

GERSTEL

MAKING LABS WORK

薄膜固相微萃取 应用合集

TF-SPME Application



TF-SPME 技术综述

薄膜固相微萃取 (Thin Film SPME) 简称 TF-SPME, 是 SPME 的发明者加拿大皇家科学院院士、滑铁卢大学的 Janusz Pawliszyn 教授开发的新萃取工具, 通过将吸附相 (萃取层) 涂在碳网片上实现的。

此技术与 SPME、SBSE 一样, 是一种绿色无溶的萃取技术, 适用于分析痕量挥发性有机化合物 (VOCs、SVOCs)。通过增加 TF-SPME 的吸附相的表面积和体积, 获得对极性化合物和易挥发有机化合物 VVOCs 更好的萃取表现, 并且有萃取时间短的优势。

现有 PDMS/DVB、PDMS/Carboxen、HLB/PDMS 多种吸附相, 可以单独适用, 或是与 SBSE 同时使用。适用于食品、饮料、香精香料、环境检测等行业。其薄膜的设计更适合接触性采样: 如皮肤和材料表面。

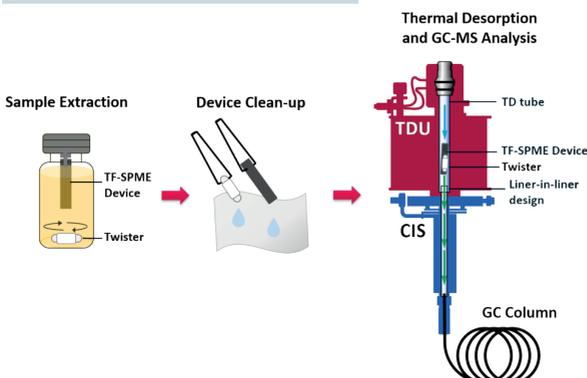
TF-SPME 的优势

TF-SPME 的大表面积提高了采样效率, 并且有助于减少达到平衡所需的时间。TF-SPME 膜的表面积比 100 μm 的 SPME 纤维的表面积增加了 20 倍。对几种多环芳烃 (PAH) 的萃取, TF-SPME 的萃取量比 SPME 的萃取量高 7-20 倍 (Bruheim, Liu, & Pawliszyn, 2003)。

Extraction Device	Extraction Phase	
	Surface Area (mm^2)	Volume (μL)
100 μm SPME fiber	9.4	0.6
Twister (10 mm x 2.45 mm, 0.5 mm phase thickness)	154	24
TF-SPME (20 mm x 4.65 mm, 90 μm phase thickness)	190	9

各种吸附萃取装置的萃取像表面积和体积一览

TF-SPME 使用方法



使用特制的支撑夹, TF-SPME 可用于顶空及浸入式的萃取。萃取后的薄膜拭干后, 直接放入热脱附系统中解吸。亦可以和 SBSE 技术同时使用, 两个装置放入同一个热脱附管中一起热解吸, 覆盖更大的极性范围 (log Kow 从 -0.26 到 4.83), 大大提高萃取效率。

TF-SPME 已成功应用于以下样品

饮料：苏打水、果汁、起泡饮料、咖啡、茶
酒类：啤酒、葡萄酒、白酒
食品：巧克力、凯撒酱、蜂蜜、香料、水果、乳制品（奶酪）
油脂：鱼肝油、橄榄油
植物：香茅植物、柠檬百里香、紫星矮牵牛、橡叶绣球花
人体：唾液、呼吸、汗液
临床：制药、生物技术
细胞：铜绿假单胞菌
环境：水、海水、采出水、空气、现场采样
材料：皮革、纸制品、建筑产品

适合分析以下化合物

VVOCs、VOCs、极性化合物、气味化合物

现有 TF-SPME 涂层

与传统的固相微萃取一样，TF-SPME可提供多种不同的吸附相，以涵盖广泛的化合物极性区间如：

- CAR/PDMS（最适用于易挥发性有机化合物 (VVOCs)）
- DVB/PDMS（涵盖挥发性和半挥发性有机化合物 (VOCs 和 SVOCs)）
- HLB/PDMS（覆盖范围最广，适合 VVOCs、VOCs 和 SVOCs）



TF-SPME 操作视频



饮料

苏打水 [35、39]、果汁 [35、36]、起泡饮料 [37]、咖啡 [34、35]、茶 [3、4、30]

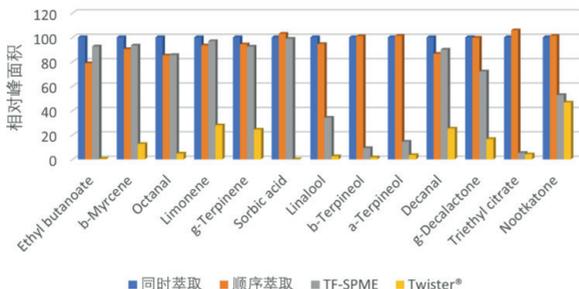
使用四种不同萃取方法，对三种硬苏打水口味（黑樱桃、西瓜和葡萄柚）的风味化合物的萃取效果。四种不同萃取方法分别是：同时提取、顺序提取、单独使用 Twister® 提取以及单独使用 TF-SPME 提取。所有提取均采用浸入式萃取。确定每种萃取技术所得到的峰面积并进行比较，以确定信号强度是否与感兴趣的风味分析物的极性相关。



同时萃取：
SBSE 和 TF-SPME 同时放入样品中进行萃取

顺序萃取：
先用 SBSE 在样品中萃取，结束后使用 TF-SPME 继续萃取

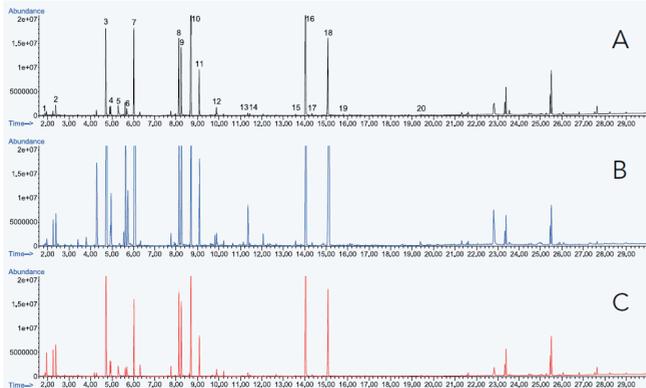
西柚口味风味化合物，四种萃取方法的结果比较



文献下载二维码

苏打水中发现的化合物的 log Ko/w 值范围为0.33至4.57。GERSTEL 大体积冷却进样系统 (CIS 4) 与热脱附装置 (TDU 2) 结合使用，用于 TF-SPME 和 SBSE 的自动解吸。该技术允许在一个 TDU 2 管中同时解吸多个萃取工具，从而无需堆叠多个样品以增加柱上的质量。结果发现，TF-SPME 和 SBSE 同时萃取可提供最佳结果，提取并鉴定了120种化合物。

