

样品前处理

一、固相微萃取(SPME)

在对复杂样品中的有机物进行分析时，通常采用的是液液萃取、固相萃取和超临界萃取等萃取技术。但这些方法都存在不同程度上的缺陷，如：费用高、操作复杂、时间长及使用对人体及环境有害的有机溶剂。

创建于1989年、现由美国SUEPICO公司拥有独家专利并不断研发创新的固相微萃取(Solid Phase MicroExtraction)技术，克服了传统样品预处理技术的缺陷，它无需溶剂、灵敏、装置简单操作方便，直接以顶空方式或浸入方式从样品中萃取采集挥发、半挥发和非挥发性的化合物，然后直接进样到GC(包括GC/MS)或HPLC进行分离分析。

特点:简单、快速、灵敏，集采样、萃取、浓缩、进样于一体

- 简单: 没有溶剂的介入，操作异常方便
- 快速: 与传统样品预处理技术相比可节省大量操作时间
- 经济: 无溶剂、注射器成本，每个萃取头可以反复使用50次以上(最多时可达200次以上)
- 灵敏: 满足定性与定量的需要
- 环保: 无需任何溶剂，使操作人员的工作环境得以改善，同时减少实验室的废液排出量
- 适用性: 可随身携带、现场采样; 可在任何型号的GC或HPLC仪器上直接进样

组成及原理:

SPME由手柄(holder)和萃取头(fiber)两部分构成，状似改装后的色谱注射器。萃取头是一根涂布了一定厚度的色谱固定相膜或吸附剂膜的熔融石英纤维，接不锈钢丝，外套中空细不锈钢针管(用于保护纤维头，及采样或进样时穿刺隔垫)，纤维头可在针管内伸缩。相应于联用的分析仪器装置(气相自动进样器、高效液相接口和气相色谱仪进样口)，手柄分为自动进样式和手动进样式，可永久使用。

SPME的核心部分是萃取头上涂布的固定相/吸附剂膜，通过选择不同种类的固定相/吸附剂和不同的膜厚，可以在样品基质溶液或是样品上方空间中选择性的吸附目标分析物。在这个吸附过程中，分析物在样品基质中、样品上方顶空处、以及SPME固定相膜中达到平衡状态。然后，将吸附有分析物的SPME萃取头直接放入气相色谱仪分流/不分流或柱上进样口，通过加热将分析物从萃取头上热解吸下来随载气进入气相毛细管色谱柱分离分析; 或与HPLC接口相接后，通过流动相将分析物从萃取头上洗脱下来带入液相色谱柱分离分析。

SPME操作步骤:

A. 样品萃取

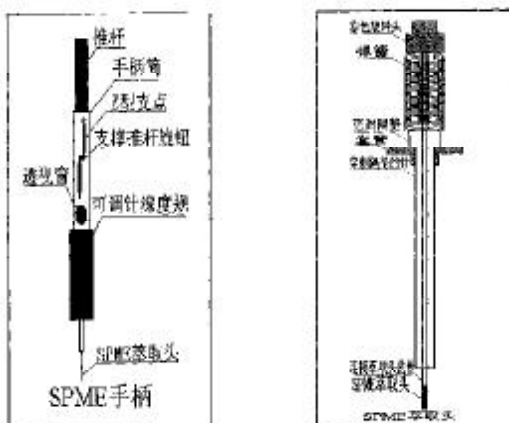
1. 将SPME针管穿透样品瓶/顶空瓶隔垫，伸入瓶中;
2. 推手柄活塞使纤维头伸出针管，可将纤维头浸入样品基质(浸入式)或置于样品上部空间(顶空式)，依具体情况萃取时间可为数分钟至半小时或更长时间;
3. 缩回萃取头，然后将针管抽出样品瓶。

