

基于聚氨酯海绵的顶空液膜微萃取方法结合气相色谱-质谱联用技术分析环境水中挥发性多环芳烃

许旭^{1,2,3}, 赵世平¹, 侯铸琛¹, 王延鑫¹, 刘雨萌¹,
吕佳¹, 季宝成^{1,2,3}, 白艳红^{1,2,3}

(1. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 冷链食品加工与安全控制教育部重点实验室(郑州轻工业大学), 河南 郑州 450001; 3. 河南省冷链食品质量安全控制重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 本研究开发了一种基于聚氨酯海绵的新型顶空液膜微萃取方法及装置, 结合气相色谱-质谱技术用于环境水中萘、蒽、芘、苊、菲、蒽等 6 种多环芳烃(PAHs)的快速、高灵敏分析, 并考察了萃取溶剂种类及用量、抽吸次数、萃取温度、搅拌速度、洗脱剂体积对 6 种 PAHs 富集效果的影响。结果表明, 以 40 μ L 四氯化碳作为萃取剂, 加载于底部直径和高均为 4 mm 的聚氨酯海绵微型圆柱内, 在 65 $^{\circ}$ C、1 000 r/min 萃取条件下动态抽吸 150 次, 随后采用 30 μ L 四氯化碳洗脱并结合物理挤压回收溶剂的萃取效果较佳。方法学验证结果表明, 在低、中、高 3 个加标水平(0.1、0.5、1 μ g/L)下, 6 种 PAHs 的相对回收率为 94.7%~113.2%, 日内、日间精密度分别为 1.0%~8.1%和 4.2%~9.5%; 在 0.01~5 μ g/L 浓度范围内的线性关系良好($R^2 \geq 0.997$); 以 3 倍和 10 倍信噪比确定的检出限和定量限分别为 3~30 ng/L 和 10~100 ng/L。该方法操作便捷、装置简单、成本低、富集效果好、检测灵敏度高, 在微量挥发物分析与检测领域具有较好的开发和应用价值。

关键词: 顶空微萃取; 液相微萃取; 气相色谱-质谱(GC-MS); 多环芳烃(PAHs); 聚氨酯海绵

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)05-0673-09

doi: 10.7538/zpxb.2024.0026

Analysis of Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Water Using Headspace Microextraction Based on a Polyurethane Sponge-Supported Liquid Film Combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

XU Xu^{1,2,3}, ZHAO Shi-ping¹, HOU Zhu-chen¹, WANG Yan-xin¹, LIU Yu-meng¹,
LYU Jia¹, JI Bao-cheng^{1,2,3}, BAI Yan-hong^{1,2,3}

(1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Key Laboratory of Cold Chain Food Processing and Safety Control (Zhengzhou University of Light Industry),
Ministry of Education, Zhengzhou 450001, China; 3. Henan Key Laboratory of Cold Chain Food Quality and
Safety Control, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A method of combining headspace microextraction technique based on a polyurethane sponge-supported liquid film with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed for convenient and sensitive analysis of six polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental

