

Performance Comparison and Analysis of Domestic and Imported Solid Phase Microextraction Fiber

Wenna Guan^{1*}, Xintao Mao¹, Xiaoming Gong², Guanyu Zou¹

¹Public Laboratory of Bioenergy and Biofuels, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao Shandong

²Comprehensive Technology Center of Weifang Customs, Weifang Shandong
Email: *guanwn@qibebt.ac.cn

Received: Dec. 4th, 2019; accepted: Dec. 19th, 2019; published: Dec. 26th, 2019

Abstract

Solid-phase microextraction (SPME) has been widely used as a new type of sample pretreatment technology. However, SPME devices have always relied on imports. In recent years, the domestic SPME device has been realized. This work compares the performances of the same type SPME fibers between domestic and imported, such as the fiber background, the use and preparation repeatability, and the actual sample application. The results showed that the fiber background was equivalent to domestic and imported SPME fibers, and the use reproducibility and preparation repeatability RSD values of domestic and imported SPME fibers were both less than 10%. The GC-MS results of headspace extraction of red wine flavor substances and 92# gasoline volatile substances using domestic and imported SPME fibers showed that using domestic fiber can detect more chromatographic peaks than using imported probes. By comparing the results, the performance of the domestic SPME fiber was completely equivalent to or better than the imported SPME fiber, which can achieve import substitution.

Keywords

Solid Phase Microextraction, Fiber Performance Comparison, Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Headspace Extraction, Red Wine, 92# Petrol

国产与进口固相微萃取探针的性能对比与分析

观文娜^{1*}, 毛鑫涛¹, 宫小明², 邹冠宇¹

¹中国科学院青岛生物能源与过程研究所公共实验室, 山东 青岛

*通讯作者。

²潍坊海关综合技术服务中心, 山东 潍坊
Email: guanwn@qibebt.ac.cn

收稿日期: 2019年12月4日; 录用日期: 2019年12月19日; 发布日期: 2019年12月26日

摘要

固相微萃取(Solid-phase microextraction, SPME)技术作为一种新型样品前处理技术已经得到广泛应用,然而SPME装置在我国一直以来都依赖进口。近几年,国内实现了SPME探针的国产化。本文对比了同型号国产和进口SPME探针的探针本底、使用重复性、制备重复性和实际样品应用效果。结果表明,国产和进口SPME探针的探针本底相当,国产和进口SPME探针使用重复性和制备重复性RSD值均小于10%。分别使用国产和进口SPME探针对某干红葡萄酒风味物质和92#汽油挥发性物质进行顶空SPME-GC/MS分析,结果显示国产探针比进口探针能够检出更多色谱峰。通过对比结果表明,国产SPME探针的性能完全等同于或优于进口SPME探针,能够实现进口替代。

关键词

固相微萃取, 探针性能对比, 气相色谱-质谱联用, 顶空萃取, 干红葡萄酒, 92#汽油

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)技术集采样、萃取、浓缩、进样于一体,具有操作快捷简便,样品和溶剂用量少,易于实现自动化的特点,与当今国际上提倡的绿色环境友好型样品前处理要求相符,目前已广泛应用于环境污染物分析,食品安全检测、医药、刑侦等领域[1]-[6]。SPME技术是20世纪90年代初由加拿大Pawliszyn研究组开发,1993年由美国Supelco公司首次把SPME装置进行商品化[7]。SPME装置的外型如同一只微量进样器,主要由手柄和萃取头两部分构成,手柄用于安装或固定萃取头。萃取头是一根长10 mm涂有不同吸附材料的纤维,接在不锈钢丝上,外套是细不锈钢管。萃取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。从固相微萃取的原理和过程可以看出,萃取涂层是主宰萃取选择性和富集倍数的最重要因素,因此被称为是该装置的“心脏”。最早开发的萃取涂层是聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚丙烯酸酯(PA)涂层[8],目前Supelco公司已经推出了七种商品化萃取头。国内外研究者在固相微萃取涂层材料及其制备工艺方面做了大量研究,开发出溶胶-凝胶涂层[9]、高分子聚合物涂层[10]、离子液体涂层[11]、分子印迹涂层[12]、碳纳米材料涂层[13]、金属有机框架化合物涂层[14]等,但都没有推出商品化产品。

随着SPME技术在应用领域的快速发展,我国SPME装置一直全部依赖进口,存在价格昂贵、货期长、技术支持响应弱等问题,限制了该技术在国内的推广与应用。直到2015年,青岛贞正分析仪器有限公司在多年研发与应用的基础上,获得国家发明专利授权并推出国产化具有自主知识产权的SPME[®]品牌固相微萃取系列产品[15][16],成功打破国外技术垄断。为了评价国产与进口固相微萃取

