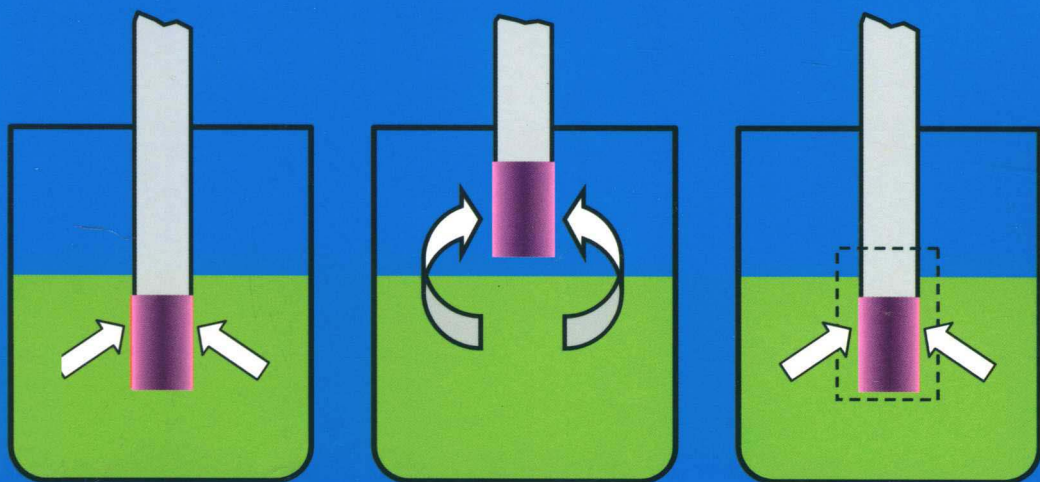


欧阳钢锋 Janusz Pawliszyn (加拿大) 编著

固相微萃取

原理与应用

Principle and Application of
Solid Phase Microextraction

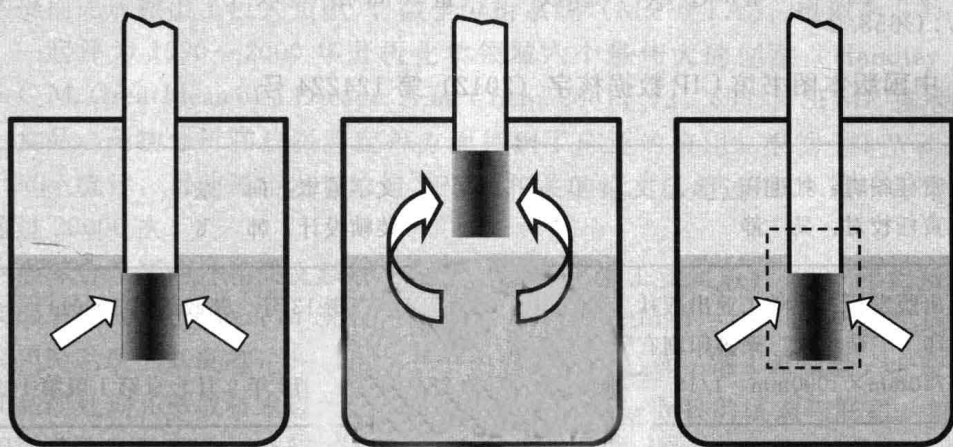


化学工业出版社

欧阳钢锋 Janusz Pawliszyn (加拿大) 编著

固相微萃取 原理与应用

Principle and Application of
Solid Phase Microextraction



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统地介绍了固相微萃取 (SPME) 技术的基础理论、装置发展、方法建立、自动化技术、定量方法、与分析仪器的联用以及商用装置等知识, 并对固相微萃取技术在环境、食品、药物分析等方面的应用进行了概述, 是第一部全面介绍固相微萃取技术的中文学术著作。全面反映了固相微萃取的基本原理、方法和应用, 综合了国内外相关的新成果、新技术, 兼具理论性和实用性。

本书可供科研院所、大专院校、企业的分析测试部门从事色谱分析的科技人员学习参考, 也可作为大专院校和科研院所相关专业师生的参考读物。

图书在版编目 (CIP) 数据

固相微萃取: 原理与应用/欧阳钢锋, [加] 波利西恩 (Pawliszyn, J.) 编著. —北京: 化学工业出版社, 2012. 8

ISBN 978-7-122-14513-0

I. 固… II. ①欧… ②波… III. 固相-萃取
IV. O658. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 124224 号

责任编辑: 杜进祥

文字编辑: 向 东

责任校对: 吴 静

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 284 千字 2012 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

