然国内外很多科研工作者研制了不少新型的 SPME 萃取纤维,但这些自制的纤维仅解决了商品化纤维的部分问题。因此,开发经济有效、选择性强、稳定性好、寿命长的涂层材料为本文的研究目的。

本论文共分三章。

第一章,文献综述,主要介绍 SPME 技术原理及其发展现状,以及多壁碳纳米管、Nafion、聚吡咯等新型材料在 SPME 中的应用。

第二章,成功制备了MWCNTs/Nafion SPME涂层,并应用于环境水样中PACs的萃取分离。扫描电镜图表明,MWCNTs/Nafion涂层的表面具有较多的空洞,且分布较为均匀,比表面积大。MWCNTs/Nafion涂层对PACs的萃取效率明显高于商品化PA萃取头。实验对萃取时间,搅拌速率,解吸温度,解吸时间等实验条件进行了优化,在优化的实验条件下,5种PACs的线性范围为 $0.01-10\mu\text{g mL}^{-1}$ (间硝基苯胺为 $0.005-10\mu\text{g mL}^{-1}$,间甲酚的线性范围为 $0.001-10\mu\text{g mL}^{-1}$),检测限为 $0.03-0.57\text{ ng mL}^{-1}$ 。同一根MWCNTs/Nafion纤维的相对标准偏差小于7.5%之间($n=7$),不同根MWCNTs/Nafion纤维之间的相对标准偏差低于10.0%($n=5$)。采用5种PACs的浓度皆为 $1\mu\text{g mL}^{-1}$ 的标准水样,进行加标回收实验,加标回收率在83.3到106.0%之间。

第三章,本章采用电化学方法制备MWCNTs/Ppy涂层纤维,考察其对环境水样中拟除虫菊酯类农药的萃取效率,建立了这些化合物的SPME-GC测定方法,并将其应用于环境水样中拟除虫菊酯类农药的检测。实验结果表明,MWCNTs/Ppy涂层独特的结构和性质使涂层纤维具有良好的化学稳定性能,使用寿命长,对拟除虫菊酯类农药具有较好的萃取能力,其萃取效率优于商品化的PDMS和PDMS/DVB萃取头。在优化后的实验条件下,所建立的分析方法的线性

范围为 $0.001-10 \mu\text{g mL}^{-1}$ （氰戊菊酯为 $0.005-10\mu\text{g mL}^{-1}$ ），检测限为 $0.12-0.43 \text{ ng mL}^{-1}$ ，回收率为83-112%，可以满足实际定量分析的要求。

关键词：固相微萃取；多壁碳纳米管；Nafion；聚吡咯；极性芳香族化合物；拟除虫菊酯类农药

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Solid-Phase Microextraction (SPME) is a novel solvent-free sample-preparation technique and combines sampling, isolation and enrichment in one step. Also, its simplicity of use, relatively short sample processing time, small sample requirement and feature of easy coupling to GC and HPLC. However, there are some disadvantages in commercial SPME fibers, such as low mechanical strength, instability and swelling in organic solvents, easy breakage, short service life and high price.

This dissertation includes three chapters:

In chapter I, the principle and development of SPME was introduced. In addition, MWCNTs, Nafion, polypyrrole and other new materials in the application of SPME were presented.

In chapter II, A novel solid-phase microextraction (SPME) fiber coated with multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)/Nafion was developed and applied for the extraction of polar aromatic compounds (PACs) in natural water samples. The characteristics and the application of this fiber were investigated. Electron microscope photographs indicated that the MWCNTs/Nafion coating with average thickness of 12.5 μm was homogeneous and porous. The MWCNTs/Nafion coated fiber exhibited higher extraction efficiency towards polar aromatic compounds compared to an 85 μm commercial PA fiber. SPME experimental conditions, such as fiber coating, extraction time, stirring rate, desorption temperature and desorption time, were optimized in order to improve the extraction efficiency. The calibration curves were linear from 0.01 to 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for five PACs studied except p-nitroaniline (from 0.005 to 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$) and m-cresol (from 0.001 to 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$), and detection limits were within the range of 0.03 to 0.57 ng mL^{-1} . Single fiber and fiber-to-fiber reproducibility were less than 7.5 (n=7) and 10.0 % (n=5), respectively. The recovery of the PACs spiked in natural water samples at 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ranged from 83.3 to 106.0 %.