产品的性能, 本文从探针本底、探针制备重复性和使用重复性、萃取效率等方面对两种探针进行了比较与分析。

2. 材料与仪器设备

2.1. 主要仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪: 7890-5975 型, 美国安捷伦公司; 气相色谱仪: 450GC 型(配有 FID 检测器), 荷兰瓦里安公司; 色谱柱: DB-5ms, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国安捷伦公司; 进口固相微萃取探针: 50/30μm DVB/CAR/PDMS (货号: Supelco 51310)及进样手柄, 美国 Supelco 公司; 国产固相微萃取探针: 50/30μm DVB/CAR/PDMS (货号: ZZ-SPME-06-S)及进样手柄, 青岛贞正分析仪器公司。

实验过程中使用的 20 mL 顶空样品瓶, 购自浙江爱吉人公司; 实验用水为娃哈哈纯净水; 甲苯和邻二甲苯标准品(GC 标准品级), 购自阿拉丁公司。

2.2. 样品

以置于 20 mL 顶空瓶中的 10 mL 加标水样(含 20 ng/mL 甲苯和邻二甲苯)为样品, 用于评价国产和进口探针重复性和寿命; 分别将 5 mL 某品牌干红葡萄酒和 1 mL 92#汽油置于 20 mL 顶空瓶中, 作为实际样品用于评价国产和进口探针的应用效果。

2.3. 实验条件

GC-FID 仪器条件: 进样口温度为 250°C, 分流比为 10:1; 升序升温条件为起始温度 40°C 保持 5 min, 以 5°C/min 升到 60°C 保持 0 min, 以 20°C/min 升到 240°C 保持 2 min; FID 检测器温度为 300°C。

GC-MS 仪器条件: 进样口温度为 250°C, 不分流进样; 升序升温条件为起始温度 35°C 保持 3 min, 以 10°C/min 升到 270°C 保持 5 min; 质谱为全扫描模式, 扫描范围为 50~500 m/z, 离子源温度为 230°C, 四极杆温度 150°C 传输线温度为 280°C。

加标水样萃取与解析条件: 萃取方式为顶空萃取; 萃取温度为 50°C; 萃取时间为 30 min; 解吸温度为 250°C; 解吸时间为 2 min。

红酒样品萃取与解析条件: 萃取方式为顶空萃取; 萃取温度为 50°C; 萃取时间为 30 min; 解吸温度为 250°C; 解吸时间为 2 min。

汽油样品萃取与解析条件: 萃取方式为顶空萃取; 萃取温度为室温; 萃取时间为 8 s; 解吸温度为 250°C; 解吸时间为 2 min。

3. 结果与讨论

3.1. SPME 探针本底考察

SPME 探针的涂层在使用时会有流失, 从而增加检测本底对测试结果造成影响。为了考察国产和进口 SPME 探针的高温流失情况, 新 SPME 探针在首次使用前按照使用说明书在进样口进行老化。将 SPME 探针插入进样口, 在 260°C 下热解析 5 min, 分别考察国产和进口 SPME 探针在 GC-FID 仪器(图 1)和 GC-MS 仪器(图 2)上的探针本底。与仪器空白相对照, 国产和进口探针均有高温流失情况, 国产和进口探针流失情况相当。

GC-MS 仪器的探针本底测试结果显示, 国产和进口 SPME 探针都存在硅流失现象, 导致在检测谱图中存在有固定的硅流失色谱峰, 但不存在有机硅之外的杂峰。在实际应用中, 硅流失的保留时间和峰面积为固定值, 并且由于硅流失峰均较低, 因此对检测结果干扰较小。