water samples. The microextraction device consists of three parts, namely injector, polyurethane sponge, and headspace bottle. Firstly, the commercially available polyurethane sponge was specially tailored to be fitted into miniature cylinders that were compatible with the internal cavity of the 2.5 mL syringe needle. Then the extraction solvents were loaded to form a microextraction liquid film on the surface and inside of the sponge. After sealed with syringe barrel, the syringe needle was inserted into the septum of headspace bottle for headspace microextraction. The dynamic suction, heating assistance, and magnetic stirring were adopted to accelerate the volatilization process and transferring of the analytes in gas-liquid interface. Given the excellent elasticity of polyurethane sponge, the extraction solution could be successfully recovered through solvent elution and physical extrusion. The influence of the types and amounts of extraction solvents, suction time, heating (extraction) temperatures, stirring speeds, and eluent volumes on the enrichment efficiency of the monitored PAHs were systematically investigated. The results indicated that the satisfactory extraction efficiency could be achieved by using 40 μL of carbon tetrachloride as an extractant, which were loaded into a polyurethane sponge microcylinder with a bottom diameter and height of 4 mm, and followed by 150 cycles dynamic suction under extraction conditions of 65 $^{\circ}\text{C}$ and 1 000 r/min. Subsequently, physical extrusion was adopted to collect the extraction solution after elution with 30 μL of carbon tetrachloride. The validation results demonstrated that the proposed method achieves good relative recoveries of PAHs ranging from 94.7% to 113.2% at three spiked levels of 0.1, 0.5, and 1 $\mu\text{g/L}$. The intra- and inter-day precisions are in the range of 1.0%-8.1% and 4.2%-9.5%, respectively. Good linearities are observed for all monitored PAHs with the regression coefficients (R^2) greater than 0.997 in the concentration range of 0.01-5 $\mu\text{g/L}$. The limits of detection (LODs) and quantification (LOQs) are in the range of 3-30 ng/L and 10-100 ng/L, respectively. This method is easy to operate, and has the advantages of low cost, high sensitivity as well as fast speed, having highly potential in the field of trace volatile analysis in environmental samples.

Key words: headspace microextraction; liquid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); polyurethane sponge

多环芳烃(PAHs)是一类由2个以上苯环以稠环形式连接的有机污染物,主要由工业生产过程中自然燃烧源和人为燃烧源热解过程不完全而形成^[1]。PAHs通常会出现在大气、沉积物和水,并进入食物链。PAHs具有亲脂性,能够进入生物体的脂肪组织中,并引发癌变^[2-3]。美国环境保护署将PAHs列为优先控制污染物;我国发布了一系列环境质量和排放标准,对PAHs的排放限量作出规定。

气相色谱-质谱和液相色谱-质谱技术已广泛应用于分离和检测环境样品中PAHs^[3-5],但均需要样品前处理。常用的样品前处理技术(如液相萃取^[6-8]和固相萃取^[5, 9-10])往往需要使用大量的有毒有害有机溶剂,不符合绿色化学的发展原则。近年来,由传统萃取技术发展而来的微萃取技术受到广泛关注,该技术只需极少量的有机溶

剂,具有设备简单、价格低廉、富集因子高等优点^[11-12]。

根据被萃取分析物的类型和基质的复杂程度,可将由液-液萃取发展而来的液相微萃取(LPME)技术分为直接液相微萃取^[11, 13-14]和顶空液相微萃取^[12, 15]。直接悬浮液滴微萃取技术^[16]将低密度溶剂自由漂浮在含水样品表面,避免了顶空液滴微萃取溶剂稳定性差的问题,但萃取溶剂回收困难,且溶剂选择有限。顶空液相微萃取主要用于挥发性和半挥发性分析物,其主要分为静态和动态2种萃取模式。静态顶空液滴微萃取(HS-SDME)将1滴不溶于水的溶剂悬浮于样品溶液上空,通过搅拌来实现高效传质,但气液萃取接触面积较小,且液滴稳定性易受到气流、振动等影响^[17-18]。在动态HS-SDME中,通过反复抽拉注射器塞杆,可使萃取液滴成液膜态铺展于套筒内壁,尽管气液接触面积增大,但传质效率提升

有限^[19]。聚氨酯海绵为疏水性多孔骨架材料, 具有稳定的理化性质, 且能够与多种疏水性溶剂良好兼容^[15]。不同疏水性溶剂均能够通过自发浸润方式在其多孔骨架结构表面形成萃取液膜, 极大地增加了气液萃取接触面积, 显著地增强了挥发物的传质效率。

本研究拟提出一种基于聚氨酯海绵的新型顶空液膜微萃取方法, 用于快速、高效富集复杂样品中的挥发性有机物。将特定剪裁的聚氨酯海绵置于注射器针头内腔, 通过磁力搅拌、温度、辅助、动态抽吸等方式, 结合气相色谱-质谱联用技术分析环境水样中萘(NAP)、苊烯(ANY)、苊(ANA)、芴(FLU)、菲(PHE)、蒽(ANT)等6种多环芳烃类挥发物。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

