DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.08.2015020406
李荫,柳叶,孙晓伟,等.多环芳烃的样品前处理技术研究进展[J].环境化学,2015,34(8):1460-1469
LI Yin, LIU Ye, SUN Xiaowei, et al. Research progress on sample pretreatment techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(8): 1460-1469

多环芳烃的样品前处理技术研究进展*

李 荫[1**] 柳 叶[1] 孙晓伟[1] 鹿文慧[2]

(1. 海军航空工程学院基础实验部, 烟台, 264001;
2. 海岸带环境过程与生态修复重点实验室,中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台, 264003)

摘 要 多环芳烃(PAHs)是一类致癌、致畸、致突变的持久性有机物污染物,广泛存在于大气、水、土壤和生物等介质中.由于 PAHs 基体复杂并且含量很低,所以样品的净化和富集尤为重要.本文综述了近 5 年来国内外有关 PAHs 的样品前处理技术和方法的基本原理和代表性应用,包括液相微萃取、分散液液微萃取、固相微萃取、搅拌子吸附萃取、微耗损固相微萃取、分散固相微萃取法,比较了各方法的优缺点,并对 PAHs 的样品前处理技术的发展进行了展望.

关键词 多环芳烃, 样品前处理, 萃取, 进展.

Research progress on sample pretreatment techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons

LI Yin[1**] *LIU Ye*[1] *SUN Xiaowei*[1] *LU Wenhui*[2]

(1. Naval Aeronautical and Astronautical University, Yantai, 264001, China; 2. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China)

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of persistent organic pollutants known for their carcinogenetic and mutagenic properties. PAHs ubiquitously exist in atmosphere, water, soil and organisms. Due to the complexity of matrix and low content of PAHs, high efficiency clean-up and enrichment procedures are urgently required. In this review, the basic principles and typical applications of some common sample pretreatment techniques for PAHs over the last 5 years are summarized and compared, including liquid phase microextraction, dispersive liquid-liquid microextraction, solid phase microextraction, stir bar sorptive extraction, negligible depletion solid phase microextraction, dispersive solid phase microextraction, to improve the sensitivity and efficiency of analytical methods. Moreover, the future outlook of sample pretreatment techniques for PAHs is also presented.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, sample pretreatment, extraction, research progress.

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons,简称 PAHs) 是指分子中含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物,可分为芳香稠环型及芳香非稠环型.常见的 PAHs 类有机污染物主要有萘(Naphthalene)、苊(Acenaphthene)、芴(Fluorene)、菲(Phenanthrene)、蒽(Anthracene)、芘(Pyrene)、苯并蒽(Benzoanthracene)、苯并[a]芘(Benzopyrene)以及它们衍生出的各种化合物[1].

环境中 PAHs 的来源有天然源和人为源.天然源主要来自陆地和水生生物的合成、森林和草原火

2015 年 2 月 4 日收稿.
* 国家自然科学基金(21477160)资助.
** 通讯联系人,Tel: 0535-6635538, E-mail: liyin7988@hotmail.com

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

灾、火山爆发等. 人为源是环境中 PAHs 的主要来源,包括化学工业污染源、交通运输污染源、生活污染源等. PAHs 通过呼吸道、皮肤、消化道进入人体,极大地威胁着人类的健康,有很强的致畸、致癌、致突变作用. 肝脏中产生的 PAHs 代谢物可与 DNA、蛋白质相结合,从而引发细胞的突变[2],母体过多接触 PAHs 会增加新生儿患白血病的几率. PAHs 的监测已越来越受到人们的重视,各国制定了相关法律来控制 PAHs 对人类生活环境的危害. 我国饮用水卫生标准规定,苯并[a]芘在水中的含量应小于 0.01 $\mu g \cdot L^{-1}$,美国环保局列出 16 种 PAHs (简称 EPA-PAHs),要求总量不得大于 0.2 $\mu g \cdot L^{-1}$[3].

在分析环境样品中的 PAHs 时,由于被分析物基体复杂并且含量很低,所以样品的净化和富集尤为重要. 随着对 PAHs 研究的广泛和深入,相关的样品前处理技术也在不断地改进,开发和完善更高效、经济的样品前处理技术以适应现代化的分析要求已势在必行. 本文对目前主要的 PAHs 样品前处理技术进行总结,并重点介绍了近 5 年来国内外学者对这些前处理技术进行的改进,为建立更灵敏、高效的 PAHs 分析方法提供技术支持.

1　PAHs 的样品前处理技术

1.1　主要的样品前处理方法

PAHs 传统的样品前处理方法有索氏提取(Soxhlet extraction, SE),液液萃取(Liquid-liquid extraction, LLE),固相萃取(Solid phase extraction, SPE)等. 这些方法操作繁杂且萃取时间较长,实验中使用的大量有毒试剂对实验人员的健康造成很大的危害. 因此,人们不断致力于开发省时省力、操作简便、环境友好的新型样品前处理技术,将传统技术微型化、简易化并缩短分析时间. 近年来,随着新材料和新技术的发展,研究者对传统的样品前处理技术进行了改进,将新材料与新技术应用于传统的前处理方法中,开发出很多选择性高、经济、高效的前处理方法. 例如,在传统 LLE 基础上发展出来的液相微萃取(Liquid phase microextraction, LPME)和分散液液微萃取(Dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME),以及在 SPE 基础上发展而来的固相微萃取(Solid phase microextraction, SPME)、搅拌子吸附萃取(Stir bar sorptive extraction, SBSE)、微耗损固相微萃取(Negligible depletion solid phase microextraction, nd-SPME)以及分散固相微萃取(Dispersive solid phase microextraction, DSPME)等技术. 在样品前处理过程中,超声波、微波以及加压会加速萃取过程,是前处理较为常用的辅助技术,使用这 3 种技术的萃取方法分别被称为超声萃取(Ultrasonic extraction, UE)、微波辅助萃取(Microwave assisted extraction, MAE)以及加压溶剂萃取(Pressurized solvent extraction, PSE). 以下对一些较新的样品前处理方法进行了概述.