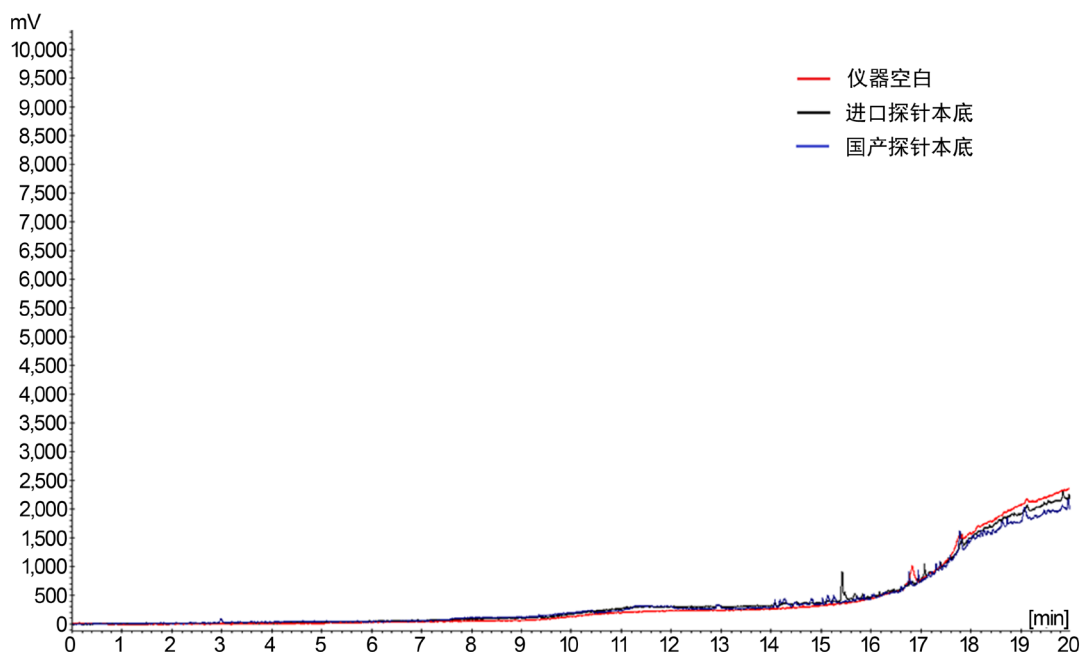


Figure 1. Comparison of background chromatograms between domestic and imported SPME fibers on GC-FID instrument
图 1. 国产与进口 SPME 探针在 GC-FID 仪器上的本底色谱图对比

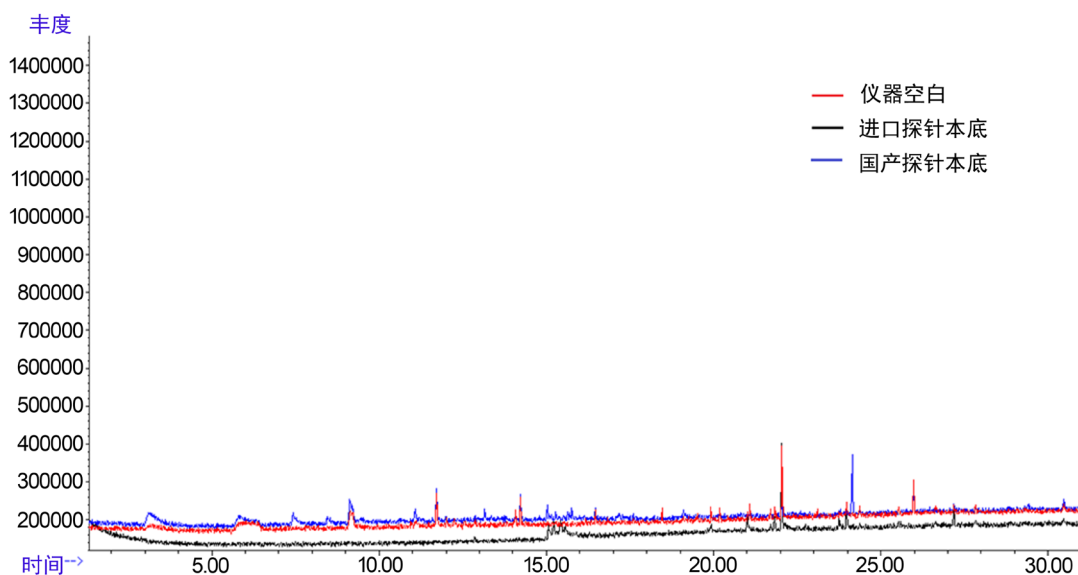


Figure 2. Comparison of background chromatograms between domestic and imported SPME fibers on GC-MS instrument
图 2. 国产与进口 SPME 探针在 GC-MS 仪器上的本底色谱图对比

3.2. SPME 探针使用重复性考察

以置于 20 mL 顶空瓶中的 10 mL 加标水样(含 20 ng/mL 甲苯和邻二甲苯)为样品,经 SPME 萃取后进行 GC-FID 分析检测,分别考察国产和进口 SPME 探针的使用重复性(使用同一支探针重复 5 次),色谱图分别如图 3 和图 4 所示,使用重复性 RSD 结果列于表 1。结果表明,国产 SPME 探针对于甲苯和邻二甲苯峰面积重复性 RSD 分别为 3.08% 和 2.35%,而进口 SPME 探针对于甲苯和邻二甲苯峰面积重复性 RSD 分别为 4.43% 和 4.24%,两者的使用重复性结果均很理想。

