

## 固相微萃取法 - 气相色谱 - 质谱联用技术简化分析生活污水

夏东升,李海燕,谭远友,阮新潮,曾庆福

(武汉科技学院 环境科学研究所,湖北 武汉 430073)

摘要:用不同的固相微萃取(SPME)针头结合气相色谱-质谱分析对生活污水进行提取、浓缩、分离、测定,对照结果表明,用聚硅氧烷涂层可以减少一次分析化合物的种类,提高分析的准确性。

关键词:固相微萃取法;生活污水;简化分析

中图分类号:O657.1

文献标识码:B

文章编号:1009—5160(2002)03—0001—03

生活污水成分复杂,对其中含量低的化合物的测定时会产生干扰,分析前必须经过粗分离。常规处理方法有液液萃取、顶空法、固相萃取、超临界流体萃取和吹扫捕集等,这些方法具有不同特点,可以一定程度上解决样品粗分离、纯化问题,但是也存在不同程度的局限性。比如液液萃取法耗时长、操作繁琐、容易引入污染、且有机溶剂的大量使用将造成污染。顶空法简便、易操作但是方法灵敏度低,不适于低含量样品的检测,固相萃取法近年来发展比较迅速,它简单、快速、试剂用量少、萃取效率高,但是需要进行多步骤操作;超临界流体萃取和吹扫捕集法实现了在线自动分析操作,适用范围广,分析速度快,较之其它样品处理方法有一定的优越性,但是两种设备均比较昂贵,且要求分析者具备较高的理论和实践经验。固相微萃取法自其出现以来发展十分迅速,这种无溶剂的样品预浓缩方法具有操作简便、低消耗、装置小型化且价格低廉,集样品采集、浓缩、释放、测定于一体,可进行在线分析,因此,固相微萃取在有机污染物分析检测上具有极大的应用潜力。

本研究制备了两种固相微萃取涂层,并用实际生活污水进行测试,结果表明,这两种涂层可以减少检测的种类,提高分析的准确性。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验原理

当固相微萃取系统达动态平衡时,目标化合物在样品溶液或固体样品中、在样品上部顶空及在固相萃取膜上进行分布。当化合物在涂层及表面达到平衡时,化合物的浓度可以用下式表示:

$$n = C_o V_s V_f K_1 K_2 / (V_f K_1 K_2 + V_h K_2 + V_s)$$

式中, $n$ :被萃取到膜上的待测物浓度; $V_s$ 、 $V_f$ 、 $V_h$ :分别为固相、样品及顶空的体积; $K_1$ 、 $K_2$ 为待测物在萃取膜和顶空、顶空和样品间的分配系数。在严格控制分析条件下,样品中目标化合物的浓度可以定量计算。

#### 1.2 试剂和仪器

生活污水:实验室自制;SPME装置,自制;气相色谱/质谱联用仪/吹扫捕集,美国安捷伦公司。对应参数:MS气相色谱参数:色谱柱:HP-5MS,30m×0.25mm,载气:He,1mL/min,进样口温度:250,起始温度40,10/min升至250;无分离;离子源:EI,电子能量:70ev,进样时间,1min;样品对照谱库:NIST。生物显微镜(上海生物分析仪器厂)。

#### 1.3 固相微萃取涂层的制备

聚苯乙烯涂层的制备:取1.5毫升苯乙烯,加入少量偶氮二乙丁腈,在60下保温2小时,取已活化的硅纤维进行涂覆,然后在大约30干燥2天后备用。

收稿日期:2002-05-09

作者简介:夏东升(1971-),男,博士,研究方向:环境监测。

基金项目:武汉科技学院基金资助项目(2002年度)。

硅氧烷涂层的制备：将硅纤维插入六甲基硅氮烷中，在 90 烘 12 个小时，取出进行干燥后备用。

### 1.4 实验步骤

固相微萃取法：在样品瓶里加入 10ml 样品，保持温度恒定，在缓慢搅拌的条件下将萃取针插入生活污水的样品中，固定萃取 1 分钟，在色谱进样口热解析 3 秒钟，然后在选定的色谱条件下进行检测。

吹扫捕集法：将水溶液倒入吹扫捕集仪，通过富集阱进行富集，然后用高纯氮气进入气相色谱 - 质谱联用仪在选定的色谱条件下进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的制备

