



新型的萃取分离技术

- 1、固相萃取与固相微萃取
- 2、超临界流体萃取
- 3、液膜萃取分离法
- 4、其他



一、固相萃取与固相微萃取

(SPE & SPME)

1. 简介:

固相萃取(Solid Phase Extraction

SPE): 利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附, 与样品的基体和干扰化合物分离, 然后再用洗脱液洗脱或加热解吸附, 达到分离和富集目标化合物的目的。

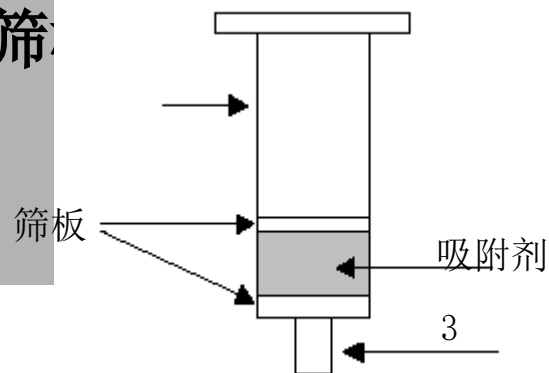
优点: 不需要大量互不相溶的溶剂, 处理过程中不会产生乳化现象, 采用高效、高选择性的吸附剂(固定相), 能显著减少溶剂的用量, 简化样品预处理过程, 所需费用也有所减少。一般说来固相萃取所需时间为液-液萃取的1/2, 费用为液-液萃取的1/5。

缺点: 目标化合物的回收率和精密度要低于液-液萃取。

2. 固相萃取的装置


最简单的固相萃取装置就是一根直径为数毫米的小柱（如图），小柱可以是玻璃的，聚丙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯等塑料的，还可以是不锈钢制成的。小柱下端有一孔径为 $20\mu\text{m}$ 的烧结筛板，用以支撑吸附剂。如自制固相萃取小柱没有合适的烧结筛板时，也可以用填加玻璃棉来代替筛板，起到既能支撑固体吸附剂，又能让液体流过的作用。在筛板上填装一定量的吸附剂（ $100\text{mg}\sim 1000\text{mg}$ ，视需要而定），然后在吸附剂上再加一块筛板防止加样品时破坏柱床。