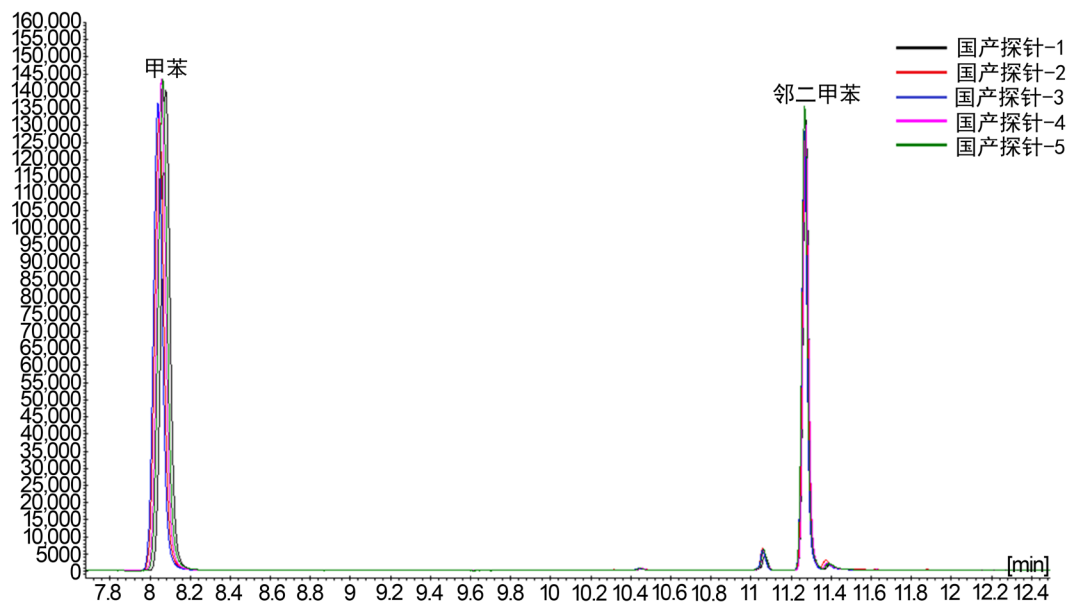


Figure 3. Repeatability evaluation of domestic SPME fiber

图 3. 国产 SPME 探针使用重复性考察

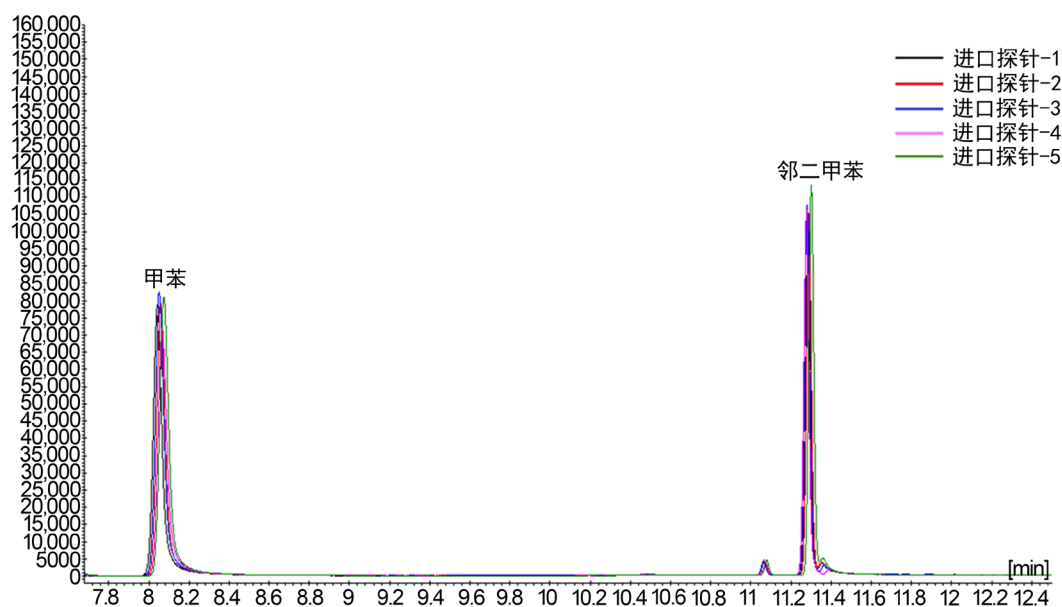


Figure 4. Repeatability evaluation of imported SPME fiber

图 4. 进口 SPME 探针使用重复性评价

Table 1. Domestic and imported SPME fiber repeatability evaluation results

表 1. 国产和进口 SPME 探针使用重复性评价结果

序号	探针型号	目标化合物	RSD ($n = 5$, %)
1	国产探针 (ZZ-SPME-06-S)	甲苯	3.08
		邻二甲苯	2.35
2	进口探针 (Supelco 51310)	甲苯	4.43
		邻二甲苯	4.24

3.3. SPME 探针制备重复性考察

分别取三支同型号国产和进口 SPME 探针,均以置于 20 mL 顶空瓶中的 10 mL 加标水样(含 20 ng/mL 甲苯和邻二甲苯)为样品,经 SPME 萃取后进行 GC-FID 分析检测,来考察国产和进口 SPME 探针的制备重复性,色谱图分别如图 5 和图 6 所示,制备重复性 RSD 结果列于表 2。结果表明,国产 SPME 探针对于甲苯和邻二甲苯峰面积重复性 RSD 分别为 3.65% 和 5.86%,而进口 SPME 探针对于甲苯和邻二甲苯峰面积重复性 RSD 分别为 8.35% 和 8.58%,两者的制备重复性结果均小于 10%,而国产 SPME 探针的制备重复性略优于进口 SPME 探针。