Agilent 7890B 气相色谱仪、Agilent 5977B 质谱仪(配有电子电离源): 美国 Agilent 公司产品; 多位置磁力搅拌器: 中国常州新锐仪器有限公司产品。

1.2 材料与试剂

四氯化碳(CCl_4)、氯苯(PhCl)、甲苯(PhMe)、正己烷(HEX)、正辛醇(OCT)和乙腈(ACN): HPLC 级, 中国上海阿拉丁化学品公司产品; 萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽和蒽- d_{10} 标准品: 中国上海

安谱实验室技术有限公司产品; 超纯水: 由美国 Millipore 公司的超纯水机制备; 聚氨酯海绵: 沧浩实业有限公司产品; $0.22\ \mu\text{m}$ 有机微孔过滤膜针式过滤器: 天津津腾实验设备有限公司产品; 2.5 mL 医用一次性注射器: 圣光医用制品股份有限公司产品; 50 mL 顶空瓶、2 mL 样品瓶和 $200\ \mu\text{L}$ 样品瓶内插管: 美国 Agilent 公司产品; 12 份河水、6 份井水和 4 份自来水样品: $4\ ^\circ\text{C}$ 避光保存, 分析前过 $0.22\ \mu\text{m}$ PTFE 有机滤膜。

1.3 顶空液膜微萃取装置

顶空液膜微萃取结合气相色谱-质谱的分析流程示于图 1, 其中, 顶空液膜微萃取装置主要由注射器、聚氨酯海绵和顶空瓶 3 部分组成。顶空瓶用于装载样品溶液, 内含磁力搅拌子, 采用水浴方式进行加热, 可通过控制搅拌速度和加热温度来增强样品溶液中待测物的挥发过程。注射器含不锈钢针头和针筒, 不锈钢针头尾部所含的圆柱型空腔(底部直径 4 mm, 长度 2~5 mm)可用于容纳聚氨酯海绵; 针筒乳头端可适量剪裁, 以适应与针头密闭连接后可良好容纳聚氨酯海绵萃取微柱, 随后使用针头刺透顶空瓶隔垫, 通过往复抽拉塞杆方式加速顶空瓶上方挥发物扩散, 及其与海绵骨架表面加载的萃取液膜间的传质过程。

1.4 顶空液膜微萃取

首先, 将聚氨酯海绵裁剪成底径和高均为

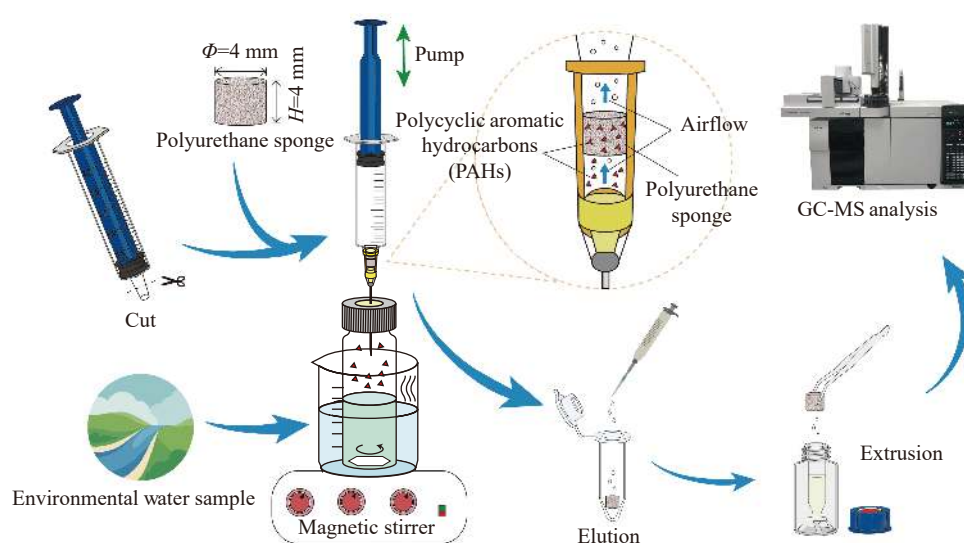


图 1 基于聚氨酯海绵的顶空液膜微萃取结合气相色谱-质谱联用分析环境中挥发性多环芳烃的流程
Fig. 1 Procedure of analysis of volatile PAHs in environmental water using headspace microextraction based on a polyurethane sponge-supported liquid film combined with GC-MS