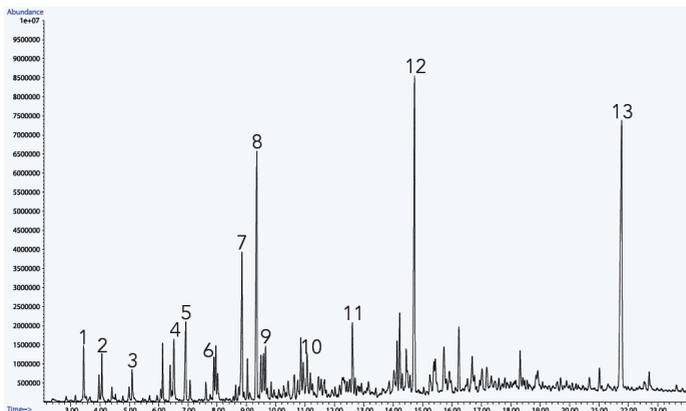




Peak #	Compound
1	Dimethyl sulfide
2	Ethyl acetate
3	Ethyl butyrate
4	Butyl acetate
5	Furfural
6	3Z-Hexen-1-ol
7	Isomyl acetate
8	Ethyl hexanoate
9	3Z-Hexenyl acetate
10	Limonene
11	Isoamyl butyrate
12	Isoamyl isovalerate
13	α -Terpineol
14	Decanal
15	Eugenol
16	Methyl Cinnamate
17	Dimethyl anthranilate
18	γ -Decalactone
19	γ -Bisabolene
20	Isocoumarin

使用 CAR/PDMS (A)、DVB/PDMS (B) 和 HLB/PDMS (C) 吸附层的 TF-SPME 与 PDMS-Twister (SBSE) 结合使用的草莓香蕉汁 TIC 的堆叠视图。色谱图以酯和萜烯为主，赋予果汁果味。

不同 TF-SPME 的吸附相对于饮料提取的有用性，但一般来说 CAR/PDMS 非常适合 VVOC，DVB/PDMS 非常适合 VOC 和 SVOC，HLB/PDMS 覆盖范围最广，非常适合 VVOC、VOC 和 SVOC。所有三相都能够从其中提取化合物非常宽的极性范围 ($\log K_{ow} - 0.60$ 至 13.1)。TF-SPME 提供了一种简单的无溶剂萃取技术，可轻松用于质量控制和解决这些样品类型中的异味问题。在每种情况下，均使用 GERSTEL Twister® 搅拌样品并与 TF-SPME 装置一起解吸。Twister 提供额外的 PDMS 相体积，而 TF-SPME 设备则提供增强的选择性。两种设备的结合可以提高提取效率。



结合使用 TF-SPME 和 SBSE 对早餐混合咖啡进行浸入式萃取而得到的 TIC

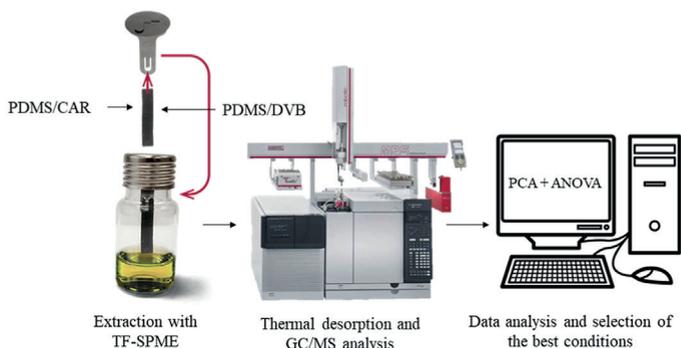
Peak #	Compound	Log K_{ow}	Peak #	Compound	Log K_{ow}
1	3-Methylfuran	1.91	8	Furfuryl acetate	1.45
2	2-Methylbutanal	1.23	9	2-Ethyl-6-methylpyrazine	1.53
3	Pyridine	0.8	10	2-Methoxyphenol	1.34
4	Furfural	0.83	11	1-Furfurylpyrrole	2.5
5	2-Furanmethanol	0.45	12	2-Methoxy-4-vinylphenol	2.24
6	1-(2-Furyl)-ethanone	0.8	13	Caffeine	0.16
7	5-Methyl-2-furaldehyde	1.38			



文献下载二维码

葡萄汁中的挥发性化合物

首次使用薄膜微萃取 (TF-SPME) 来确定葡萄挥发性成分的含量。首先, PDMS/CAR 和 PDMS/DVB 这两种吸附剂是提取葡萄汁中挥发性化合物的良好选择。经过主成分分析 (PCA) 和多因素方差分析 (ANOVA) 的研究, 对每种吸附剂选择的条件进行比较, 证实了用于 TF-SPME 方法提取葡萄汁中挥发性化合物的最佳吸附剂是 PDMS/CAR。最佳条件是在 20° C、6 小时内通过直接浸泡 (DI)、500rpm 搅拌进行提取。获得的回收率 (%) 值在 79.19 - 106.84% 范围内。RSD (%) 值在 4.2 - 17.76% 范围内。对于每个标准品, 使用 4-7 个不同浓度 ($\mu\text{g/L}$) 的点研究该方法的线性。每个点进行三次重复。确定系数 (R²) 在 0.964 - 0.996 范围内观察到良好的线性。



文献下载二维码

龙井茶特征香气成分的鉴定

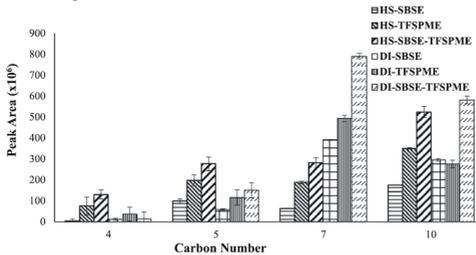
采用搅拌棒吸附萃取结合薄膜微萃取 (SBSE-TF-SPME) 的气相色谱-质谱-嗅觉法 (GC-MS-O) 对不同等级和产地的龙井茶样品 (钱塘、越州、石峰) 香气进行比较分析。鉴定了龙井茶中的关键香气化合物, 包括(Z)-茉莉酮、香叶醇、2-甲基丁醛、2-甲基丙醛、3-甲基丁醛、二甲硫醚、二甲亚砷等。此外, 通过分子对接揭示了活性区域和活性区域。氢键和疏水相互作用的存在是特征形成的重要驱动因素芳香化合物。研究结果有助于揭示龙井茶特征香气形成的原因, 为龙井茶特征风味的调控提供理论依据。



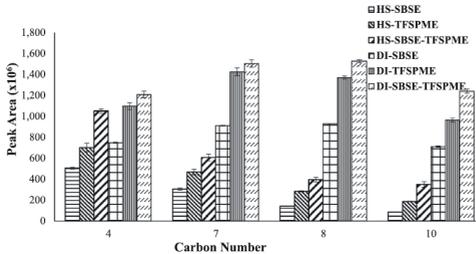
文献下载二维码

通过对几种不同萃取技术对茶样品中40种的挥发性化合物的回收率的比较，找到最佳的萃取方式。最后发现，结合 SBSE 和 TF-SPME 可以大大提高灵敏度。与仅使用SBSE或仅使用TFSPME的技术相比，两者结合的方法对40种选定的挥发性化合物的线性范围更广，最低限度更低（2至3个数量级），令人满意的测定系数（ $R^2 > 0.980$ ），并提高了灵敏度。该萃取方法可作为简单的无溶剂方法来研究涵盖不同官能团，化学和物理性质的各种化合物，并建立模型。适用于开发食品、生物和环境应用。