样品前处理是分析检测的关键步骤，直接影响样品的分析检测时间和检测限。传统的溶剂萃取和固相萃取等样品前处理技术费时费力，同时也消耗大量溶剂，对环境造成污染的同时也对分析测试人员造成了危害。方便、快捷、绿色环保的样品前处理技术的研究已成为当今分析科学领域的研究热点。

固相微萃取 (SPME) 技术 1990 年由加拿大 Waterloo 大学 Pawliszyn 教授的工作小组提出，是一种集采样、萃取、浓缩、进样于一体，简单方便、省时省力、不需溶剂的新型绿色环保样品前处理技术。2001 年美国化学会 “Anal Chem” 杂志将其与电喷雾技术 (ESI, 2002 年该技术发明者获诺贝尔化学奖)、毛细管电泳技术 (CE)、基质辅助激光解析/离子化技术 (MALDI, 2002 年该技术发明者获诺贝尔化学奖)、毛细管电泳分析 DNA 技术 (该技术为人类基因组计划的提前完成做出了巨大贡献)、微全分析系统 (Micro-TAS, 也称为芯片实验室) 一起评为 1990~2000 年分析化学领域六个最伟大的创意 (Handley J, Harris C M. Great Ideas of a Decade. Anal Chem. 2001, 73, 660)。SPME 技术在环境、食品、药物分析和法医鉴定等方面得到了广泛的应用。根据 ISI Web of Knowledge 统计，目前每年发表的与 SPME 相关的论文已超过 1000 篇，每年的引用超过 20000 次。

本书综合了国内外相关文献近千篇，并参考化学工业出版社 2009 年出版的由编者编著的《Handbook of Solid Phase Microextraction》一书，全面系统地介绍了固相微萃取的基础理论与应用。本书内容共分为八章：第 1 章绪论，介绍了各种样品前处理和萃取技术以及固相萃取 (SPE) 和 SPME 的区别与联系；第 2 章固相微萃取基础理论，介绍了 SPME 的热力学、动力学原理和衍生化等知识；第 3 章固相微萃取装置的发展，介绍了 SPME 装置的发展过程、装置的设计、各种涂层材料、原位采样装置及 SPME 与 GC、LC 等仪器的联用技术；第 4 章自动化固相微萃取系统，介绍了自动化的 SPME-GC、SPME-LC 以及其他 SPME 技术的自动化；第 5 章固相微萃取方法的建立，介绍了如何发展和建立一

个 SPME 方法并实现萃取条件的优化；第 6~8 章则分别介绍了 SPME 的定量方法以及 SPME 技术在环境、食品与香料、药物分析方面的应用。

本书的作者为中山大学化学与化学工程学院和加拿大 Waterloo 大学化学系的教师和研究生。第 1~3 章由 Pawliszyn Janusz、朱芳、江瑞芬、田京钰编写；第 4 章由 Pawliszyn Janusz、Vuckovic Dajana、Risticevic Sanja、阮静雯、吴佩燕编写；第 5 章由 Kudlejova Lucie、Vuckovic Dajana、Risticevic Sanja、董婉婷、田京钰编写；第 6 章由欧阳钢锋、王录才、何淑明编写；第 7 章由 Kudlejova Lucie、Risticevic Sanja、徐豪、李昊翔编写；第 8 章由 Lord Heather、廖芸编写。罗俊鹏、徐剑桥、郑娟和柯媛媛参与了校正工作。全书由欧阳钢锋负责修改和统稿。

在本书编写过程中，得到了加拿大 Waterloo 大学 Pawliszyn 教授课题组的大力协助，中山大学化学与化学工程学院微萃取与分离技术研究中心的老师和同学也做了大量工作，西格玛奥德里奇中国公司和德祥科技公司也为本书撰写了商用 SPME 装置和自动化装置介绍，在此表示衷心的感谢。

由于编者学识水平和经验有限，不足之处在所难免，敬请有关专家和读者批评指正。

欧阳钢锋

2012 年 4 月中山大学康乐园

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分析过程中的样品前处理	1
1.2 萃取方法的分类	2
1.3 微萃取技术概述	4
1.4 固相微萃取的实现	5
1.5 微型化与一体化	5
1.6 活体检测	6
1.7 固相微萃取和固相萃取	7
参考文献	8
第 2 章 固相微萃取基础理论	10
2.1 引言	10
2.2 SPME 原理	11
2.3 热力学	13
2.3.1 分配系数	13
2.3.2 分配系数的估算	13
2.3.3 萃取参数对分配系数的影响	15
2.3.4 加热-冷却情况下的分配系数	19
2.3.5 多相的 SPME	21
2.3.6 基体效应	24
2.3.7 萃取相的性质	26
2.4 固相微萃取动力学	26
2.4.1 直接萃取	26
2.4.2 分析物的解吸	33
2.4.3 顶空萃取	33