In chapter III, a novel SPME fiber coated with MWCNTs/Ppy was prepared by electrochemical method and used for the extraction of Pyrethroid in natural water

samples. The results showed that the MWCNTs/Ppy coated fiber has high organic stability, remarkable acid and alkaline resistance. In addition, MWCNTs/Ppy coated fiber was effective and superior to commercial PDMS fiber and PDMS/DVD fiber in extracting the pyrethroid pesticides studied in natural water samples. Under optimized conditions, the calibration curves were linear from 0.001 to 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ for six Pyrethroid studied pesticides studied except fenvalerate (from 0.005 to 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$), and detection limits were within the range of 0.12 to 0.43 ng mL^{-1} . The recovery of the Pyrethroid spiked in natural water samples at 10 ng mL^{-1} ranged from 83 to 112 %.

Keywords: SPME; MWCNTs; Nafion; Ppy; PACs; Pyrethroid

第一章 前言

样品前处理是化学分析过程中最关键的步骤之一，其目的在于对样品中的目标物进行预富集并尽量减少其它共存物质的干扰。传统的样品前处理技术包括液-液萃取、索氏提取、蒸馏等大多都需要消耗大量有机溶剂、处理时间长、操作繁琐、危害人体健康、容易对环境造成污染。因此，发展一种有机溶剂用量少甚至无需有机溶剂，操作简单，费用低廉的样品前处理技术成为分析工作的研究热点之一。固相微萃取技术的出现在一定程度解决了上述的问题。

固相微萃取（Solid phase microextraction, SPME）是 90 年代兴起的一种新型的无溶剂化样品前处理技术。它的概念最先由加拿大的 Waterloo 大学的 Pawliszyn^[1]和他的同事提出。固相微萃取技术是在固相萃取技术的基础上发展起来的一种萃取分离技术，利用均匀涂渍在石英纤维上的圆柱状吸附剂涂层进行萃取，由于其萃取相的体积远远小于样品的体积而被称为微萃取。固相微萃取集采样、萃取、浓缩、进样于一体，无需有机溶剂，能够与气相色谱或者液相色谱等联用，具有操作简单方便，重现性好等特点。因此，SPME 的出现就立即引起了人们的关注。1993 年 SPME 成功实现了商品化，并于 1994 年获得匹兹堡分析大会发明奖。近二十年来这一技术处于不断发展中并越来越多的应用于实际样品分析中^[2-10]。

1.1 固相微萃取技术及其原理

SPME 装置类似普通的样品注射器，由手柄和萃取头两部分组成（见图 1.1）。萃取头是一根表面涂有不同固定相或者吸附剂的熔融石英纤维，固定在不锈钢的活塞上，外套一根内径较大的不锈钢针管，用以保护里面的石英纤维。通过手柄的向下推动和向上推动，控制萃取头在钢管内伸缩。当萃取头涂层暴露在样品中时，涂层可以从液态（气态）基质中吸附/吸收目标物，经过一段时间的萃取，使萃取头涂层上富集了一定量的目标物，联用气相色谱仪（GC）或者液相色谱仪（HPLC）对目标物进行分析检测。

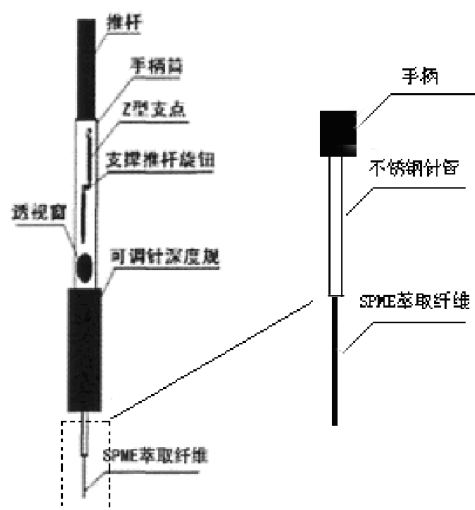


图 1.1 SPME 装置

Fig.1.1 Instrument of SPME

SPME 方法是一个基于待测物质在样品（气相或液相）与 SPME 涂层中分配平衡的萃取过程。SPME 过程是将萃取头涂层暴露于样品中，根据“相似相溶”原理^[11]，通过萃取头上的涂层对样品中的目标物进行萃取和预富集。在萃取过程中，待测目标物的分布受其在样品基质和萃取头涂层中的分配平衡所控制，被萃取量受 k 、 V_f 、 V_s 、 C_0 等因素影响，具体可用如下方程式表示：