目前已有各种规格的、装有各种吸附剂的固相萃取小柱出售，使用起来十分方便。



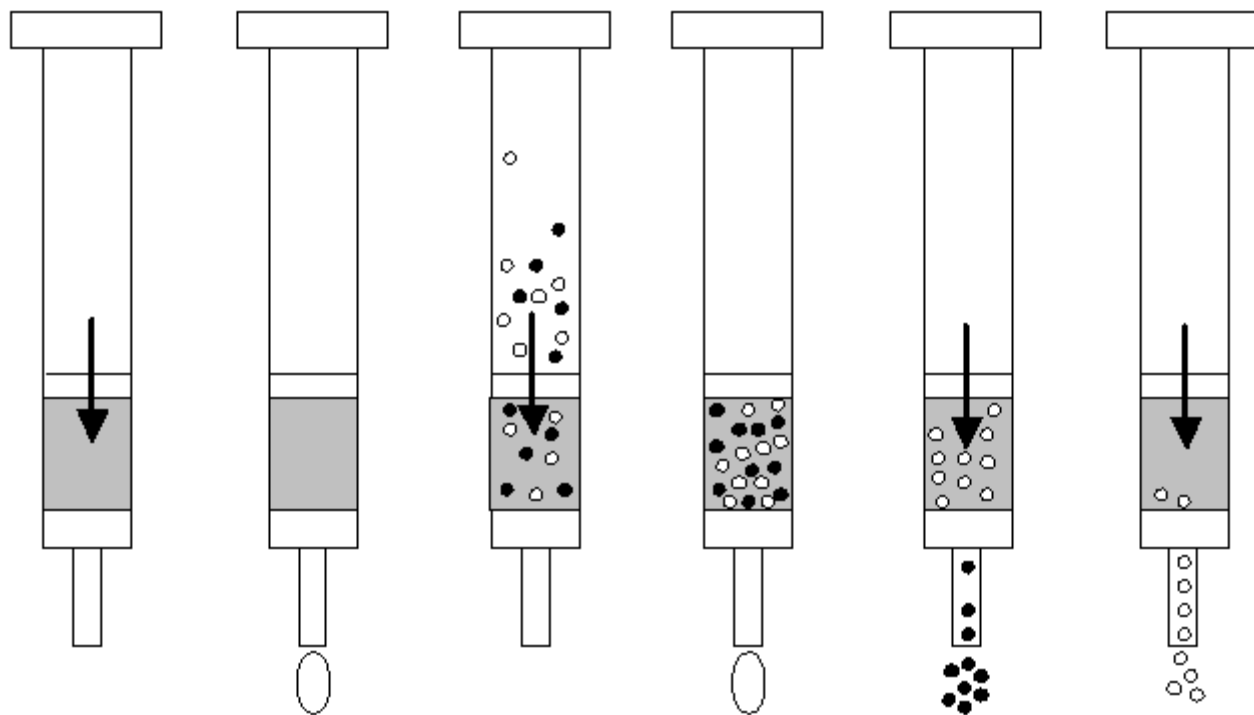
3. 固相萃取的一般操作程序

- 活化吸附剂：在萃取样品之前要用适当的溶剂淋洗固相萃取小柱，以使吸附剂保持湿润，可以吸附目标化合物或干扰化合物。不同模式固相萃取小柱活化用溶剂不同。
- 上样：将液态或溶解后的固态样品倒入活化后的固相萃取小柱，然后利用抽真空，或离心的方法使样品进入吸附剂。



➤ 洗涤和洗脱：在样品进入吸附剂，目标化合物被吸附后，可先用较弱的溶剂将弱保留干扰化合物洗掉，然后再用较强的溶剂将目标化合物洗脱下来，加以收集。淋洗和洗脱同前所述一样，可采用抽真空，加压或离心的方法使淋洗液或洗脱液流过吸附剂。

如果在选择吸附剂时，选择对目标化合物吸附很弱或不吸附，而对干扰化合物有较强吸附的吸附剂时，也可让目标化合物先淋洗下来加以收集，而使干扰化合物保留（吸附）在吸附剂上，两者得到分离。