2.4.4 膜保护的间接萃取	37
2.5 衍生化萃取	37
2.6 含有固体样品体系的萃取	37
2.7 固体与液体吸附剂	38
2.8 被动式时间加权平均采样	39
参考文献	40

第3章 固相微萃取装置的发展 43

3.1 引言	43
3.2 固相微萃取装置的设计与萃取效率的影响因素	46
3.2.1 气体样品的搅拌	46
3.2.2 液体样品的搅拌	47
3.2.3 涂层冷却固相微萃取	48
3.2.4 大表面积采样器(薄膜微萃取)	49
3.3 纤维涂层	50
3.3.1 商品化萃取纤维涂层及装置	50
3.3.2 实验性涂层	65
3.3.3 涂层制备	66
3.3.4 生物相容的涂层	67
3.4 原位采样装置	69
3.4.1 野外采样器	69
3.4.2 时间加权平均采样器	70
3.4.3 活体采样器	71
3.5 与分析仪器的联用	73
3.5.1 固相微萃取与气相色谱的联用	73
3.5.2 固相微萃取与液相色谱仪的联用	76
3.5.3 固相微萃取-基质辅助激光解析/电离质谱联用	78
3.5.4 其他联用	79
参考文献	81

第4章 自动化固相微萃取系统 84

4.1 自动化 SPME-GC 系统	84
4.1.1 自动化纤维萃取 SPME-GC 系统	84
4.1.2 管内及其他 SPME 装置与 GC 的联用	88
4.1.3 含有纤维上衍生化反应过程的自动化	88
4.1.4 其他 SPME-GC 过程的自动化	89

4.2 自动化 SPME-LC 系统	91
4.2.1 管内 SPME 的自动化	91
4.2.2 对多个样品进行平行萃取和解吸的多孔板装置	92
4.3 其他含有 SPME 的自动化装置	94
4.3.1 SPME 与其他分析仪器的自动化联用	94
4.3.2 纤维及管内 SPME 以外的自动化 SPME 装置	95
4.4 商用装置	95
4.4.1 GC 自动进样器	95
4.4.2 纤维老化器	99
参考文献	99

第 5 章 固相微萃取方法的建立 102

5.1 引言	102
5.2 固相微萃取方法的建立	103
5.2.1 纤维涂层的选择	104
5.2.2 萃取模式的选择	106
5.2.3 搅拌方式的选择	106
5.2.4 样品体积的优化	108
5.2.5 萃取时间曲线的测定及萃取时间的选择	109
5.2.6 分配系数的测定	110
5.2.7 样品基质的优化	111
5.2.8 分析物衍生化	115
5.2.9 定量校正方法的选择	116
5.2.10 多参数实验设计	117
5.3 SPME-GC 方法的发展	118
5.3.1 脱附条件的优化	118
5.3.2 线性动态范围的确定	118
5.3.3 方法精密度的提高	118
5.3.4 方法的自动化	120
5.4 SPME-HPLC 方法的发展	120
5.4.1 与 HPLC 仪器联用模式的选择	120
5.4.2 脱附条件的优化	122
5.4.3 纤维的预处理与漂洗步骤	124
5.4.4 管内 SPME 方法的发展	124
5.5 SPME 方法的验证	129
5.5.1 方法灵敏度	130

5.5.2 方法精密度	130
5.5.3 方法准确度	131
5.6 小结	132
参考文献	133
第 6 章 固相微萃取定量方法与环境分析	137
6.1 引言	137
6.2 SPME 定量校正理论和环境分析装置	137
6.2.1 传统的定量校正方法	137
6.2.2 平衡萃取	142
6.2.3 完全萃取	149
6.2.4 预平衡萃取	150
6.2.5 基于扩散的校正	151
6.2.6 通过液体直接进样标定 SPME	160
6.3 SPME 技术在环境分析中的应用	162
6.3.1 气体样品	162
6.3.2 水样品	167
6.3.3 固体和沉积物	167
6.4 小结	167
参考文献	168
第 7 章 固相微萃取在食品和香料分析领域的应用	173
7.1 引言	173
7.2 SPME 作为萃取方式的总结和个案研究	174
7.2.1 近年来相关研究报道	174
7.2.2 个案研究	191
7.3 小结	196
参考文献	196
第 8 章 SPME 在药物分析领域的应用	201
8.1 引言	201
8.2 药物分析中的影响因素	202
8.2.1 样品体积	202
8.2.2 离子强度	202
8.2.3 萃取的 pH 值	202
8.2.4 纤维涂层的选择: 吸附或吸收	203