本试验中应用硅纤维作为固相微萃取的基质，硅纤维表面的硅羟基呈极性，不利于有机化合物的吸附与萃取，有控制地改变纤维表面的性质可以改变表面吸附性能，使之有选择性的吸附有机物，剔出部分有机物，从而达到分离的目的。

聚苯乙烯的制备利用苯乙烯在偶氮二乙丁腈引发下生成聚合物原理，制备固相微萃取的涂层，聚合的温度为 60。结果表明：聚合时间过短使涂覆难度增加，其原因可能由于聚合时间短，聚合的分子量小，在涂覆时不能有效的包结在硅纤维的表面，导致涂层易碎易剥落；时间过长则有固化现象出现，在本试验中所选用的条件为 2 小时，可保证方便涂覆。

聚硅烷有机涂层是利用硅氮烷在与硅羟基的缩合作用，在加热的条件下，水解生成聚硅烷在硅纤维表面形成有机涂层，结果表明：制备聚硅烷涂层相对简单，可以比较好的控制涂层的覆盖率。

### 2.2 涂层的厚度

涂层的厚度可由显微镜进行测量，聚苯乙烯涂层的厚度可以达到 40μm 左右，且表面呈皱纹状，表明涂层有较大比表面积，有利于萃取较低浓度的化合物。聚硅烷则比较平滑膜厚约为 7μm。

### 2.3 涂层的牢结度

涂层的牢结度可由温度的反复变化下涂层的碎裂程度来测试 结果表明：在 250 和室温下反复变换可使聚苯乙烯表面出现龟裂以至脱落；聚硅烷表面经反复测试并未观察到此现象。这可能