1.1.1　液相微萃取(LPME)

LPME 是 20 世纪 90 年代兴起的一种新型的样品前处理技术. 它最早由 Jeannot 和 Cantwell 等[4]基于液-液萃取的基础上提出. 这种技术克服了传统液-液萃取技术的诸多不足,仅使用微升级甚至纳升级的有机溶剂进行萃取,适应了现代分析科学微型化发展的要求,属于绿色分析技术. 该技术基本原理是建立在样品与微升级甚至纳升级的萃取溶剂之间的分配平衡基础上,即采用微滴溶剂置于被搅拌或流动的溶液中,从而实现溶质的微萃取.

近年来,发展出了很多不同类型的 LPME,例如新的静态微萃取法(S-LPME)、顶空微萃取法(HS-LPME)[5]、空心纤维膜微萃取法(HF-LPME)[6]、动态液相微萃取(D-LPME)[7]、连续流动微萃取(CF-LPME)[8]等. 对挥发性特别强的样品,如苯系物,可采用顶空或静态微萃取; 对半挥发性和不挥发性样品,当基质比较干净时可采用静态微萃取,而当基质比较复杂时可采用空心纤维膜微萃取.

1.1.2　分散液液微萃取(DLLME)

DLLME 是 2006 年由 Rezaee 等人[9]首次报道,在传统的液-液萃取的基础上发展起来的一种新型的样品前处理技术. 该技术基于待分析物在水相溶液和萃取剂间平衡分配的过程,相当于将液液萃取技术微型化. 它集采样、萃取和富集于一体,使用的有机溶剂非常少(仅微升级),是一种环境友好的样品前处理技术,特别适合于环境样品中痕量有机污染物的前处理[10].

DLLME 的萃取过程如图 1 所示. 向含有一定浓度分析物的样品溶液中快速加入适当的萃取剂和分散剂的混合溶剂,轻轻振荡,形成水/萃取剂/分散剂的乳浊液体系而产生浑浊现象,萃取剂在分散剂的作用下,形成无数小液滴均匀地分散在样品溶液中,将水相中的目标分析物萃取出来,通过离心分离,使

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

含有目标分析物的萃取剂相沉积到试管底部,用微型注射器将萃取相取出进行分析检测.

由于传统的 DLLME 存在萃取过程中液滴稳定性差、萃取精密度低以及使用的萃取剂毒性大[11]等缺点,近年来研究者对传统的 DLLME 进行了改进,发展出上浮溶剂固化-分散液液微萃取[12-13](Solidification of floating organic droplets DLLME, DLLME-SFO)、超声辅助-分散液液微萃取[14](Ultrasound-assisted DLLME, USA-DLLME)以及超声辅助萃取-上浮溶剂固化-分散液液微萃取[15](Ultrasound-assisted extraction DLLME-SFO, UAE-DLLME-SFO)等方法. DLLME-SFO 法用密度小且毒性较低的有机溶剂代替卤代烃作为萃取剂,并通过离心分离固体样品、萃取剂及水溶液,可减少分析人员与有毒有机溶剂的接触,降低了实验室有机溶剂对环境的污染. DLLME-SFO 已用于沉积物中 BDE-209 的检测[16],但 DLLME-SFO 过程中固体颗粒易导致色谱柱堵塞. 改进的 UAE-DLLME-SFO 中萃取剂在液相色谱测试前进行过滤,避免了色谱柱的堵塞现象[15]. UAE 也能使污染物从固态样品转化到液态样品中,从而拓宽了 DLLME 的分析领域,使 DLLME 法也能分析固态样品[17].

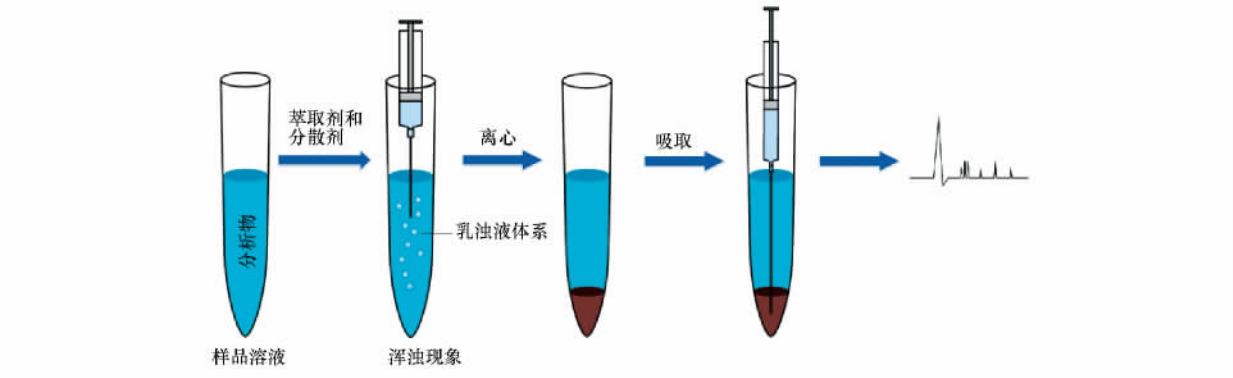

图 1 DLLME 过程示意图

Fig. 1 Scheme illustration of DLLME procedure

1.1.3 固相微萃取(SPME)

SPME 是 20 世纪 90 年代兴起的一项新颖的样品前处理与富集技术,属于非溶剂选择性萃取法. 第一个商业化的 SPME 设备由 Supelco 公司研制[18],其结构见图 2.

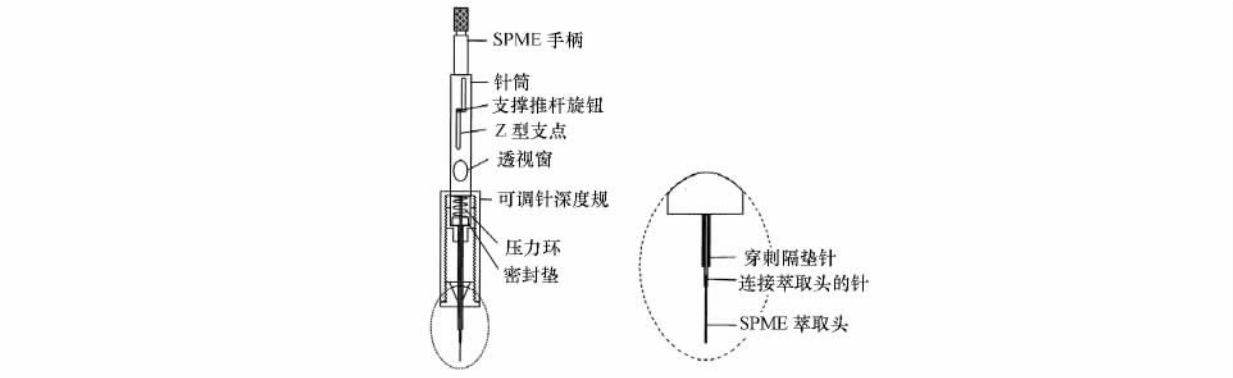

图 2 第一个商业化的 SPME 设备[18]