8.2.5 药物性质	204
8.3 适用于液相色谱的新型涂层	205
8.3.1 限进材料	206
8.3.2 C ₁₈ 萃取相	206
8.3.3 溶胶凝胶萃取相	206
8.3.4 整体萃取相	207
8.3.5 聚吡咯	208
8.3.6 免疫亲和涂层	208
8.3.7 分子印迹聚合物	209
8.4 衍生化	210
8.5 药物分析仪器	212
8.5.1 气相色谱	212
8.5.2 液相色谱	212
8.5.3 毛细管电泳	213
8.5.4 直接用质谱分析	214
8.5.5 自动化	215
8.6 药物分析应用	216
8.6.1 法医学/毒物学	216
8.6.2 治疗性药物的监测	217
8.6.3 活体监测	217
8.6.4 药物结合率	218
8.6.5 药物产品的分析	219
8.6.6 对映体的区分	220
8.7 小结	220
参考文献	220

第1章 绪论

1.1 分析过程中的样品前处理

复杂样品的分析过程一般包括采样、样品前处理、分离、定性定量分析、数据处理和结果优化等几个步骤。每个步骤都会对分析结果的准确性产生重要的影响。

样品采集包括如何选择具有代表性的采集点和有效的采集方法。对于复杂样品体系，由于绝大多数的分析仪器都不能直接处理，因此需要进行样品前处理。样品前处理的目的是将目标组分从复杂体系中分离出来并使其达到一定的分析浓度，即同时具有萃取分离和富集的作用。分离过程是将目标分析物通过色谱或电泳等方法从复杂的混合物中分离出来。定性定量分析是为了确定未知物及其含量，可通过保留时间和有选择性的检测来实现。现在许多的仪器比如质谱都能提供详细而精确的信息，以帮助减小实验干扰引起的误差。最后通过数据统计计算得到目标分析物在被分析体系中的浓度。

特别需要指出的是，以上这些分析步骤是一步接一步进行的，后面的步骤不能先于前面的步骤完成，因此最慢的步骤将决定整个分析过程的快慢。仅仅加速其中单一步骤的速度可能并不能提高整体的分析效率，所以要提高分析效率，必须综合考虑所有的步骤；同时，每一步所产生的误差，包括采样步骤，都会对整个分析过程产生影响。

目前在分析仪器方面已有许多突破性的进展，包括分析仪器的微型化、一体化等。最理想的仪器应该是能全自动地完成所有操作，并且最好是能直接在采样点实现对样品的原位分析而不需要将样品带回实验室。这样不但能减少因样品运

输和储存带来的误差，并且能节省时间，从而获得快速、准确、精密的结果。但目前构建这样一个全自动分析系统还存在极大挑战。

现有的精密分析仪器如气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）、液相色谱-质谱联用仪（LC-MS）已经可以实现对复杂样品的分离和定量分析，并可自动对数据进行统计和评估。相对而言，目前广泛采用的样品前处理技术因包含多个步骤，并需要使用有机溶剂，要实现样品采集和前处理的一体化还面临许多困难，这也导致目前分析过程中约 80% 的时间花在了样品的采集和前处理上。

样品前处理方法发展过慢的一个重要原因是对萃取技术基本理论的理解和发展程度不够。对于复杂的样品，人们往往认为不可能通过合理的设计和优化萃取过程来提高萃取效率，因而样品前处理技术的发展往往被认为只是技术问题，而不是科学问题。因此尽管完全萃取的样品前处理方法消耗大量的人力、物力，但还是常常被实验室工作者和管理机构采用（图 1-1）。这些完全萃取技术主要的目的是将分析物从样品体系中彻底地分离出来或转移到萃取相中。