活化吸附剂

上样

洗涤和洗脱

固体吸附剂是一段细
纤维表面涂层—高表
面积多孔聚合物材料

固相微萃取*

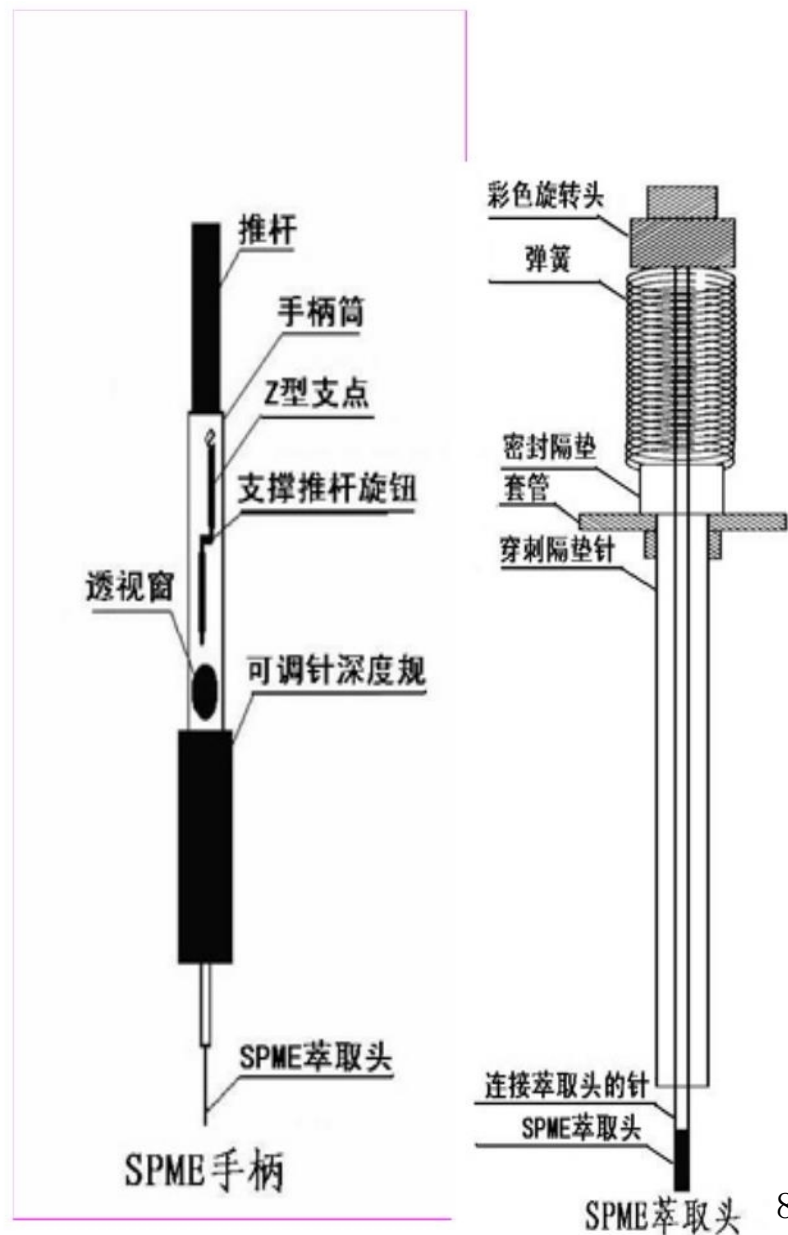
为进一步完善和
发展SPE技术
Belardi等人于
1989年提出

固相微萃取技术 (Solid phase Micro-Extraction, SPME).

- **优点：操作简便、不需溶剂、萃取速度快、便于实现自动化以及易于与色谱、电泳等高效分离检测手段联用等**
- **与SPE法相比，SPME法具有萃取相用量更少、对待测物的选择性更高、溶质更易洗脱等特点，因此在短短的二十多年间，SPME法无论在理论还是在实践上均获得了较大的发展。**
- **SPME将传统的取样、萃取、浓缩、进样以及分析等步骤简化为一个简单的过程。**

SPME的装置示意图

固相微萃取装置外型如一只微量进样器，由**手柄 (holder)** 和**萃取头或纤维头 (fiber)** 两部分构成，萃取头是一根1 cm长，涂有不同吸附剂的熔融纤维，接在不锈钢丝上，**外套细不锈钢管**（保护石英纤维不被折断），纤维头在钢管内可伸缩或进出，细不锈钢管可穿透橡胶或塑料垫片进行取样或进样。手柄用于安装或固定萃取头，可永远使用。



◆ 固相微萃取关键：在于选择萃取头上的固定相涂层（吸附剂），对待测物进行萃取和预富集。要使目标化合物能吸附在涂层上，而干扰化合物和溶剂不吸附，一般是目标化合物是非极性时选择非极性涂层；目标化合物是极性时选择极性涂层。

◆ SPME萃取过程依赖于分析物在涂层和样品两相中的分配系数，萃取的选择性取决于涂层材料的特性 — 涂层材料是SPME技术的核心。



- ◆ 涂层的选择原则：“相似相容”，涂层的体积(厚与薄)决定方法的灵敏度.
- ◆ 涂层所用主要原料：
聚二甲氧基硅烷 (PDMS), 二乙烯基苯 (DVB),
聚乙二醇 (CW), 聚丙烯酸酯 (PA).

固相微萃取(SPE)方法

- 是将固相微萃取针管（不锈钢套管）穿过样品瓶密封垫，插入样品瓶中。
- 然后推出萃取头，将萃取头浸入样品（浸入方式）或置于样品上部空间（顶空方式），进行萃取。
- 萃取时间大约2—30分钟，以达到目标化合物吸附平衡为准。
- 最后缩回萃取头，将针管拔出。