Fig. 2 Design of the first commercial SPME device[18]

SPME 有 3 种基本的萃取模式: 直接萃取(Direct extraction SPME, DE-SPME)、顶空萃取(Headspace SPME, HS-SPME)和膜保护萃取(Membrane-protected SPME, MP-SPME),前两种最常用. 其原理是固定相由表面涂覆有机物的纤维组成,将其浸入样品溶液(或顶空气体)中. 在一定的萃取条件下,被分析物就从样品中被萃取到纤维上. 如果与 GC 联用,待平衡后将萃取纤维取出,插入气相色谱汽化室,热解吸涂层上吸附的物质. 被萃取物在汽化室内解吸后,靠流动相将其导入色谱柱,完成提取、分离、浓缩的全过程. 如果 SPME 与 HPLC 联用,萃取平衡后还需要一个专用的解吸装置. MP-SPME 技术是在萃取头的外面加了一层渗透膜. 待检测的物质可以通过渗透膜,其他的物质不能透过渗透膜. 膜保护法是在对样品

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

萃取的同时进行了纯化,由于膜的作用,萃取头受到保护,免受基质的污染, 但是平衡时间延长,所以萃取时间相应延长.

直接 SPME 适用于较干净的液体样品,其优点是吸附平衡快,对目标物没有沸点要求; 缺点是容易吸附基质杂质,受干扰较大. 顶空 SPME 克服了基质干扰的缺陷,但是对于高沸点的目标物,存在平衡速度慢,富集效率低等缺点. 受固相微萃取膜用量和吸附容量的限制, MP-SPME 方法只能用做样品定性分析的前处理, 不适于定量分析.

1.1.4　搅拌子吸附萃取(SBSE)

SBSE 是在 SPME 基础上发展起来的一种新型的被动采样技术[19-20],它利用玻璃棒表面涂渍的高吸附性能材料对环境介质中目标化合物进行吸附,利用与检测仪器直接相连接的热解析仪器进行脱附、检测,或通过溶剂对搅拌子洗脱后进样[21].

目前广泛采用的涂层材料为聚二甲基硅烷(Polydimethylsiloxane, PDMS) ,这种采用溶胶-凝胶法制备的涂层结构紧密,且高度疏水,化学性质稳定,适用于水相中非极性和弱极性化合物的萃取. 目前此项技术主要应用于对水相中目标分析物的萃取富集. 为了改进搅拌子的极性,一些新型的材料也应运而生,因此有效拓宽了 SBSE 技术的应用范围.

1.1.5　微耗损固相微萃取(nd-SPME)

传统的 SPME 针对的是总浓度的测定,追求的是尽可能大的萃取效率,而 Kopinke[22] 等和 Vaes 等[23] 创新性地将其应用于自由溶解态浓度的测定,其原理是通过控制萃取率,使其只萃取消耗体系中极少量(一般少于 5%) 的自由溶解态目标物,从而不破坏目标物各种形态间的平衡,即所谓微耗损固相微萃取技术(nd-SPME) . 目前 nd-SPME 技术已经成为应用最为广泛的测定有机污染物自由溶解态浓度的技术之一.

1.1.6　分散固相微萃取法(DSPME)

DSPME 方法是 2009 年由 Tsai 等[24] 提出的一种新的微萃取技术. 该方法的原理是先用一种有机溶剂萃取并分离含有目标分析物的溶液,再将分散固相吸附剂加入到萃取的有机相中吸附目标物,然后利用分散固相吸附剂将目标分析物转移到另外一种微量的洗脱溶剂中洗脱,将洗脱出来的液体样品进行分析检测,具体过程见图 3. DSPME 法综合了 SPE 和 SPME 技术二者的优点,克服了传统固相萃取技术存在的诸如操作繁琐、需要大量有机溶剂等缺点,具有简便、灵敏度高、快速、经济、环保等特点.

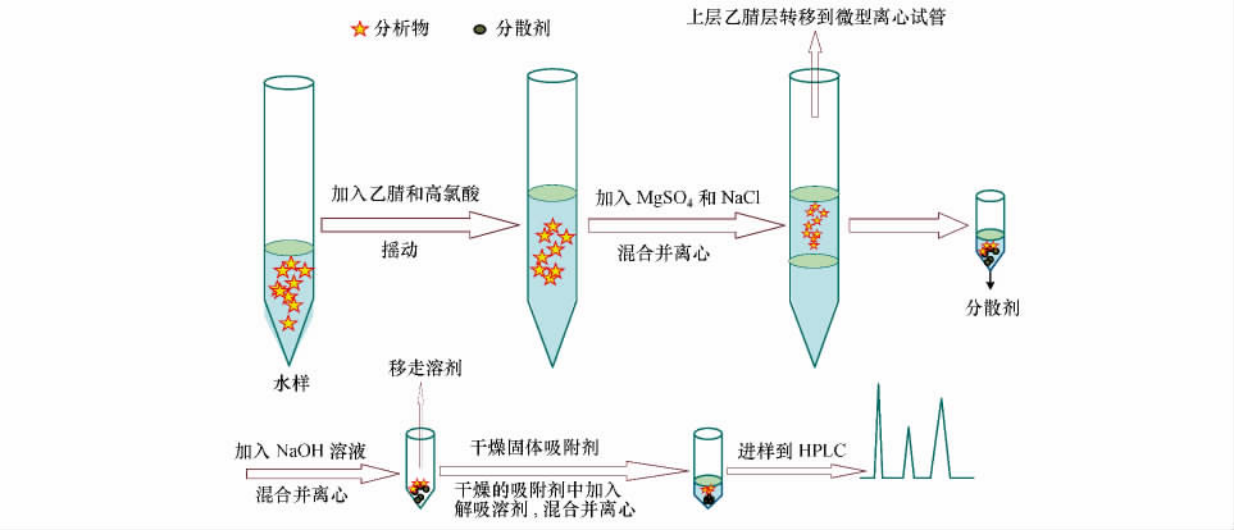

图 3　DSPME 萃取过程图[24]

