



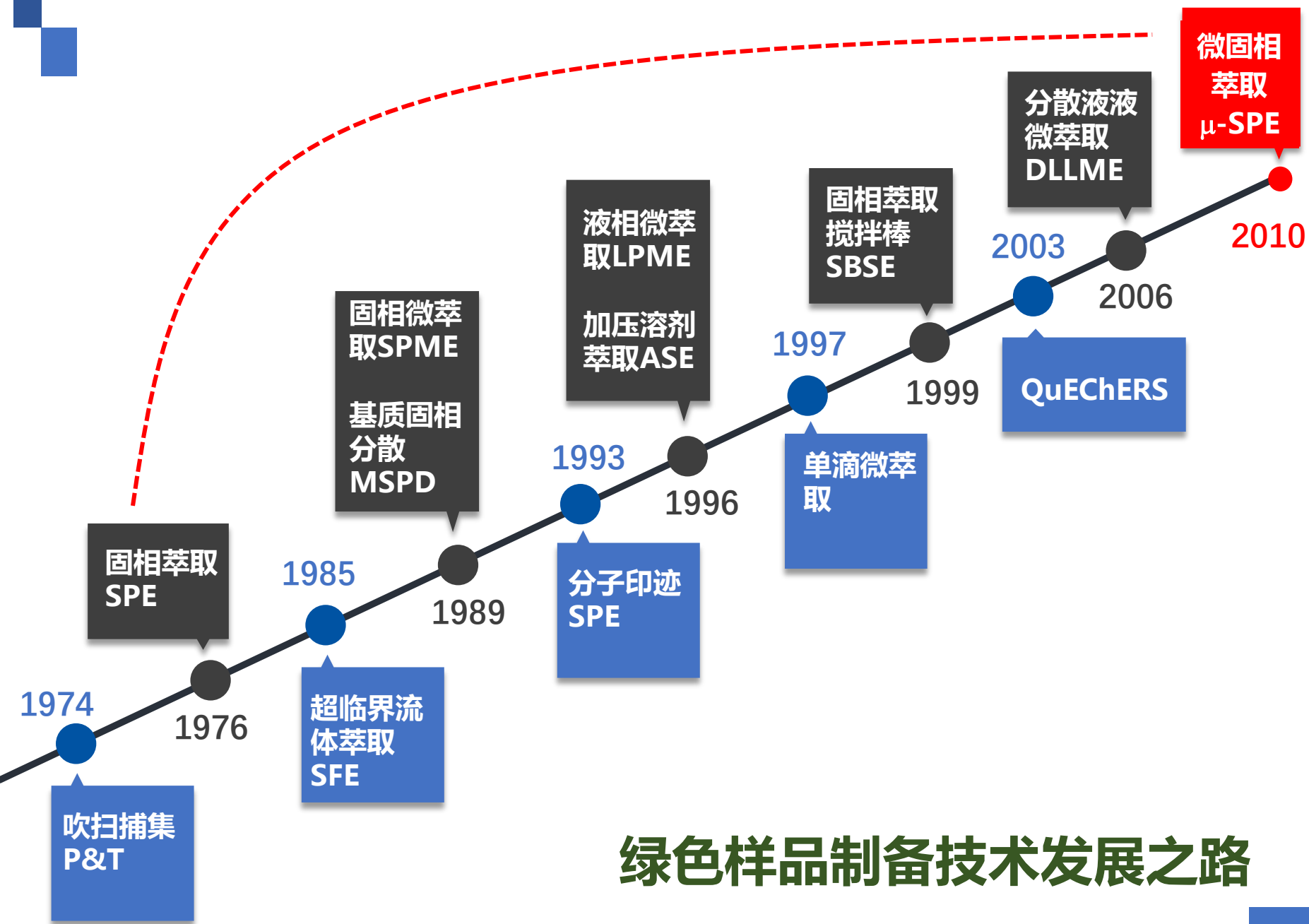
样品绿色制备新技术

New Green Techniques in sample pretreatment

关亚风 研究员

中国科学院大连化学物理研究所

Email : guanyafeng@dicp.ac.cn



绿色样品制备技术发展之路

目录

CONTENTS

1

微固相萃取

Solid phase extraction

2

固相萃取搅拌棒

Stir bar sorptive extraction

3

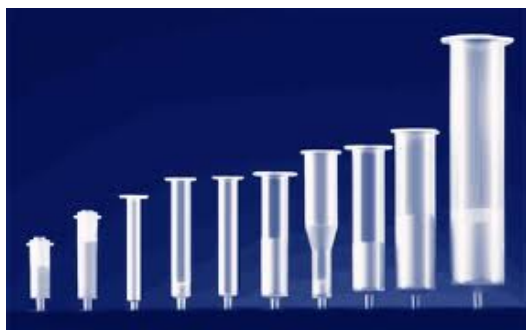
吹扫捕集

Purge and trap

微固相萃取

Micro-Solid phase
extraction
(μ -SPE)

SPE模式

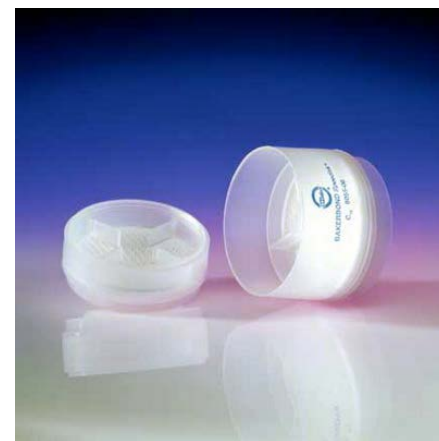


SPE柱



SPE盘
Empore disk

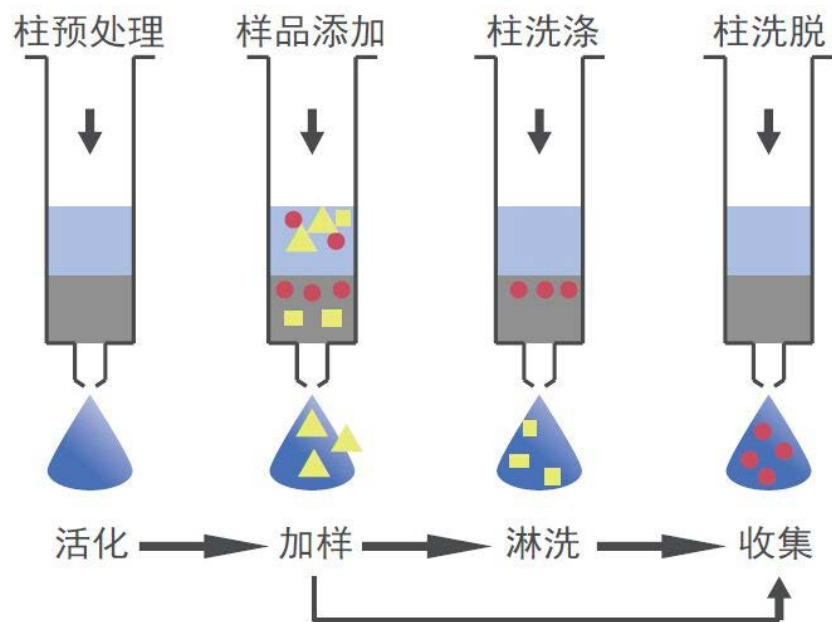
吸附剂包埋多孔
Teflon膜中



SPE盘
Speed disk

吸附剂薄层夹在两个
玻璃纤维滤膜中间，
样品流速可以更大

SPE程序



Spark Holland Symbiosis™ 系列

自动进样-在线SPE-LC联用系统



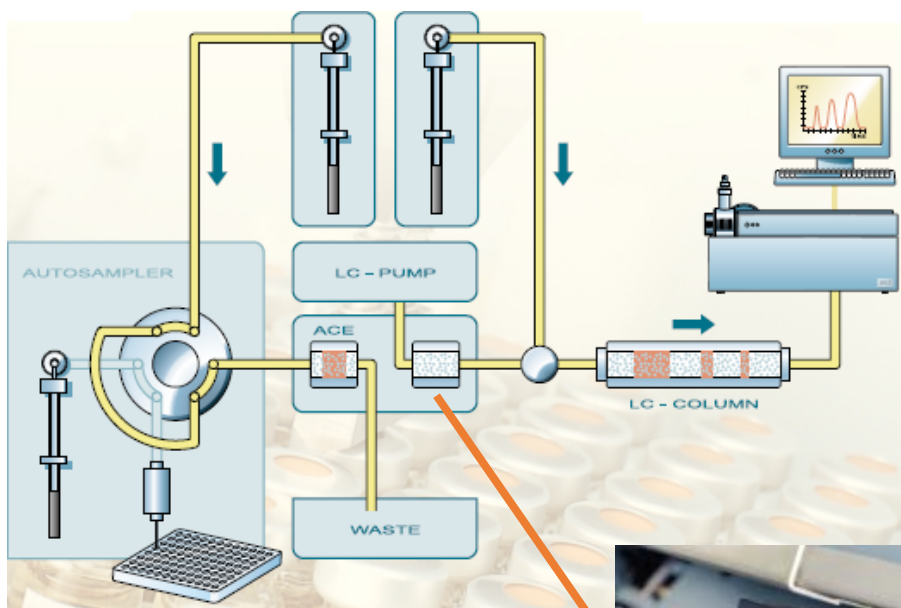
Symbiosis™ Fixed SPE



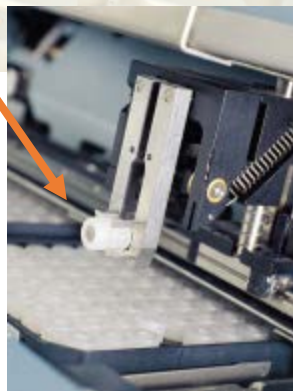
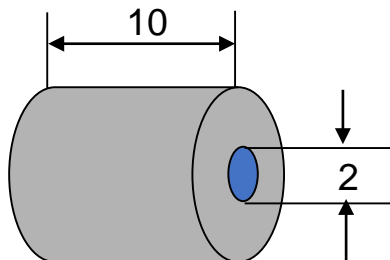
Symbiosis™ Pico

Spark Holland Symbiosis™ 系列

——在线微柱固相萃取-高压进样-在线再生



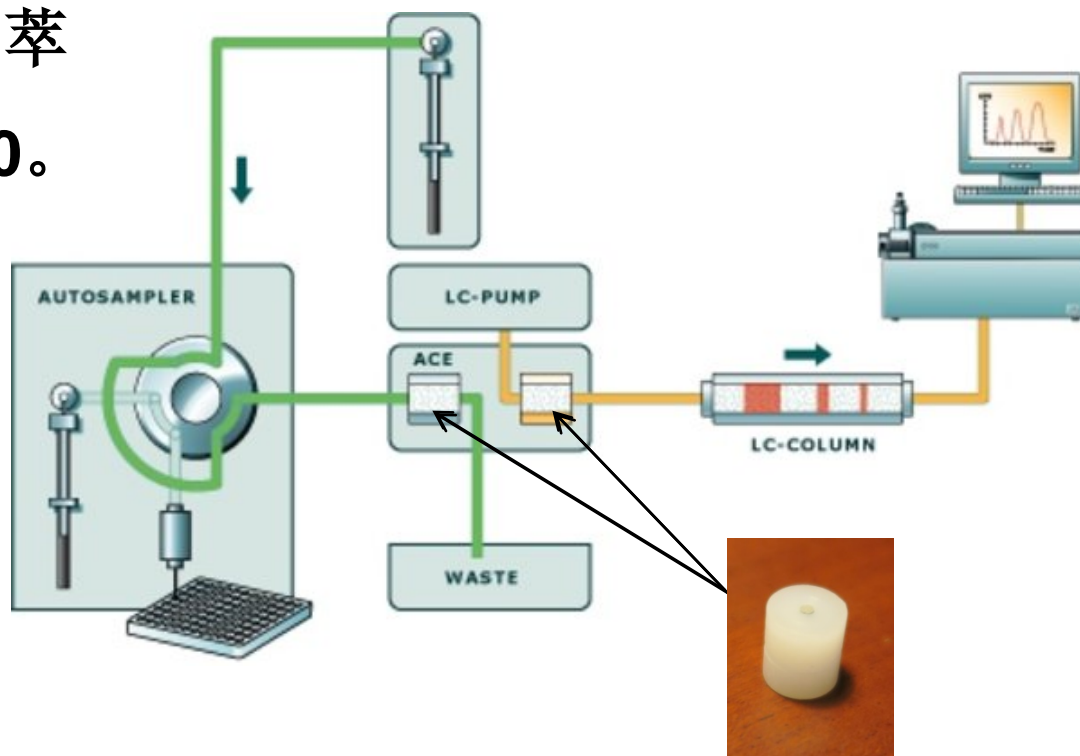
- 自动进样、在线SPE与LC无缝全自动连接
- 活化、上样、淋洗、洗脱（进样）全自动化
- 洗脱液全部进入色谱柱
- SPE微柱耐受高压
- SPE柱的移动靠机械臂操作



Spark Holland Symbiosis™ 系列

——在线微柱固相萃取-高压进样-在线再生

微型SPE柱，内径2~3
mm，填充10 μm 固相萃
取填料，柱效 200~300。



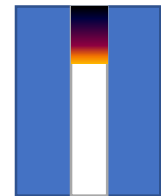
优点:

- 1、解析组分全部转移；
- 2、不需要氮吹；
- 3、溶剂用量 ~1 mL/样品；
- 4、萃取柱在线再生（可重复用3次）；
- 5、绿色环保。

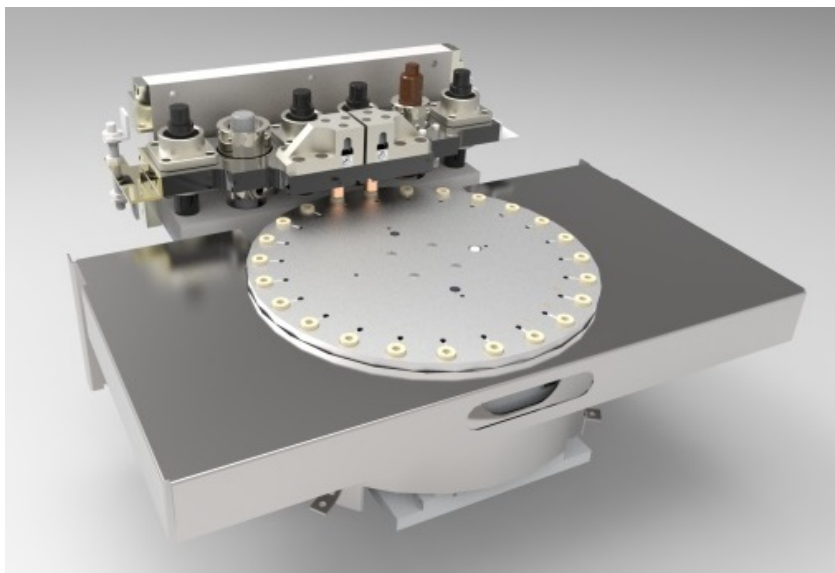
缺点:

- 1、萃取柱再生不彻底，残留物留在柱头；
- 2、只可重复用3次，
因每次密封刀口不重合、且再生不彻底。

上样
淋洗
洗脱
再生

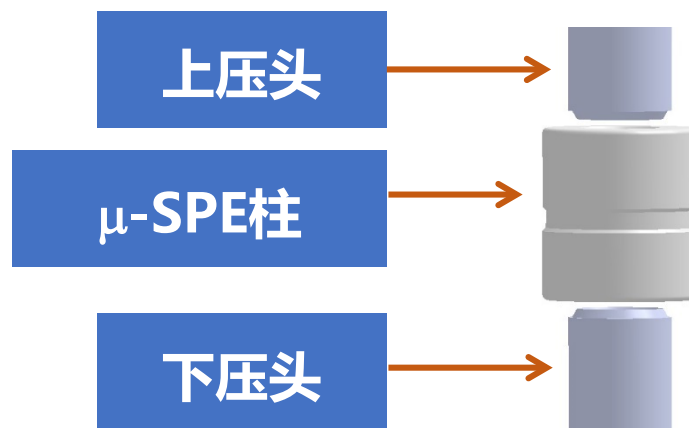


大连化物所 全自动阵列微固相萃取装置



动态双面高压密封、准确重复定位、
定压强压力密封。

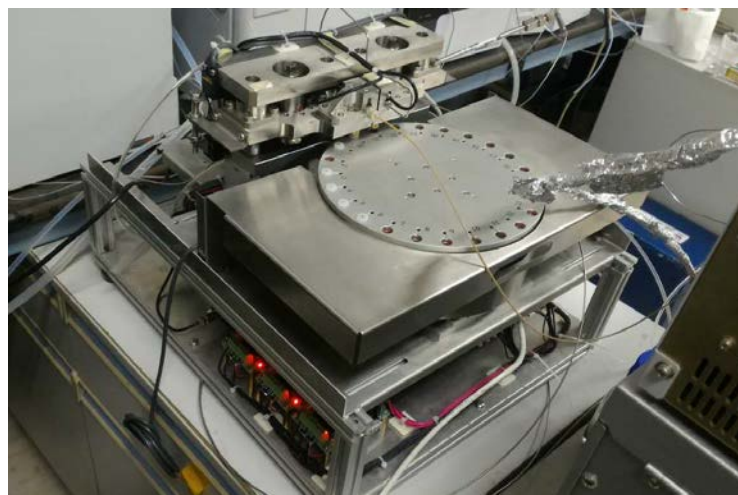
能够高压进样-再生使用10次



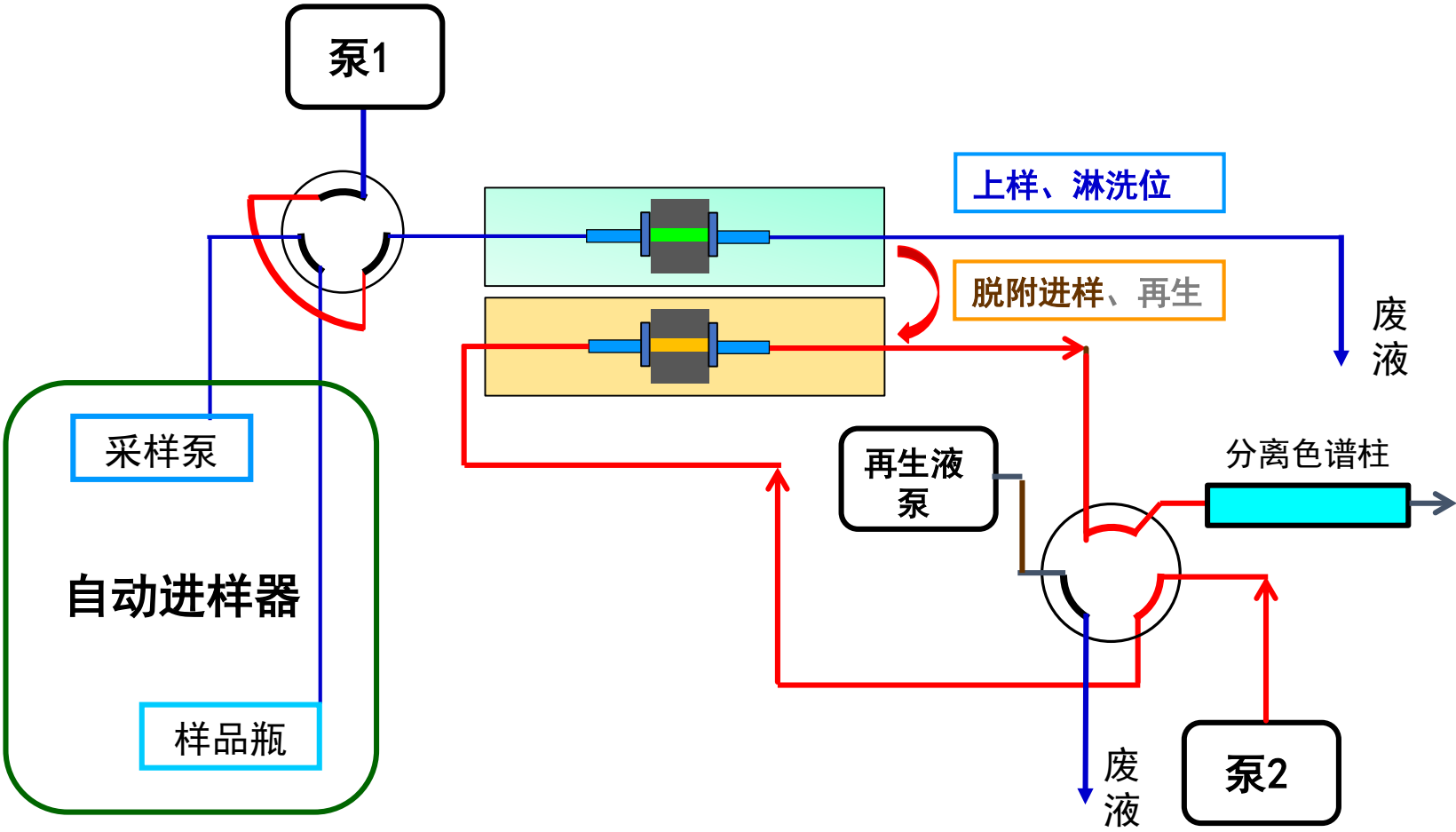
大连化物所 全自动阵列微固相萃取装置

主要特点

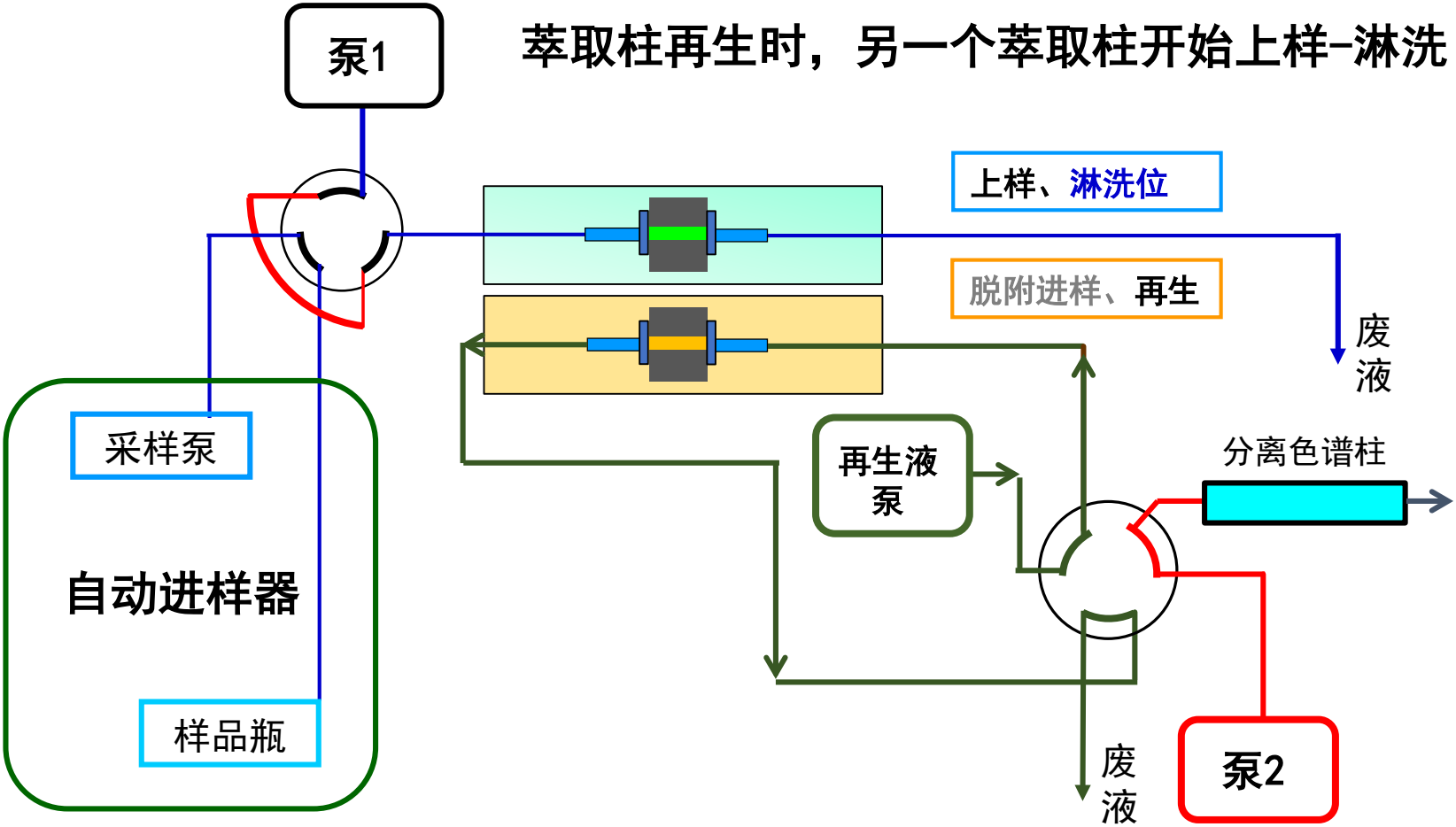
- 旋转萃取柱托盘实现萃取柱移动
- 萃取柱托盘可容纳24个萃取柱，提高处理量
- 洗脱液无需氮吹，全部转移至液相色谱柱，样品利用率100%
- 能与自动进样器和液相色谱仪在线联用，全自动化



大连化物所 全自动阵列微固相萃取装置

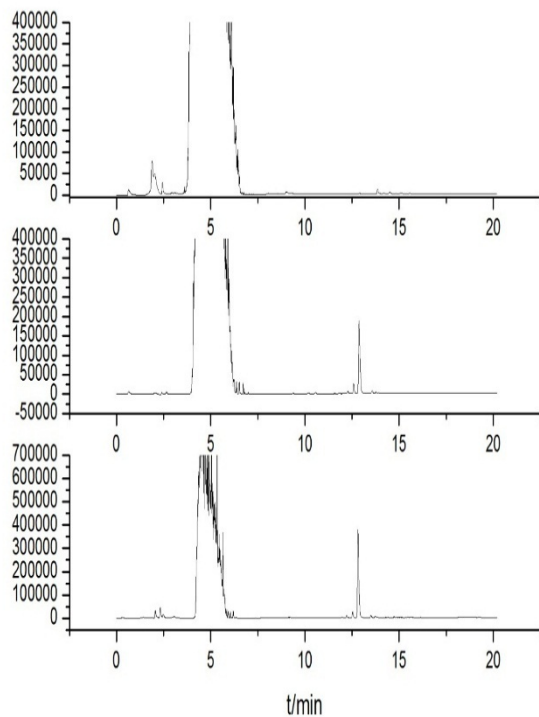


大连化物所 全自动阵列微固相萃取装置

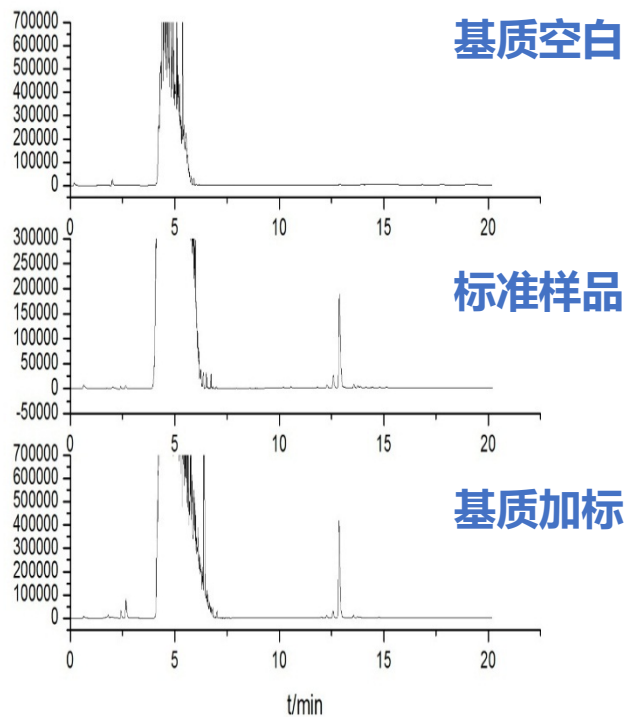


应用实例

蔬菜、水果中有机磷、有机氯农药残留的测定



黄瓜样品



西红柿样品

固相萃取 搅拌棒

Stir bar sorptive
extraction (SBSE)

优点

萃取固定相体积大（30~250微升），富集倍数高，适合痕量分析，适合在实验室应用

缺点

萃取时间和热解析时间比纤维针SPME长；热解析需要特殊装置；商品化涂层种类较少——PDMS、PDMS/石墨化炭黑

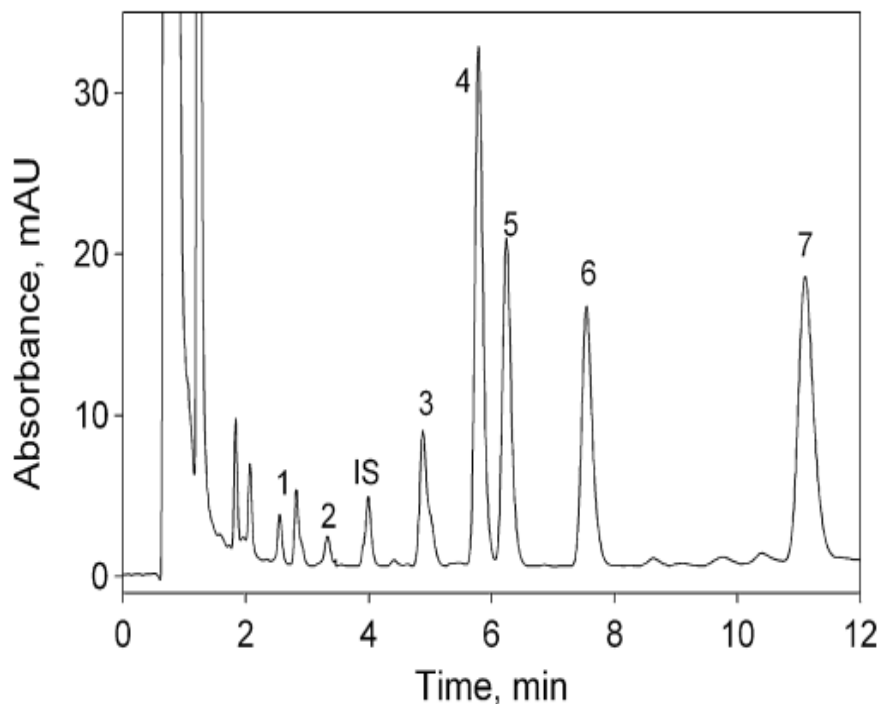
适用于蔬菜、水果、饮料、酒、奶制品、茶等
样品中的农残和有机污染物



商品化搅拌棒 Gerstel Twister™

应用例1

水果中的甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂



柠檬加标样品的SBSE-HPLC-DAD谱图。

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1. metominostrobin, 30 ng/g; | 2. azoxystrobin, 20 ng/g; |
| IS, drazoxolon, 70 ng/g; | 3. dimoxystrobin, 50 ng/g; |
| 4. kresoxim-methyl, 110 ng/g; | 5. picoxystrobin, 120 ng/g; |
| 6. pyraclostrobin, 75 ng/g; | 7. trifloxystrobin, 100 ng/g; |

- SBSE涂层: PDMS
- 样品: 水果
- 分析物: 7种杀菌剂
- SBSE条件: 置于水果甲醇提取液中搅拌2000 rpm, 45°C, 20 min
- 解析方式: 溶剂解析 (ACN/H₂O)
- 分析检测方法: HPLC-DAD
- 分析结果:

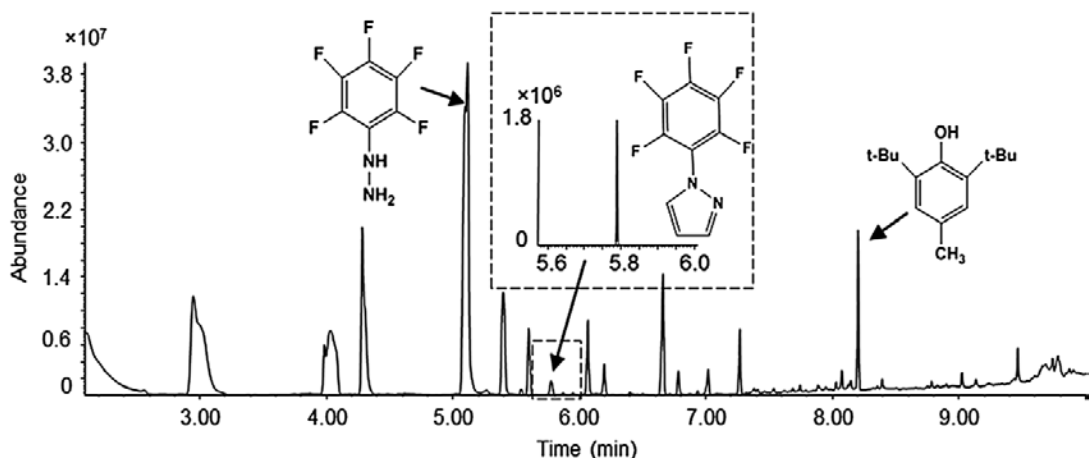
回收率: 80-105%

LOD: 0.3-2.0 ng/g

商品化搅拌棒 Gerstel Twister™

应用例2

肉中的丙二醛



SBSE-TD-GC/MS分析猪肉中原位衍生的丙二醛（全扫描模式）

衍生后溶液中同时存在衍生剂PFPH和抗氧化剂BHT

丙二醛含量 ($\mu\text{mol/kg}$)

	0-day		7-day	
	1 °C		-20 °C	
生猪肉	0.37 ± 0.04	0.75 ± 0.07	0.51 ± 0.08	
熟猪肉	1.45 ± 0.14	8.19 ± 0.13	1.82 ± 0.06	

- SBSE涂层: PDMS
- 样品: 猪肉
- 分析物: 丙二醛
- SBSE条件: 猪肉样品切碎研磨, 加水、缓冲、衍生剂, 涡旋离心后萃取, 1200 rpm, 1 h, 室温
- 解析方式: 热解析
- 分析检测方法: GC-MS
- 分析结果:

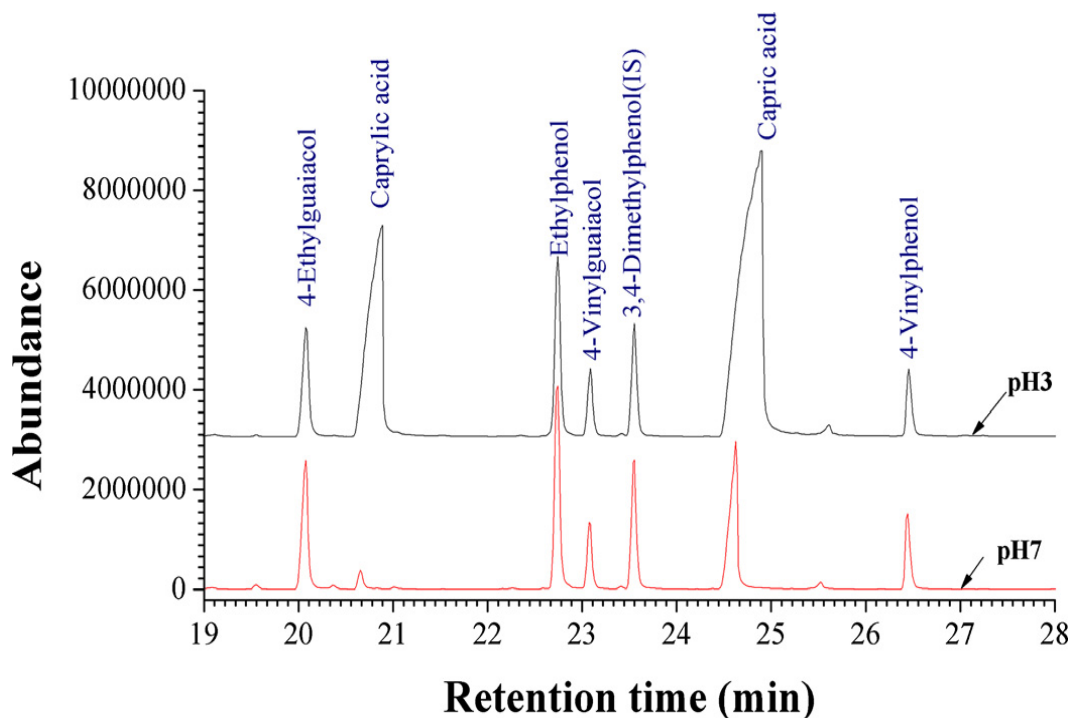
回收率: 78-89% (肉中)

LOD: ~ 0.4 nM

商品化搅拌棒 Gerstel Twister™

应用例3

酒精饮料中的挥发性酚类化合物



SBSE萃取酚类和游离脂肪酸的色谱分离谱图

pH 7时，饮料中的游离脂肪酸为离子态，被SBSE过程萃取的量明显小于pH 3时的情况。

- SBSE涂层：乙二醇-PDMS共聚物
- 样品：酒精饮料
- 分析物：乙基苯酚、乙烯基苯酚、乙基愈创木酚、乙烯基愈创木酚
- SBSE条件：1000 rpm, 3h, 室温
- 解析方式：热解析
- 分析检测方法：GC-MS
- 分析结果：

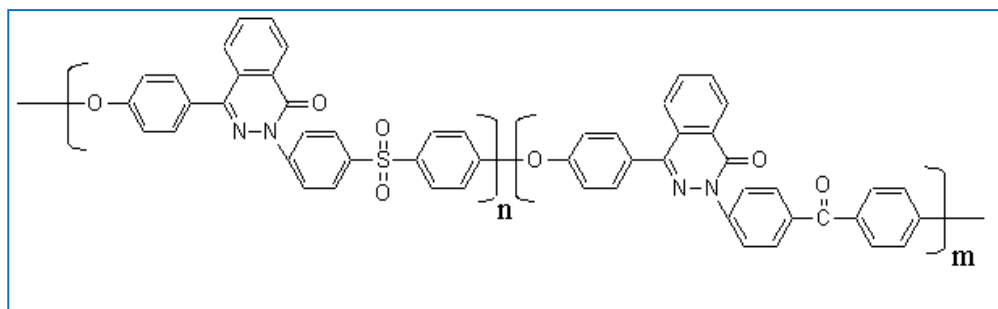
回收率：95.7-104.4%（啤酒）

81.4-97.6%（红酒）

LOD：0.1~ 1.39 $\mu\text{g/L}$

大连化物所 PPEsk

采用相转移法制备新型聚合物涂层 — 聚醚砜酮 (PPEsk)



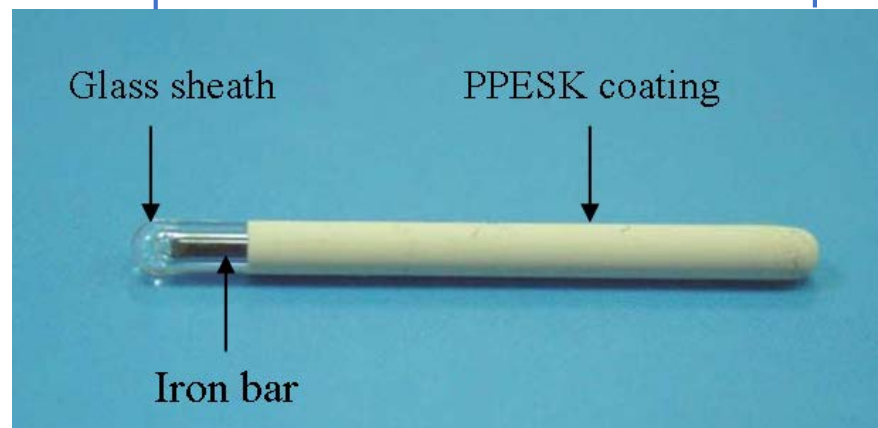
Poly (phthalazine ether sulfone ketone)

PPEsk

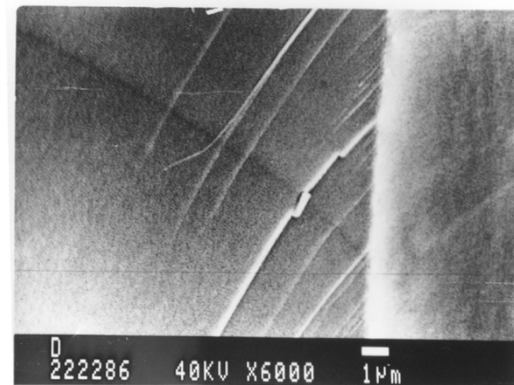
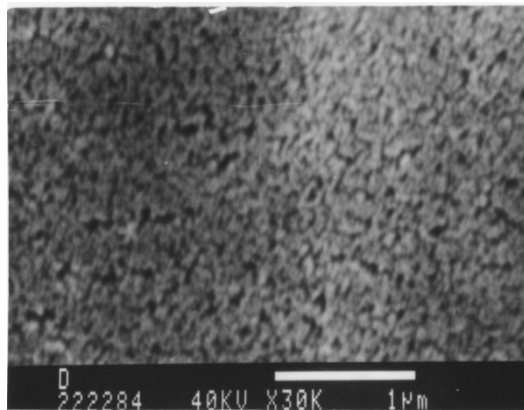
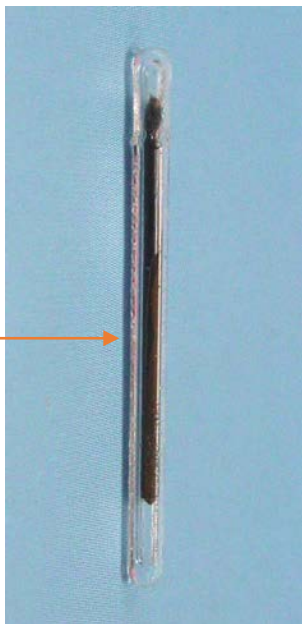
耐解析温度290 °C

适合极性和中等极性化合物的萃取

15 mm



PDMS

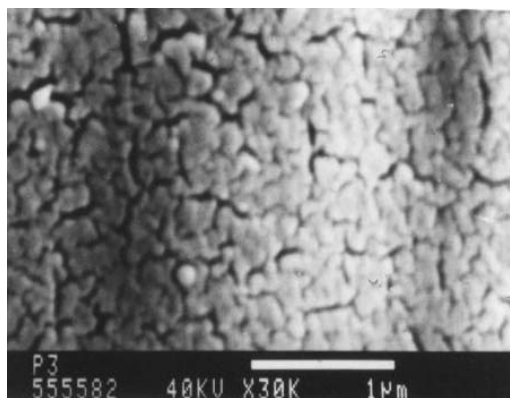
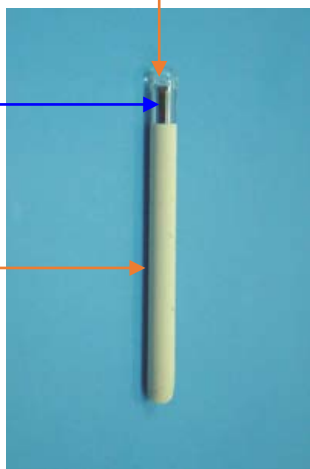


PDMS萃取棒涂层耐温 300 °C

Glass sheath

Iron bar

PPESK coating



PPESK萃取棒涂层耐温 290 °C

大连化物所 专用热解析装置



热解析最高温度

350 °C

完全解析沸点

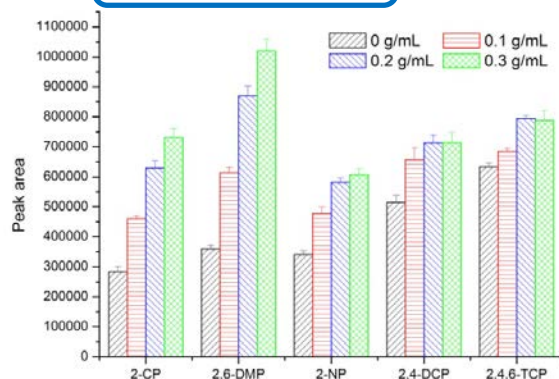
450 °C

的组分

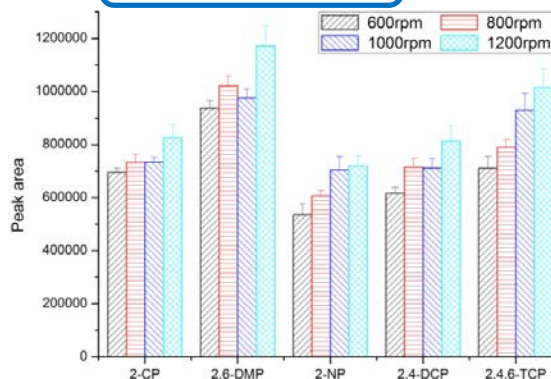
- ◆ 分体式设计，热解析单元直接置于色谱进样口上
- ◆ 样品传输过程无冷区、传输无残留，无需额外加热保温装置
- ◆ 快速高效的加热系统，升温时间小于2 min
- ◆ 温度和热解析流量可编程
- ◆ 分流/不分流功能有效防止色谱柱超载、色谱峰拖尾、二次进样等现象
- ◆ 保护气设计可防止环境气体渗透进入解析室

SBSE萃取条件优化

NaCl盐浓度



搅拌速度



方法: SBSE/TD-GC

条件选择:

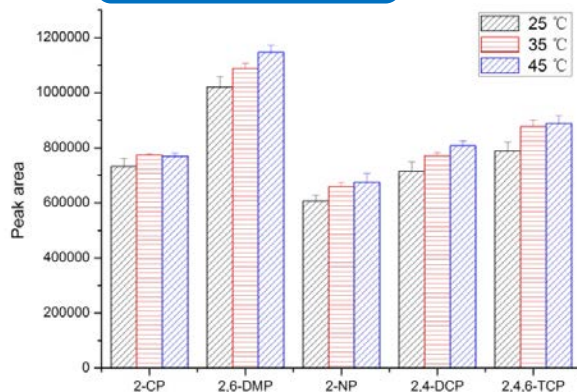
NaCl盐浓度: **0.3 g/mL**

搅拌速度: **800 rpm**

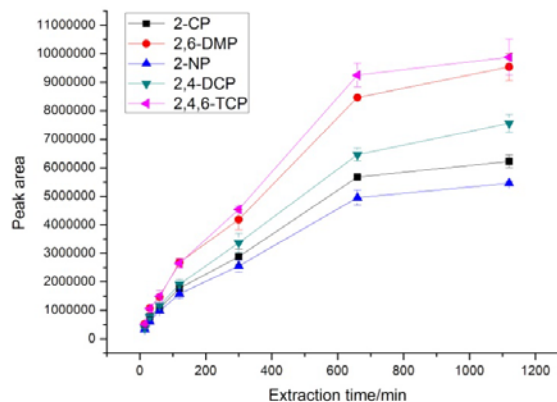
萃取温度: **25 °C**

萃取时间: **20 min**

萃取温度

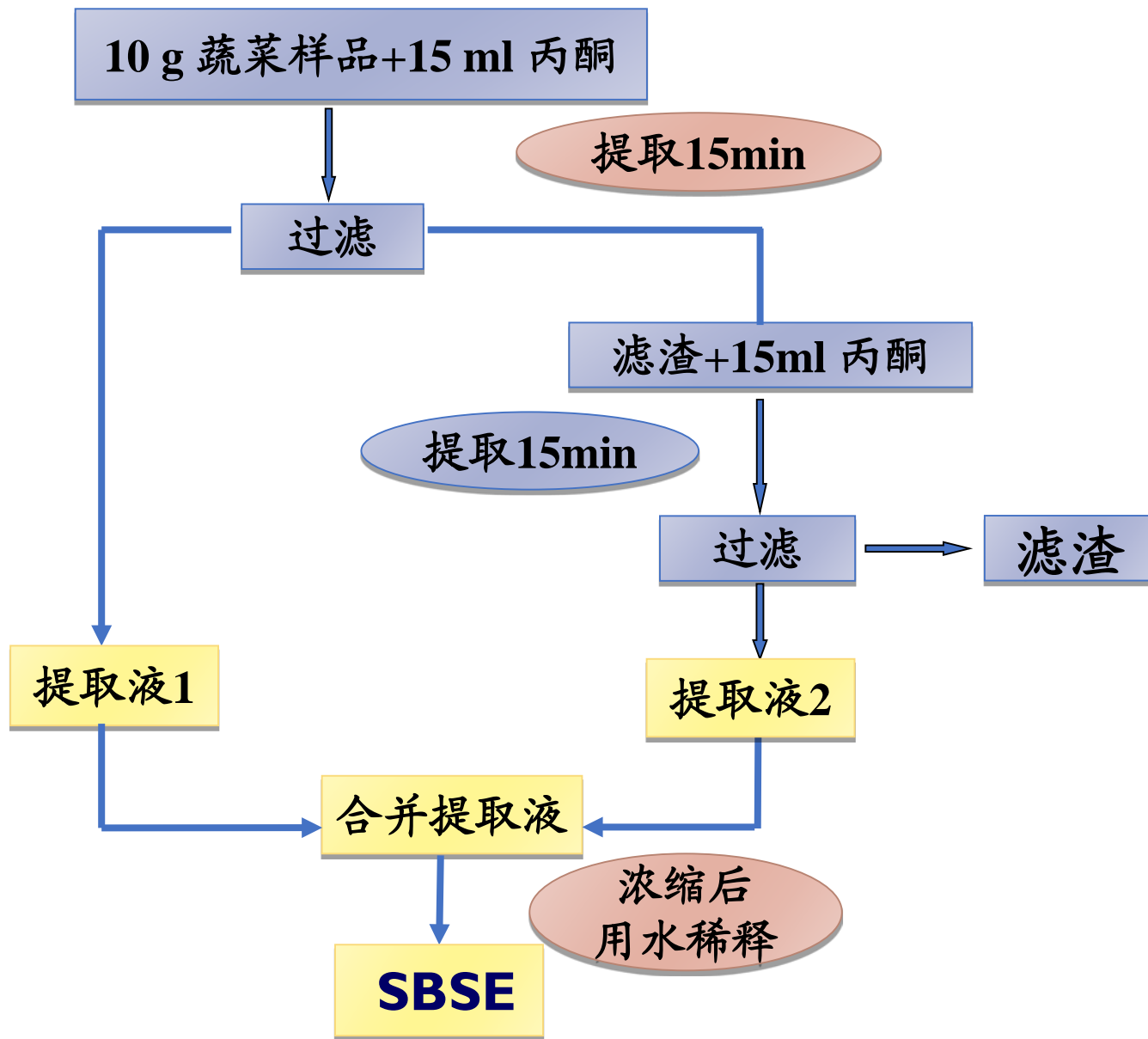


萃取时间



SBSE萃取蔬菜中有机磷农残

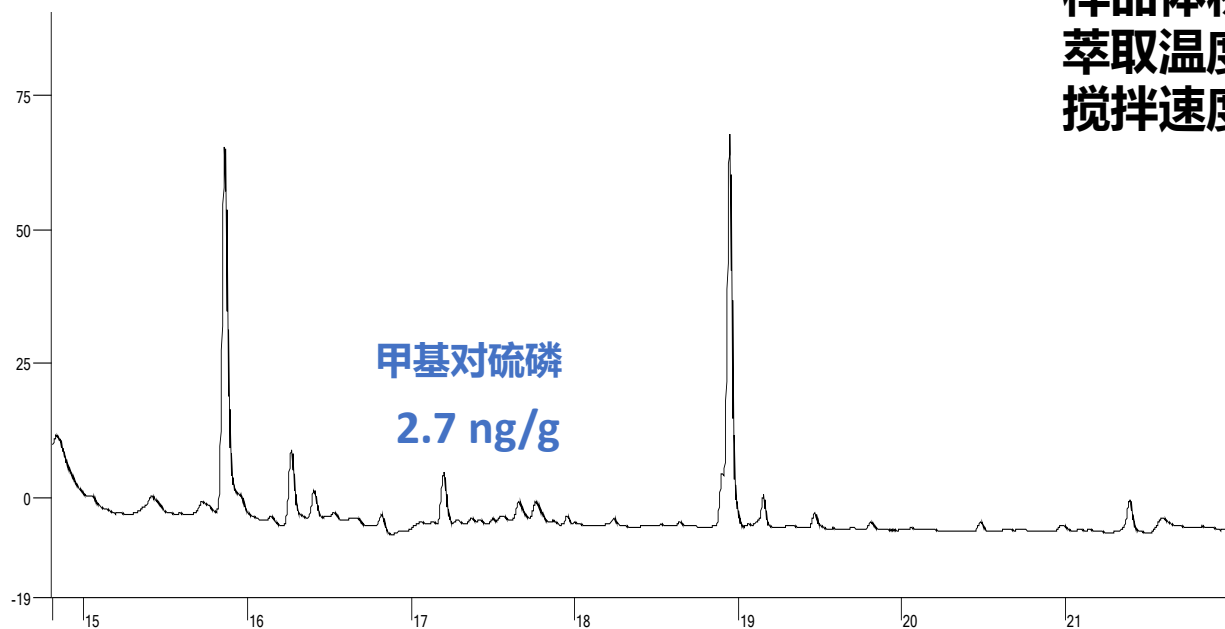
农药样品前处理方法



大连化物所 PPEsk搅拌棒-热解析装置

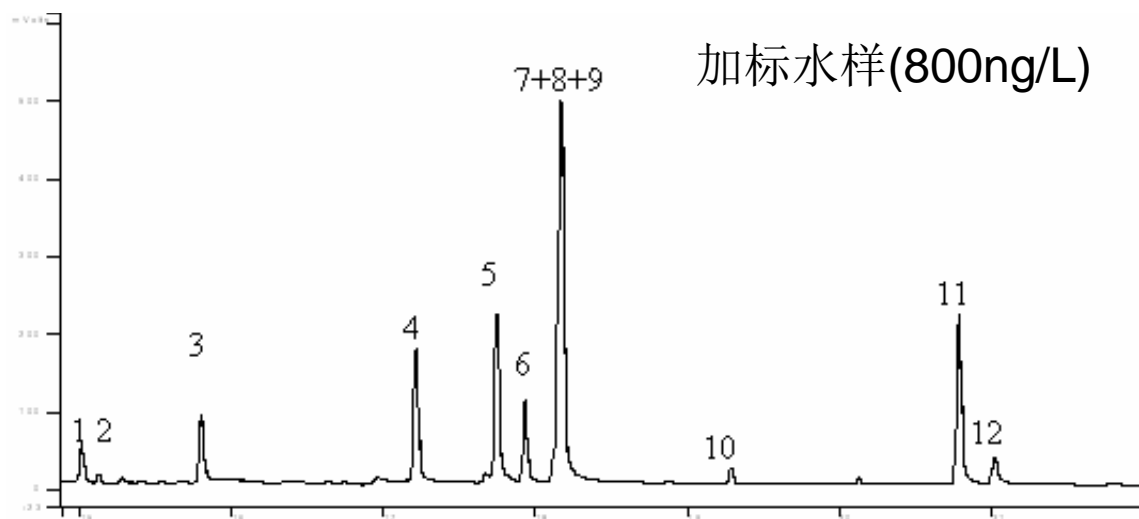
应用例1

土豆中的有机磷农残

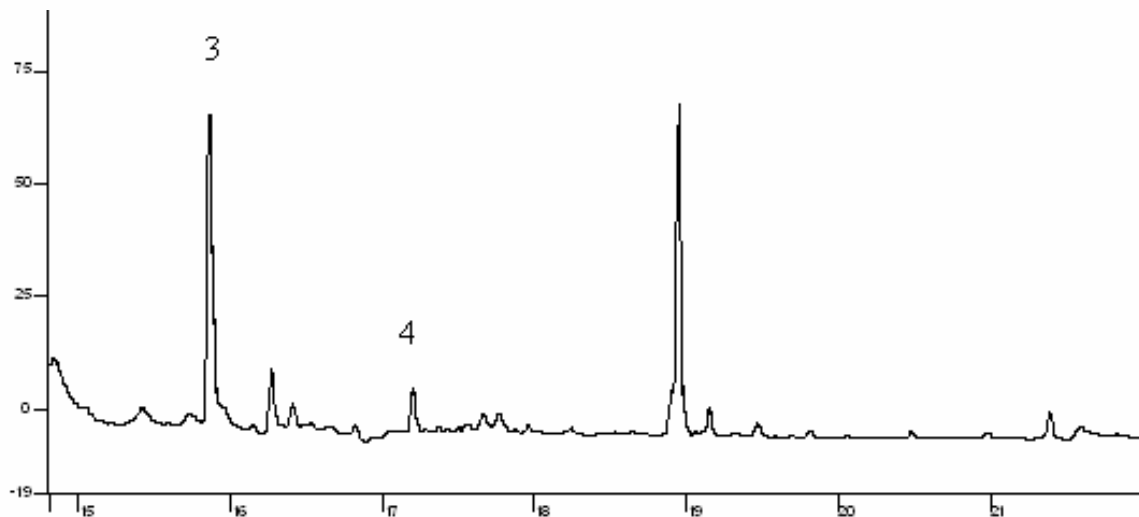


样品体积 : 20ml
萃取温度 : 30°C
搅拌速度 : 600rpm

PDMS stir bar 分析土豆中的有机磷农药



- 1.Monocrotophos;
- 2.Phorate;
- 3.Dimethoate;
- 4.Parathion-methyl;
- 5.Malathion;
- 6.Fenitrothion;
- 7.Fenthion;
- 8.Chlorpyrifos;
- 9.Parathion;
- 10.Methidathion;
- 11.Triazophos;
- 12.Ethion.



黄瓜样品, SBSE/GC-TSD谱图

检测到4.0ng/g Dimethoate 和 11.0ng/g Parathion-methyl

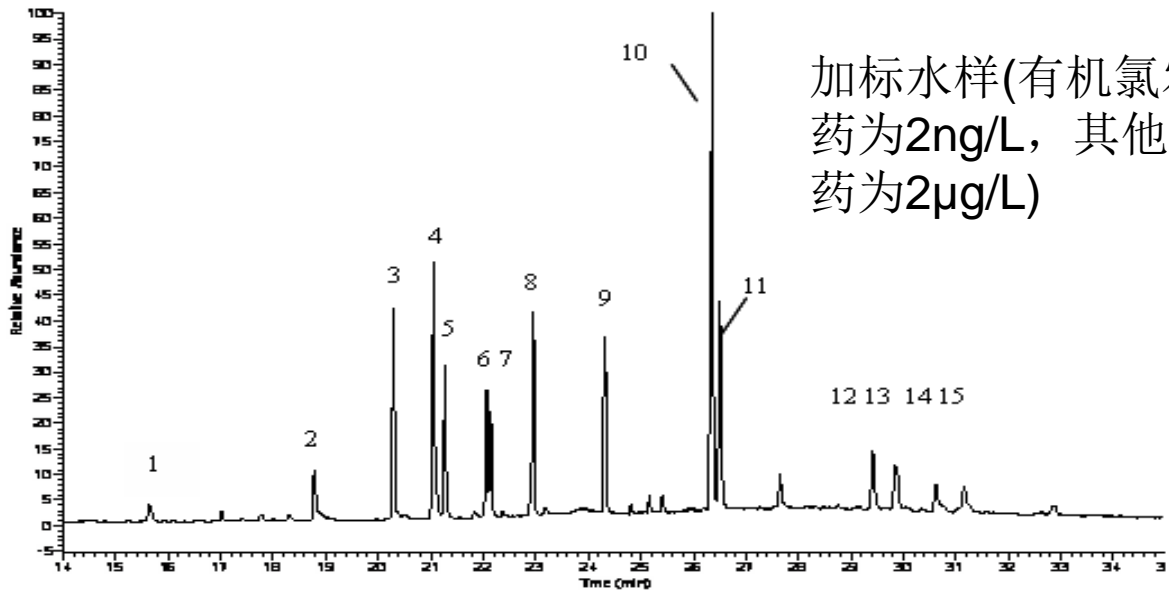
PPE SK 萃取搅拌棒

用于黄瓜和土豆样品中有机磷农药的检测

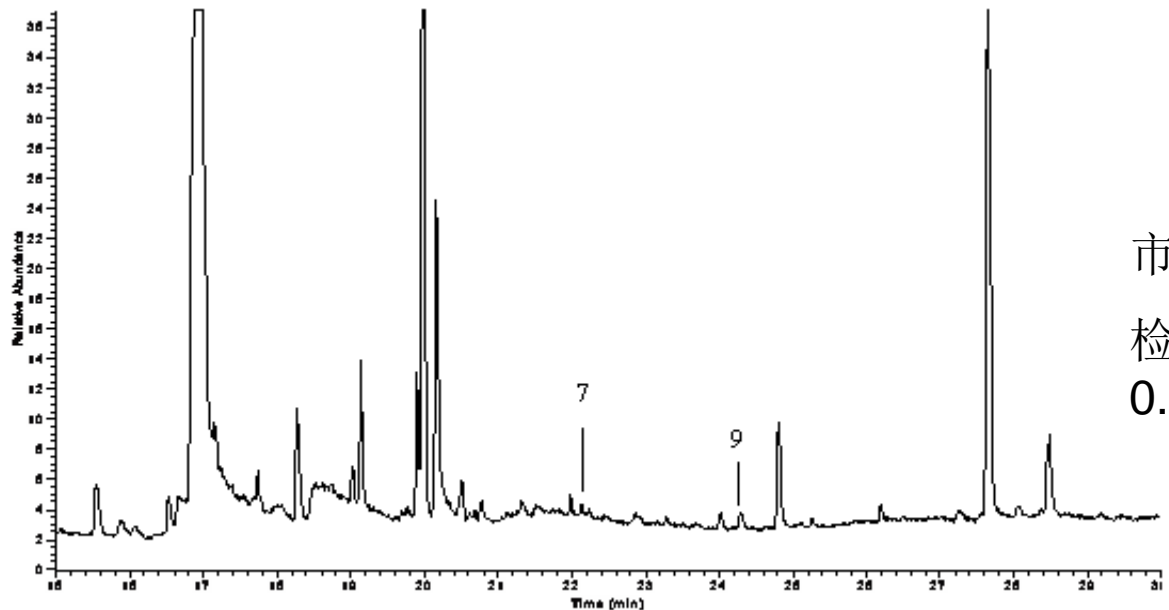
化合物	欧盟最大农残标准 (ng/g)	黄瓜		土豆	
		含量 (ng/g)	RSD (% n=3)	含量 (ng/g)	RSD (% n=3)
乐果	20	9	4.0	—	—
甲基对硫磷	200	5	11	2.7	10

“—”：未检出

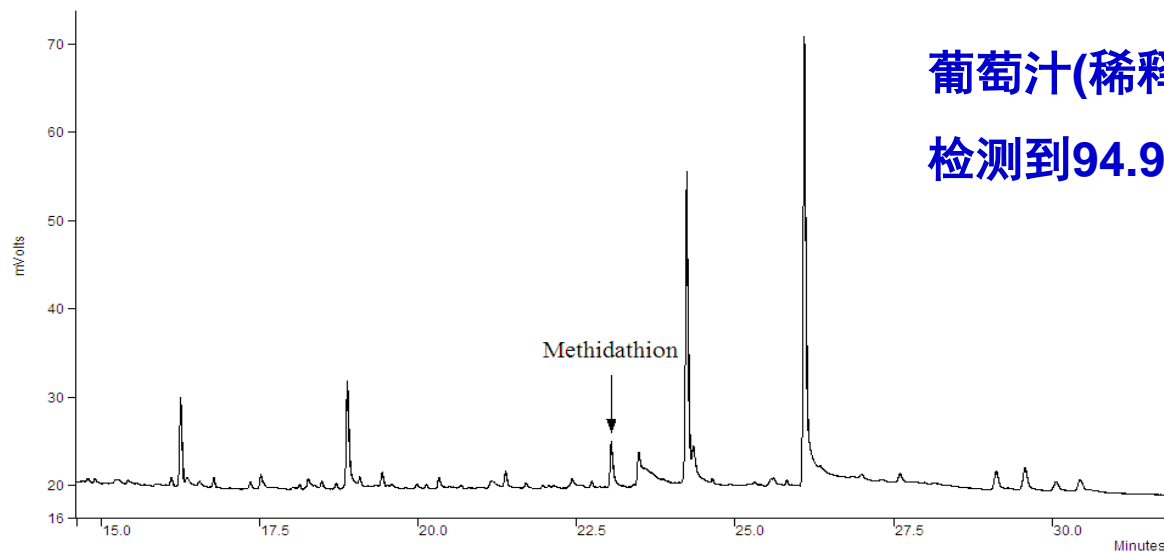
PDMS stir bar 分析茶叶中的农残



1. Pentachloronitrobenzene;
2. Triadimefon;
3. op-DDE;
4. pp'-DDE;
5. op-DDD;
6. pp'-DDD;
7. op-DDT;
8. pp'-DDT;
9. Fenpropathrin;
10. Permethrin Cis;
11. Permethrin Trans;
12. Fenvalerate Trans;
13. Esfenvalerate;
14. Deltamethrin Cis;
15. Deltamethrin Trans.