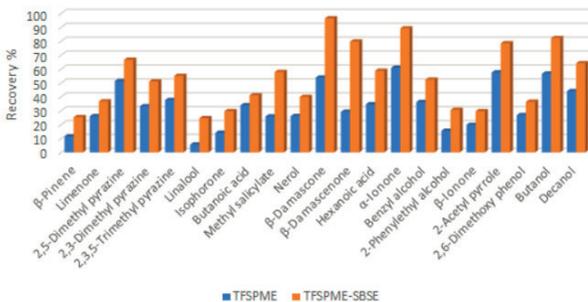
(a) Effect of straight-chain alcohols



(b) Effect of straight-chain ethyl ester



碳数对 (a) 直链醇；(b) 直链乙酯萃取曲线的影响。误差线显示标准偏差 (n = 3)

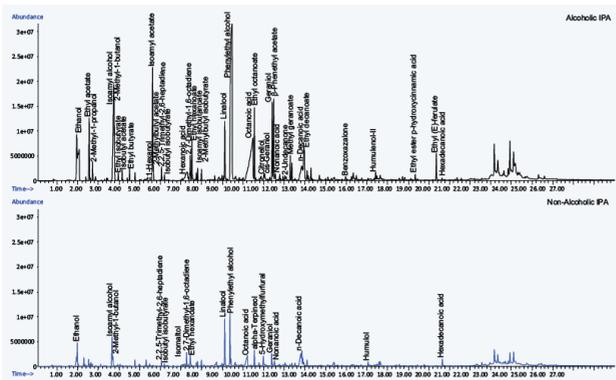


在直接浸入式的萃取模式下，仅仅使用 TF-SPME（蓝色柱形）和使用TF-SPME 及 SBSE（红色柱形）对茶样品中部分挥发性化合物的回收率比较。

酒类

啤酒【18、19、20、21、22、38】、葡萄酒【22、35】、白酒【16、23】

同时采用搅拌棒吸附萃取 (SBSE) 和涂有 PDMS/HLB 相的薄膜固相萃取技术是提取挥发性和半挥发性化合物的有效手段。与传统的 SPME 技术相比,这两种技术因具有更大的表面积和相体积,可以实现更低的检测限。特别是涂有 PDMS/HLB 相的 TF-SPME 膜,因为它能提取最广泛的化合物,所以是非目标分析的理想选择。因此,使用 PDMS Twister 和 P DMS/HLB TF-SPME 同时提取,是区分含酒精啤酒和无醇啤酒中风味化合物的最佳方案。通过比较两种啤酒在脱醇过程中产生的差异,进一步揭示了它们在风味成分上的不同。利用 GERSTEL 的 ODP 4, 研究人员能够准确识别出样品中具有感官活性的风味化合物,并有效区分无酒精啤酒与含酒精啤酒。此外,ODP 4 还能有选择性地捕获特定区域,同时排除样品中其他干扰物质,从而帮助识别化合物。



含酒精 (顶部) 和无酒精 (底部) IPA 的总离子色谱图的堆叠视图

Compound	m/z	Alcoholic IPA	NA IPA
Ethanol	45	100	16.9
Isoamyl alcohol	55	100	12.1
2-Methyl-1-butanol	57	100	16.0
2,2,5-Trimethyl-2,6-heptadiene	69	100	45.2
Isobutyl isobutyrate	71	100	37.5
2,7-Dimethyl-1,6-octadiene	69	100	49.7
Ethyl hexanoate	88	100	1.5
Isoamyl isobutanoate	43	100	47.6
2-Methylbutyl isobutyrate	43	100	41.9
Linalool	71	100	84.1
Phenylethyl alcohol	91	100	12.4
Octanoic acid	60	100	12.5
Geraniol	69	100	16.7
Nonanoic acid	60	100	98.9
n-Decanoic acid	73	100	8.8
Hexadecanoic acid	73	100	647.2



文献下载二维码



为了深入探索 IPA 之间的感官差异，收集了相关的感官数据。IPA 在酒精与无酒精品种中，它们在所识别化合物的数量以及整体香气的复杂性上展现出了显著的差异。实验开始时，两位小组成员同时品尝了这些样品，以识别它们之间的感官差异。在无酒精 IPA 中，发现了一种被描述为脂肪酸/洋葱的关键风味，而在酒精 IPA 中并未检测到该风味。接下来，两位小组成员对 ODP 4 的 IPA 以及其组合的气味描述符进行了评估。如下表所展示，在一些保留的时间区域内，感官数据呈现出可比较性，然而，在去醇化过程中，有几个区域出现了显著的差异。具体来说，在 9.32 至 9.4 分钟的时间段内，被描述为汗味、体臭和红洋葱气味的区域（在表 4 中以红色粗体标出）只在无醇 IPA 中得以检测，并且这些气味是感官评价小组识别出的关键气味。

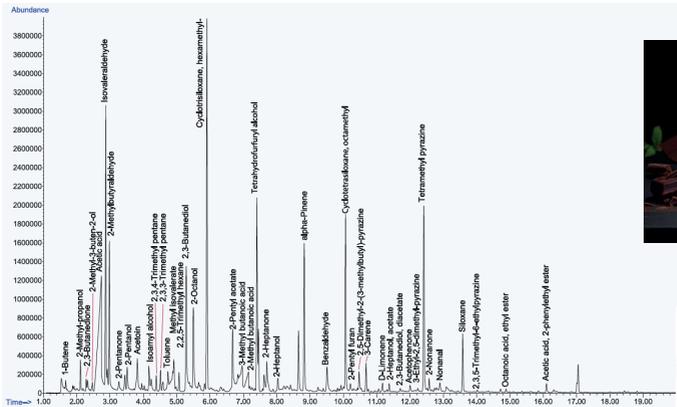
Start RT [min]	Stop RT [min]	Alcoholic IPA	NA IPA
2.72	2.79	musty, sulfur, fecal	musty
3.99	4.04	fishy, musty	musty
4.26	4.38	musty, sulfur, vegetal	sulfur, vegetal
4.92	4.99	malty	malty
5.2	5.26	fruity, tropical, berry	fruity, bubblegum
5.82	5.89	fruity, fermented	n.d.
5.98	6.04	n.d.	fruity, musty
6.04	6.06	skunky	skunky
6.17	6.27	skunky	skunky, burnt, coffee
6.41	6.57	musty, fruity, fermented, fatty acid, sweaty, cheesy	fatty acid, sweaty, fruity, fermented, cheesy
6.58	6.69	fruity, tropical, red fruit	fruity, bubblegum, tropical, berry, sweat, fermented
6.78	6.84	musty, fatty acid, sweaty	n.d.
6.95	7.04	grainy, yeasty	grainy, yeasty, corn chip
7.00	7.07	banana	n.d.
7.55	7.61	potato, earthy	potato, earthy
7.64	7.68	skunk	skunky, roasted, coffee
8.11	8.25	fruity	fruity, mango, tropical, burnt, rancid beer
8.45	8.47	fruity	fruity
8.68	8.72	earthy	earthy, mushroom
8.74	8.82	sweaty, floral	cotton candy, barnes, floral
8.96	8.99	fruity, grass	n.d.
8.91	9.13	sweaty, fatty acid, body odor	sweaty, fatty acid, body odor
9.32	9.40	n.d.	sweaty, body odor, red onion
9.68	9.71	fruity	fruity
9.82	9.89	floral, rose	floral
9.9	9.93	earthy, grainy	grainy, vegetal
9.99	10.20	cotton candy, fruity	cotton candy, fruity
10.2	10.3	n.d.	chemical, plastic, skunky
10.37	10.53	sweaty, fatty acid	sweaty, fatty acid
10.42	10.47	n.d.	earthy, grainy
10.57	10.63	floral, fruity, fruit loops	floral, mint, fruit loops
10.73	10.83	n.d.	earthy, vegetal
10.77	10.9	maple, fruity, aldehydic	caramel, mint
10.88	10.98	floral, powdery	floral, rose
11.30	11.35	floral, chemical, swimming pool	n.d.
11.46	11.5	n.d.	earthy
11.61	11.69	musty, papery, plastic, waxy	papery, cardboard
11.84	11.87	grainy	grainy
11.99	12.04	n.d.	vegetal
12.41	12.45	mint	n.d.
12.71	12.78	floral	floral, anise, spice
12.8	12.85	n.d.	floral, powdery
12.85	12.95	floral, soapy, lemon, citronella	floral, perfumy, soapy, fruity
13.28	13.32	n.d.	brown spice
13.44	13.5	musty, skunky, chemical	chemical, burnt
13.57	13.6	n.d.	woody
13.72	13.76	floral, fruity, grape	woody, cardboard
13.78	13.87	brown spice, clove	brown spice
14.55	14.6	n.d.	woody
14.72	14.78	fruity, juicy, strawberry	fruity
14.88	14.91	musty, barn, hay	musty, barnyard, hay