$$n = \frac{kV_f C_0 V_s}{(kV_f + V_s)} \quad 1-1$$

式中： n 为萃取平衡后目标物的被萃取量， k 为目标物在基质和萃取头涂层中的分配系数， V_f 和 V_s 分别为萃取头涂层和样品的体积， C_0 为目标物在样品中的初始浓度。从式 1-1 可以看出，萃取平衡后目标物的被萃取量 n 与萃取时间没有关系，当萃取达到平衡后， n 将不再随着萃取时间的增加而增加。保持样品的体积不变，使用同一根萃取头（萃取体积和分配系数不变），则该萃取头所吸附的分析物的量与初始浓度成正比，可以通过分析结果得到的目标物的被萃取量 n ，推算出目标物在样品中的初始浓度 C_0 ，方便进行定量分析。当样品体积很大时（ $V_f \gg kV_s$ ），上式可以简化为：

$$n = kV_f C_0 \quad 1-2$$

萃取平衡后目标物的被萃取量 n 与分配系数 k 、涂层的体积 V_f 和目标物的初始浓

度 C_0 成正比。因此，可以通过选择分配系数较高的固定相或者吸附剂作为涂层或者增大涂层的体积来提高固相微萃取方法的检测限。除此以外，从式 1-2 中可以看出， n 与样品的体积 V_s 无关，当使用同一萃取头时，分配系数 k 是固定值， n 与 C_0 呈线性关系，即为 SPME 的定量基础。有的萃取头的涂层较厚，要达到萃取平衡所需要的时间较长，这就违背了 SPME 技术快速检测的初衷。在这种情况下，Ai^[12]提出了 SPME 非平衡理论，很好地解决了这一问题。在萃取平衡到达前，当萃取时间 t 保持不变时，萃取相上目标物的被萃取量 n 可表达为：

$$n = \frac{k_0 k V_f C_0 V_s}{(k V_f + V_s)} \quad 1-3$$

式中， k_0 为一常数， k 为目标物在基质和萃取头涂层中的分配系数， V_f 和 V_s 分别为萃取头涂层和样品的体积， C_0 为待测目标物在样品中的初始浓度。从式 1-3 可以看出，在分析过程中使用同一根 SPME 萃取头，保持样品体积不变，则

$\frac{k_0 k V_f C_0 V_s}{(k V_f + V_s)}$ 的值为常数， n 与 C_0 呈线性关系，这为非平衡情况下的萃取提供了定

量分析的理论基础。当萃取平衡时间较长时，可以选择较短的萃取时间进行定量分析，但是在分析过程中其它实验条件（如萃取头涂层、样品体积、萃取温度、搅拌速度、离子强度等）必须保持一致。

1.2 固相微萃取的影响因素

在 SPME 过程中，可以根据样品中待测目标物性质的不同而选择将萃取头浸入样品溶液中（直接 SPME）或置于样品溶液上方（顶空 SPME）。影响 SPME 萃取效率的因素有很多，如萃取温度、萃取时间、搅拌速率、离子强度、解析温度和解析时间等。

1.2.1 萃取温度和萃取时间的影响

萃取温度对萃取头的萃取效率有两方面的影响：一方面，随着温度的升高，其扩散系数和亨利系数变大，萃取平衡时间变短；另一方面，随着温度的升高，目标物在萃取相上的分配系数却随温度的升高而降低，萃取量减少，萃取效率降低。萃取时间即萃取达到吸附平衡所需的时间。在 SPME 过程的初始阶段，萃取量迅速增加，随着时间的增长，萃取量越来越大，逐渐趋向平衡，萃取速度则越

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 for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库