固相微萃取的采样与分析过程示意图

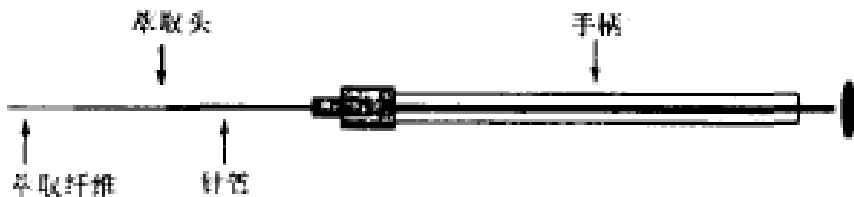


图1 SPME的装置简图

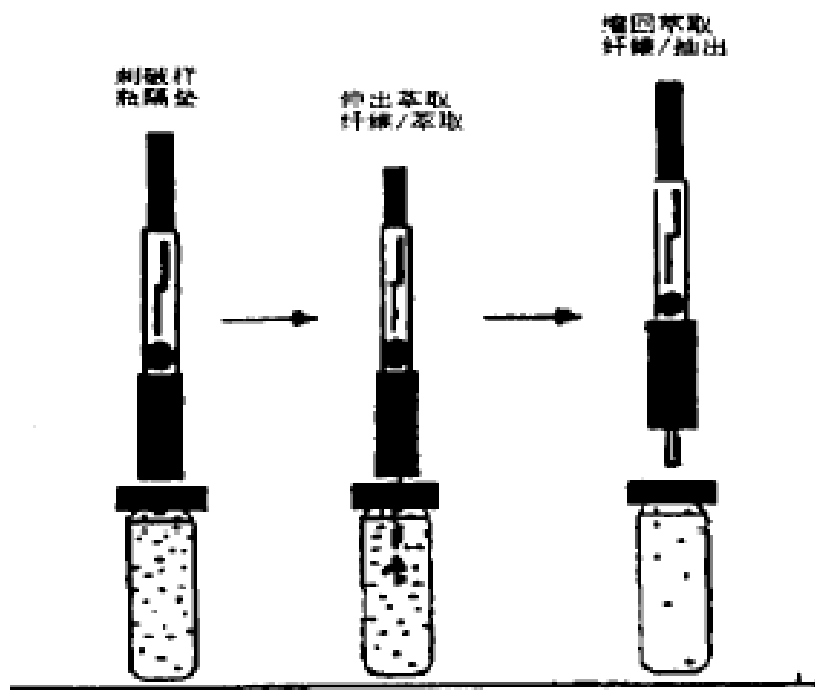


图2 SPME操作过程

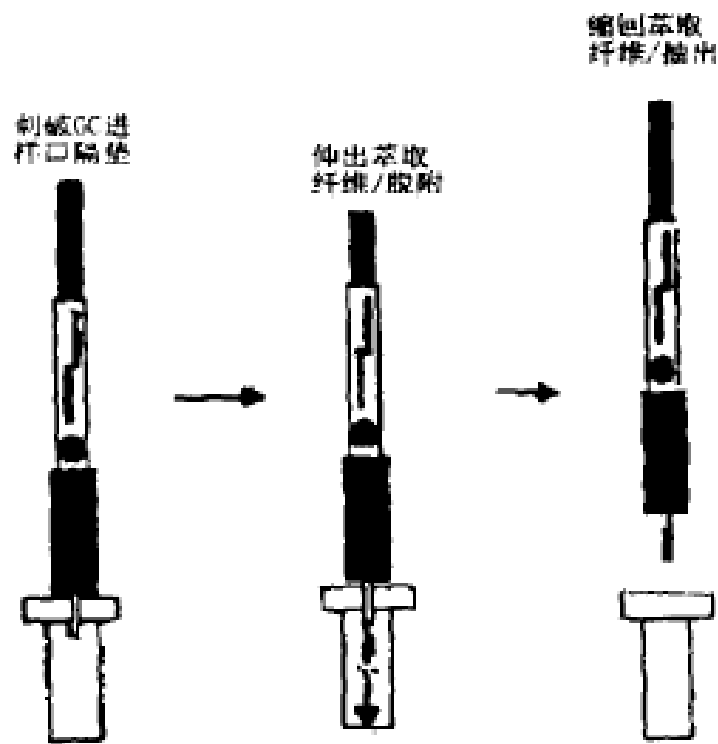
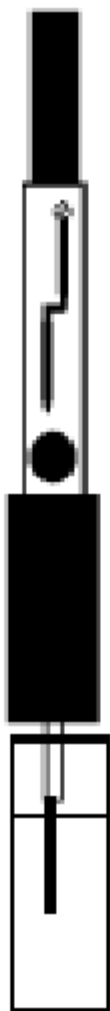
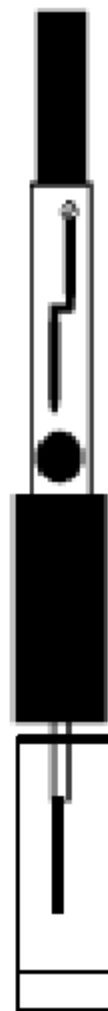


图3 SPME-分析操作 GC



(a) Direct Liquid Sampling



(b) Headspace Sampling

固相微萃取分析的理论基础:

固相微萃取装置由在微量进样器中插入一段涂有萃取相的石英纤维构成, 当萃取达到平衡时, 进入萃取相的分析物的量为:

$$N = K_{fs} V_1 C_0 V_2 / (K_{fs} V_1 + V_2)$$

其中, C_0 为萃取前分析物在样品中的浓度;

K_{fs} 为分析物在萃取相和试样间的分配系数;

V_1 为萃取相的体积; V_2 为样品的体积

——液液萃取的计算公式? V_w

$$m_1 = m_0 \cdot \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

固相微萃取法萃取条件的选择

(1) 萃取头:

萃取头应由萃取组分的分配系数, 极性, 沸点等参数决定, 在同一个样品中因萃取头的不同可使其中某个组分得到最佳萃取, 而其它组分可能受到抑制.