食品

巧克力^[29]、凯撒酱^[29]、蜂蜜^[28]、香料^[33]、水果^[30、31]、奶酪^[29]

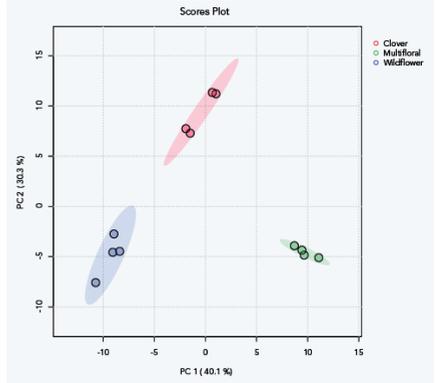
将TF-SPME应用于黑巧克力样品的顶空。下图显示了生成的总离子色谱图，其中标记了已识别的峰。观察到各种各样的挥发性和半挥发性风味化合物，包括吡嗪，酯，醇，酸，醛，酮，呋喃等。观察到了几种吡嗪化合物，它们赋予了巧克力重要的可可/坚果风味：2,5-二甲基-2-(3-甲基丁基)-吡嗪，3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪，四甲基吡嗪（烧味）和2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪。大量存在的其他关键香气化合物包括乙酸，异戊醛，2-甲基丁醛，2,3-丁二醇，四氢糠醇和 α -松萜。结果表明，TF-SPME是一种非常有用的技术，只需很少的样品制备即可评估黑巧克力中的无香气或质量缺陷。



文献下载二维码

薄膜固相萃取萃取黑巧克力得到的总离子色谱图

蜂蜜，作为一种广受欢迎的天然甜品，是由蜜蜂采用不同花卉和植物的花蜜酿造而成的。这一过程不仅赋予了蜂蜜多样化的风味和香气，也使得某些类型的蜂蜜因其独特的口感而备受市场青睐，进而提升了其商业价值。本项研使用 SBSE 结合 TF-SPME 萃取技术，通过比较主成分分析（PCA）和感官导向分析（SDA）两种方法，来辨别来自多种花卉、野花以及三叶草的蜂蜜。

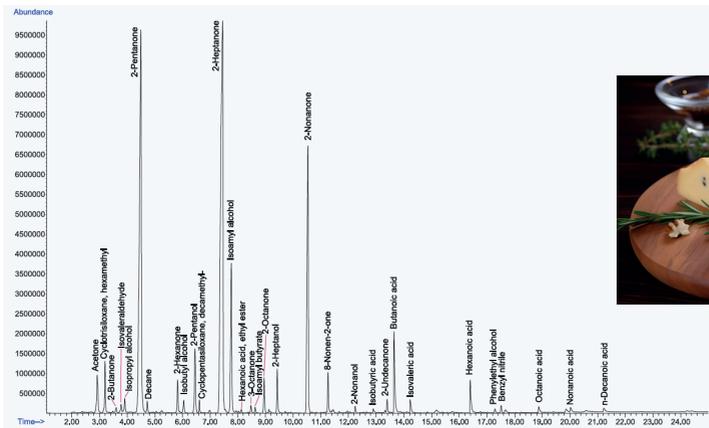


不同植物来源的蜂蜜样品的 PCA 评分图



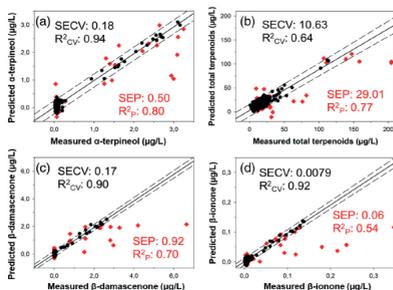
文献下载二维码





薄膜固相微萃取萃取蓝纹奶酪得到的总离子色谱图

顶部空间萃取技术 (TF-SPME) 被成功应用于蓝纹奶酪样品的研究。图 2 展示的总离子色谱图中，明显标识了各种已识别的峰。分析发现了多种化合物类别，涵盖了醛、醇、酯、酸以及酚等。在主要化合物中，2-戊酮、2-庚酮和2-壬酮脱颖而出，它们是青霉菌产生的代谢产物。这些甲基酮被认为是霉菌成熟奶酪独特风味的根本原因。此外，色谱图中还检测到了其他风味化合物，如2-戊醇、2-庚醇、2-壬醇等仲醇，以及脂肪酸如丁酸、己酸、辛酸、壬酸和正癸酸。这些发现证明 TF-SPME 是一种在评估蓝纹奶酪香气成分方面极为有效的技术。



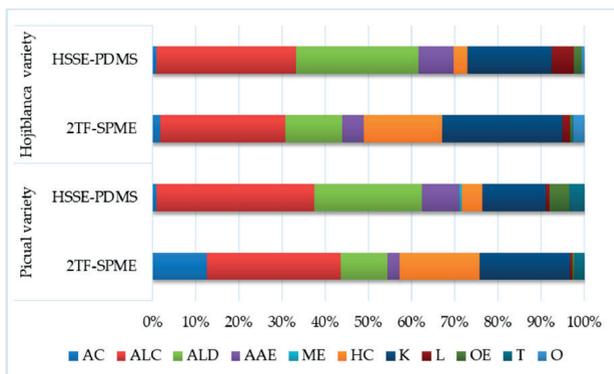
文献下载二维码

使用 NIR 范围内的最佳 PLS 预测模型 ($R^2_p > 0.5$) 测定挥发性化合物的回归图 (部分)