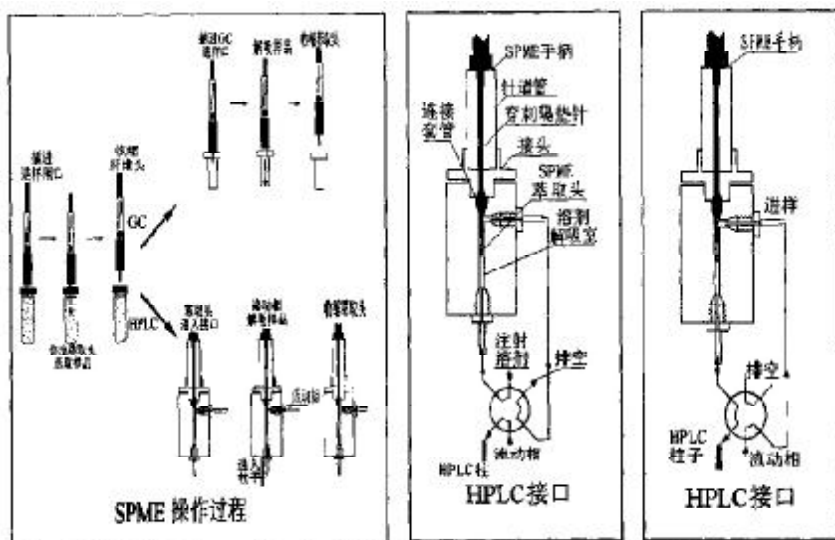
B. GC分析

1. 将SPME针管插入GC色谱仪进样口;
2. 推手柄活塞使纤维头伸出针管，在一定条件下热解吸纤维头上吸附的分析物进入气相毛细管色谱柱进行分离分析;
3. 缩回纤维头，抽出针管。

C. HPLC分析

1. 将SPME针管插入SPME/HPLC接口解吸池(此时进样阀置于“load”位置);
2. 推手柄活塞使纤维头伸出，关闭密封夹;
3. 将进样阀转至“inject”位置，流动相通过解吸池从而洗脱样品进样;
4. 将进样阀重新转至“load”位置，缩回纤维头，抽出针管。





SPME 萃取头类型说明

型号	类型	极性
裸露石英纤维	吸附剂	未知
7 μm PDMS(聚二甲基硅烷)	固定相	非极性
30 μm PDMS	固定相	非极性
100 μm PDMS	固定相	非极性
85 μm PA(聚丙烯酸酯)	固定相	极性
65 μm PDMS/DVB(二乙烯苯)	吸附剂	双极性*
65 μm CW/DVB(CW:Carbowax)	吸附剂	双极性
75 μm CAR/PDMS(CAR: Carboxen)	吸附剂	极性
50 μm/30mm DVB/CAR-PDMS	吸附剂	双极性

类型可分为：吸附剂(adsorbent)和固定相(absorbent)

吸附剂型：物理捕获或化学键合分析物

- ✓ 多孔物质、高比
- ✓ 表面、化学衍生试剂分析物在萃取头上竞争位点
- ✓ 萃取头萃取能力有限

固定相型：分析物通过分配被萃取

- ✓ 液相、保留性质取决于涂布层厚度
- ✓ 分析物不在萃取头上竞争位点
- ✓ 萃取头萃取能力高

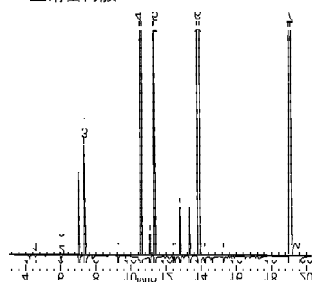
注：* 双极性 - 指基本为非极性，但也可萃取某些极性物质

样品前处理

SPME应用领域

- 水样（饮用水、废水）的环境分析
- 蔬菜中残留农药的检测
- 食品饮料中的调料香味的分析
- 表面活性剂及其它工业领域
- 高分子聚合物和固体样品中的微量杂质的顶空分析
- 气体硫化物和药物残留溶剂（VOCs）的检测
- 火灾或爆炸物样品的法医分析
- 毒物分析：血、尿、体液中的药物和毒品分析

1. 亚硝基二甲胺
2. 亚硝基二甲胺
3. 亚硝基甲基乙胺
4. 亚硝基丙胺
5. 亚硝基哌啶
6. 亚硝基二甲胺
7. 亚硝基二苯胺



亚硝胺 (SPME/GC)

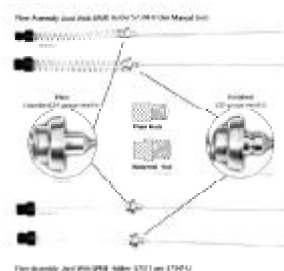
样品: analytes in water +25% KCl, PH 10.0
 萃取头: PDMS/DVB 65 μm film
 货号: 57310U
 萃取: 浸入, 15min (快速搅拌)
 解吸: 270°C, 1min
 色谱柱: PTA-5, 30m × 0.32mm ID, 0.5 μm film
 货号: 24331
 柱温: 50°C(1min) ~ 250°C at 10°C/min, hold 2min
 载气: 氮气, 30cm/sec
 检测器: GC/MS, (四极杆, 选择离子模式)
 进样: splitless, 250°C (0.75mm ID liner)