Fig. 3　Schematic illustration of the DSPME procedure[24]

1.2　各种前处理方法的比较

每种前处理方法都有其优点与局限性,其详细的对比见表 1.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 PAHs 样品前处理方法对比

Table 1 Comparison of sample pretreatment techniques for PAHs

前处理方法	优点	缺点
LPME	相对于 LLE 速度快,并且节省有机溶剂	过程复杂,需要特殊的设备
DLLME	集采样、萃取和富集于一体,萃取时间短,使用的有机溶剂非常少(仅微升级)	萃取剂大部分为卤代烃,所以限制了其应用范围,样品基质为简单的水样基质,对于较复杂的样品基质不适合
SPE	比 LLE 富集倍数高,有机溶剂用量少,操作简单快速,不易乳化,可自动化	固相柱需要填充物,使用前需活化,较脏的水会引起柱堵塞,操作步骤多,容易引入误差,样品处理时间较长,有机溶剂用量大
SPME	不使用有机溶剂,选择性高,与 GC 联用优势大,样品富集不需要预浓缩,可自动化与在线联用	容易有交叉污染,萃取纤维价格比较昂贵,对目标物有选择性,使用寿命短,热稳定性和化学稳定性都比较差,与 HPLC 联用需要专门的解吸装置
SBSE	与 SPME 相比,SBSE 涂层体积比较大,采样无需动力、体积微小、方便携带、无需前处理过程, 适于野外采样.	若配合热脱附仪器使用,仪器成本较高,若不配合热脱附,手工进行样品吸附后的洗脱解吸,效果不好
nd-SPME	简便、无需溶剂、富集倍数高、能够用于平衡采样,适合测定有机污染物自由溶解态浓度	萃取平衡时间较长,影响测定效率、基质可能影响其萃取动力学, 从而使分析结果产生误差或者错误
DSPME	综合了 SPE 和 SPME 的优点,简便、灵敏度高、快速、经济、环保	操作步骤多,容易引入误差

2 PAHs 样品前处理技术的应用

近 5 年来,对于 PAHs 样品的前处理,研究较多的是采用新型吸附剂的 SPE 和新型萃取纤维的 SPME,具体应用如下:

2.1 SPE

在 SPE 中,固相吸附剂对目标分析物的选择性越高,则分离效率越高. SPE 吸附剂有很多种材料,例如 C_{18}、活性炭和聚苯乙烯-二乙烯基苯树脂(Polystyrene-divinylbenzene copolymer,PS-DVB) 等. 通过 SPE 的大体积进样量,虽然会有效提高痕量分析物的检测,但是也存在大量的基体干扰,这就使传统吸附剂的 SPE 存在灵敏度低、吸附容量低的缺点. 针对这些特点,研究者开发出很多新型高效吸附剂,并取得了良好的效果. 例如,分子印迹聚合物(Molecularly imprinted polymers,MIPs) 、多壁碳纳米管(Multiwalled carbon nanotubes,MWCNTs) 、层状双氢氧化物(Layered double hydroxides,LDHs) 、磁性材料、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(Styrene-divinyl benzene copolymer,SDB) 等,具体应用见表 2.

MIPs 由于制备简单、能够反复使用、机械强度较高、耐高温和耐溶剂性好,尤其是具有高选择特异性的优点,并且在有机相和水相中都很稳定. 采用高选择性的 MIPs 作为 SPE 吸附剂,可实现目标分析物的高效萃取富集[25-26]. 可适用于复杂环境介质中的痕量目标物分析,应用前景广阔,已成为选择性 SPME 涂层的研究热点之一. 近年来以 MIPs 作为 SPE 吸附剂用于萃取环境、食品和生物等样品中目标分析物的应用很多[27-40]. Reddithota[39] 等在 2010 年第一次将 MIPs-SPE 与 GC-MS 结合,富集并检测空气浮尘中 PAHs. 其以 5 种 PAHs (䓛、苯并 [a]芘、苯并 [b]荧蒽、茚苯 [1,2,3-c,d]芘、二苯并 [a,h]蒽) 为模板分子,合成了一种 MIPs,并以此作为 SPE 填料,萃取空气灰尘沥出液,并用 GC-MS 作为检测手段,检测其中的 5 种 PAHs. Song 等[40] 在 2012 年以 16 种 EPA-PAHs 为模板分子,合成了具有高选择性的 MIPs,并以此作为 SPE 填料来萃取海水中的 PAHs.

MWCNTs 有特殊表面积和高的吸附容量[41] ,Wang 等[42] 将 MWCNTs 作为 SPE 吸附剂,萃取和检测了环境水样品中的 10 种 PAHs,但没有涉及较多环的苯并 [a]芘,、茚苯 [1,2,3-c,d] 芘、二苯并 [a,h] 蒽、苯并 [g,h,i]苝等 4 种 PAHs. Ma[43] 等在 2010 年也开发出一种新型的 MWCNTs 作为 SPE 吸附剂,结合 GC-MS,能分析检测水样品中 16 种 EPA-PAHs.

LDHs 由于其特殊的双层结构,表面一层带负电荷,有较高的阴离子交换容量,较大的比表面积和较好的热稳定性,因此 LDHs 也是一种非常有发展潜力的萃取吸附剂[44-45]. Liu 等[46] 在 2012 年应用 Zn/Al 层状双氢氧化物作为 SPE 吸附剂,结合 GC-MS,萃取和检测了苊烯、苊萘嵌戊烷、荧蒽、芘等 5 种 PAHs,具体的检测结果见表 2.

磁性材料具有粒径小、比表面积大、介孔孔径小、吸附剂层(介孔层) 极薄等优点, 而且吸附了样品的磁性粒子在外加磁场下很容易被收集,很大程度上避免了过滤、浓缩,简化了实验步骤,缩短了前处理

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

时间. 所以磁性材料作为一种新型的样品前处理材料,有较好的应用前景. Ghasemi 等[47] 在 2013 年制备了一种磁性的 Fe_3O_4 纳米粒子作为 SPE 的吸附剂,结合分光光度法同时检测了水样中 4 种痕量 PAHs (蒽、菲、芴、苯并 [a] 芘) ,获得了很好的效果.