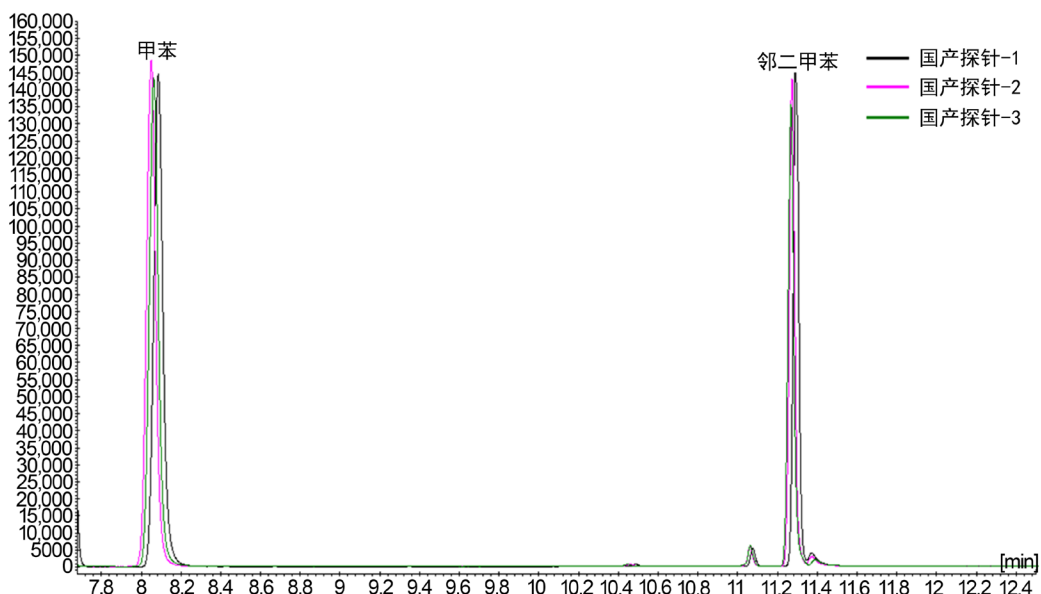


Figure 5. Preparation repeatability evaluation of domestic SPME fiber

图 5. 国产 SPME 探针制备重复性评价

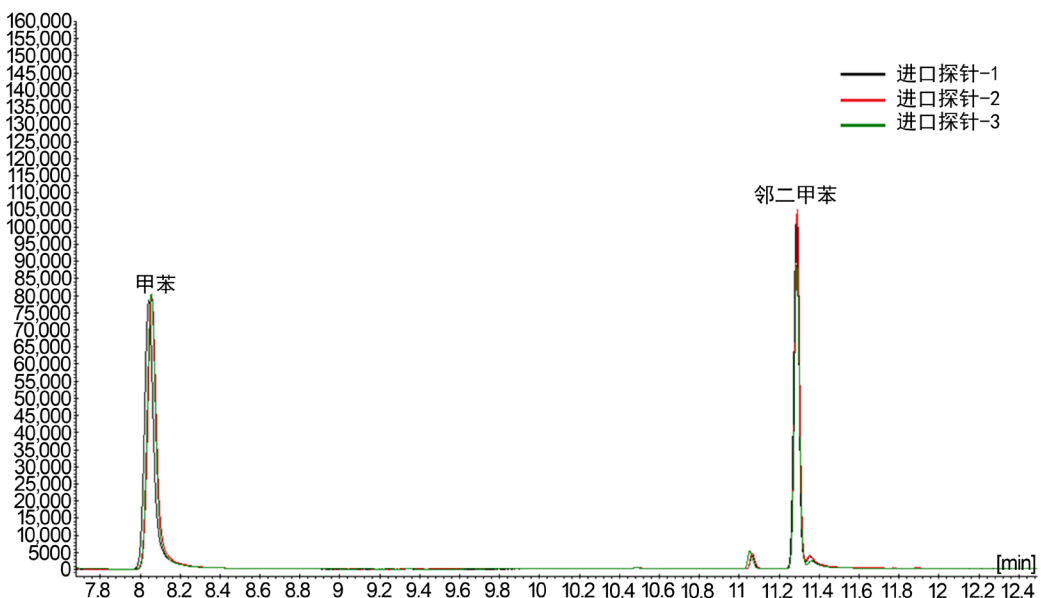


Figure 6. Preparation repeatability evaluation of imported SPME fiber

图 6. 进口 SPME 探针制备重复性评价

Table 2. Domestic and imported SPME fiber preparation repeatability evaluation results
表 2. 国产和进口 SPME 探针制备重复性评价结果