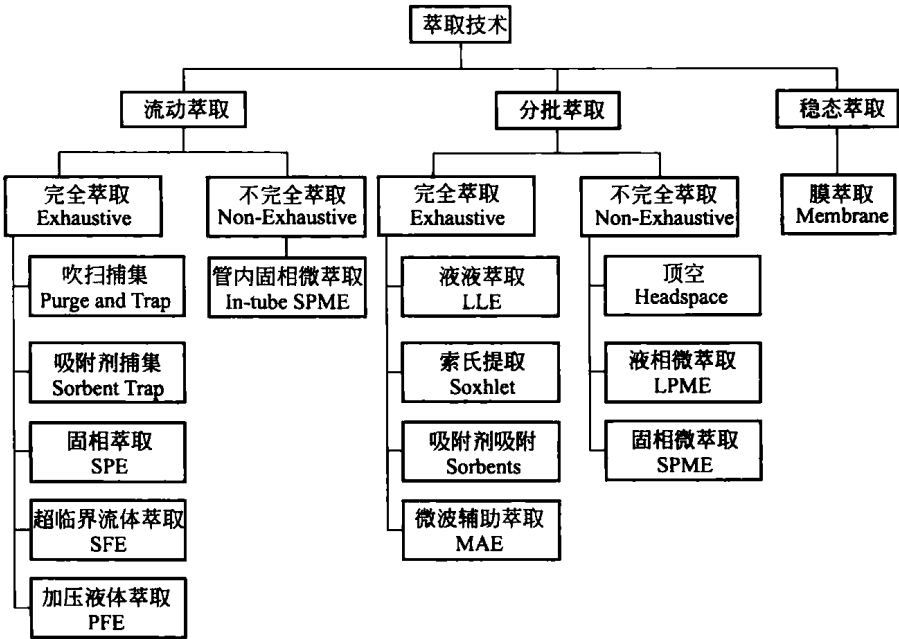


图 1-1 萃取技术的分类

1.2 萃取方法的分类

图 1-1 对各种萃取技术及其基本原理进行了分类总结。完全萃取的方式原则上不需要校正，但实际上为了获得满意的回收率，我们通常仍然需要使用标准物来进行校正。

为减少溶剂的使用和节省完全萃取所需的时间，分批平衡萃取技术（如

LLE) 常被流动技术所代替。例如, 将萃取相装在吸附床上, 当样品流经它时, 样品中的分析物将保留在吸附床上, 然后用少量的溶剂将分析物从萃取相中解吸出来, 从而达到对分析物的富集和浓缩。这种策略已被用于吸附剂捕集技术和固相萃取 (SPE) 上^[1]。

超临界萃取 (SFE) 采用压缩的气体洗出样品中的分析物; 吹扫捕集技术也用常压下的惰性气体, 如氮气来达到同样的效果; 在动态溶剂萃取中, 如索氏提取, 用沸腾的溶剂持续不断地将分析物从样品中提取出来; 近期发展起来的加压液体萃取 (PFE) 技术利用高温、高压溶剂增强其溶解能力和洗脱强度, 使用少量的有机溶剂甚至水即可高效地完成对分析物的分离富集过程^[2]。

此外, 基于平衡、预平衡和渗透的原理, 可以设计出非完全萃取的方式^[3]。虽然从理论上来说, 平衡非完全萃取技术类似于平衡完全萃取技术, 但非完全萃取技术往往不能从样品中萃取出大部分的分析物。这主要是因为萃取相的体积与样品相比较小, 如微萃取技术 (溶剂微萃取^[4] 或 SPME^[5]), 或分析物在萃取相与样品基体之间的分配系数较低, 如气相顶空技术^[6]。

预平衡技术是指在萃取相与样品基体达到平衡之前就将萃取相与样品基体分离。微萃取体系常常采用预平衡的方法, 这样所需要的萃取时间较短。预平衡技术在概念上有点类似于流动注射的分析方法^[7]。流动注射法是一个动态的过程, 所以不需要达到平衡。在渗透技术中 (如膜技术)^[8], 分析物在不断进入萃取相的同时也会有部分分析物被解吸; 如果设计合适的膜萃取方式及优化样品和反萃取剂的流速, 也能实现完全萃取^[9]。膜萃取也可以制成连续式、较灵敏的开放床式非完全萃取装置^[10]。由于膜萃取是一个自然稀释过程, 这导致分析物的浓度在反萃取相中比在样品体系中低, 如果在反萃取相进行检测之前用一个吸附剂来富集分析物, 可以得到非常好的效果。