目前, 最常用的萃取头:

a. 聚二甲氧基硅烷 (PDMS): 厚膜 ($100\mu\text{m}$) 适于分析水溶液中低沸点, 低极性的物质, 如苯类, 有机合成农药等; 薄膜 ($7\mu\text{m}$) 适于分析中等沸点和高沸点的物质, 如苯甲酸酯, 多环芳烃等.

b. 聚丙烯酸酯 (PA): 适于分离酚等强极性化合物.



(2) 萃取时间

萃取时间主要指萃取达到平衡时所需要的时间, 取决于多种因素. 如分配系数, 物质的扩散速度, 样品机体, 样品体积, 萃取膜厚, 样品的温度等. 实际上为缩短萃取时间没有必要等到完全平衡. 通常 5-20min 即可, 但萃取时间要保持一致, 以提高分析的重现性.

(3) 改善萃取效果的方法

a. 搅拌:

搅拌可促进样品均一化和加快物质的扩散速度, 有利于萃取平衡的建立.

b. 加温:

尤其是在顶空固相微萃取时, 适当加温可提高液上气体的浓度, 一般加温50-90度.

c. 加无机盐:

在水溶液中加入硫酸铵, 氯化钠等无机盐至饱和可降低有机化合物的溶解度, 使分配系数提高.



d. 调剂pH值:

萃取酸性或碱性化合物时, 通过调剂样品的pH值可改善组分的亲脂性, 提高萃取效率.

e. 衍生化:

在元素形态分析中, 由于大多数目标化合物以离子形式存在, 衍生尤为重要.

在实际分析应用中, 对于一个给定的分析物, 首先应根据分析物选择合适的萃取涂层和涂层厚度,

然后根据样品的基质和待测物的挥发度来

选择适当的萃取方式

固相微萃取的应用:

操作简单, 快速, 不需溶剂洗脱, 萃取后直接插入GC, HPLC进样室, 灵敏度高

固相微萃取分离法主要用于环境污染物、农药、食品饮料及生物物质等复杂样品中微量或痕量目标化合物的分离和富集。

例如, 生物体液 (如血液, 尿等) 中药物及其代谢产物的分析; 食品中有效成分或有害成分的分析; 环保水样中各种污染物 (可挥发性有机物和半挥发性有机物) 的分析都可使用固相萃取将目标化合物分离出来, 并加以富集, 然后进行色谱分析。

血浆中苯并二氮杂草类药物（安定）的测定：

使用6ml的固相萃取柱，柱内添加500mgC18吸附剂。用5ml甲醇活化，然后再用5ml水淋洗。将1ml 0.1M醋酸钠加入4ml血浆中，充分混合后倒入萃取柱内，抽滤。然后加入3ml水，抽滤30秒。再将固相萃取柱在1000~1500rpm离心机上离心5分钟。用3ml丙酮洗脱，收集洗脱液，将洗脱液在氮气流下缓缓加热（<45℃）至干燥。用200 μl甲醇溶解残渣，进样20 μl，进行HPLC分析。

HPLC条件： 柱子： ODS-3 5 μm 150×4.6mm

流动相：乙腈/甲醇/5mMKH₂PO₄ (15/30/55)

流速：2ml/min

柱温：40℃

检测器：UV 254nm

评述与进展

固相微萃取法在环境监测中的应用

魏黎明 李菊白* 欧庆瑜 梁 冰

(中国科学院兰州化学物理研究所 西北天然药物研究与发展中心, 兰州 730000)

摘 要 固相微萃取技术 (SPME) 作为一种样品前处理技术, 具有方便、快捷、不使用有机溶剂、灵敏、价廉等优点, 已被广泛地应用于环境样品的分析。综合评述了采用 SPME 法对 3 种环境基质 (气态、水体、固态) 中的有机物、无机离子等近百余种污染物的监测情况, 并对 SPME 法在环境监测中的应用进行了展望。

关键词 固相微萃取法, 环境监测, 应用, 评述

1 引 言



二、超临界流体萃取

超临界流体是处于临界温度 (T_c) 和临界压力 (P_c) 以上, 介于气体和液体之间的流体。超临界流体具有气体和液体的双重特性。SF的密度和液体相近, 粘度与气体相近, 但扩散系数约比液体大100倍。由于溶解过程包含分子间的相互作用和扩散作用, 因而SF对许多物质有很强的溶解能力。超临界流体对物质进行溶解和分离的过程就叫超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction, 简称SFE)。可作为SF的物质很多, 如二氧化碳、一氧化亚氮、六氟化硫、乙烷、庚烷、氨等, 其中多选用 CO_2

(临界温度接近室温, 且无色、无毒、无味、不易然、化学惰性、价廉、易制成高纯度气体)。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/926202010114010204>