序号	探针型号	目标化合物	RSD ($n=3$, %)
1	国产探针 (ZZ-SPME-06-S)	甲苯	3.65
		邻二甲苯	5.86
2	进口探针 (Supelco 51310)	甲苯	8.35
		邻二甲苯	8.58

3.4. SPME 探针使用寿命考察

为对比国产和进口 SPME 探针使用寿命,使用同一支探针以置于 20 mL 顶空瓶中的 10 mL 加标水样(含 20 ng/mL 甲苯和邻二甲苯)为样品,连续进行萃取与 GC-FID 分析检测。以探针使用次数为横坐标,以甲苯和邻二甲苯的峰面积为纵坐标,绘制峰面积随使用次数变化曲线,结果如图 7 所示。结果表明,对于甲苯和邻二甲苯,国产 SPME 探针的萃取峰面积均高于进口探针,萃取效率更高;两种探针在使用次数达到 100 次时,萃取峰面积无明显下降,因此国产和进口探针的使用寿命均可达到 100 次。

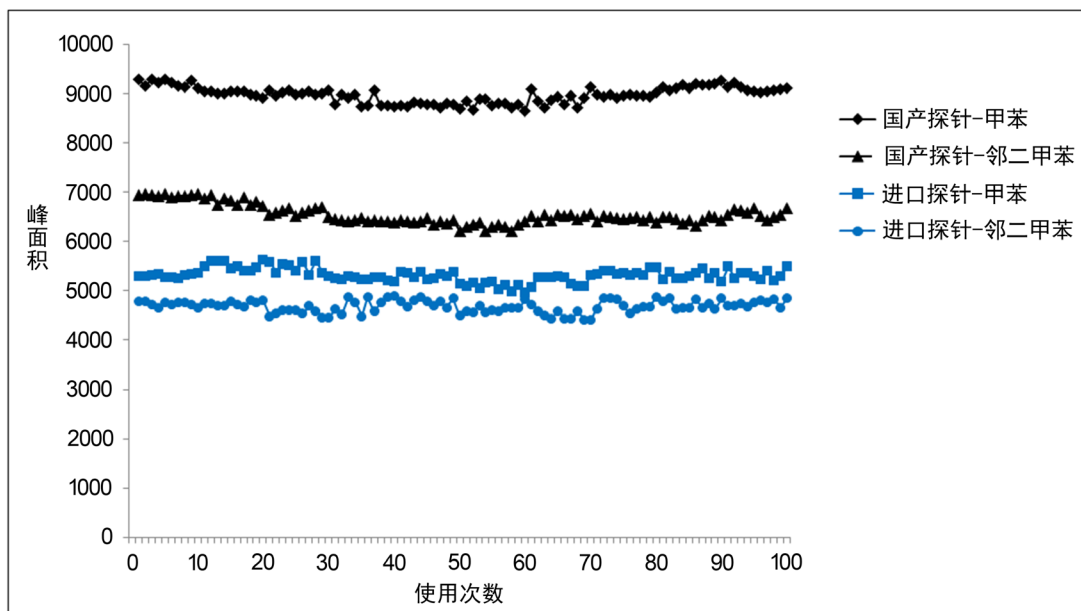


Figure 7. Evaluation of domestic and imported SPME fiber's service life
图 7. 国产和进口 SPME 探针使用寿命评价

3.5. 实际样品应用效果评价

分别采用国产和进口 SPME 探针对某品牌干红葡萄酒中风味物质和 92#汽油挥发性物质进行萃取,然后进行 GC-MS 分析检测,用来对比两者的实际应用效果。

图 8 为国产和进口 SPME 探针对某品牌干红葡萄酒中风味物质进行萃取的 GC-MS 总离子流色谱图。国产和进口 SPME 探针的检测结果基本相同,但是使用国产探针比使用进口探针多检测出一种红酒特征物质苯甲醛。