4 mm 的微型圆柱,置于注射器针头尾部空腔,滴加 40 μL 四氯化碳于聚氨酯海绵表面,萃取溶剂通过自发浸润在海绵骨架表面形成液膜,随后将针头和针筒密闭连接。预先加载 25 mL 样品溶液于顶空瓶内,盖上瓶盖密闭后,置于磁力搅拌器上,在 65 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热和 1 000 r/min 条件下平衡 5 min。将注射器针头插入顶空瓶上空,往复抽拉注射器塞杆 150 次后,取出聚氨酯海绵微柱置于 1.5 mL 离心管中,滴加 30 μL 四氯化碳洗脱液,挤压数次。将洗脱液转移至含有 200 μL 内插管的色谱进样瓶,密闭待测。

1.5 实验条件

1.5.1 色谱条件 HP-5 MS 熔融石英毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm); 载气为高纯氦气 (99.999%), 流速 1.0 mL/min; 不分流进样, 进样体积 2 μL ; 升温程序: 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 60 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 210 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min。

1.5.2 质谱条件 电子电离源(EI); 电离能量 70 eV; 进样口、离子源、四极杆和传输线温度分别为 280、230、150 和 300 $^{\circ}\text{C}$; 使用全扫描(SCAN)模式(m/z 50~300)分别获得萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽等 6 种 PAHs 及蒽- d_{10} 内标物的质谱图, 选择强度最高的 2 个离子分别作为定量和定性离子。利用选择离子监测(SIM)模式结合保留时间对检测物进行高灵敏定量分析。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂种类

利用疏水性溶剂进行液-液萃取是提取环境水样中多环芳烃类物质的常用手段^[20-21]。聚氨酯海绵表面具有较高的疏水性, CCl_4 、PhCl、PhMe、HEX、OCT 等多种疏水性溶剂均能够通过自发浸润方式进入并稳定贮存于海绵微孔内部。在相同条件下考察上述不同萃取溶剂对 6 种多环芳烃的萃取效果, 结果示于图 2。可见, CCl_4 和 PhMe 具有较好的萃取效率, 但考虑到 PhMe 比 CCl_4 具有更强的化学毒性, 因此选择 CCl_4 作为萃取溶剂。