『固相微萃取(SPME)』

现有如下 SPME 应用文献，可登陆 WWW.SUPELCO.COM 下载原文，或向我们索取。

文献编号	标题
生物化学/ 食品饮料	
T195869	固相微萃取：无溶剂样品预处理技术，用以毛细管气相色谱分析监测香味化合物
T196901	使用固相微萃取/毛细管气相色谱分析生理液体中药物、醇、有机溶剂
T396110	SPME 缩短 HPLC 分析食品抗氧化剂和防腐剂时所需的样品萃取时间
T397140	使用 SPME/HPLC 分析片剂中的脂溶性维生素
T398147	固相微萃取饮用水中的气味物质，之后以 GC/MS 分析
药物	
T394062	使用固相微萃取/毛细管气相色谱，监测药品中的有机挥发性杂质 (OVIs)
法医检验	
T196901	使用固相微萃取/毛细管气相色谱分析生理液体中药物、醇、有机溶剂
T198922	SPME/GC 用于法医检验：爆炸物、火灾残留、药物滥用
T394061	固相微萃取/毛细管气相色谱：快速、灵敏的检测火灾残留中的汽油
T396098	SPME/HPLC 接口将快速的样品萃取与对爆炸物的高效分析相结合
环境监测	
T394011	固相微萃取 US EPA 524.4 方法中的挥发性化合物
T394017	固相微萃取头聚丙烯酸酯萃取涂层，用于萃取水中的极性半挥发性物质
T394056	使用固相微萃取/毛细管气相色谱快速分析挥发性有机化合物
T394058	使用固相微萃取/毛细管气相色谱快速检测含氯杀虫剂
T395081	使用固相微萃取/毛细管气相色谱监测水中的 BTEX 化合物和燃料
T395085	使用固相微萃取/毛细管气相色谱检测水中含氮除草剂
T396094	固相微萃取有机磷杀虫剂，然后以毛细管气相色谱分析
T396099	SPME/HPLC：快速灵敏的分析水中的多环芳烃
T396106	使用 SPME/HPLC 分析水中的表面活性剂
T397121	固相微萃取，用以 HPLC 分析氨基甲酸酯和脲类杀虫剂
T397141	使用固相微萃取/毛细管气相色谱顶空采样挥发有机化合物 (VOCs)
T397143	使用固相微萃取/毛细管气相色谱，野外采样监测杀虫剂
T398147	用固相微萃取饮用水中的气味物质，然后以 GC/MS 分析
使用建议和使用指导	
T101928	SPME 故障查找手册
T101929	SPME 定量分析实用指导
T198923	固相微萃取：条件的理论和优化
T396098	SPME/HPLC 接口将快速的样品萃取与对爆炸物的高效分析相结合
T413019	固相微萃取：萃取头集合和配件
T496037	固相微萃取操作平台
T496049	SPME/HPLC接口
T497105	SPME 便携式野外采样手柄，带 Carboxen/PDMS 萃取头
T497174	SPME 便携式野外采样手柄，带 100um PDMS 萃取头



1、SPME 萃取头

除特别注明外，萃取头为 1cm 长（3 个/包）

描述	手动式订货号 ²	自动式订货号 ³
用于气体和小分子量化合物 (MW 30-225)		
75 μm CAR/PDMS	SAAB-57318	SAAB-57319
85 μm CAR/PDMS [1]	SAAB-57334U	SAAB-57335U
用于挥发性物质 (MW 60-275)		
100 μm PDMS	SAAB-57300U	SAAB-57301
用于挥发性物质、胺类、硝基芳香类化合物 (MW 50-300)		
65 μm PDMS/DVB	SAAB-57310U	SAAB-57311

描述	手动式订货号 ²	自动式订货号 ³
用于极性半挥发性化合物 (MW 80-300)		
85 μm PA	SAAB-57304	SAAB-57305
用于非极性大分子量化合物 (MW 125-600)		
7 μm PDMS	SAAB-57302	SAAB-57303
用于非极性半挥发性化合物 (MW 80-500)		
30 μm PDMS	SAAB-57308	SAAB-57309
用于醇和极性化合物 (MW 40-275)		
65 μm CW/DVB	SAAB-57312	SAAB-57313
70 μm CW/DVB	SAAB-57336U	SAAB-57337U
用于香味物质 (挥发性和半挥发性 C3-C20) (MW 40-275)		
50/30 μm DVB/CAR on PDMS	SAAB-57328U	SAAB-57329U
用于痕量分析 (MW 40-275)		
50/30 μm DVB/CAR on PDMS (2cm)	SAAB-57348U	--
用于胺类和极性化合物 (仅用于 HPLC)		
60 μm PDMS/DVB	--	SAAB-57317
用于表面活性剂和其他极性分析物 (仅用于 HPLC)		
50 μm CW/TPR	--	SAAB-57315

注: [1]高保留, 用于痕量分析 [2]GC 手动萃取头, 与手动进样手柄 57330U 联用 [3]GC 自动萃取头/HPLC 用萃取头, 与自动进样手柄 57331 或 57347U 联用