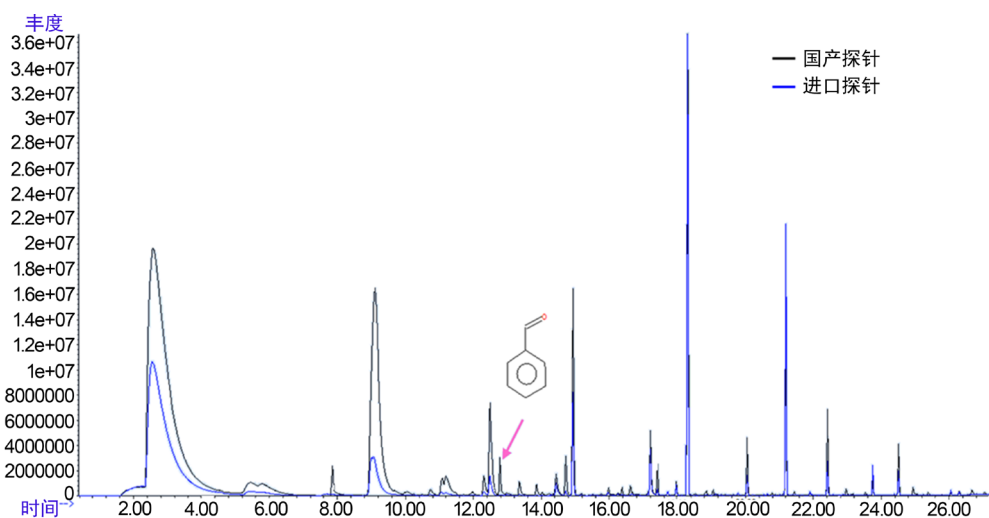


Figure 8. Total ion chromatography of flavor substances in red wine by SPME-GC/MS
图 8. 红酒中风味物质 SPME-GC/MS 检测总离子流色谱图

分别采用国产和进口 SPME 探针萃取 92#汽油挥发性物质并进行 GC-MS 检测, 总离子流色谱图如图 9 所示。挥发性物质检测结果列于表 3, 使用国产 SPME 探针能够检测出汽油中的 30 种物质, 而使用国外 SPME 探针只检测到 23 种物质。

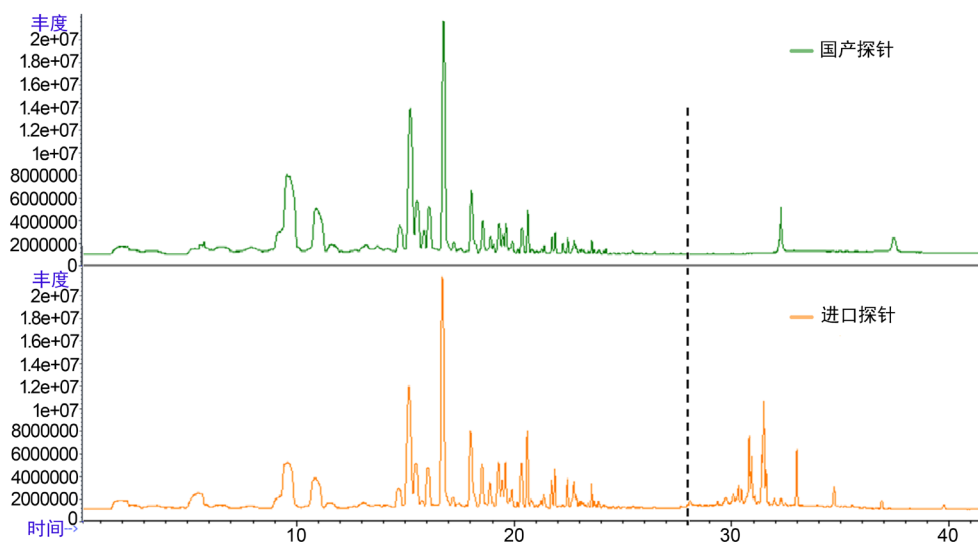


Figure 9. Total ion chromatography of volatile components of 92# gasoline with domestic and imported SPME fibers by GC-MS
图 9. 国产和进口 SPME 探针对 92#汽油挥发性成分的 GC-MS 分析的总离子流色谱图

Table 3. Comparison of analytical results of volatile components of 92# gasoline between domestic and imported SPME fibers
表 3. 国产和进口 SPME 探针对 92#汽油挥发性成分分析结果对比

序号	检测物质	国产探针 (ZZ-SPME-06-S)	进口探针 (Supelco 51310)
1	甲苯	√	√
2	对二甲苯	√	√
3	丙基苯	√	√

Continued

4	2-甲氧基-1-(2-硝基乙烯基)-3-苯	√	
5	1,2,4-三甲基苯	√	√
6	1,2,4-三甲基苯	√	√
7	1-乙基-2-甲基苯	√	√
8	1,3,5-三甲基苯	√	√
9	二氯化苊	√	√
10	1-乙炔基-4-甲基苯	√	√
11	1-甲基-3-丙基苯	√	√
12	1,2,3,4-四甲基苯	√	√
13	仲丁基苯	√	
14	2,5,6-三甲基苯	√	
15	1-乙基-2,4-二甲基苯	√	√
16	N, N-二甲基- α -(二甲氨基)苯甲胺	√	√
17	十一烷	√	
18	1-乙基-2,3-二甲基苯	√	√
19	1,2,3,5-四甲基苯	√	√
20	1,2,3,5-四甲基苯	√	√
21	4-乙烯基-1,2-二甲基苯	√	√
22	4-乙烯基-1,2-二甲基苯	√	√
23	1,2,3,5-四甲基苯	√	√
24	(2-甲氧基)-2-丙烯基苯	√	
25	5-甲基-5-苯基-2-己酮	√	
26	α , α -二甲基苯乙醛	√	
27	氧(戊丙酰基)-邻-(2-甲基苯甲酸酯)-苯二酚	√	
28	萘	√	√
29	2,3-二氢-4,7-二甲基-1H-茚	√	√
30	2,3-二氢-2,3-二甲基-1H-茚	√	√