以上所讨论的萃取技术有一个共同点, 即萃取时萃取相与样品体系是直接接触的, 分析物在两相中进行转移。为保证分析物在两相中实现定量转移, 在完全萃取模式中萃取相的比例比不完全萃取时的比例高得多, 并且对样品的体积有严格的要求。萃取更多的是考虑热力学的过程, 即萃取相与样品基体之间的分配系数。如果进一步考虑萃取相与样品基体界面上的动力学过程将能更好地优化其萃取时间。实际上, 在萃取相中的分析物也会被反萃取, 它的原理类似于分析物的萃取过程。

新技术的发展加深了人们对萃取原理的理解, 同时理论的发展又对新方法的发展非常重要。微萃取、微小型化等集采样、分离和 (或) 定量分析过程于一体的方法就是这样发展起来的一种新型方法, 其基本原理在很大程度上与色谱或传统的分析化学理论不同。关于固相微萃取技术的基本原理和应用会在后面的章节详细进行介绍。

采样和样品的前处理往往是仿照工程上的做法, 只是将其小型化。一些分析

化学工作者在使用工程原理时常常会觉得不习惯, 但工程上的方法往往能带动新的分析技术的发展。比如, 光纤的制造工艺目前被用于气相色谱中毛细管柱的制造, 涂层石英纤维原本是用在电信上的, 现在也被用于固相微萃取中。微加工技术和无线通信的最新发展也将会应用于未来的分析仪器上。这些工程技术的发展不会阻止分析科学家发展新技术, 相反这些发展给我们提供了技术上的参考。比如, 在过去的几十年里, 工程工作者开发的微型技术包括微电机系统 (Micro electromechanical systems, MEMS) 现在被用于开发微全分析系统 (Micro total analysis systems, μ TAS)。作为分析科学家, 细心研究工程学家所发明的新技术将能在分析科学上找到新发明创造^[11]。目前, 许多科学家倾向于将样品前处理技术微型化以使其能应用于原位采样或自动化操作, 这有赖于合理的选择、设计和优化样品前处理技术, 同时对复杂体系中分析物传质过程的基本原理要有深入的了解。

1.3 微萃取技术概述

微萃取技术的发展不仅大大缩小了萃取相的体积和溶剂的用量, 同时提高了样品前处理的效率, 也降低了前处理过程对样品体系的影响。微萃取技术有很多的优点, 有些设计是为了方便采样, 而有些设计是为了方便分析。例如使用一根涂层纤维可以实现样品在 GC 上的萃取、解吸和进样全自动化, 使用一根内部有涂层的毛细管可实现样品在 LC 上的解吸、萃取和进样全自动化; 而使用多孔的特殊微萃取装置可以实现样品的高通量处理^[12]。微型萃取装置的使用使得原位采样分析更加方便, 其中包括活体分析, 并可与很多微型分析仪器进行联用。

非完全萃取技术有许多独特的优点。由于它只是把少量的分析物从样品体系中分离出来, 这使得我们可以确保分析体系的化学成分和组成不受干扰。因此, 与完全萃取技术相比, 使用微萃取技术可以获得分析体系或过程更具代表性的信息, 从而进行更准确的表征。非完全萃取技术提供的分析物信号与分析物的自由浓度成正比, 从而可以反映分析物的生物可利用性。这种独一无二的特点使其可以用于测量复杂体系的结合常数, 提供分析体系额外的信息。当然, 要实现这一点需要进行仔细的校正和优化。发展基于微萃取的可靠定量分析方法需要一定的时间, 但一旦分析程序被优化, 它将比传统的完全萃取技术更高效、更经济。

萃取技术的发展和应用与电化学有不少共同点。例如库仑技术相当于完全萃取技术, 这种技术是最精确的, 但没被经常使用, 因为它耗时过多, 我们更多的是使用平衡电位技术 (pH 电极), 特别是体系为简单的混合物或电极为可选择性膜电极时, 即可分析复杂体系中的目标物。电化学的优点还在于它的响应时间短, 同样的圆柱形的微系统设计有利于快速萃取, 就如微型电极的设计一样^[13]。一些电化学的方法如电流分析是基于边界层的传质过程, 这与预平衡萃取技术