工作评估了运用近红外 (NIR) 光谱技术来推测丹魄葡萄浆果成熟过程中香气的成分以及总可溶性固体 (TSS) 的含量。采用薄膜固相微萃取气相色谱-质谱联用 (TF-SPME-GC-MS) 技术来分析这些样本中的挥发性化合物浓度，并运用折光法对 TSS 进行了定量分析。这两种技术为我们建立模型提供了参照标准。所有挥发性化合物的种类、它们的家族以及 TSS 的交叉验证确定系数 (R^2_{cv}) 都超过了 0.5，这表明近红外光谱技术能够有效地对完整浆果的香气成分和 TSS 进行非破坏性、快速的测定，无需接触，从而能够同时评估技术和香气的成熟度。

鱼肝油^[41]、橄榄油^[40]

首次采用了薄膜固相微萃取 (TF-SPME) 的新型设备, 用于分析 Picual 和 Hojiblanca 两种特级初榨橄榄油的挥发性成分。实验中, 我们将 TF-SPME 与多种传统采样技术进行了对比, 包括使用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和聚乙二醇改性有机硅 (EG/Silicone) Twisters® 的顶空吸附萃取 (HSSE)。所有数据均采用 PARADiSe 软件进行非靶向分析。结果显示, HSSE-PDMS 和 2TF-SPME 两种方法效果最佳。两种方法均能鉴定橄榄油的主要香气成分, 并区分不同品种的橄榄, 但 TF-SPME 方法在实现这一目标上表现得更为出色。



文献下载二维码

通过 HSSE-PDMS 和 2TF-SPME 获得的 EVOO Picual 和 Hojiblanca 品种主要化学基团的总峰面积百分比。化学组: AC、酸; ALC、酒精; ALD、醛; AAE, 醋酸酯; EM, 甲酯; HC, 碳水化合物; K、酮类; L、内酯; O, 其他; OE、其他酯; PV、挥发酚; PYR、吡嗪; T, 萜烯。

本研究使用 TF-SPME 技术, 检测市售鱼肝油样本中的五种氯代烷烃 (PCA)。具有亲水亲油平衡特性聚二甲基硅氧烷 (HLB/PDMS) 吸附层实现, 该装置可以直接浸入鱼油中进行萃取。通过基质匹配校准, 得到了 0.075 至 0.75 $\mu\text{g/g}$ 的线性范围, 以及 0.07 至 0.217 $\mu\text{g/g}$ 的油中定量限。在对其他鱼油样本进行标准添加校准时, 得到的斜率与外部校准结果相符。此方法提供了一种有效手段, 使用成本低廉且可重复使用的微萃取装置, 从油性基质中净化和预浓缩 PCA, 同时大幅降低了样品制备过程对环境的影响。



文献下载二维码

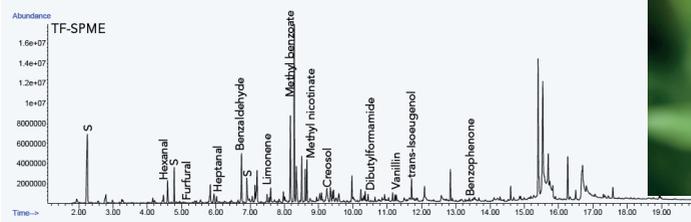
对真实油样中的 PCA 污染物进行取样以进行进一步验证。使用外部矩阵匹配校准进行计算。

Compound	Oil B ($\mu\text{g/g}$)	RSD%	Oil C ($\mu\text{g/g}$)	RSD%	Oil D ($\mu\text{g/g}$)	RSD%	Oil E ($\mu\text{g/g}$)	RSD%
chlorodecane	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
1,10-dichlorodecane	ND	-	0.016 ¹	2	ND	-	ND	-
1,1,1,3-tetrachlorodecane	ND	-	0.043 ¹	5	0.48	8	0.52	6
1,2,9,10-tetrachlorodecane	0.035 ¹	5	ND	-	ND	-	0.40	13
1,1,1,3,10,11-hexachloroundecane	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
1,2,13,14-tetrachlorotetradecane	0.020 ¹	2	0.15	24	0.44	10	ND	-
1,1,1,3,12,13-hexachlorotridecane	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
1,1,1,3,14,15-hexachloropentadecane	0.18	12	0.48	11	ND	-	ND	-

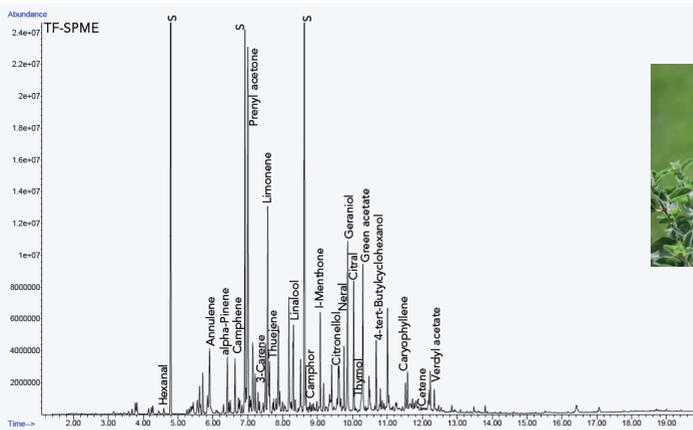
¹ Highlighted values were below the limit of quantitation. ND designates not detected.

香茅植物^[43]、柠檬百里香^[43]、紫星矮牵牛^[43]、橡叶绣球花^[43]

在植物代谢组学中，测定植物的挥发性组分越来越受到关注，因为挥发性组分为代谢物及其过程提供了有关表型的重要信息。在为优化植物以实现更绿色生产和食品可持续性、采后保护、提高作物产量和消费者接受度而进行的育种中起到了关键的作用。在本应用中，薄膜固相微萃取从植物周围的顶空收集挥发物，用于随后的 GC-MS 测定。使用紫星牵牛花、橡叶绣球花、驱蚊香草和柠檬百里香植物作为样品。结果证明，TF-SPME 进行被动采样，可以涵盖更广泛的植物挥发有机物种类，与其他技术相比可以达到更低的检测下限。



使用 PDMS/DVB TF-SPME 从紫星牵牛花中提取植物挥发物后获得的 TIC



使用 PDMS/DVB TF-SPME 从柠檬百里香中提取植物挥发物后获得的 TIC，硅烷烷峰标记为 S



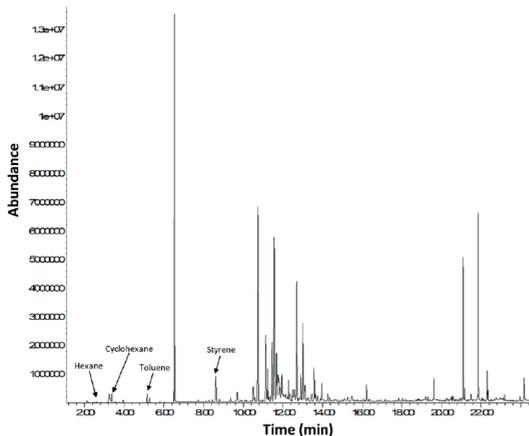
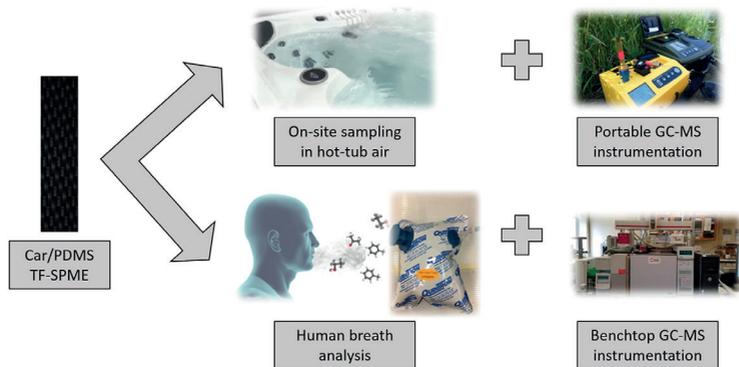
文献下载二维码