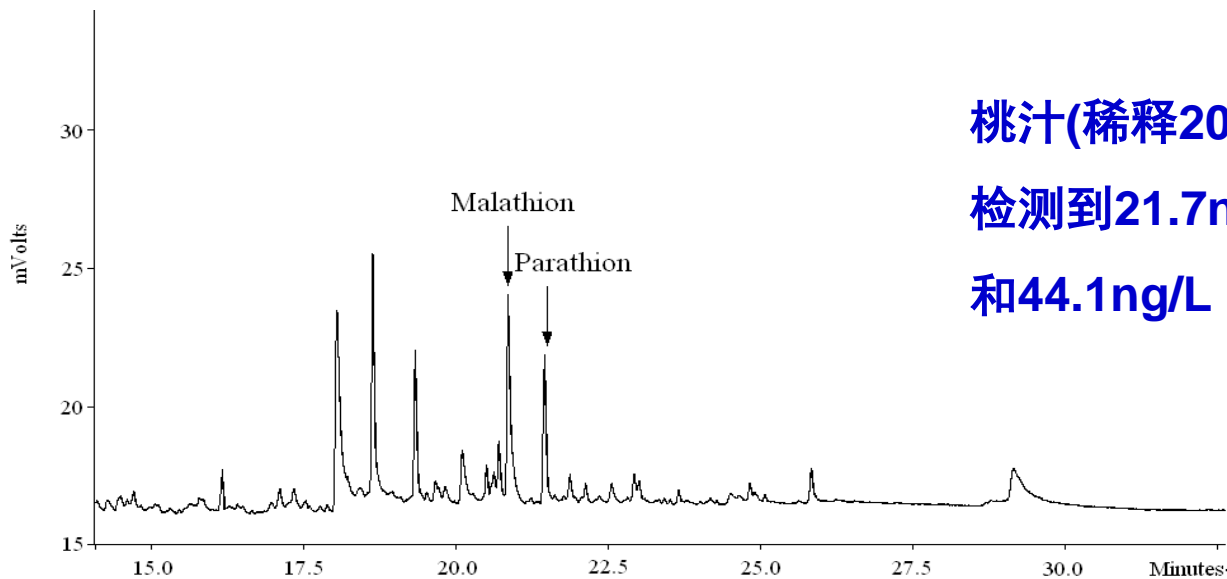


PPESK stir bar 分析饮料中的有机磷农药



葡萄汁(稀释20倍)SBSE/GC-TSD谱图

检测到94.9ng/L Methidathion

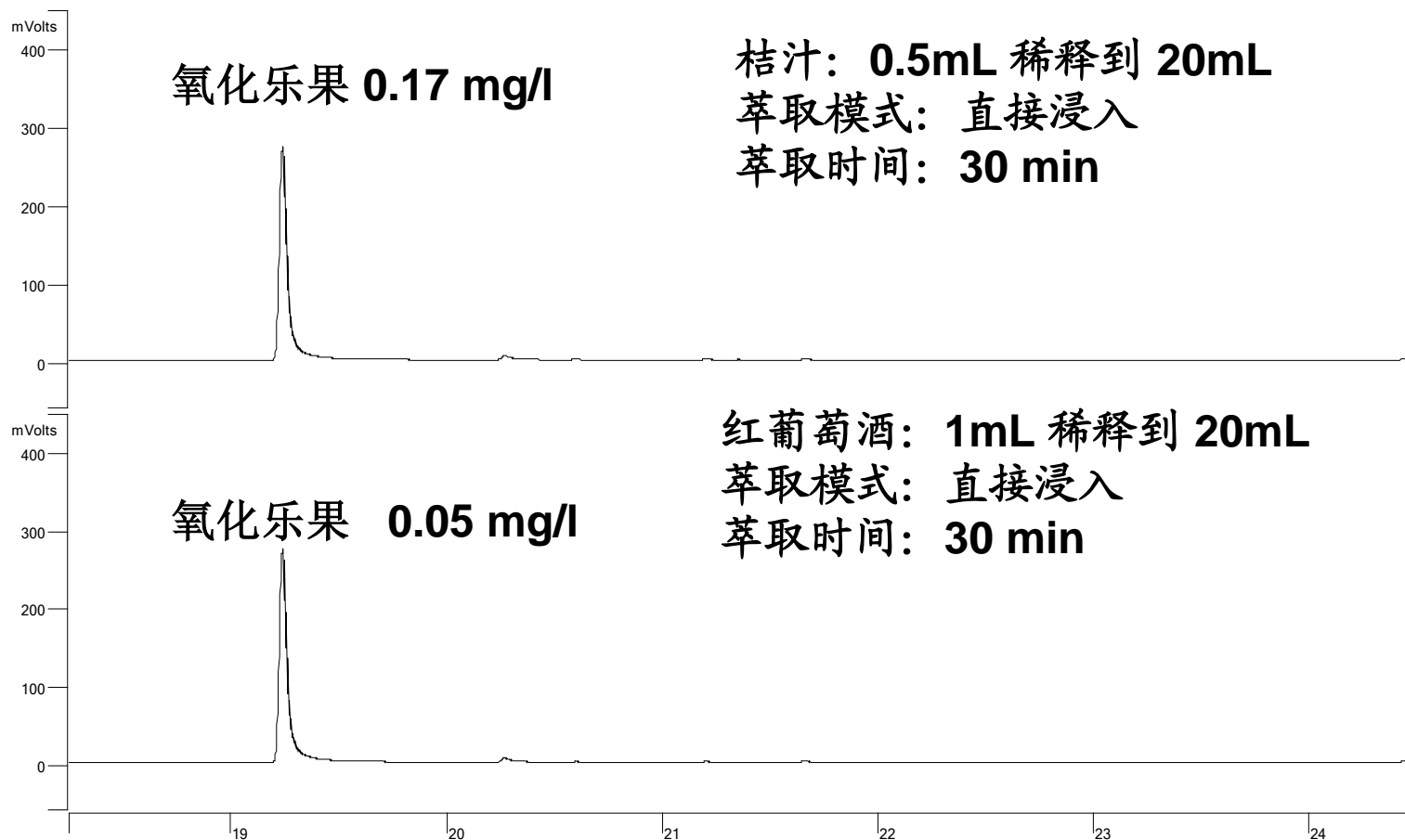


桃汁(稀释20倍) SBSE/GC-TSD谱图

检测到21.7ng/L Malathion

和44.1ng/L Parathion

SPME-GC-TSD 分析果汁和红酒中的 OPPs



色谱条件同前图

SBSE棒制备评价

分析物	线性范围 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R	RSD ^d (% , n = 3)			LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
			单根搅拌棒	批内	批间		
2-氯酚	0.1-30 ^a	1	2.4	4.3	4.7	0.010	0.032
2,6-二甲基酚	0.1-30 ^a	1	4.0	3.6	7.5	0.012	0.041
2-硝基酚	0.3-30 ^b	0.9998	1.6	5.8	4.9	0.037	0.123
2,4-二氯酚	0.1-30 ^a	0.9998	5.7	1.7	9.5	0.008	0.026
2,4,6-三氯酚	0.1-10 ^c	0.9995	5.8	9.7	7.2	0.008	0.028

^a 标准溶液浓度分别为0.1, 0.3,1, 4,10 以及30 $\mu\text{g L}^{-1}$

^b 标准溶液浓度分别为0.3,1, 4,10 以及30 $\mu\text{g L}^{-1}$

^c 标准溶液浓度分别为0.1, 0.3,1, 4以及10 $\mu\text{g L}^{-1}$

^d 加标浓度为10 $\mu\text{g L}^{-1}$

SBSE-TD-GC实际样分析

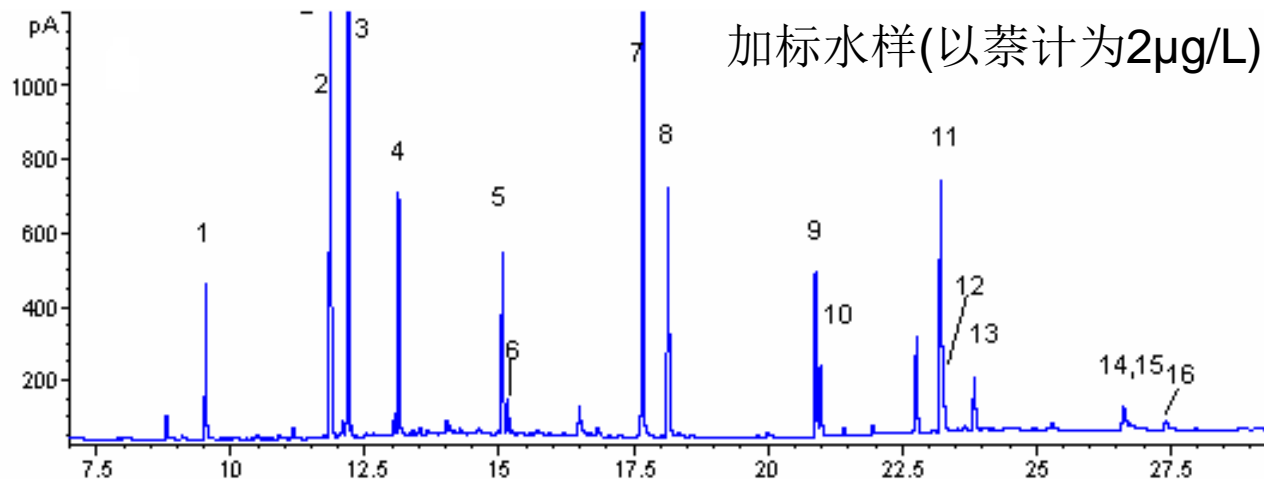
分析物	废水				海水				自来水			
	浓度 / $\mu\text{g L}^{-1}$ (RSD/ %, n = 3)	相对回收率/% (RSD/%, n = 3)			浓度 / $\mu\text{g L}^{-1}$ (RSD/ %, n = 3)	相对回收率/% (RSD/%, n = 3)			浓度 / $\mu\text{g L}^{-1}$ (RSD/ %, n = 3)	相对回收率/% (RSD/%, n = 3)		
		0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$	2 $\mu\text{g L}^{-1}$	a		0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$	1 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 $\mu\text{g L}^{-1}$		0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$	1 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 $\mu\text{g L}^{-1}$
2-CP	18.0 (10.0)	126.4 (3.9)	110.5 (4.0)	105.6 (4.6)	109.4 (4.9)	108.3 (8.2)	99.1 (2.1)	103.9 (3)	100.6 (7.1)	96.2 (8.7)		
2,6-DMP	nd	121.9 (6.0)	132.6 (1.7)	91.7 (7.0)	114.7 (5.3)	109.1 (7.3)	101.9 (2.9)	108.7 (1.2)	99.8 (2.2)	96.5 (10.1)		
2-NP	nd	101.8 (6.8)	110.8 (10.9)	91.5 (6.3)	nd	86.8 (2.4)	81.2 (3.4)	59.6 (2.5)	nd	66.9 (14.1)	69.7 (10.9)	48.1 (3.8)
2,4-DCP	350.4 (8.1)	-	-	111.2 (9.3)	119.0 (5.4)	109.3 (8.9)	87.7 (3.5)	106.4 (5.7)	99.6 (6.6)	86.8 (5.7)		
2,4,6-TCP	13.2 (12.0)	115.1 (13.6)	101.8 (14.4)	69.1 (7.0)	51.6 (4.0)	39.6 (5.5)	30.5 (2.4)	40.1 (13.3)	37.1 (0.9)	28.8 (3.6)		

相对回收率: **69.1-132.6%**
RSD: **1.7-14.4%**

相对回收率: **30.5-119.0%**
RSD: **2.1-8.9%**

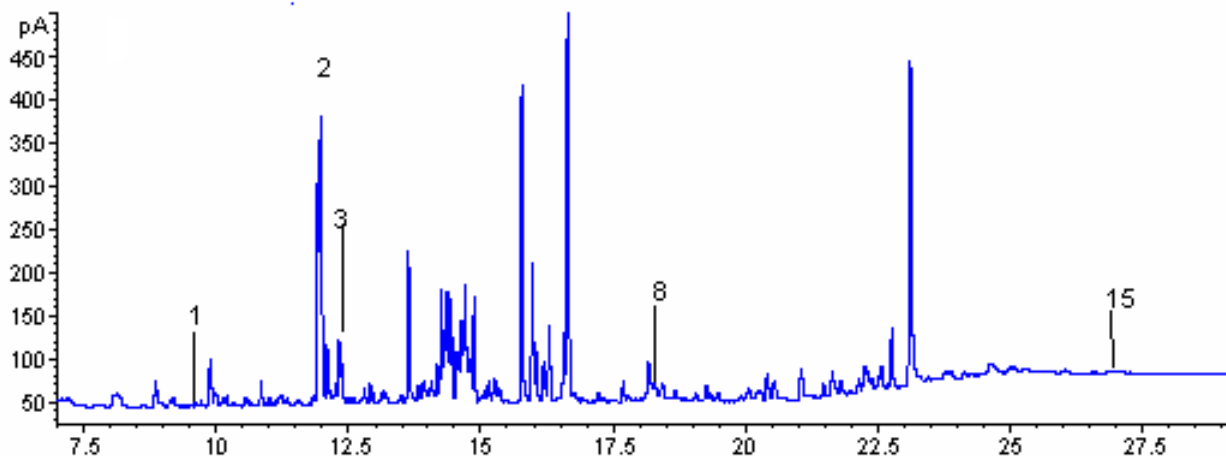
相对回收率: **28.8-108.7%**
RSD: **1.2-14.1%**

PDMS stir bar 分析海水中的PAHs



加标水样(以萘计为2 μ g/L)