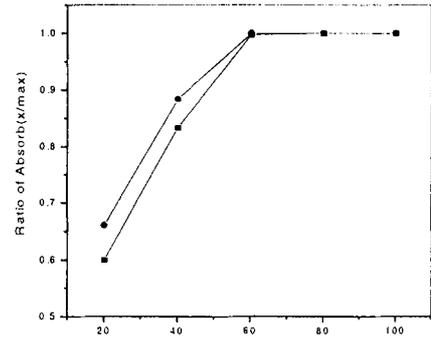


图 1 涂层吸附化合物的浓度与最大吸附浓度的比值随时间的变化

(■) 聚硅烷涂层; (●) 聚苯乙烯涂层

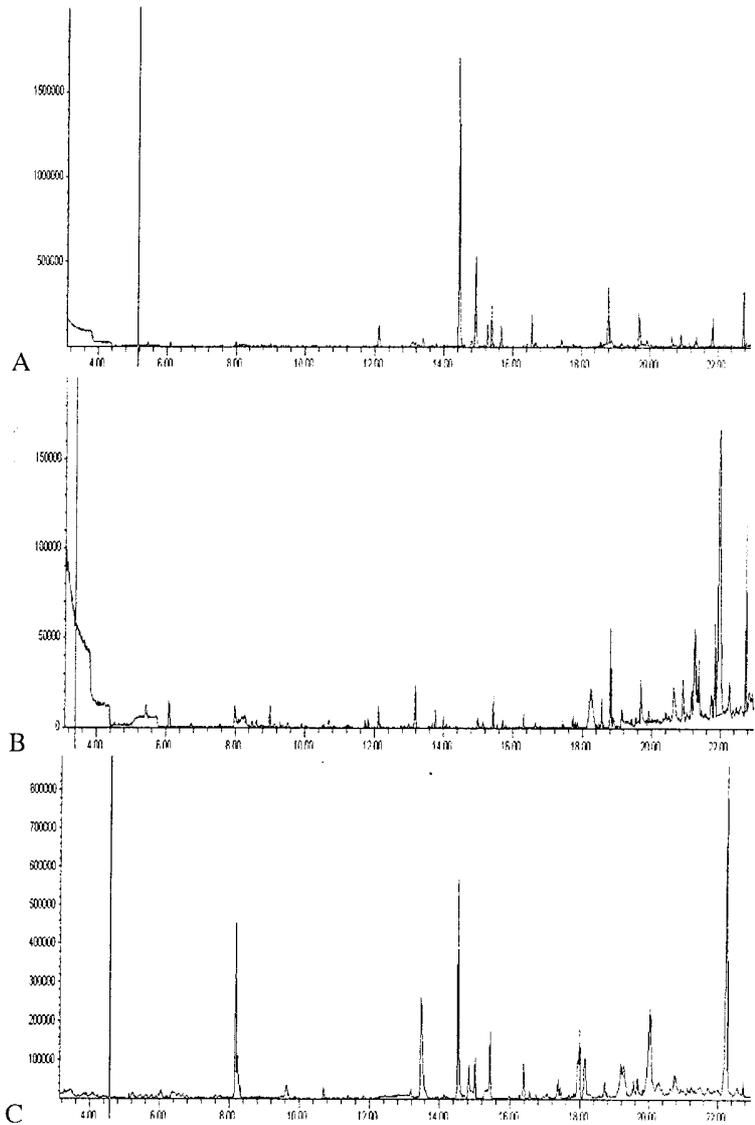


图 2. 不同进样方法下生活废水的分离图谱  
A. 聚硅烷涂层法; B. 聚苯乙烯涂层法; C. 吹扫捕集法;  
气相色谱及质谱条件如试验部分 1.2 所示

是由于聚苯乙烯质脆易裂,且与硅的极性表面不能紧密结合,导致碎列脱落现象出现。而聚硅烷与硅表面以醚键相结合,

结合紧密,不易脱落。此结果也表明,化学键合相制备的固相微萃取装置在气相中应用具有优势。

#### 2.4 涂层吸附化合物的平衡时间

涂层吸附化合物的速度用检测到的最大吸收峰高与所测的时间的峰高相比较结果如图1,由图可知,二种涂层在1分钟内吸附即可达到平衡,聚苯乙烯的吸附相对应化合物的速度大于聚硅烷涂层。这可能与其表面的物理性质有关。

#### 2.5 应用

分别用固相微萃取法与吹扫捕集法进行实验,其结果如图1所示。

由图1可知:使用不同的进样方法,能够检测到的化合物的数目及浓度有比较大的差别。如图2(C)所示,用吹扫捕集的方法可以获得比较高的灵敏度,但是由于其吹扫富集能力较强,可以捕获大多数易挥发化合物,分离分析时,出现峰形叠加的现象,给分析复杂样品带来的困难;可能由于聚苯乙烯涂层的吸附能力较强,测出的峰数也有所增加(如图2(B)所示),且没有达到基线分离,说明此涂层不适合于此废水的测定;比较而言,而聚硅烷涂层可以选择性吸附非极性化合物,如图2(A)所示,基线平稳,化合物可以基线分离,提供比较准确的分析数据。

#### 参考文献:

- [1] Arthur C., Pawliszyn J..Solid phase microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers[J]. Anal. Chem., 1990, 62: 2145~2148.
- [2] Zhang Z.,Yang M.,Pawlixzyn J..Solid phase microextraction[J].Anal. Chem., 1994, 66(17):844A~852A.
- [3] Pawliszyn J., Potter D..Detection of Substituted Benzenes in Water at the pg.ml-1 Level Using Solid phase Microextraction and Gas Chromatography-Ion Trap Mass Spectrometry[J]. J Chromatogr., 1992,625:247.
- [4] Smaele T D., Moens L., Sandra P..Determination of Organometallic Compounds in Surface Water and Sediment Samples with SPME-CGC-ICPMS[J].Mikrochim. Acta, 1999, 130:241.
- [5] Poerschmarm J., Kopinke F D., Pawliszyn J.. Solid Phase Microextraction to Study the Sorption of Organotin Compounds onto Particulate and Sissolved Humic Organic Matter[J].Envinon. Sci. Technol., 1997, 31:362.

## Simplyfying the Analysis of City Dirty Water with Solid Phase Microextraction

XIA Dong-sheng, LI Hai-Yan, TAN Yuan-you, RUAN Xin-chao, ZENG Qing-fu

(Research Institute of Environmental Science, Insitute of Wuhan science and technology, Wuhan Hubei 430073,China)

**Abstract:** The compriasion of analysis of city dirty water with different solid phase microextraction material has been performed. The result indicates that the solid phase made of poly-silicane is suitable to analyze the city dirty water.

**Key words:** Solid Phase Microextraction; city dirty water; simplyfying the analysis