2.2 萃取溶剂用量

一般情况下, 萃取溶剂用量越小, 越容易达到萃取平衡, 萃取速度越快。在抽吸过程中, 萃取溶剂受热气流扰动的影响使其部分蒸发, 因

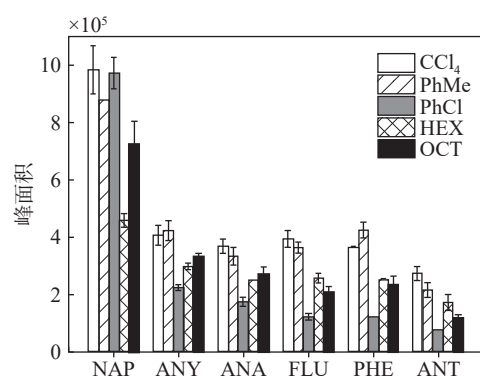


图 2 不同萃取溶剂对多环芳烃萃取效率的影响

Fig. 2 Influence of extraction solvents on extraction efficiency of PAHs

此, 本研究采用整体浸润方式加载萃取溶剂。凭借聚氨酯海绵较高的空隙率, 萃取溶剂可以稳定贮存于其孔穴内部及骨架表面, 萃取溶剂总浸润量(即萃取剂用量)应与聚氨酯海绵尺寸成正比。为增加样品溶液挥发性物质与萃取溶剂的气液接触面积, 将聚氨酯海绵剪裁成与注射器针头尾部空腔结构相适应的微型圆柱体。通过实验发现, 当聚氨酯海绵圆柱底部直径为 4 mm, 高度分别为 2、3、4、5 mm 时, 其萃取溶剂浸润总体积分别为 20、30、40 和 50 μL 。当针头与注射器针筒乳头部密封连接后, 填充于针头空腔内部的聚氨酯海绵处于萃取注射器的气体流路中, 通过推拉注射器塞杆, 即可加速挥发物在所加载萃取液膜表面的传质效率。采用 CCl_4 作为萃取溶剂, 通过整体浸润方式分别对比了 4 种不同规格聚氨酯海绵微柱对 6 种 PAHs 的萃取效果, 结果示于图 3。可见, 随着萃取溶剂用量的增加, 6 种 PAHs 萃取效率整体呈先升高后下降的趋势。

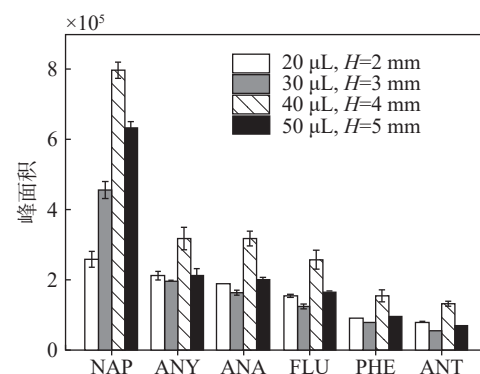


图 3 萃取溶剂用量对多环芳烃萃取效率的影响

Fig. 3 Influence of extractant volumes on extraction efficiency of PAHs

当萃取溶剂用量为 40 μL 时, 6 种 PAHs 的萃取效率最优; 当萃取溶剂用量较低 (20 和 30 μL) 时, 萃取溶剂蒸发量占比较高, 导致有效萃取溶剂量减少, 进而使萃取溶剂气液界面接触表面积减小, 萃取效率降低; 当萃取溶剂用量较高 (50 μL) 时, 过剩的萃取溶剂用量使萃取液膜较厚, 不仅阻碍了气液传质效率, 也降低了挥发物的最终富集浓度。基于以上实验结果, 选用以底部直径和高均为 4 mm 的聚氨酯海绵圆柱为载体, 浸润 40 μL CCl_4 后, 用于 6 种 PAHs 目标物的萃取与分析。

2.3 萃取温度

提高萃取温度能够增强分子扩散运动, 从而影响待测物的挥发和富集过程。本研究探究了不同萃取温度 (20、35、50、65、80 $^{\circ}\text{C}$) 对 6 种 PAHs 萃取效率的影响, 结果示于图 4。可见, 随着水浴加热温度由 20 $^{\circ}\text{C}$ 升到 80 $^{\circ}\text{C}$, 6 种挥发性 PAHs 的萃取效率总体呈上升趋势。然而, 常压下萃取溶剂 CCl_4 的沸点为 76~77 $^{\circ}\text{C}$, 提高萃取温度至 80 $^{\circ}\text{C}$ 及以上时, 样液蒸发显著增强, 并在萃取装置内产生大量冷凝液, 阻碍了抽气活塞的往复运作, 而且存在堵塞聚氨酯海绵气孔的风险。此外, 过高的萃取温度会加速海绵内萃取溶剂的挥发过程。因此, 选择萃取温度为 65 $^{\circ}\text{C}$ 。

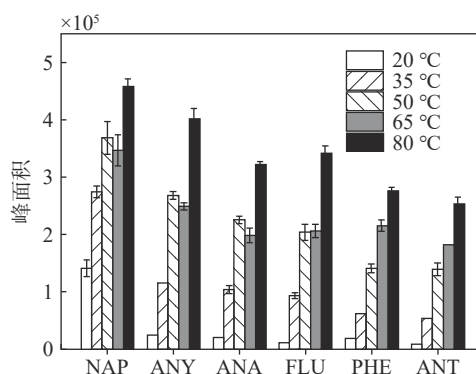


图 4 不同萃取温度对多环芳烃萃取效率的影响

Fig. 4 Influence of different extraction temperatures on extraction efficiency of PAHs