4. 结论

为了全方位考察国产和进口 SPME 探针的性能, 本文系统比较和评价了两种探针的探针本底、使用重复性、制备重复性、使用寿命及实际样品应用效果。评价结果显示, 国产 SPME 探针在探针本底、使用重复性、制备重复性和使用寿命方面均等同于或优于进口探针, 而在实际样品应用效果方面, 国产探针较进口探针效果更为理想。由于国产 SPME 探针性能优异而且价格和货期方面较进口探针有优势, 因此能够实现进口替代, 从而推动 SPME 技术在国内的应用与推广, 提升 SPME 技术的影响力。

基金项目

中国科学院仪器功能开发技术创新项目。

参考文献

- [1] He, M., Pan, Y., Zhi, Y., *et al.* (2018) A Modified Multiscale Peak Alignment Method Combined with Trilinear Decomposition to Study the Volatile/Heat-Labile Components in Ligusticum Chuanxiong Hort-Cyperus Rotundus Rhizomes by HS-SPME-GC/MS. *Journal of Chromatography B*, **1079**, 41-50. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.01.040>
- [2] Zhang, Z.M., Zhang, H.H., Li, J.L. and Yang, G.-P. (2017) Determination of Phthalic Acid Esters in Seawater and Sediment by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **45**, 348-356. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(17\)60999-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(17)60999-X)
- [3] Zhang, Z.M., Zhang, H.H., Zhang, J., *et al.* (2018) Occurrence, Distribution, and Ecological Risks of Phthalate Esters in the Seawater and Sediment of Changjiang River Estuary and Its Adjacent Area. *Science of the Total Environment*, **619-620**, 93-102. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.070>
- [4] Zhang, Z.M., Zhang, H.H. and Zou, Y.W. (2018) Distribution and Ecotoxicological State of Phthalate Esters in the Seawater and Sediment of the Bohai Sea and the Yellow Sea. *Environmental Pollution*, **240**, 235-247. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.056>
- [5] 李建文, 李晓, 孙文秀, 等. 大灰象甲性信息素分离鉴定及方法研究[J]. 花生学报, 2017, 46(4): 30-35.
- [6] 张威. 红茶中挥发性芳香物的成分分析及特征组分的研究[J]. 南京工业职业技术学院学报, 2017, 17(4): 29-31.
- [7] Lord, H. and Pawliszyn, J. (2000) Evolution of Solid-Phase Microextraction Technology. *Journal of Chromatography A*, **885**, 153-193. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00535-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00535-5)
- [8] Louch, D., Motlagh, S. and Pawliszyn, J. (1992) Dynamics of Organic Compound Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers. *Analytical Chemistry*, **64**, 1187-1199. <https://doi.org/10.1021/ac00034a020>
- [9] Wang, D.X., Chong, S.L. and Malik, A. (1997) Sol-Gel Column Technology for Single-Step Deactivation, Coating and Stationary-Phase Immobilization in High-Resolution Capillary Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*, **69**, 4566-4576. <https://doi.org/10.1021/ac970614v>
- [10] Guan, W.N., Xu, F., Liu, W.M., Zhao, J.H. and Guan, Y.F. (2007) A New Poly(Phthalazine Ether Sulfone Ketone)-Coated Fiber for Solid-Phase Microextraction to Determine Nitroaromatic Explosives in Aqueous Samples. *Journal of Chromatography A*, **1147**, 59-65. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.132>
- [11] Aziz-Zanjani, M.O. and Mehdinia, A. (2014) A Review on Procedures for the Preparation of Coatings for Solid Phase Microextraction. *Microchimica Acta*, **181**, 1169-1190. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1265-y>
- [12] Wen, Y.Y., Chen, L., Li, J.H., Liu, D. and Chen, L. (2014) Recent Advances in Solid-Phase Sorbents for Sample Preparation Prior to Chromatographic Analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, **59**, 26-41. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.03.011>
- [13] Feng, J.J., Qiu, H.D., Liu, X., Jiang, S. and Feng, J. (2013) ChemInform Abstract: The Development of Solid-Phase Microextraction Fibers with Metal Wires as Supporting Substrates. *Trends in Analytical Chemistry*, **46**, 44-58. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.01.015>
- [14] 杨成雄, 严秀平. 金属-有机骨架材料在样品预处理中的应用[J]. 分析化学, 2013, 41(9): 1297-1301.
- [15] 靳钊. 一体式固相微萃取探针及其制备方法[P]. 中国专利, 201310377466.9. 2013-11-27.
- [16] 靳钊. 一体式固相微萃取搅拌棒及其制备方法[P]. 中国专利, 201610465332.6. 2016-11-09.