(时间加权平均浓度采样和基于扩散的采样) 相类似。

1.4 固相微萃取的实现

固相微萃取 (SPME) 的发展是为了适应实验室和现场样品的快速前处理。通常是将少量固定于固体支撑物上的萃取相暴露于样品体系中一段时间, 然后直接进行脱附、分析。如果采用平衡萃取的方式, 即等待分析物在样品体系和萃取相之间达到平衡, 那么所萃取的分析物的量将不受对流条件的影响。如果对流或搅拌的条件是恒定的, 也可以采用时间较短的预平衡方式, 因为这种情况下萃取量与萃取时间会成一定的比例关系, 可根据一定时间涂层上所积累的分析物的量来进行定量分析。图 1-2 是几种固相微萃取的模式, 它们主要是开放式的萃取, 如涂有涂层的纤维、器皿和搅拌片等, 也有管内萃取的方式。好的微萃取装置能实现搅拌及进样于一体。迄今为止, 涂层纤维是使用最多的 SPME 模式。必须指出的是固相微萃取是在第一次使用其装置后才命名的, 那时只有固体涂层纤维, 之后又出现了各种各样的萃取相。尽管萃取相并不都是固体的, 有的只是固体状的橡胶体, 但仍然使用 SPME 的名称。

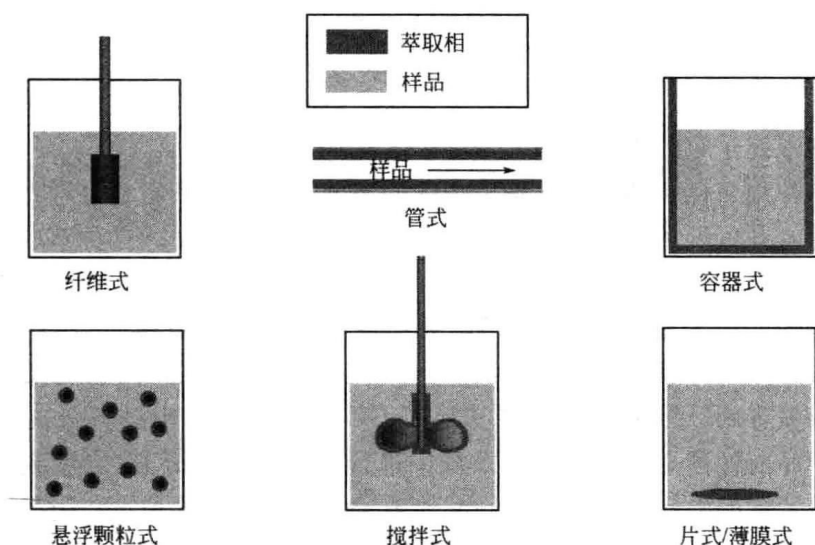


图 1-2 SPME 的各种形式

1.5 微型化与一体化

实际上, 已经有一些方式可以将样品前处理与其他的分析过程相结合。流动注射法能将连续的样品前处理过程与定量分析过程结合起来^[14]; 如果使用毛细管流动系统与微型半导体发光装置和使用光纤的检测装置结合的话, 也可以制成很小的装置^[15]; 此外, 如与溶剂液滴检测装置联用, 它可以应用于原位采

样^[16]。流动注射分析法的进一步微型化发展将可能实现在一个单阀上完成样品的前处理过程^[17]。

使用微型机械加工技术制备的高集成的分析系统 (μ -TAS 或叫做芯片实验室) 使样品前处理可以在微型管道内完成^[18]。与毛细管装置类似, μ -TAS 技术能有效地把分离/检测过程与样品前处理过程结合起来, 未来大量的生产将大大降低其成本。

将微型装置的样品前处理和其他分析步骤一体化有两种基本的方式。第一, 类似于流动注射分析, 将样品前处理直接在毛细管或微型管道中进行, 这种方法通常采用流动样品前处理技术 (见图 1-1)。这种技术由于必须与控制阀、泵或高压电源、样品、试剂和检测仪器联用, 其装置通常结构复杂而且相对较大^[19]; 此外, 由于其较高的比表面, 样品可能在复杂的管道系统中损失和残留, 因而使用这种系统有一定的局限性。但是可以通过改用疏水性的吸附剂, 电迁移技术, 调焦装置等方法来改善此情况。例如尝试将毛细管电泳 (CE) 和样品的采集/富集相结合^[20]; 将微型 GC 系统与吸附阱采样装置相结合^[21]; 用膜采样接口可以促进液体样品的采样, 如微透析系统与浓缩相分离的耦合^[22], 固体吸附剂界面膜分离萃取装置 (MESI) 与微型气相色谱的耦合^[23]。最近在聚合物上制备微型流动系统技术的发展 (包括二甲基聚硅氧烷 PDMS)^[24] 将有利于这些方法的应用。由于集成装置的总体体积相对较大, 而且成本较高, 因而只能用于特殊的样品分析, 这限制了它的广泛应用。