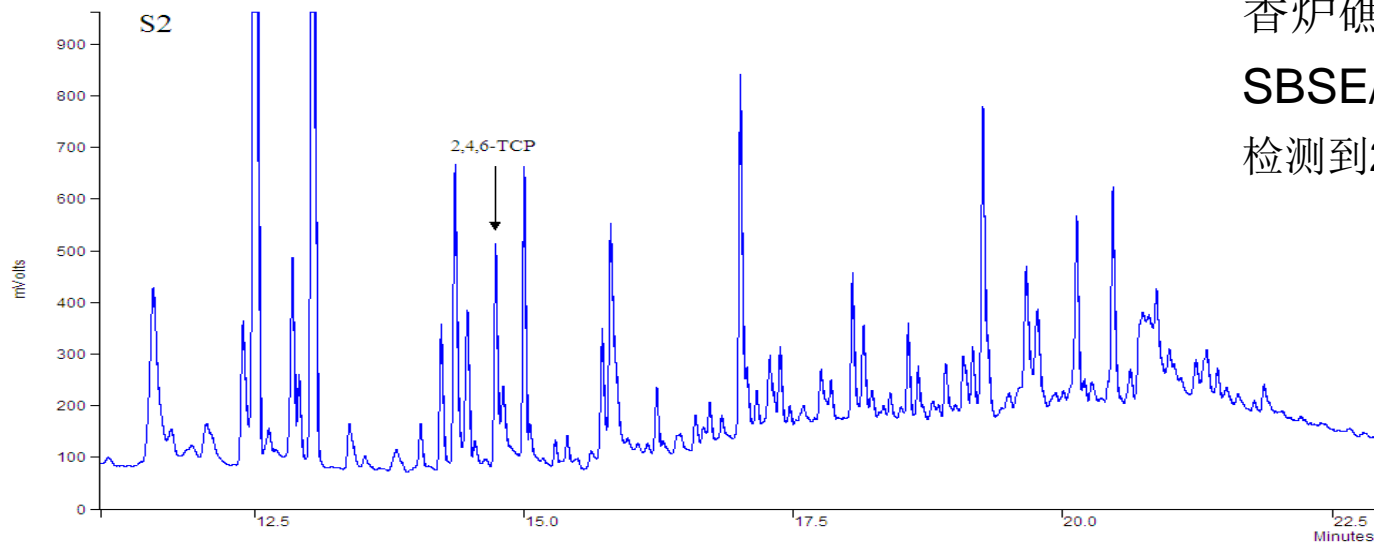
- 1, Naphthalene);
- 2, Acenaphthylene;
- 3, Acenaphthene;
- 4, Fluorene;
- 5, Phenanthrene;
- 6, Anthracene;
- 7, Fluoranthene;
- 8, Pyrene;
- 9, Benzo[a]anthracene;
- 10, Chrysene;
- 11, Benzo[b]fluoranthene;
- 12, Benzo[k]fluoranthene;
- 13, Benzo[a]pyrene;
- 14, Indeno[1,2,3-cd]pyrene;
- 15, Dibenzo[a,h]anthracene;
- 16, Benzo[g,h,i]perylene



SBSE/GC-FID谱图; 海水样品: 傅家庄海水浴场

检测到: 1—490ng/L; 2—431ng/L; 3—45ng/L; 8—391ng/L; 15—827ng/L

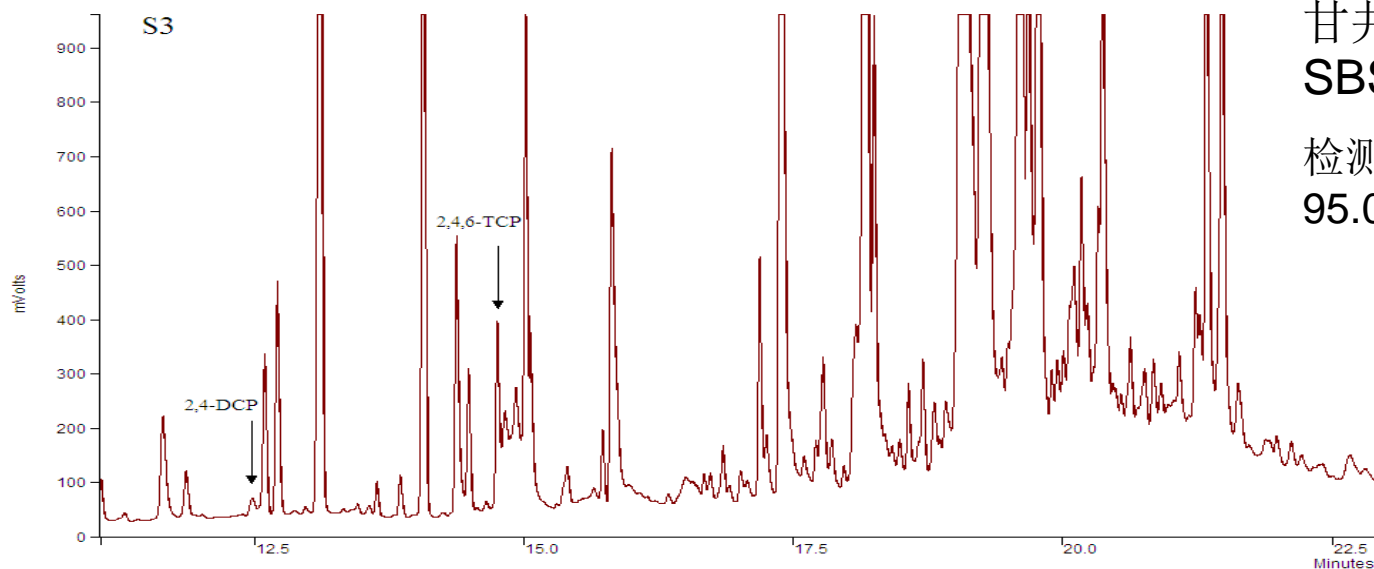
PPEsk stir bar 分析海水中的有机氯



香炉礁码头海水样品

SBSE/GC-FID谱图

检测到200.5ng/L 2,4,6-TCP



甘井子海域海水样品

SBSE/GC-FID谱图

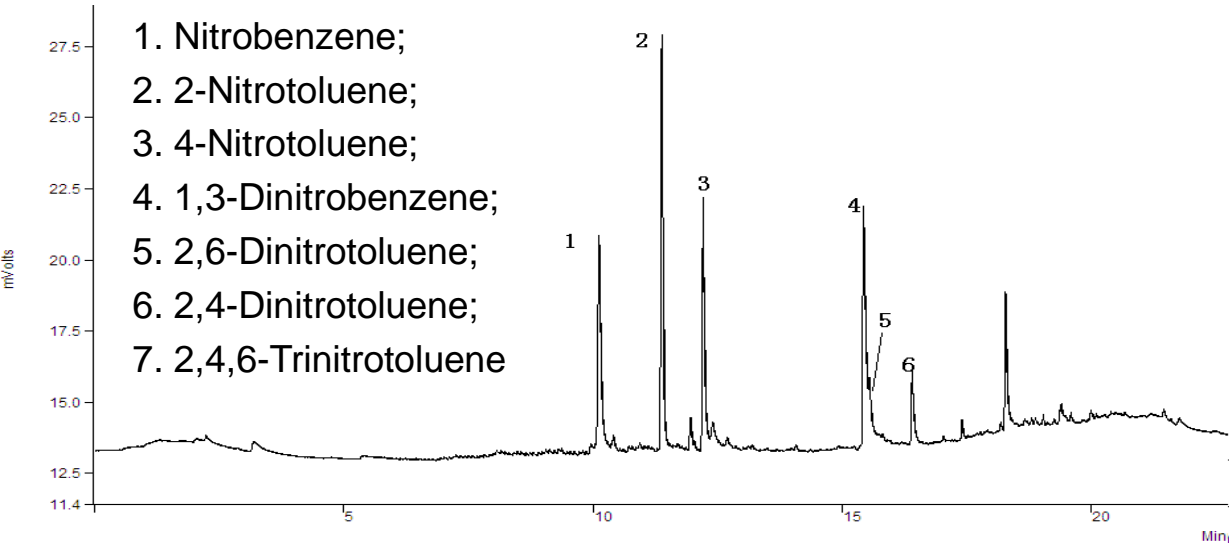
检测到99.0ng/L 2,4-DCP和
95.0ng/L 2,4,6-TCP

PPESK stir bar 分析炸药厂废水中的爆炸物

排污口废水(稀释4万倍)

SBSE/GC-TSD谱图

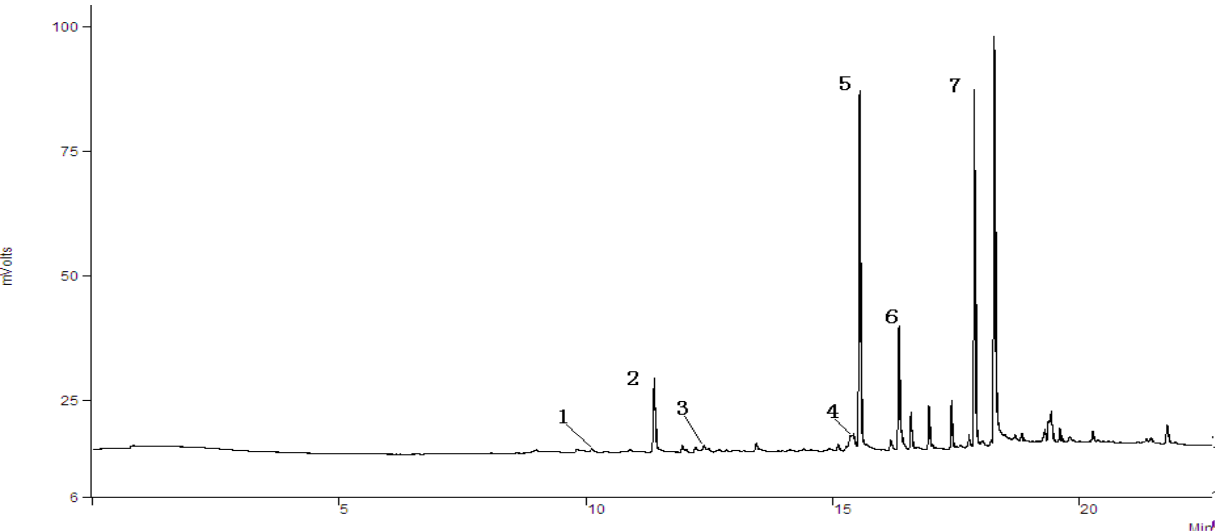
检测到: 1、10.6 $\mu\text{g/L}$;
2、13.2 $\mu\text{g/L}$; 3、8.6 $\mu\text{g/L}$;
4、19.2 $\mu\text{g/L}$; 5、0.6 $\mu\text{g/L}$;
6、1.7 $\mu\text{g/L}$



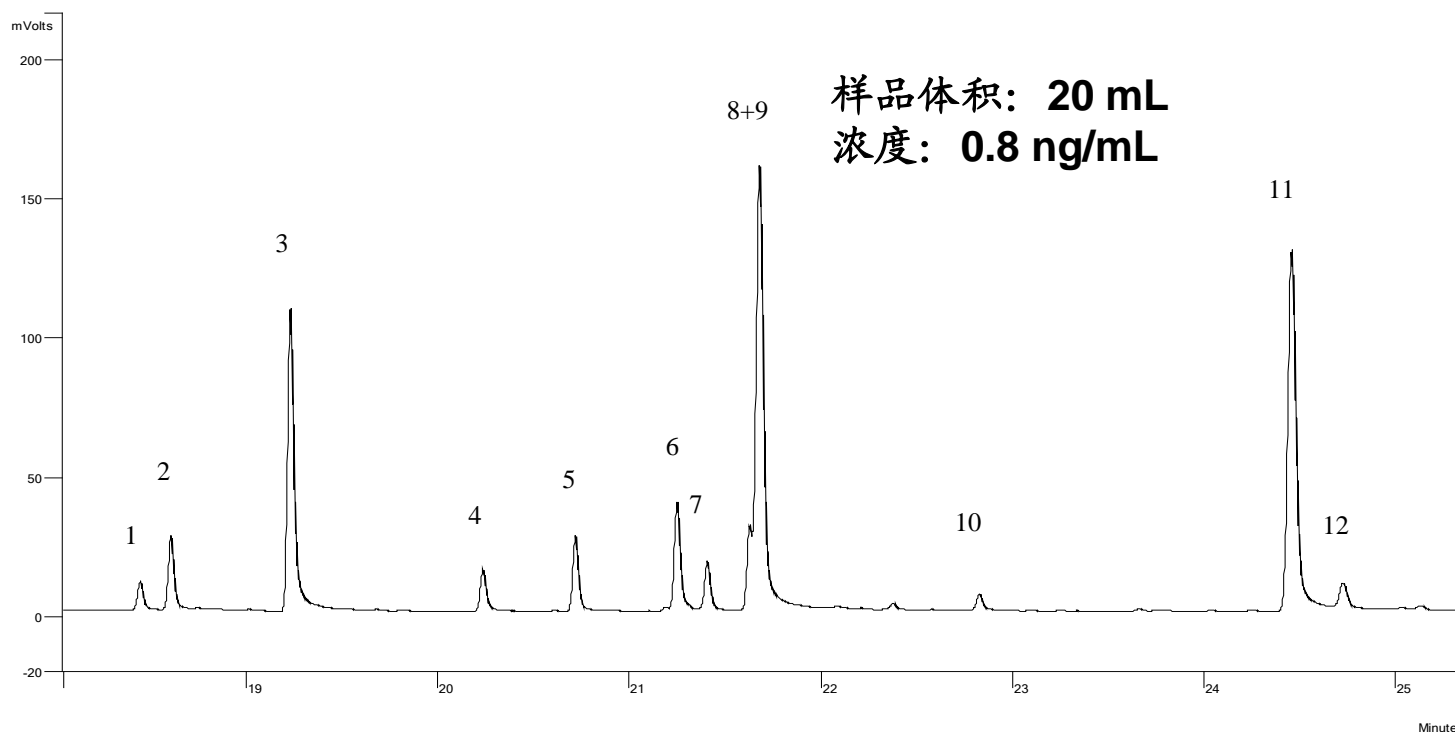
处理后减压水(稀释100倍)

SBSE/GC-TSD谱图

检测到: 1、5.0 $\mu\text{g/L}$;
2、31.4 $\mu\text{g/L}$; 3、5.1 $\mu\text{g/L}$;
4、12.6 $\mu\text{g/L}$; 5、283 $\mu\text{g/L}$;
6、60.9 $\mu\text{g/L}$; 7、786 $\mu\text{g/L}$



SPME-GC-TSD 分析水中 OPPs 标样

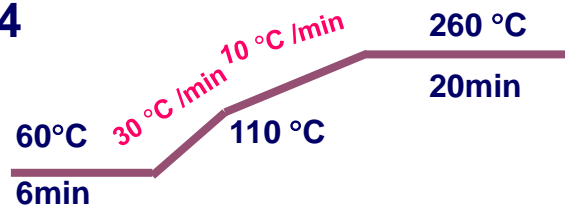


1.Momocrotophos; 2.Phorate; 3.Dimethoate; 4.Parathion-methyl; 5.Malathion; 6.Fenitrothion; 7.Fenthion; 8.Chlorpyrifos; 9.Parathion. 10.Methidathion; 11.Triazophos; 12.Ethion.