人体、临床、细胞

呼吸^[25]、唾液^[26]、制药^[24]、生物技术^[24]、细胞^[24]

呼吸中的 VOCs 分析

TF-SPME 的多孔碳/聚二甲基硅氧烷 (CAR/PDMS) 萃取膜，并用于有机挥发物的现场采样，包括对游泳池中氯化副产物的现场鉴定，以及对人呼吸中的 VOCs 的检测。这是一种简单、非侵入性和无溶剂的方法。人呼吸样品的 GC-MS 色谱图如上图所示，总共检测到 33 种来自不同化学组的 VOCs。观察到的最常见的化合物是碳氢化合物，如烯烃、烷烃衍生物和苯衍生物，它们是通过代谢过程在人体内产生的。该方法的精确度高，RSD%值均低于13%，所有 VOC 分析物的范围在4.13%至12.47%之间，有良好的精密度。总体而言，这些结果表明 TF-SPME-袋子方法对于需要对人体呼吸进行采样的应用非常可行。



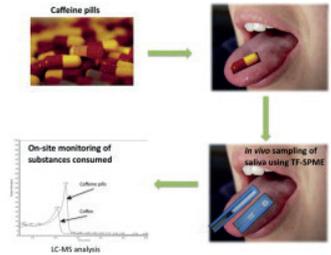
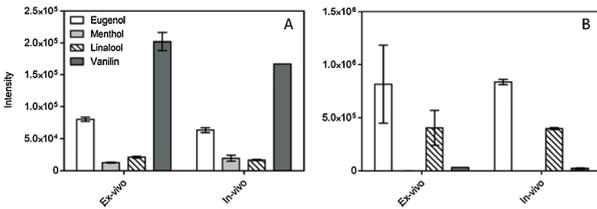
使用 5% Car/PDMS 膜从人类呼吸中获得的 GC-MS 色谱图。



文献下载二维码

唾液中的 VOCs 分析

在本研究中，采用 TF-SPME 分别用于通过 LC 和 GC 进行体内和离体唾液提取和分离。由于适用于分析物的广泛极性以及解吸过程中的热稳定性和溶剂稳定性，选择亲水亲油平衡颗粒 (HLB) 作为萃取相并用于快速（5 分钟）体内和离体采样。唾液代谢组学分析的结果表明，即使使用 TF-SPME 进行 5 分钟体内采样，然后进行 GC 和 LC 分析，也可以补充覆盖具有不同物理和化学性质的各种分析物。为了证明该方法在兴奋剂分析中的适用性，对 SPME-LC-MS/MS 方法进行了验证，可同时定量 49 种禁用物质，定量限 (LOQ) 范围为 0.004 至 0.98 ng mL⁻¹。此外，该方法还经过验证并成功应用于唾液中分析物浓度很低的内源性类固醇的测定。开发的检测方法可对唾液进行快速、可靠的多残留分析，作为标准分析方法的有吸引力的替代方案。



使用对两个个体的唾液进行 5 分钟体内和离体 TF-SPME 采样后涂层上残留的丁子香酚、薄荷醇、芳樟醇和香草醛的平均峰强度 (SD, n = 4) 估计的量, 并结合 ESI+ 模式下 LC-MS (A) 和 GC-MS (B) 分析。

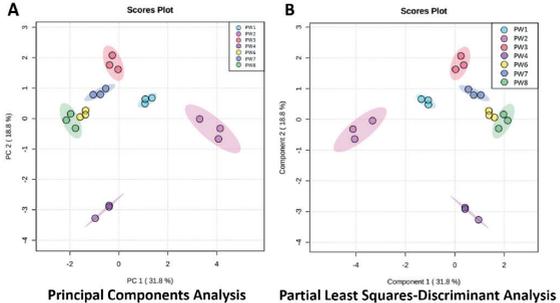


文献下载二维码

环境

水 [8、9、13、14]、海水 [12]、采出水 [10、11]、现场采样 [6、7]

采出水 (PW) 是石油和天然气开采的废物副产品，是一种复杂的混合物，包含许多有机可溶物和元素；这些成分的范围从多环芳烃到天然存在的放射性物质。识别这些化合物对于制定再利用和处置措施，以最大程度地减少环境污染和健康风险至关重要。使用具有亲水-亲油平衡颗粒的薄膜固相萃取TF-SPME从德克萨斯州二叠纪盆地和鹰福特盆地地层的8个采出水样品中提取有机可溶物。气相色谱-质谱分析发现共有 266 种不同的有机成分，包括 1,4-二恶烷、阿特拉津、吡啶和 PAH。利用化学计量学分析，这两种方法都有助于根据地球化学来源对每个采出水样品进行区分，并具有预测精度90%以上使用偏最小二乘判别分析，为环境中的采出水溯源铺平了道路。

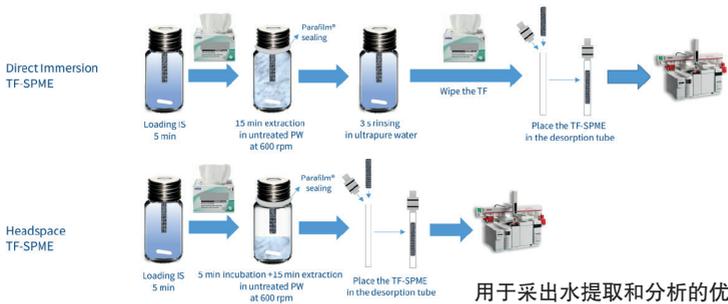


(A) PCA 和 (B) PLS-DA 的评分图结合了 GC-MS 分析 (有机可溶物) 和 ICP-MS 分析 (元素种类) 的数据。



文献下载二维码

在这项工作中，开发并优化了薄膜固相萃取方法来表征采出水。该技术提供了广泛的提取覆盖范围和高可重用性。对各种参数进行了评估，以确保结果可重复，同时最大限度地减少分析物损失。该优化方案包括 15 分钟萃取和短时间 (3 秒) 冲洗步骤，无需任何样品预处理即可对采出水进行可重复分析。萃取效率适用于采出水添加剂和碳氢化合物。所开发的方法通过使用与质谱联用的一维气相色谱法和数据解卷积，能够从采出水样品中初步鉴定出总共 201 种化合物。