另外一种集采样和样品前处理于一体的装置是将萃取和富集过程直接在采样装置中进行, 并可现场将其导入微型分离和定量分析仪器中。这种萃取过程对目标物的选择性高且减少了对体系的干扰。如果采样/样品前处理的装置够小即可将前处理过的样品直接导入到分离管/毛细管等分离和定量微型装置中。例如, 微型针头装置^[25]、微型纤维采样装置等即可应用于该方法, 因为物质可以被吸附、浸渍或喷雾到纤维上^[4], 再将其导入 GC、LC 或 CE 中进行分离和定量分析。由于样品前处理是直接在采样系统中进行, 再延伸到分离/定量装置中, 所以其中一台装置的限制条件不会限制其他装置的使用。用这种方法进行原位采样分析时, 采样和前处理系统的优化可以分开进行。与之前描述的完全集成的单一微型装置相比, 该装置可以更小巧、更灵活。图 1-1 中的多个样品前处理技术, 包括分批萃取技术中的涂层纤维技术等都可应用于此装置。

1.6 活体检测

在开发新型活体采样装置时有两个主要的出发点: 首先是为了研究在正常生物环境下的生命系统的化学过程; 其次是为了开发一种能有效地把样品从机体中分离出来的装置。涂层纤维、装填了萃取相的针头或膜采样装置等都可以用来发

展相关技术。任何微萃取或膜技术在分析体系中的化合物时都不是完全将目标分析物分离出来，这样的优点在于能取出少量的分析物而不干扰体系的化学成分平衡。针筒式的装置可以离开实验室采样，集成的膜装置也可以在自然环境下监测生命系统而无需将体系移至实验室。微透析系统已经应用于动物的研究上^[26]，MESI 也被用于呼吸监测^[27]，涂层纤维最近也被用于药物的生物降解研究中——待测成分直接从动物身上的血管中萃取出来^[28]。为进一步提高 SPME 技术在活体采样方面的能力，开发出具有生物兼容性和特殊吸附性能的涂层十分重要。最终的目的是将能表征体系的化合物通过分子识别的方法分离出来^[29]。

1.7 固相微萃取和固相萃取

固相微萃取 (SPME) 通常被误以为是固相萃取 (SPE) 的另一种形式或微型化的 SPE，实际上这两种方法有很大的不同。固相萃取有三个重要的过程，首先，样品通过一个吸附床，样品中的分析物被固体吸附剂完全萃取出来；其次，使用一种溶剂将干扰成分从吸附剂中洗脱下来；最后，使用另一种溶剂将分析物从吸附剂上洗脱下来，得到的溶液通过蒸发、浓缩成体积适当的分析液。而固相微萃取是利用平衡萃取和选择性吸附的原理将分析物从样品体系中转移到涂层上。第一步将涂层暴露于样品中，由于涂层对分析物有极强的亲和性因而分析物被有选择性地萃取；第二步将纤维上萃取的物质直接在分析仪器中解析。在这中间不需要清洗的步骤。微型-SPE 类似于 SPE，也是一种完全萃取方法，只是减少了样品和吸附剂的体积，而 SPME 是一种非完全萃取的方法，因此两者在本质上是不同的。

任何样品前处理方法都具有一定程度的选择性，想要把样品中所有的化合物都引入分析仪器中是不切实际的。方法的发展必须能除去不能进入仪器中的化合物，包括样品基质中的成分；同时也希望尽可能除去不需要检测的化合物，以保证检测的数据不受干扰，因此有选择性萃取的样品前处理能使过程简单化且节省大量的时间。

在挑选 SPME 涂层时，涂层的选择性非常重要。而在固相萃取中高容量的吸附剂更为重要，因为样品穿漏才是更重要的问题。而对于平衡萃取技术，如 SPE，并不存在这样的问题，因而涂层的选择性更为重要。

SPME 不同于 SPE 的另一方面在其吸附剂上，相较于 SPE，SPE 的吸附剂太大而极易吸附大量非目标分析物，通常很难将其完全洗脱掉而不影响分析物的含量。而 SPME 的装置由于其几何构造和萃取模式，非目标化合物通常不会在吸附剂上大量富集。

与萃取相包装成弹筒状的 SPE 装置相比，SPME 一般是一种开放床式的结构。SPME 中萃取相的表面是可以直接分析的（虽然对于管式 SPME 并非如