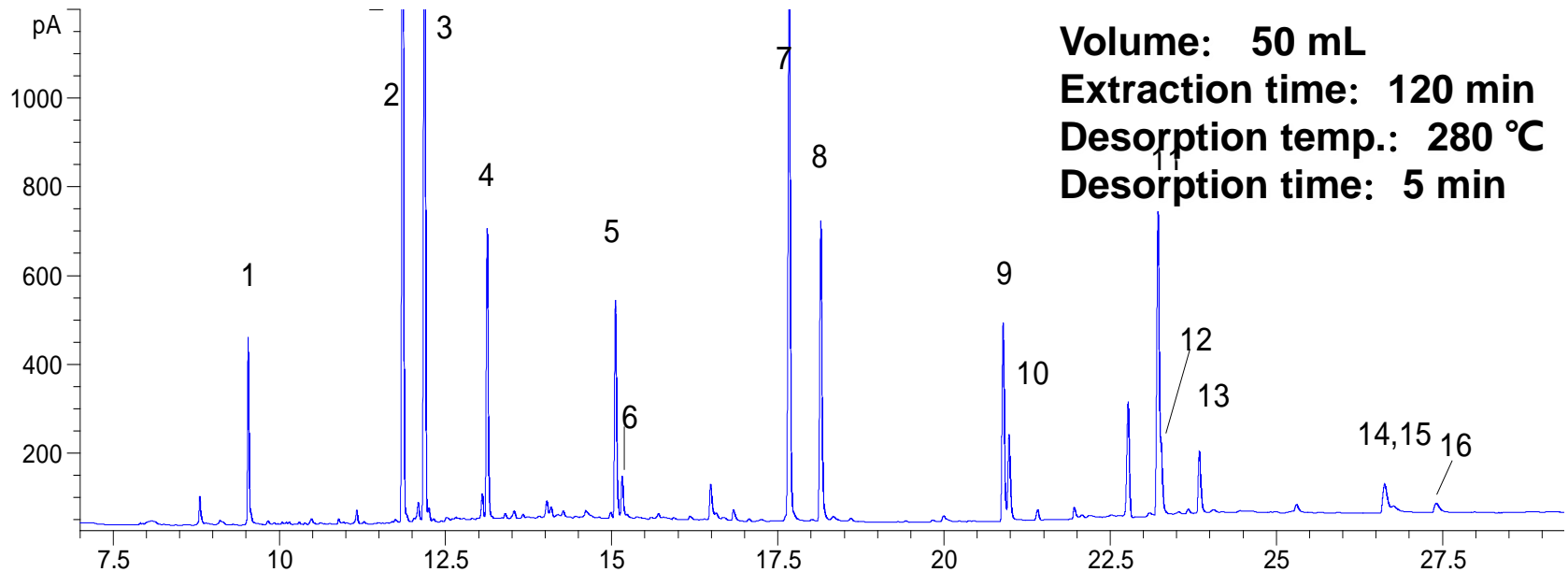
Column: 30m×0.25mm×0.25μm SE-54

Detector: TSD

Carrier gas: N₂, 13.6 cm/s



SBSE-GC-FID 分析水中 PAHs 标准样品

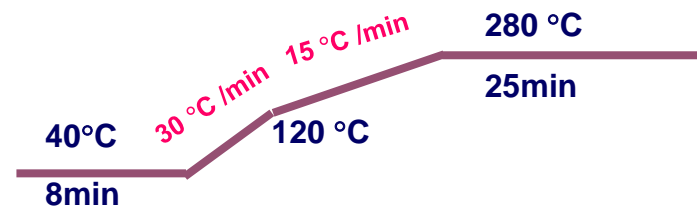


1. Naphthalene (10 µg/L); 2. Acenaphthylene (20 µg/L); 3. Acenaphthene (10 µg/L); 4. Fluorene (2 µg/L); 5. Phenanthrene (1 µg/L); 6. Anthracene (1 µg/L); 7. Fluoranthene (2 µg/L); 8. Pyrene (1 µg/L); 9. Benzo(a)pyrene (1 µg/L); 10. Chrysene (1 µg/L); 11. Benzo(b)fluoranthene (2 µg/L); 12. Benzo(k)fluoroanthene (1 µg/L); 13. Benz(a)anthracene (1 µg/L); 14. Indeno(1,2,3-c,d)pyrene (1 µg/L); 15. Dibenz(a,h)anthracene (2 µg/L); 16. Benzo(g,h,i)perylene (2 µg/L).

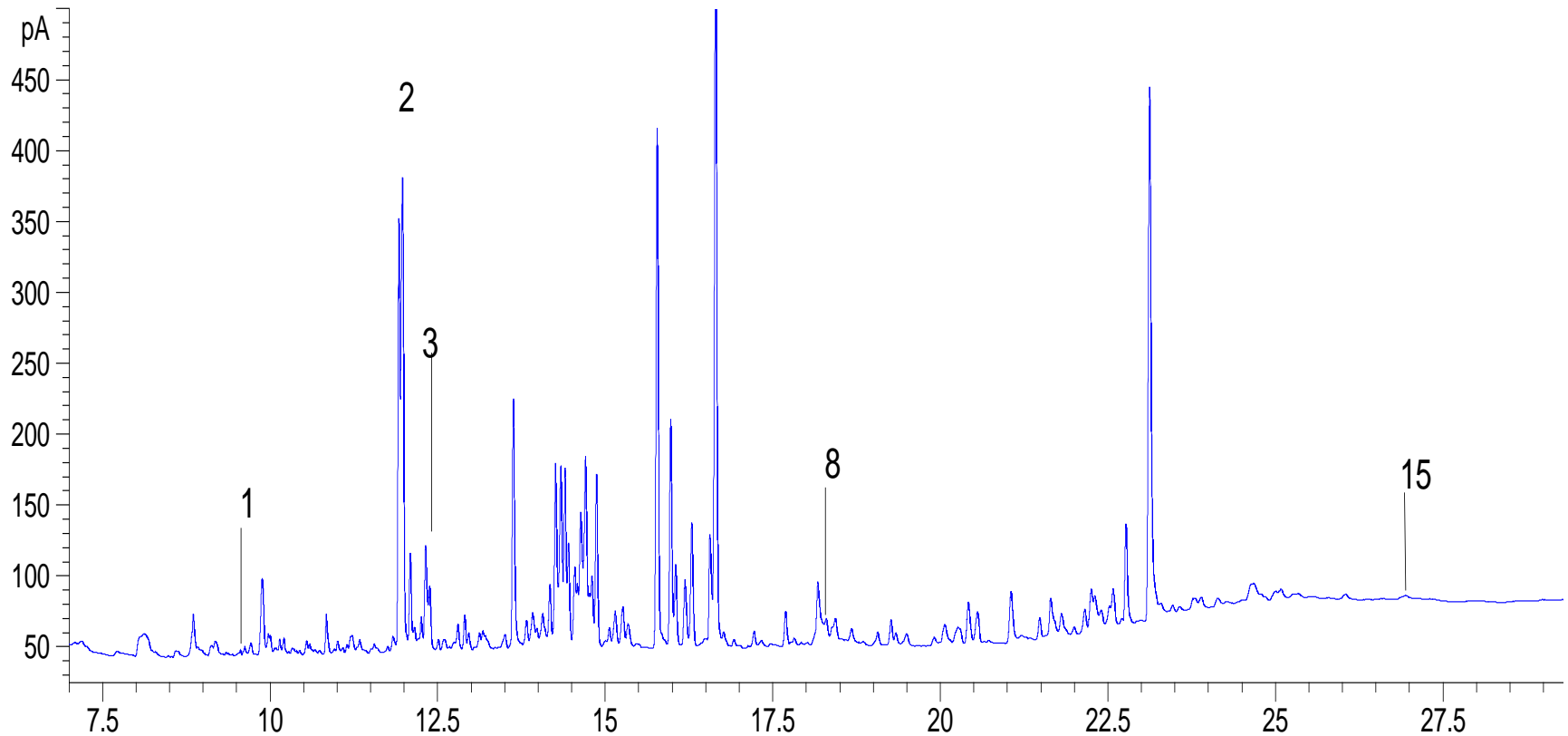
Column: 30m×0.53mm×1µm OV-1

Detector: FID

Carrier gas: H₂, 8 mL/min

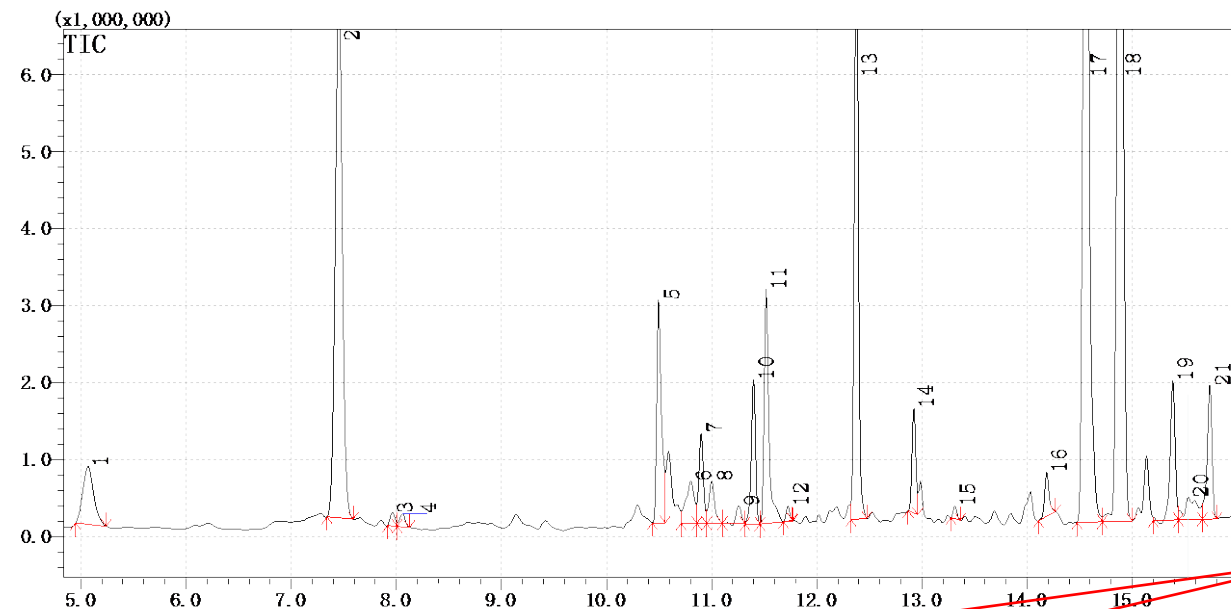


SBSE-GC-FID 分析海水中PAHs 组分



1. Naphthalene 0.49 ng/ml; 2. Acenaphthylene 0.43 ng/ml; 3. Acenaphthene 0.045 ng/ml; 8. Pyrene :0.39 ng/ml; 15. Dibenz(a,h) anthracene : 0.827 ng/ml
色谱条件同前图。

SBSE-TD-GC污水分析



- (1) 甲苯, (2) 一氯苯,
- (3) 己醇, (4) 二甲苯, (5) 苯酚,
- (7,18) 一氯酚, (9,10) 二氯苯,
- (12) 苯甲醇, (13) 甲基酚,
- (15) 苯乙醇, (16) 乙基酚,
- (17,19) 二氯酚, (21) 三氯苯,
- (22,27) 脂肪酸类, (23) 丙基酚,
- (25,30,31) 吡啶类化合物;
- (26) 甲基萘, (28) 三氯酚,
- (29) 氯甲基酚, (35,39) 酯类,

农药类物质:

- (32) 磷酸三丁酯, (33) 莠去津,
- (34) 异噁草松, (36) 乙草胺;

生产农药的原料:

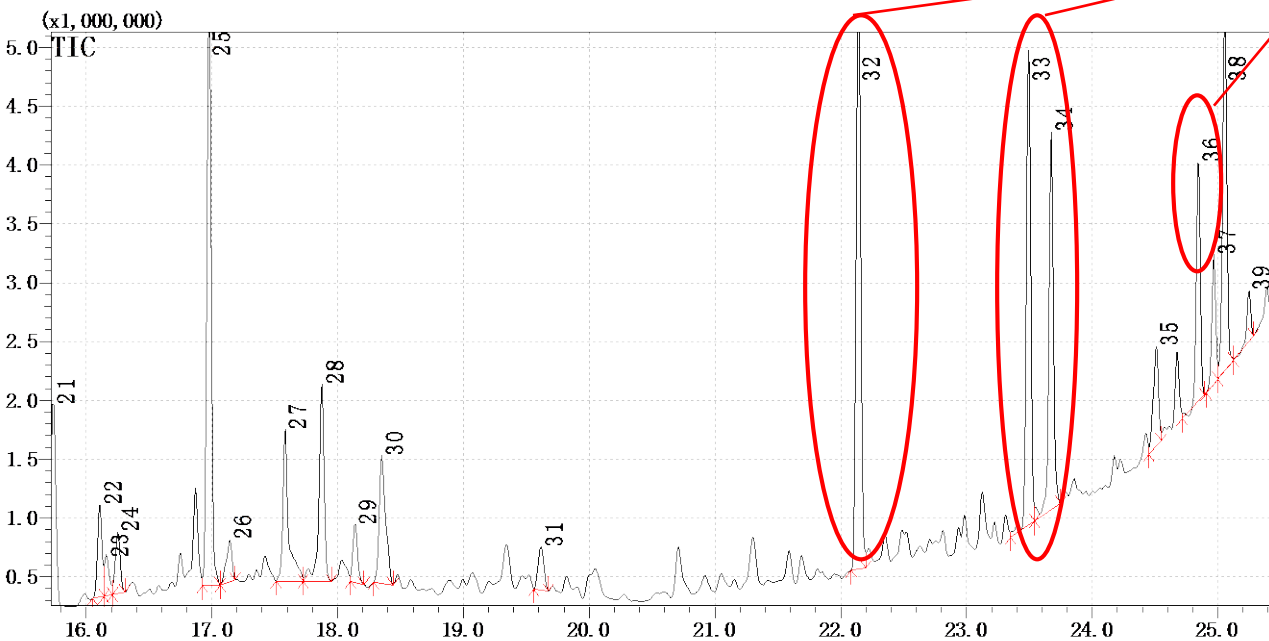
- (6) 甲磺酰胺,
- (11) 2-乙基-4-甲基-1-戊醇,
- (24) 2-乙基-6-甲基苯胺;

农药生产过程中间体:

- (8) 3,4-二氯三氟甲苯,
- (20) 2-氯苄醇;

农药生产过程副产物:

- (14) 苯甲胺类化合物,
- (37) 均三嗪类化合物,
- (38) 酰胺类化合物

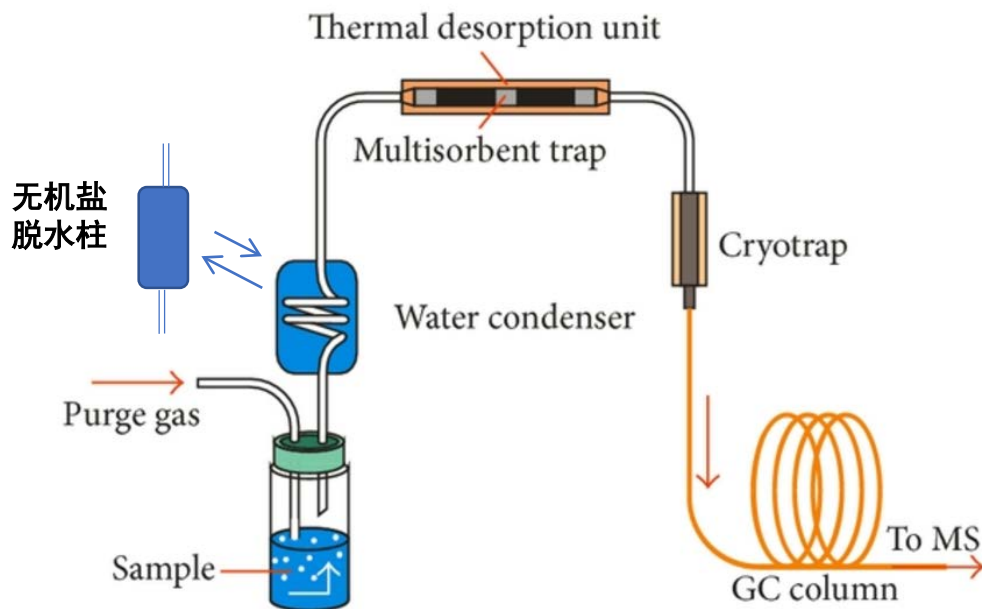


吹扫捕集

Purg and trap
(P&T)

基本程序

用流动的气体将样品中的挥发性成分“吹扫”出来，再用一个捕集器将吹扫出来的物质吸附下来，然后经热解吸将样品送入GC分析



- ✓ 不使用有机溶剂
- ✓ 取样量少，富集效率高
- ✓ 受基质干扰小
- ✓ 可在线操作
- × 伴随有水蒸气吹出
- × 易形成泡沫

适用于饮用水及固体食品中挥发性有机物的在线前处理

关键难点

样品气脱水

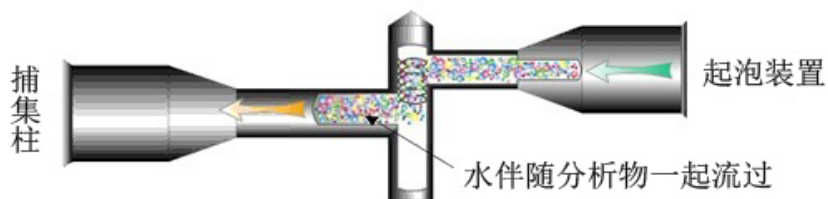
除去吹扫过程带出的水蒸气，保留VOC组分

- ◆ **干吹**：高挥发性样品损失
- ◆ **低温富集**（ $-10 \sim -15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）：**极性、高沸点非极性组分**部分甚至**完全损失在低温水体中**！
- ◆ **常温吸附**：无机盐涂渍的不锈钢柱在常温下吸附水蒸气，不吸附VOC，**但是水溶性组分会损失**！