SDB 由于其憎水特性以及与 PAHs 之间额外的 π-π 相互作用,使得 SDB 比 C_{18}-硅胶柱有更好的保留特性. Jung[48] 等在 2013 年利用 SDB 固相萃取小柱,萃取了芝麻油和紫苏油中的 15 种 PAHs,结合 GC-MS 进行了分析检测. 其检测限(LOD) 在 0.01—0.06 $\mu g \cdot kg^{-1}$,线性范围是 0.03—0.17 $\mu g \cdot kg^{-1}$,重现性为 55.1%—105.0%.

表 2　SPE 在 PAHs 分析中的应用

Table 2　Application of SPE in the analysis of PAHs

SPE 吸附剂类型	待测物	样品	富集因子(EF)	最低检出限(LOD)	参考文献
MIPs	5 种 PAHs(芴、苯并 [a] 芘、苯并 [b] 荧蒽、茚苯 [1,2,3-c,d] 芘、二苯并 [a,h] 蒽)	环境中的空气灰尘	80—93	0.5 $ng \cdot L^{-1}$	[39]
MWCNTs	16 种 EPA-PAHs	海水	—	5.2—12.6 $ng \cdot L^{-1}$	[40]
	10 种 PAHs(萘、苊烯、苊萘嵌戊烷、菲、荧蒽、芘、苯并蒽、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、	环境水样品	115—140	5.0—5.8 $ng \cdot L^{-1}$	[42]
	16 种 EPA-PAHs	环境水样品	—	2.0—8.5 $ng \cdot L^{-1}$	[43]
LDHs	5 种 PAHs(苊烯、苊萘嵌戊烷、荧蒽、芴、芘)	环境水样品	—	1.2—3.2 $ng \cdot L^{-1}$	[46]
磁性 Fe_3O_4 纳米粒子	4 种痕量 PAHs(蒽、菲、芴、芘)	环境水样品	—	0.21—1.66 $ng \cdot L^{-1}$	[47]
SDB	15 种 PAHs(环戊醇 [c,d] 蒽、苯并 [a] 蒽、芴、5-甲基芴、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [j] 荧蒽、苯并 [k] 荧蒽、苯并 [a] 芘、茚苯 [1,2,3-c,d] 芘、二苯并 [a,h] 蒽、苯并 [g,h,i] 苝、二苯并 [a,l] 芘、二苯并 [a,e] 芘、二苯并 [a,i] 芘、二苯并 [a,h] 蒽)	芝麻油和紫苏油	—	0.01—0.06 $\mu g \cdot kg^{-1}$	[48]

2.2　SPME

对于采用 SPME 处理 PAHs,关键是选择合适并且高效的萃取纤维. 有几种商业化的 SPME 萃取纤维如聚丙烯酸酯(Polyacrylate,PA) 、聚二甲基硅氧烷(PDMS) 等,它们一般价格比较昂贵,易断,使用寿命短[49] ,热稳定性和化学稳定性都比较差. 近年来,为了克服这些缺点,许多新的萃取涂层被合成并应用于 PAHs 的 SPME 中,如氟化聚苯胺(Polyaniline,PANI) 、MIPs 以及杯芳烃溶胶凝胶等,具体应用见表 3.

杯芳烃溶胶凝胶涂层由于其特殊的化学结构和特性[50-51] ,能够显著提高 SPME 的萃取容量和萃取效率. Lei 等[52] 利用自制的含杯 [6] 芳烃的溶胶凝胶作为 HS-SPME 萃取纤维,结合 GC-FID,萃取并测定了蔬菜样品中的 8 种 PAHs,获得检测限为 0.04—2.32 $ng \cdot g^{-1}$,平均回收率 81.07%—107.5%. 适用于 16 种EPA-PAHs 的溶胶凝胶涂层有待继续研究开发.

MIPs 技术与 SPE 结合在样品的前处理中已有较多应用,Song 等在将 MIPs 技术与 SPE 结合应用于 PAHs[40] 前处理之后,又将 MIPs 技术与 SPME 结合,首次将 MIPs-SPME 应用于 PAHs 样品前处理[53] ,其以萘和蒽为双模板分子,制备了双模板分子印迹微球,以 MIPs-SPME 分析了海水中 2—3 环的 PAHs. 适用于 16 种 EPA-PAHs 的 MIPs-SPME 方法也有待进一步研究开发.

2.3　nd-SPME

目前 nd-SPME 技术已经成为应用最为广泛的测定有机污染物自由溶解态浓度的技术之一[54]. 自由溶解态浓度是自由溶解在水相而不与任何介质或系统组分结合的污染物的浓度, 它是污染物在环境中迁移和分配、以及在生物中累积的驱动力, 是解释污染物生物有效性的关键参数[55]. 近年来,nd-SPME

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在环境[56-58]、生物[59]以及纳米材料[60]基质中 PAHs 的自由溶解态浓度测定方面都有着成功的应用.

nd-SPME 测定 PAHs 的自由溶解态浓度采用的萃取纤维多数是 PDMS 和 PA,由于 PDMS 和 PA 萃取纤维涂层的厚度一般在 7 至数十微米,对于疏水性较强的 PAHs 的富集,平衡时间甚至长达几十天,影响测定效率并浪费大量的人力和物力. 庞龙等[59]合成了一种磁性介孔微球 $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2$,将少量的十六烷基三甲基铵阳离子($CTAM^+$) 模板保留在介孔内,作为萃取水体中自由溶解态 PAHs 的吸附剂,溶液中的 BSA 及其结合的 PAHs 则由于体积排阻作用不被萃取. 微球外层很薄的介孔层显著缩短了水体中 PAHs 向介孔内 $CTAM^+$ 迁移的路径,而微球较大的表面积和孔体积增大了微球在水体中与 PAHs 的接触面积,使其能够快速富集水体中的自由溶解态 PAHs,所以萃取平衡时间大大减少,仅为 66 min,显著地提高了工作效率. 未来将有更多新材料的萃取纤维应用于 nd-SPME 法测定 PAHs 的自由溶解态浓度.