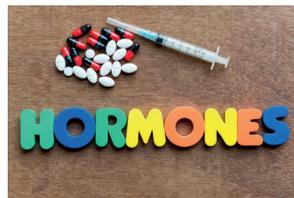


文献下载二维码

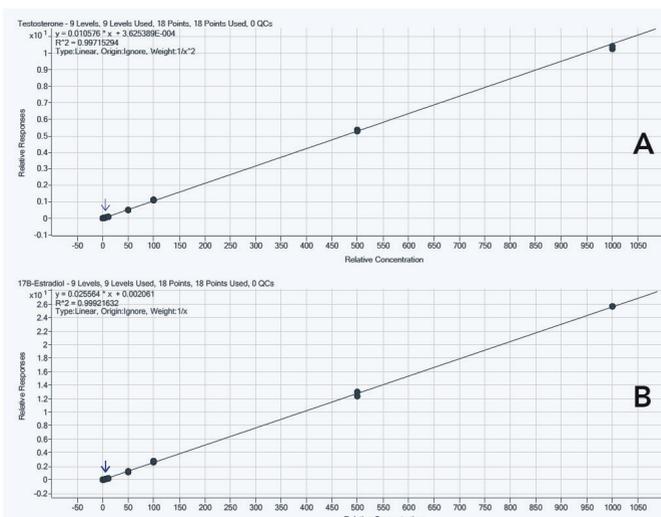
用于采出水提取和分析的优化 TF-SPME 工作流程

水

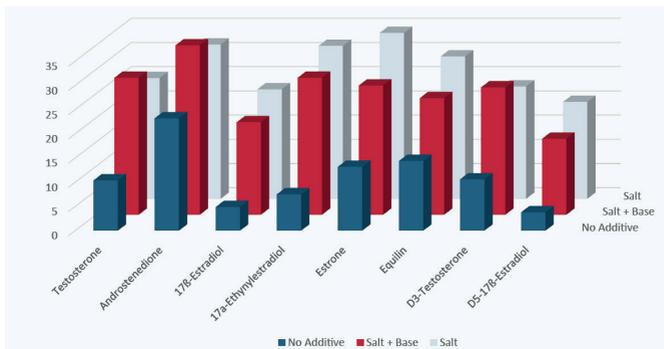
在本研究中，研究了具有亲水亲脂平衡/聚二甲基硅氧烷 (HLB/PDMS) 涂层的薄膜固相微萃取 (TF-SPME) 装置在 LC-MS/MS 分析中与使用 GERSTEL Twister® 的搅拌棒吸附萃取 (SBSE) 相结合的实用性。使用 TF-SPME-SBSE 从水中提取六种激素化合物，然后使用甲醇从装置中反萃取。然后使用 GERSTEL MPS 将提取物注入 LC-MS/MS 系统进行后续分析。



该方法的定量下限为：睾酮和雄烯二酮为 0.0500 ng/mL，马烯雌酮为 0.100 ng/mL，17β-雌二醇为 0.125 ng/mL，17α-乙炔雌二醇为 0.175 ng/mL。代表性校准曲线如图 3 A-B 所示。在此方法中分析的所有激素的回归分析得出的 R² 值为 0.99 或更大。



睾酮 (A) 和 17β-雌二醇 (B) 的校准曲线



样品添加剂对分析物回收率的检查结果

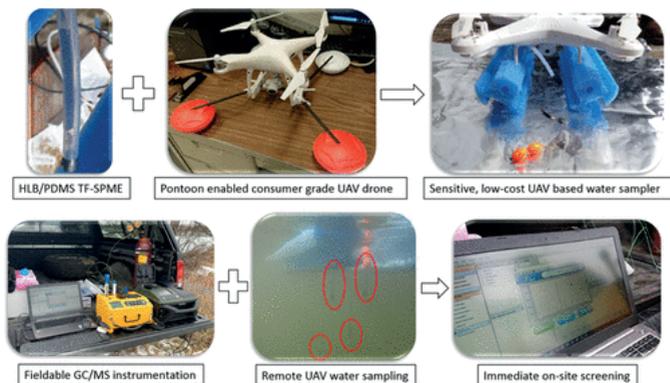
向水性样品中添加盐有助于将水溶液中的有机化合物吸附到 TF-SPME 装置上，从而有效改善分析物从水性样品到 TF-SPME 和 Twister 装置的分配。为了检查在加有激素的水样中添加盐是否可以提高提取回收率，我们比较了添加或不添加氯化钠提取的一式三份水样。如图 3 所示，氯化钠的添加提高了所有受监测激素的提取回收率。



文献下载二维码

现场采样

为了简化现场水采样和筛选，特别是在难以到达或危险的地点，开发了配备亲水亲油平衡（HLB）薄膜固相萃取（TF-SPME）采样器的无人机。基于无人机的采样器被证明可以保护吸附剂相免受外部污染，同时防止采样器膜上的加标改性麦克雷诺混合物成分出现任何可检测到的损失，持续至少10分钟。无人机采样器飞行中部署的 HLB/PDMS 膜被证明可以提取消毒副产物，包括三氯甲烷、二氯乙腈、1,1,1-三氯-2-丙酮、2,2,2 三氯乙醇、苯甲腈和苯甲腈 来自热水浴缸的水。当使用手持式仪器进行现场重复分析时，获得了相当可重复的结果（%RSD 5 -16%）。最后，无人机对受人为影响的水道进行 TF-SPME 采样表明，附近疑似垃圾填埋场的影响很小，相反表明附近高速公路上车辆产生的内燃副产品在污染水道方面发挥了更大的作用。这一结论得到了苯系物、苯乙烯、异丙苯、丙苯和 1,3,5 三甲苯的确认存在的支持。



Compound	RT(s)	RTI(calc)	RTI(lit)	NIST match %	Average	SD	%RSD
Trichloromethane*	25.60	N/C	615	69.0%	3128	286	9
Dichloroacetonitrile*	38.28	718	693	94.6%	3845	405	11
1,1,1-trichloro-2-propanone	54.39	853	844	57.5%	813	43	5
2,2,2 trichloroethanol	59.01	894	858	93.5%	1055	97	9
Benzonitrile	68.98	993	989	51.9%	1500	192	13
Benzyl nitrile	83.55	1158	1154	12.1%	15130	238 4	16

*Identity confirmed by analytical standard

RT: Retention time, RT_{calc}: Experimentally calculated retention time index, RT_{lit}: Literature retention time index

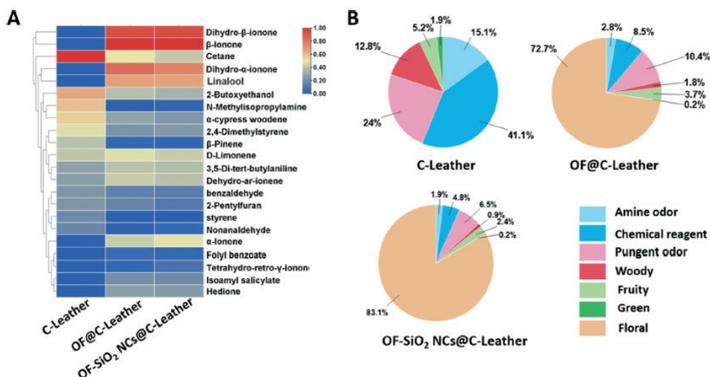
Note: tentative identification achieved using NIST 2012 mass spectral database