2.4 抽吸次数

与经典的顶空液相微萃取^[22-23]不同, 本研究开发的顶空液膜微萃取能够通过往复推拉注射器塞杆促进样液上空气体的流动扩散及其与聚氨酯海绵内萃取溶剂的气液萃取过程。基于此,

推拉注射器塞杆次数即抽吸次数可能对 PAHs 的萃取效率产生影响。本研究考察了不同抽吸次数 (50、100、150、200 次) 对 6 种 PAHs 萃取效率的影响, 示于图 5。结果表明, 适度增加抽吸次数能够提高 PAHs 的萃取效率, 当抽吸次数为 150 次时, 6 种 PAHs 的萃取效率最高; 过多的抽吸次数会导致萃取效率降低, 这可能与聚氨酯海绵内部萃取溶剂损失加剧有关。因此, 选择抽吸次数为 150 次。

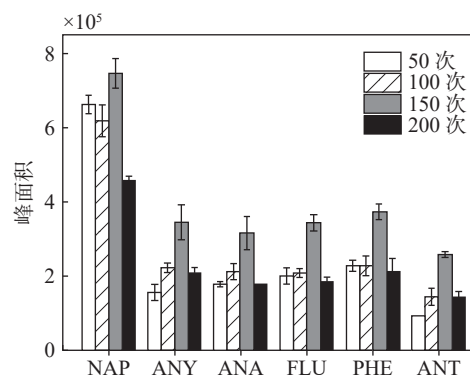


图 5 抽吸次数对多环芳烃萃取效率的影响

Fig. 5 Influence of suction times on extraction efficiency of PAHs

2.5 搅拌速率

通过磁力搅拌能够增强样液中分子扩散以及气相挥发过程。本研究考察了不同搅拌速率 (250、500、750、1 000、1 250 r/min) 对 6 种 PAHs 萃取效率的影响, 示于图 6。可见, 增加搅拌速率能够显著提升对 NAP、ANY、ANA 和 FLU 的萃取效果, 而对 PHE 和 ANT 的影响较小, 这可能与 PAHs 分子间的挥发性差异有关, 即挥发性越强,

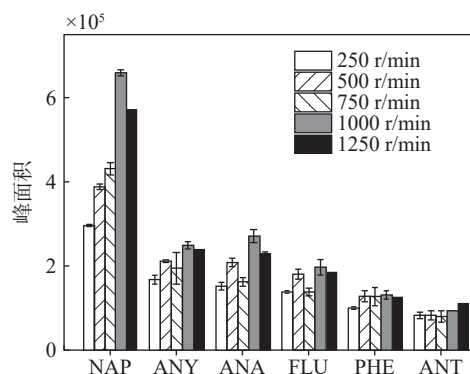


图 6 搅拌速率对多环芳烃萃取效率的影响

Fig. 6 Influence of stirring speeds on extraction efficiency of PAHs

搅拌速率对萃取效率的影响越大。在搅拌速率 1 000 r/min 下, PAHs 的萃取效率达到最高或趋于稳定。因此, 选择搅拌速率为 1 000 r/min。

2.6 洗脱剂用量

聚氨酯海绵具有优良的弹性, 可通过物理挤压直接收集萃取溶剂, 但由于其易受热气流扰动而损失较多, 因此, 需要添加适量的洗脱溶剂对聚氨酯海绵内的萃取溶剂进行洗脱。通常情况下, 所用洗脱溶剂的体积越小, 待测物峰面积越大, 富集倍数越高, 检测灵敏度越高。但受样品进样技术要求与待洗脱介质性质所限, 采用过少的洗脱溶剂容易导致溶剂回收不足, 不利于精准进样与准确定量分析。基于此, 以 CCl_4 作为洗脱溶剂, 考察了不同洗脱体积 (20、30、40、50 μL) 对 6 种 PAHs 萃取效率的影响, 示于图 7。随着洗脱液体积的增加, 待测物峰面积逐渐降低。采用 20 μL CCl_4 作为洗脱液时, 6 种 PAHs 的峰面积最高, 但由于 NAP 挥发性较强, 其分析结果相对标准偏差明显增大。综合考虑实验结果的重现性与信号强度, 选择洗脱溶剂体积为 30 μL 。