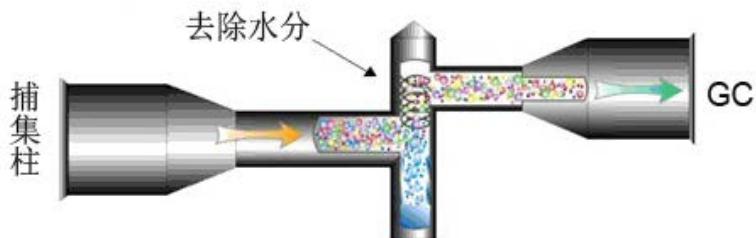
关键难点

样品气脱水

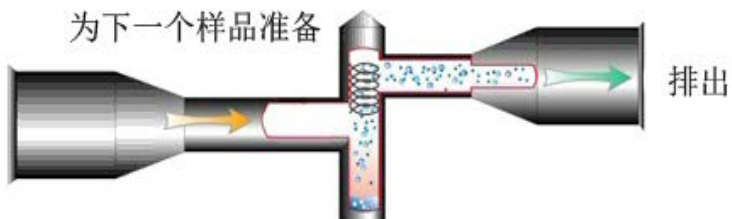
Cyclone Water Management system (专利产品)



A 吹扫阶段 (除水系统110°C, 水伴随VOC一起流过)



B 解吸阶段 (除水系统降至室温, 水被冷捕集, 分析物被运至GC)



C 烘焙阶段 (除水系统升至240°C, 捕集的水被蒸发而排出系统)

关键难点

泡沫控制

商品化仪器一般均可选配：

1) 泡沫/气泡传感器：光学传感器，在吹扫过程中检测形成的泡沫

2) 泡沫消除手段：

加入消泡剂（如美国Tekmar公司的Lumin）

泡沫破碎装置（不加消泡剂，如OI公司的Eclipse）

目前商品化仪器以进口产品为主



Teledyne Tekmar
Lumin



O.I Analytical
Eclipse 4660



EST
EVOLUTION

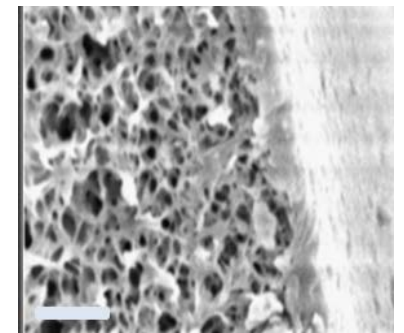
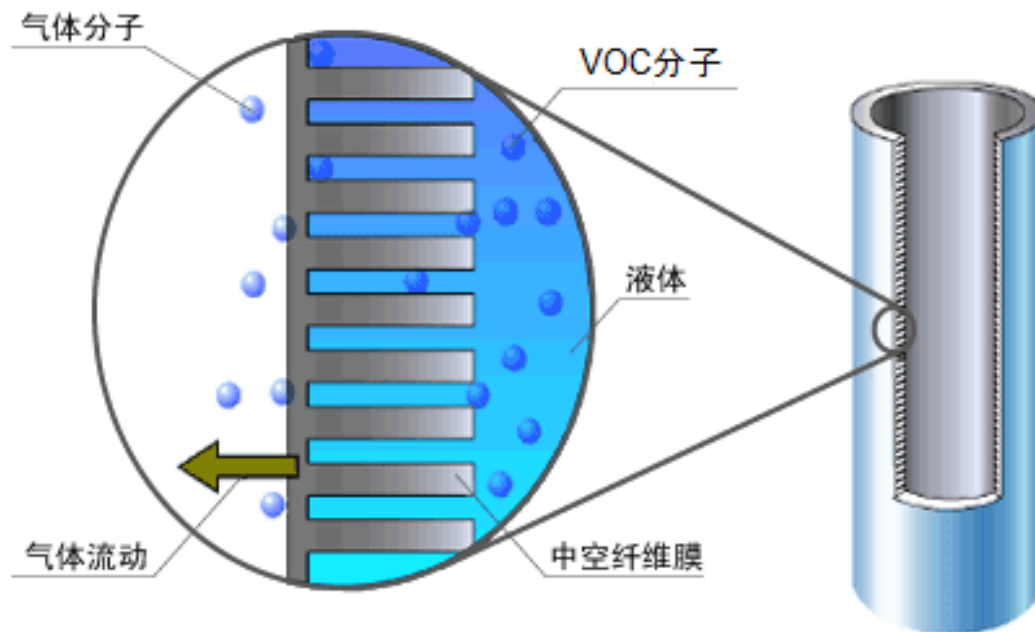


三谱仪器
PTC-1
(国产)

“吹扫捕集”的改型 膜萃取/微捕集

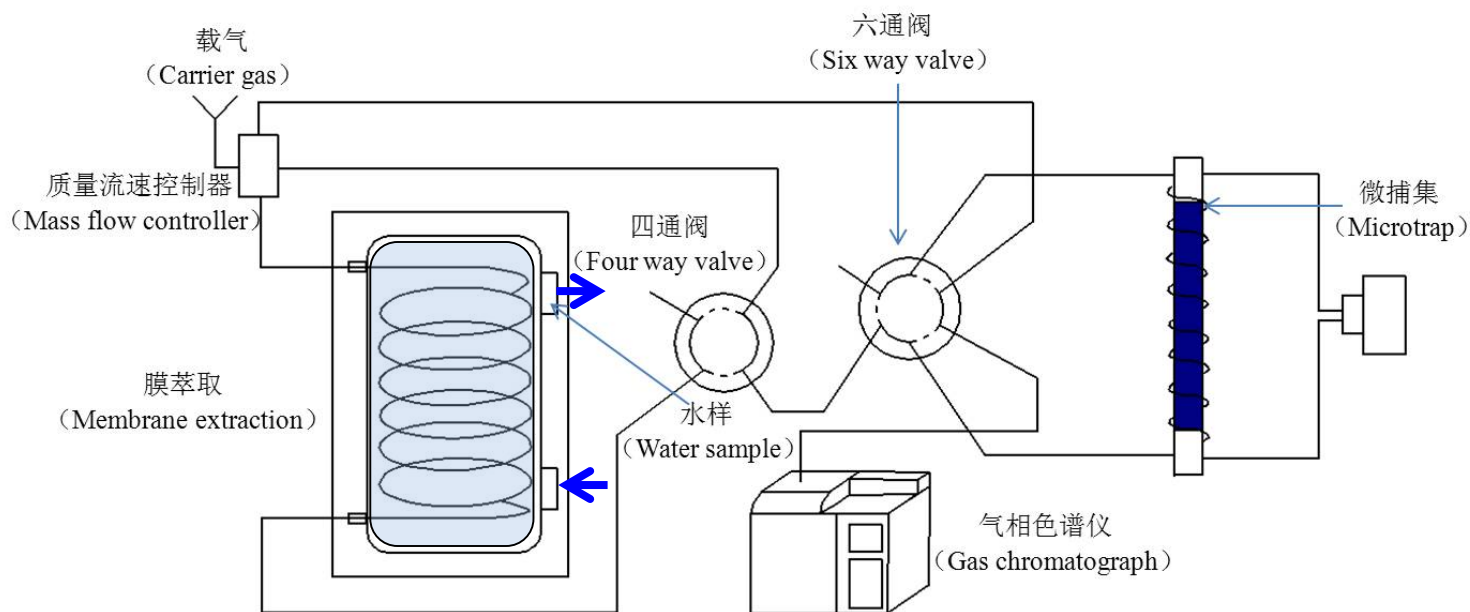
无孔膜萃取：基于膜对VOC组分的溶解扩散

多孔膜萃取：基于膜对VOC组分的孔流扩散和溶解扩散



PVDF中空纤维膜

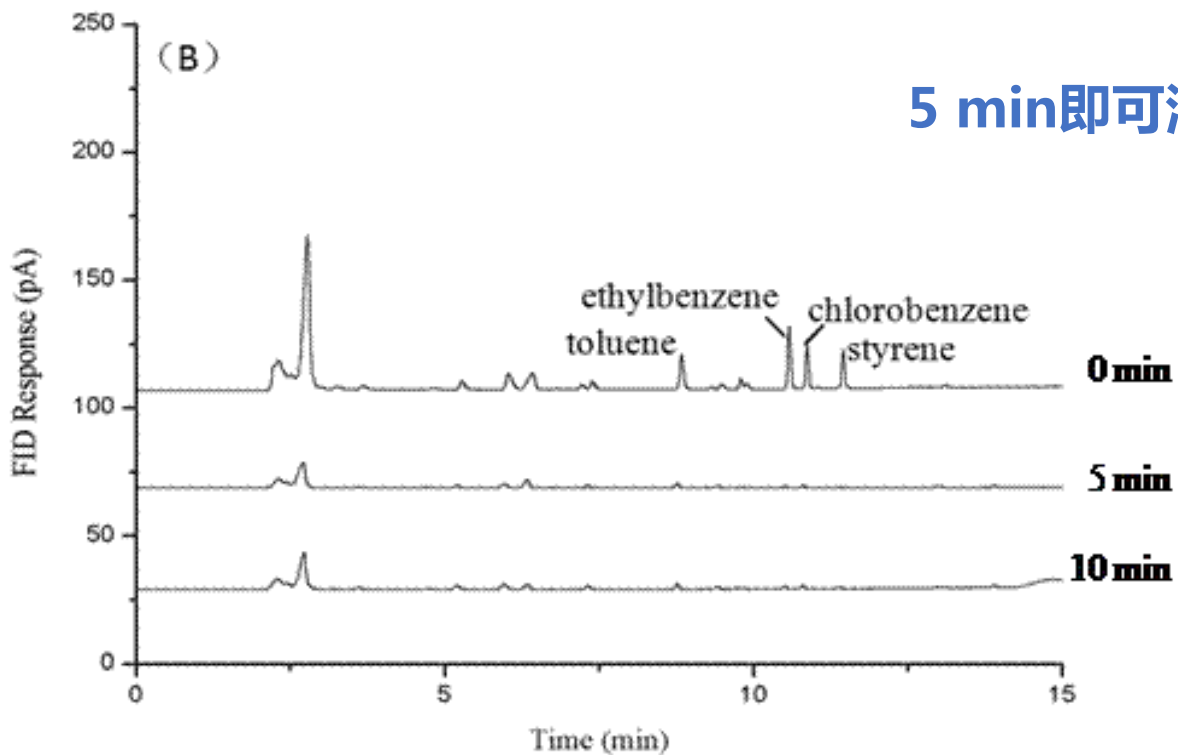
大连化物所 膜萃取/微捕集



- **载样：**水样泵入样品容器，水中VOCs经溶解、渗透扩散至膜内腔的气相中；吹扫气将VOCs运载至捕集柱富集
- **热解析：**加热捕集柱，载气反吹捕集管，热解析组分随载气进入GC分离
- **自净化：**纯净水泵入样品瓶，载气吹扫净化中空纤维膜，同时捕集柱在高温下老化

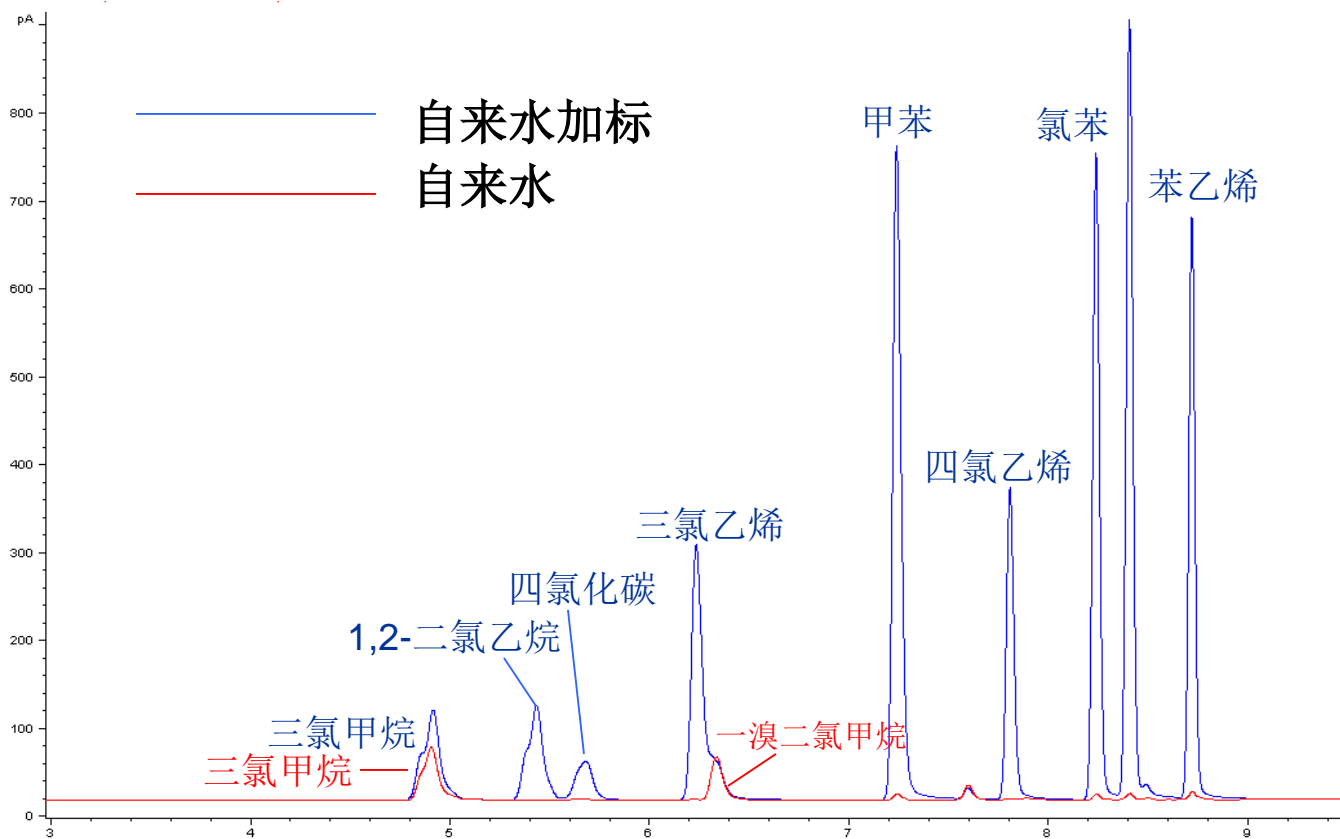
大连化物所 膜萃取/微捕集

膜清洗效果



大连化物所 膜萃取/微捕集

自来水在线测定



大连化物所 膜萃取/微捕集

分析性能

化合物	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	相关系数	RSD (%) 2 ppb	RSD (%) 20 ppb	LODs ^a ($\mu\text{g/L}$)
三氯甲烷	0.5-50	0.9936	3.71	9.64	0.012
1, 2-二氯乙烷	0.5-50	0.9999	2.65	5.37	0.010
四氯化碳	0.5-50	0.9971	7.07	13.03	0.041
三氯乙烯	0.5-50	0.9971	5.72	7.72	0.011
甲苯	0.5-50	0.9969	4.64	6.60	0.003
四氯乙烯	0.5-50	0.9969	6.38	11.67	0.008
氯苯	0.5-50	0.9970	3.24	8.43	0.004
乙苯	0.5-50	0.9971	5.32	8.76	0.003
苯乙烯	0.5-50	0.9967	3.68	10.16	0.005

^a S/N=3



大连化物所 膜萃取/微捕集

优点：

- ◆ 不需要脱水
- ◆ 避免气泡问题
- ◆ 不丢失极性组分
- ◆ 不丢失低沸点组分
- ◆ 不丢失较高沸点组分

膜萃取/微捕集

2015年3月~10月



谢谢聆听！