表 3 SPME 在 PAHs 分析中的应用

Table 3 Application of SPME in the analysis of PAHs

SPME 萃取纤维	待测物	样品	富集因子(EF)	最低检出限(LOD)	参考文献
PDMS	菲、荧蒽和芘 3 种 PAHs	环境水样	—	0.5 $ng\cdot L^{-1}$	[61]
PA	16 种 EPA-PAHs	沉积物	—	0.8—8 $ng\cdot g^{-1}$	[62]
含杯[6]芳烃的溶胶凝胶表面活性剂	萘、联苯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘 8 种 PAHs	蔬菜样品	50—125	0.04—2.32 $ng\cdot g^{-1}$	[52]
PANI	16 种 EPA-PAHs	水样品	—	0.01—0.1 $\mu g\cdot L^{-1}$	[63]
双模板分子印迹微球	萘、蒽(2—3 环的 PAHs)	海水	—	无	[53]

2.4 DLLME

由于传统的 DLLME 存在萃取过程中液滴稳定性差、萃取精密度低以及使用的萃取剂毒性大[11]等缺点,近 5 年研究者对传统 DLLME 技术进行了改进,并将其应用于 PAHs 的样品前处理中.

Xu[13]等利用 DLLME-SFO 结合 HPLC,成功萃取和检测了环境水样中的联苯和萘、苊、芴、蒽 4 种 PAHs. 该研究将 DLLME-SFO 萃取结果与传统的 LPME 和 DLLME 方法进行了比较,由于 SFO 方法会促进相转移,所以使用 DLLME-SFO 法得到的 EF 是 LPME 法的两倍,同时该法使用十二醇作为萃取溶剂,避免使用传统 DLLME 中高密度的有毒溶剂. 由于 UE 能够把 PAHs 从固体样品转移到液体样品,Zhang[17]等利用 UE-DLLME-SFO 结合 HPLC,同时分析了土壤中的 16 种 EPA-PAHs,并获得了较好的效果. 这种方法拓宽了 DLLME 的应用范围. Song 等[14]采用 USA-DLLME 结合 GC-MS,分析了海水中的 16 种 EPA-PAHs,该研究使用超声波来加速 DLLME 的相转移,与传统的 DLLME 方法相比,USA-DLLME 用较少的溶剂在较短时间内获得了较高的富集效率,富集因子提高了 1.1—10 倍.

2.5 辅助技术与联用技术

对于 PAHs 的研究,UE、MAE、ASE 等前处理方法,适合固体、半固体样品,具体见表 4.

近年来较多的研究是将 UE、MAE、ASE 作为 SPE、SPME、DLLME 等的辅助手段,提高富集因子,缩短萃取时间. Song 等[14]将 UE 与 DLLME 结合,萃取了海水中的 16 种 EPA-PAHs. 吕俊岗等[64]结合了 ASE 和 SPE 两种方法萃取净化了空气样品中的 PAHs,该课题组还结合了 UE 和 SPE 两种方法,萃取净化了土壤样品. 庞龙等[59]将磁性材料 SPE 与 UE 技术结合,测定了溶液中多环芳烃(PAHs) 和牛血清蛋白(BSA) 结合常数(K_{BSA}) .

表 4 辅助技术在 PAHs 样品前处理中的应用

Table 4 Assistant techniques in sample pretreatment of PAHs

前处理技术	待测物	样品	富集因子(EF)	最低检出限(LOD)	参考文献
MAE	5 种 PAHs	河流沉积物	—	无	[65]
UE	16 种 EPA-PAHs	沉积物	722—8133	0.34—1.52 $ng\cdot g^{-1}$	[68]
ASE	40 种 PAHs	环境样品	—	5—100 fg	[69]

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.6　其他技术

DSPME 方法主要应用于水和牛奶中四环素的分析处理[24]，目前还没有将 DSPME 应用于 PAHs 的研究. LPME 和 SBSE 法应用于 PAHs 目前已开展的研究较少.

李晓敏等[66]利用 PDMS 涂层的搅拌子作为大气被动采样器，建立了搅拌子固相吸附-热脱附-气相色谱/质谱/质谱联用法(SBSE-TD-GC/MS/MS) 快速测定室内空气中 16 种 EPA-PAHs，方法回收率在 45.1%—109%之间，检出限为 0.020—0.054 ng. Sibiya 等[67]采用 HF-LPME 结合 GC-MS 定量检测了环境水样中的萘、苊、菲、芴、芘和䓛 6 种 PAHs，该研究将 HF-LPME 与 SPE 两种前处理方法进行了比较，结果表明 HF-LPME 虽然重现性比 SPE 低，但比 SPE 速度快、成本低并且更加环保.

3　结语

目前，工业化程度的提高，煤、石油等化学燃料的广泛使用，使得环境中 PAHs 及其衍生物的含量逐步提高，PAHs 的污染已成为世界各国共同关注的问题. 由于环境基体复杂，干扰物质多，且 PAHs 在环境中的含量非常低，因此样品前处理技术尤为重要.

近年来，各种新型的吸附剂、萃取材料的不断涌现使得样品前处理技术有了很大的发展. 存在的问题一方面是某些前处理技术局限于 16 种 EPA-PAHs 中的部分，通用性有待加强; 另一方面对于 PAHs 的样品前处理技术，很多装置只能手工操作，在线化和自动化程度有待加强. 因此，发展适用性强、高通量、高选择性、高效率的前处理技术，并将各项技术有效结合，逐步实现样品前处理的微型化、在线化、自动化，将是未来环境中 PAHs 及其衍生物检测的发展方向.