2、SPME 萃取头套装

描述	手动式订货号	自动式订货号
套装 1- 用于挥发性和半挥发性物质		
85 μm PA	SAAB-57306	SAAB-57307
100 μm PDMS		
7 μm PDMS		
套装 2- 用于水中挥发性或极性有机物质		
75 μm CAR/PDMS	SAAB-57320U	SAAB-57321U
65 μm PDMS/DVB		
65 μm CW /DVB		
套装 3- 用于 PME/HPLC 分析		
60 μm PDMS/DVB		SAAB-57323U
50 μm CW/TPR		
100 μm PDMS		
套装 4- 用于香味分析		
100 μm PDMS	SAAB-57324U	SAAB-57325U
65 μm PDMS/DVB		
75 μm CAR/PDMS		

3、SPME 手柄

描述	订货号
用于手动进样	SAAB-57330U
用于 Varian 自动进样器或与 HPLC 联用	SAAB-57331
用于 CTC 自动进样器	SAAB-57347U

4、便携式 SPME (2 个 / 包)

描述	订货号
75 μm PDMS/CAR	SAAB-504831
100 μm PDMS	SAAB-504823
65 μm PDMS/DVB	SAAB-57359U
70 μm CW/DVB	SAAB-57340U

萃取头符号说明

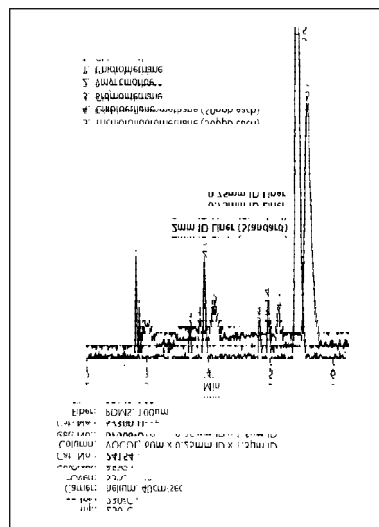
CAR	Carboxen
CW	Carbowax
DVB	Divinylbenzene 二乙烯苯
PA	Polyacrylate 聚丙烯酸酯
PDMS	Polydimethylsiloxane 聚二甲基硅烷
TPR	Templated resin 模化树脂



5、SPME/GC 专用进样玻璃衬管

内径更窄 (0.75 mm)，可以得到更尖锐理想的峰形 (如右图)

描述	订货号
AGILENT/HP(5880,5890 系列,6890)	
1 个/包	GHAB-2637501
5 个/包	GHAB-2637505
25 个/包	GHAB-2637525
VARIAN 1075/1077 直接进样	
1 个/包	GHAB-2635801
5 个/包	GHAB-2635805
25 个/包	GHAB-2635825
VARIAN 1078/1079 不分流	
1 个/包	GHAB-2637801
5 个/包	GHAB-2637805
VARIAN 1093/1094 SPI 直接进样	
1 个/包	GHAB-2636401
5 个/包	GHAB-2636405
25 个/包	GHAB-2636425
PE	
5 个/包	GHAB-2631205
岛津 9A/15A/16	
1 个/包	GHAB-2632901
5 个/包	GHAB-2632905
岛津 14/15A/16 (SPL-14 直接进样)	
1 个/包	GHAB-2633501
5 个/包	GHAB-2633505
岛津 17A (SPL-17 直接进样)	
1 个/包	GHAB-2633901
5 个/包	GHAB-2633905
25 个/包	GHAB-2633925



33313U



6、SPME 用进样隔垫

已打孔便于 SPME 萃取头不锈钢针头多次穿刺，特别适用于自动进样器；已老化，可即买即用，使用温度范围 100~350℃，超低流失；SUPELCO 独家橡胶配方。

描述	订货号
9.5mm (25 个/包)	GIAB-23161
9.5mm (50 个/包)	GIAB-23162U
11mm (25 个/包)	GIAB-23167
11mm (50 个/包)	GIAB-23168

7、其他 SPME 配件

描述	订货号
操作平台 (4 ml 瓶架) (8 孔)	SAAB-57333U
操作平台 (15 ml 瓶架) (8 孔)	SAAB-57357U
15ml 瓶架	SAAB-57358U
SPME/HPLC 专用接口	SAAB-57353
温度计 (5 英寸长, -10℃~110℃)	SAAB-57332
导向器 (HP, Varian 用)	SAAB-57356U
磁力加热搅拌器 (230V) (美国 Corning, 5in × 7in, 25~550℃, 60~1100rpm, 温控精度 ± 2℃)	EGAG-Z262137-1EA
磁力搅拌子 (PTFE 材质, 3mm × 8mm)	EGCR-7-211-002
4ml 样品瓶	详见瓶子部分
15ml 样品瓶	详见瓶子部分
40ml 样品瓶	详见瓶子部分
40ml 瓶子加热瓶架 (模块), 可放 6 个瓶子	SAAB-33313U
反应加热器, 240V	SAAB-33318U



33318U



57358U

