

# 热解析 GC 用的大容量固相萃取器的 开发及其基本特性的探讨

王丽丽<sup>1</sup>,莫卫民<sup>1</sup>,潘再法<sup>1</sup>,胡宝祥<sup>1</sup>,刘文涵<sup>1</sup>,  
Akihiko Hosaka<sup>2</sup>,Chuyichi Watanabe<sup>2</sup>,Shin Tuge<sup>3</sup>,

(1. 浙江工业大学化学工程与材料学院,浙江 杭州 310032;

2. Frontier Lab. Ltd., Japan; 3. Aichi University of Technology, Japan)

**摘 要:**本文开发了一种用于液体和气体样品中微量组分富集的大容量固相萃取装置。在小金属钛管(内径1.2 mm 外径 1.6 mm 长 6~30 mm)的外壁键合上一层聚二甲基硅氧烷(厚 0.32 mm),就能有效地萃取多种有机物,结果可用热解吸-气相色谱-质谱联检。

**关键词:**固相萃取装置;聚二甲基硅氧烷;热解吸-气质联用;水中有机物分析

**中图分类号:**O658      **文献标识号:**A      **文章编号:**1671-8798(2003)S0-0005-02

固相微萃取(Solid-phase Micro Extraction, SPME)法,以涂覆聚二甲基硅氧烷(PDMS)等高分子聚合物薄膜的萃取器萃取气相和液相中微量有机成分的一种 GC 的样品前处理方法。萃取效率高,无需使用有机溶剂,在食品、医药和环境分析等领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>。近年来,一种萃取效率更高的大容量固相萃取器(SBME)也已见报道<sup>[2]</sup>。在玻璃制的搅拌磁子上涂覆 PDMS,使其容量为 SPME 的 50~100 倍。但是,SBME 是由玻璃制成,在萃取和 GC 热解吸的样品处理过程中易破损。本文研究开发了微小的金属 Ti 中空管的外壁上化学结合一层 PDMS 的大容量固相萃取器,称为 Magic Chemisorber<sup>[3]</sup>,以含不同化学结构、沸点和极性的 8 种有机混合物的水溶液为样品,探讨了固相萃取器的最佳萃取条件、热解吸条件和测定再现性等基本性能。

## 1 实验部分

大容量固相萃取器 Magic Chemisorber 的制作:内外表面经过去活化处理的微小的金属 Ti 中空管(管长 30 mm、内径 1.2 mm、外径 1.6 mm)的外壁化学键合一层 0.5 mm 的 PDMS 膜。其 PDMS 膜的容积约为 70  $\mu$ l。

固相萃取器的基本性能评价:将 Magic Chemisorber 浸入 5~20 mL 含不同化学结构、沸点和极性的有机混合物的水溶液中,经 1h 的搅拌萃取后取出。接着用热解析-GC(冷阱捕集)/MS 体系进行分析。

仪器:纵型加热炉热解析器,Double-Shot Pyrolyzer (PY-2020iD, Frontier Lab. Ltd., Japan);气相色谱/质谱仪(GCMS-5973, Agilent, USA);色谱柱 Ultra ALLOY-5 (5% diphenyldimethylpolysiloxan, Frontier Lab. Ltd., Japan)

## 2 结果与讨论

收稿日期:2003-10-02

作者简介:王丽丽(1959—),女,浙江杭州人,副教授,博士,主要从事色谱分析研究。

### 2.1 最佳萃取时间的探讨

将 Magic Chemisorber 和搅拌磁子浸入含各有机物质 40 ng/mL 的 5 mL 水溶液中,经 15 ~ 60 min 的搅拌萃取,然后取出萃取器 Magic Chemisorber,轻轻拭去表面的水分,然后进行热解析 GC/MS 的测定。结果表明,8 种有机物在水和 PDMS 之间达到分配平衡的时间为 45min。

### 2.2 最佳热解析条件的探讨

将已萃取了有机物的 Magic Chemisorber 放置于安装在 GC 进样器上方的热解析器中,采用挥发气体分析法(Evolved Gas Analysis,EGA)进行最佳热解析条件的探讨。以 10℃/min 的升温速度,从 40℃升温至 280℃,从热解析所得到的各有机物特征离子的 SIM(selected ion monitoring)图上,可以观察到各有机物根据沸点的大小被热解析而得到一个较宽的峰。从出峰到峰终止的温度便可判断和确定最佳的热解析温度。例如,沸点最高的 bethrodine 的  $m/z$  292 的特征离子峰的 SIM 图上,90℃开始出峰,一直到 280℃出峰终止。由此可确定最佳的热解析温度为 40 ~ 280℃(10℃/min,280℃时保持 5 min)。

最后,在以上最佳条件下,探讨了各有机物的测定结果的再现性、线性范围和最小检测限。结果表明,5 mL 水溶液中沸点在 200℃以上的各 40 ng/mL 的有机物的 5 次测定结果的相对标准偏差为 5% 以下。Bethrodine 的线性范围为  $2.5 \sim 2.5 \times 10^4$  ng/L,回归系数 0.992。最小检测限低于 0.5 ng/L,结果令人满意。

### 参考文献:

- [1] Arthur, C. L., Pawliszyn, J. Anal Chem, 1990, 62, 2145.
- [2] E. Baltussen, P. Sandra, J. Microcolumn Separations, 1999, 11(10), 737.
- [3] Akihiko Hosaka, Chuyichi Watanabe, 日本分析化学年会第 51 年会 1G - 21.

## Developing and Characteristic Researching of a Novel Type of Solid - Phase Extraction Element for Thermal Desorption - GC/MS

WANG Li - li<sup>1</sup>, MO Wei - min<sup>1</sup>, PAN Zai - fa<sup>1</sup>, HU Bao - xiang<sup>1</sup>,

LIU Wen - han<sup>1</sup>, Akihiko Hosaka<sup>2</sup>, Chuyichi Watanabe<sup>2</sup>, Shin Tuge<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering and material, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Frontier Lab. Ltd., Japan; 3. Aichi University of Technology, Japan)

**Abstract:** A novel type of solid - phase extraction element named "Magic Chemisorber" is developed for sorptive enrichment of dilute analytes from both liquid and gaseous samples with high extraction efficiencies due to its capacious layer of sorbent polydimethylsiloxane (PDMS). The "Magic Chemisorber" is made of a Ti - open tubular column (1.2 mm i.d., 1.6 mm o.d.) with a chemically bonded layer of 100% PDMS (0.32 mm in thickness). The amount of PDMS can be varied with its length, from typical 6 mm (14  $\mu$ L of PDMS) to 30 mm (70  $\mu$ L of PDMS) for small and large volumes, respectively, as required. In this paper, the results of a study conducted to enrich and analyze trace amounts of organic pollutants in water by means of this extraction element combined with thermal desorption using a pyrolysis - GC/MS system are presented.

**Key words:** solid phase extraction element; polydimethylsiloxane; thermal desorption - GC/MS; analysis of organic pollutants in water