参　考　文　献

[1] 韩豫萍，项伟，孙汉董. 多环芳烃类有机污染物的采样和预处理技术[J]. 云南化工，2002，29(5): 37-39

[2] Stah L W，Eisenbrand G，Macrae R. HPLC in food analysis[M]. London: Academic Press，1988

[3] 叶振福. 高效液相色谱法分析水中多环芳烃(PAHs) [J]. 厦门科技，1999，4: 38

[4] Jeannot M A，Cantwell F F. Solvent microextraction into a single drop[J]. Analytical Chemistry，1996，68: 2236-2240

[5] Tankeviciute A，Kazlauskas R，Vickackaite V. Headspace extraction of alcohols into a single drop[J]. Analyst，2001，126: 1674-1677

[6] Rasmussen K E，Pedersen-Bjergaard S. Developments in hollow fibre-based，liquid-phase microextraction[J]. Analytical Chemistry，2004，23(1): 1-10

[7] Wu J M，Ee K H，Lee H K. Automated dynamic liquid-liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of phenoxy acidherbicides in environmental waters[J]. Journal of Chromatography A，2005，1082(2): 121-127

[8] Li Y L，Zhang T Z，Liang P. Application of continuous-flow liquid-phase microextraction to the analysis of volatile halohydrocarbons in water[J]. Analytica Chimica Acta，2005，536: 245-249

[9] Rezaee M，Assadi Y，Milani Hosseini M R，et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction[J]. Journal of Chromatography A，2006，1116: 1-9

[10] Ma J P，Lu W H，Chen L X. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for organic compounds analysis in environmental water: A review[J]. Current Analytical Chemistry，2012，8: 78-90

[11] Xu L，Basheer C，Lee H K. Developments in single-drop microextraction[J]. Journal of Chromatography A，2007，1152: 184-192

[12] Leong M I，Huang S D. Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic drop combined with gas chromatography with electron-capture or mass spectrometry detection[J]. Journal of Chromatography A，2008，1211: 8-12

[13] Xu H，Ding Z Q，Lv L L，et al. A novel dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples[J]. Analytica Chimica Acta，2009，636: 28-33

[14] Song X L，Li J H，Liao C Y，et al. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with low solvent consumption for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater by GC-MS[J]. Chromatographia，2011，74: 89-98

[15] 李鱼，王婷，胡艳，等. UAE-DLLME-SFO-HPLC 测定沉积物中的十溴联苯醚[J]. 吉林大学学报(理学版) ，2011，49(3): 554-558

[16] 翦英红，胡艳，王婷，等. 分散液液微萃取-上浮溶剂固化/高效液相色谱法测定沉积物中的十溴联苯醚[J]. 分析化学，2010，38(1): 62-66

[17] Zhang C，Jiang l，Meng C，et al. Ultrasonic-assistant dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet method for quick determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils[J]. Digital Manufacturing & Automation Ⅲ，2012，190-191: 603-608

[18] Lord H，Pawliszyn J. Evolution of solid-phase microextraction technology[J]. Journal of Chromatography A. 2000; 885(1-2): 153-193

[19] Baltussen E，Sandra P，David F，et al. Stir bar sorptive extraction(SBSE) ，a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

principles [J]. Journal of Microcolumn Separations, 1999, 11(10): 737-747

[20] Ji X J, Yang C G, Lan X Z. Preparation of silicone rubbers coating on stir bar by sol-gel-sulfurization method for sorptive extraction [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2008, 36(12): 1641-1645

[21] Yu C H, Hu B, Jiang Z C. Research progress in stir bar sorptive extraction [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34 (Suppl.): S289-S294

[22] Kopinke F D, Porschmann J, Remmler M. Sorption behavior of an thropogenic humic matter [J]. Naturwissenschaften, 1995, 82 (1): 28-30

[23] Vaes W H J, Ramos E U, Verhaar H J M, et al. Measurement of the free concentration using solid-phase microextraction: Binding to protein [J]. Analytical Chemistry, 1996, 68(24): 4463-4467

[24] Tsai W H, Huang T C, Huang J J, et al. Dispersive solid-phase microextraction method for sample extraction in the analysis of four tetracyclines in water and milk samples by high-performance liquid chromatography with diode-array detection [J]. Jounal of Chromatography A, 2009, 1216: 2263-2269

[25] Chen L X, Xu S F, Li J H. Recent advances in molecular imprinting technology: Current status, challenges and highlighted applications [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40: 2922-2942

[26] Song X L, Li J H, Wang J T, et al. Quercetin molecularly imprinted polymers: Preparation, recognition characteristics and properties as sorbent for solid-phase extraction [J]. Talanta, 2009, 80: 694-702

[27] Xu S F, Chen L X, Li J H, et al. Preparation of hollow porous molecularly imprinted polymers and their applications to solid-phase extraction of triazines in soil samples [J]. Journal of Material chemistry, 2011, 21: 12047-12053

[28] Zhang Z, Xu S F, Li J H, et al. Selective solid-phase extraction of Sudan Ⅰ in chilli sauce by single-hole hollow molecularly imprinted polymers [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2012, 60: 180-187

[29] Peng Y, Xie Y, Luo J, et al. Molecularly imprinted polymer layer-coated silica nanoparticles toward dispersive solid-phase extraction of trace sulfonylurea herbicides from soil and crop samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 674: 190-200

[30] Djozan D, Ebrahimi B, Mahkam M, et al. Evaluation of a new method for chemical coating of aluminum wire with molecularly imprinted polymer layer. Application for the fabrication of triazines selective solid-phase microextraction fiber [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 674: 40-48

[31] Prieto A, Vallejo A, Zuloaga O, et al. Selective determination of estrogenic compounds in water by microextraction by packed sorbents and a molecularly imprinted polymer coupled microextraction by with large volume injection-in-port-derivatization gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 703: 41-51

[32] Yin Y M, Chen Y P, Wang X F, et al. Dummy molecularly imprinted polymers on silica particles for selective solid-phase extraction of tetrabromobisphenol A from water samples [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1220: 7-13

[33] Zhang L, Han F, Hu Y Y, et al. Selective trace analysis of chloroacetamide herbicides in food samples using dummy molecularly imprinted solid phase extraction based on chemometrics and quantum chemistry [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 729: 36-44

[34] Ali W H, Derrien D, Alix F, et al. Solid-phase extraction using molecularly imprinted polymers for selective extraction of a mycotoxin in cereals [J]. Joural of Chromatography A, 2010, 1217: 6668-6673

[35] Lv Y K, Wang L M, Yang L, et al. Synthesis and application of molecularly imprinted poly(methacrylic acid)-silica hybrid composite material for selective solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography determination of oxytetracycline residues in milk [J]. Joural of Chromatography A, 2012, 1227: 48-53

[36] Javanbaknt M, Namjumanesh M H, Akbari-Adergani B. Molecularly imprinted solid-phase extraction for the selective determination of bromhexine in human serum and urine with high performance liquid chromatography [J]. Talanta, 2009, 80: 133-138