通过同时部署在热水浴缸水中的两个 TF-SPME 无人机采样器提取的氯化副产物的现场初步鉴定和可重复性。

材料

皮革^[1]、纸制品^[44]、建筑产品^[33]

将香料封装在微纳米胶囊中，可以在恶劣的环境下保留其独特的香气，是皮革加香掩盖传统皮革制品特有气味的主要途径。尽管后装载香料取得了成功，但对繁琐的制备程序和不可接受的装载效率的考虑有限。本文开发了一种高效、简单的一锅负载方法，通过水解和缩合反应制备桂花香-二氧化硅纳米胶囊（OF-SiO₂ NCs）。使用 TF-SPME 技术萃取香气化合物，并使用气相色谱闻嗅技术 GC-O 鉴定香气成分。研制的OF-SiO₂ NCs应用于牛皮蓝湿皮和羊皮染色皮的增香，明显改善了臭味。此外，长达两周的芳香香味持续释放证明了高度的留香时间。这些特性凸显了OF-SiO₂ NC 在芳香皮革产品中的潜在用途。



文献下载二维码

(A) 热图显示了芳香活性化合物的浓度，(B) C-Leather、OF@C-Leather 和 OF-SiO₂ NCs@C-Leather 中的香味百分比。

文献来源: Green Analytical Chemistry 7 (2023) 100078
<https://doi.org/10.1016/j.greeac.2023.100078>



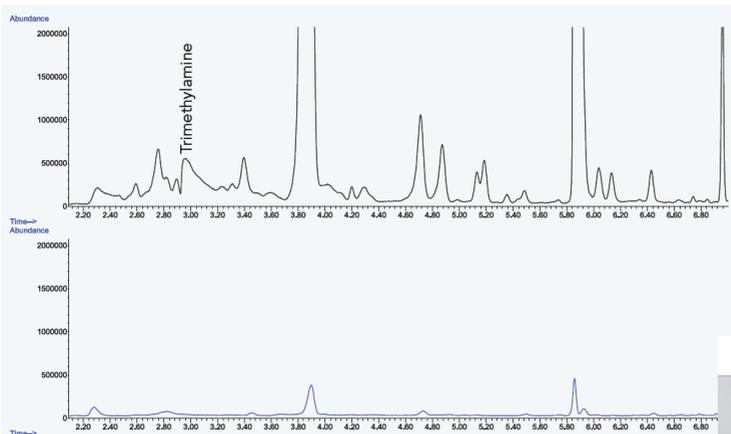
纸制品

在本研究中，采用带有二乙烯基苯/聚二甲基硅氧烷涂层（DVB/PDMS）的薄膜固相微萃取（TF-SPME）从纸制品样品中提取异味化合物。使用气相色谱-质谱法直接与嗅觉检测（GC-MS/O）结合，可以同时检测色谱图中的异味区域，并对异味化合物进行质谱鉴定。识别消费品中的异味化合物对于制造商来说至关重要，以便查明原因、采取纠正措施，从而保持品牌认可度和成功。

Start RT [min]	Stop RT [min]	Descriptor	Identity
2.94	3.25	fishy, amine	trimethylamine
3.78	3.91	fishy	
7.53	7.58	rubbery	
10.96	11.14	rubbery, amine	N,N-dimethylformamide
20.03	20.12	pool liner, rubber	



投诉样品中异味的香气描述符



从单个 TF-SPME 装置（蓝色）和多重解吸模式下的四个 TF-SPME（黑色）的热解吸获得的5号样品 色谱图的堆叠视图。

为了提高灵敏度，使用四个 TF-SPME 装置提取代表性投诉样品（样品 5），使用多重解吸模式解吸合并到单次 GC/MS 运行中。上图显示了单个 TF-SPME 装置与四个 TF-SPME 装置热脱附 2.1 - 7 分钟内的峰重叠。由于信号增加，峰被鉴定为三甲胺。然而，色谱图中其他感兴趣的区域没有足够的信号增加来识别其他异味化合物。



多重解吸模式，叠加样品量



文献下载二维码

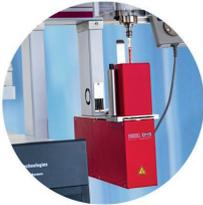


全部文献列表下载二维码

GERSTEL 热脱附解决方案

GERSTEL 不仅提供热裂解解决方案，更是旨在提供灵活全面的热脱附解决方案

- 无阀无传输线设计，保证最高回收率和最低残留
- 灵活精确的程序升温程序
- 占地极小、灵活、稳定、维护简单
- 适合各种样品（固体、液体、气体）
- 全面的无溶剂萃取富集技术（吸附管、SPME、SBSE、TF-SBSE）
- 从热脱附到热裂解，全面的升温范围（10 -1000°C）
- 可升级动态顶空、嗅闻、自动化样品制备



顶空&动态顶空



SPME



热脱附&热萃取



TF-SPME & SBSE

多种无溶剂萃取技术，
绿色高效的萃取与富集

- 自动化液液萃取 LLE
- 固相微萃取 SPME
- 搅拌棒吸附萃取 SBSE
- 薄膜-固相微萃取 TF - SPME
- 顶空 HS
- 动态顶空 DHS

全面的进样技术

- 液体进样
- 顶空进样
- 热脱附、热裂解进样

气相色谱-嗅闻技术 GC-O，
助力分子感官科学

- 嗅觉检测口（ODP）

风味物质数据库，
收录超过10000个化合物

- Aroma Office 2D

GERSTEL

MAKING LABS WORK

关于我们

GERSTEL是一家在全球范围内享有盛誉的公司，专注于自动化样品前处理、自动进样、热脱附以及感官嗅闻设备的研发与生产。自1967成立以来，GERSTEL 一直致力于为实验室提供精密仪器设备，以确保客户在 GC/MS 和 LC/MS 自动化样品前处理以及自动进样领域的需求得到专业而可靠的解决方案。公司总部在德国，在中国、美国、瑞士、日本、新加坡等地分公司分别设立多个应用实验室，并且在全球80多个国家有专业的经销商。

GERSTEL为您提供全面的自动化解决方案：从各种现代化无溶剂的萃取技术，到高效无歧视的进样技术，再到风味化合物的气味鉴定，风味物质数据库，以及高阶的中心切割多维气相色谱技术以及全自动馏分收集。我们还为您提供多种自动化样品制备技术，如自动配标、蒸发浓缩、高效振荡混合、小型化液液萃取，在线衍生、孵育、超声分散等。与此同时，我们开发的整体解决方案如三氯丙醇 3-MCPD、矿物油 MOSH-MOAH、全氟化合物 PFAS、微塑料等，也受到全世界客户的青睐。



自动化离线样品前处理解决方案



自动化在线样品前处理解决方案

GERSTEL

MAKING LABS WORK

哲斯泰（上海）贸易有限公司

上海市金海市1000号56幢206室

电话：021-50719398

邮箱：china@gerstel.com



欢迎关注我们

www.gerstel.com



Subject to change. GERSTEL®, GRAPHPACK®, TWISTER® and TWICESTER® are registered trademarks of GERSTEL GmbH & Co. KG. Copyright by GERSTEL GmbH & Co. KG.

Agilent® is a registered trademark of Agilent Technologies, Inc.



Agilent Technologies
Premier Solution Partner