[37] Deng D L, Zhang J Y, Chen C, et al. Monolithic molecular imprinted polymer fiber for recognition and solid phase microextraction of ephedrine and pseudoephedrine in biological samples prior to capillary electrophoresis analysis [J]. Joural of Chromatography A, 2012, 1219: 195-200

[38] Qiao F X, Yan H Y. Simultaneous analysis of fluoroquinolones and xanthine derivatives in serum by molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion coupled with liquid chromatography [J]. Joural of Chromatography B, 2011, 879: 3551-3555

[39] Reddithota J K, Bhagyashree B, Muntazir S K. Highly sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air dust by gas chromatography-mass spectrometry after molecularly imprinted polymer extraction [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 397: 3097-3106

[40] Song X L, Li J H, Xu S F, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Talanta, 2012, 99: 75-82

[41] Cai Y Q, Jiang G B, Liu J F, et al. Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75: 5870-5876

[42] Wang W D, Huang Y M, Shu W Q, et al. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents of solid-phase extraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters coupled with high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1173: 27-36

[43] Ma J P, Xiao R H, Li J H, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples by solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbent coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Chromatography A, 2010, 1217: 5462-5469

[44] Chuang Y H, Liu C H, Tzou Y M. Comparison and characterization of chemical surfactants and bio-surfactants intercalated with layered double hydroxides (LDHs) for removing naphthalene from contaminated aqueous solutions [J]. Colloid and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 366(1-3): 170-177

[45] Bruna F, Ceils R, Real M, et al. Organo/LDH nanocomposites as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems [J]. Hazard Material, 225-226: 74-80

[46] Liu Y L, Zhou J B, Zhao R S, et al. Using Zn/Al layered double hydroxide as a novel solid-phase extraction adsorbent to extract polycyclic aromatic hydrocarbons at trace levels in water samples prior to the determination of gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 404: 1603-1610

[47] Ghasemi J B, Zolfonoun E. Simultaneous spectrophotometric determination of trace amount of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples after magnetic solid-phase extraction by using projection pursuit regression [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185: 2297-2305

[48] Jung S Y, Park J S, Chang M S, et al. A simple method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in edible oil employing solid phase extraction (SPE) cartridge purification [J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(S): 241-248

[49] Wu J, Pawliszyn J. Preparation and applications of polypyrrole films in solid-phasemicroextraction [J]. Journal of Chromatography A, 2001, 909: 37-52

[50] Ye C W, Gao J, Yang C, et al. Development and application of an SPME/GC method for the determination of trace phthalates in beer using a calix [6] arene fiber [J]. Analytical Chimica Acta, 2009, 641: 64-74

[51] Li X J, Gong S L, Zeng Z R. Development of a sol-gel procedure for preparation of a diglycidyloxycalix [4] arene solid-phase microextraction fiber with enhanced extraction efficiency [J]. Chromatographia, 2005, 62: 519-525

[52] Lei F F, Huang J Y, Zhang X N, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables by headspace SPME-GC [J]. Chromatographia, 2011, 74: 99-107

[53] 宋兴良,连子如,王江. 双模板分子印迹微球的制备及其在海水溶液中的分子识别行为研究[J]. 环境化学,2012,31(1):9-15

[54] 胡霞林,刘景富. 微耗损固相微萃取技术及其在有机污染物自由溶解态浓度测定中的应用[J]. 环境化学,2011,30(1):252-262

[55] 胡霞林,刘景富, 卢士燕, 等. 环境污染物的自由溶解态浓度与生物有效性[J]. 化学进展, 2009, 21(2/3): 514-523

[56] WittG, Liehr G A, Borck D. Matrix solid-phase microextraction form easuring freely dissolved concentrations and chemical activities of PAH s in sediment cores from the western Baltic Sea [J]. Chemosphere 2009, 74 (4): 522-529

[57] Maruya K A, Zeng E Y, Tsuk ada D, et al. A passive sampler based on solid-phase microextraction for quantifying hydrophobic organic contaminants in sediment pore water [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009, 28 (4): 733-740

[58] Ghosh U, Haw thorne S B. Particle-scale measurement of PAH aqueous equilibrium partitioning in impacted sediments [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44 (4): 1204-1210

[59] 庞龙,刘景富. $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2$磁性介孔微球快速测定溶液中多环芳烃和牛血清蛋白的结合常数[J]. 化学学报, 2013, 71(3): 339-342

[60] Hu X L, Liu J F, Mayer P, et al. Impacts of some environmentally relevant parameters on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to aqueous suspensions of fullerene [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(9): 1868-1874

[61] 刘志超, 胡霞林, 刘景富. 一次性固相微萃取-高效液相色谱法测定环境水样中的3种多环芳烃[J]. 色谱, 2010,28(5):513-516

[62] Daniel Z, Esmeralda M, Rosa G A. A screening method for polycyclic aromatic hydrocarbons determination in sediments by headspace SPME with GC-FID [J]. Chromatographia, 2009, 69: 175-178

[63] Li Y Q, Wang Y H, Zhang J, et al. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in water using fluorinated polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184: 4345-4353

[64] 吕俊岗,张霖琳,许人骥,等. 云南省宣威市和富源县空气和土壤中多环芳烃污染水平研究[J]. 中国环境监测,2010,26(3):1-6

[65] Sibiya P, Chimuka L, Cukrowska E, et al. Development and application of microwave assisted extraction (MAE) for the extraction of five polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment samples in Johannesburg area South Africa [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185: 5537-5550

[66] 李晓敏,张庆华,王璞,等. 搅拌子固相吸附-热脱附-气相色谱/质谱/质谱法快速测定空气中多环芳烃[J]. 分析化学,2011, 39(11): 1641-1646

[67] Sibiya P, Cukrowska E, Jonsson J A. Hollow-fibre liquid-phase microextraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Johannesburg Jukskei River, South Africa [J]. Chromatographia, 2013, 76: 427-436

[68] 冯精兰,申君慧,翟梦晓,等. 超声萃取-高效液相色谱测定沉积物中的多环芳烃[J]. 河南师范大学学报(自然科学版),2011, 39(6):88-91

[69] Christian S, Fokko T B, Christine A. Environmental PAH analysis by gas chromatography-atmospheric pressure laser ionization-time-of-flight-mass spectrometry (GC-APLI-MS) [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405: 7041-7052

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net