2.7 方法验证

阴性河水、井水和自来水样品经 GC-MS 检测后, 在相应的保留时间范围内未发现存在基质干扰峰; 对阴性样品加标后, 在相应的保留时间范围内均出现 6 种 PAHs 目标物的检出峰, 表明该方法具有良好的选择性。

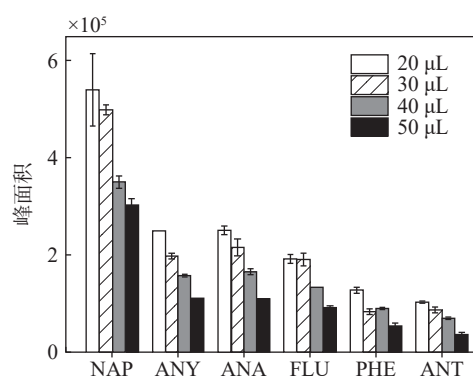


图 7 洗脱溶剂用量对多环芳烃萃取效率的影响
Fig. 7 Influence of elution volumes on extraction efficiency of PAHs

通过不同加标水平下的相对回收率以及日内、日间重现性实验, 分别考察方法的准确性和精密度。由于萃取溶剂易受各种因素影响导致挥发损失, 为获得更准确的分析结果, 以 ANT- d_{10} (1.0 $\mu\text{g/L}$) 为内标, 结合同位素内标校正法, 在低、中、高 3 个加标浓度 (0.1、0.5、1.0 $\mu\text{g/L}$) 下, 根据目标物相对回收率考察方法的准确性, 结果列于表 1。6 种 PAHs 的相对回收率处于 94.7%~113.2% 范围内, 相对标准偏差为 1.0%~8.1%; 在 0.5 $\mu\text{g/L}$ 加标水平下进行连续 3 天的重复实验 ($n=5$), PAHs 相对回收率的相对标准偏差 (RSD) 在 4.2%~9.5% 之间。表明本方法具有良好的准确性和精密度。

表 1 利用本方法测定 6 种多环芳烃的回收率及相对标准偏差
Table 1 Relative recoveries and RSDs of the detected six PAHs analyzed by this method

多环芳烃 PAHs	相对回收率 $\pm$ 日内精密度 (Relative recovery $\pm$ inter-day precision)/% ($n=5$)			日间精密度 Intra-day RSD/%
	0.1 $\mu\text{g/L}$	0.5 $\mu\text{g/L}$	1 $\mu\text{g/L}$	
萘	95.7 $\pm$ 2.2	107.7 $\pm$ 3.8	101.2 $\pm$ 1.4	6.8
苊烯	94.7 $\pm$ 2.9	108.9 $\pm$ 5.0	97.5 $\pm$ 2.2	7.1
苊	98.9 $\pm$ 3.1	104.0 $\pm$ 3.6	96.2 $\pm$ 4.3	7.1
芴	104.8 $\pm$ 1.8	103.8 $\pm$ 8.1	96.4 $\pm$ 5.6	6.5
菲	95.4 $\pm$ 3.5	99.6 $\pm$ 3.1	108.1 $\pm$ 3.4	4.2
蒽	113.2 $\pm$ 2.2	104.8 $\pm$ 6.1	100.4 $\pm$ 1.0	9.5

采用基质加标法配制系列浓度 PAHs 加标液, 经 GC-MS 检测后, 以 3 倍和 10 倍信噪比确定方法的检出限和定量限分别为 3~30、10~100 ng/L, 表明本方法具有良好的检测灵敏度。在 10~5 000 ng/L 加标浓度范围内, 结合同位素

内标法, 绘制 6 种 PAHs 的浓度与相对峰面积的基质匹配校正曲线, 相关系数 (R^2) ≥ 0.9979 , 结果列于表 2。以上研究结果表明, 本方法可用于环境中微量挥发性 PAHs 的准确、高灵敏分析。

表2 利用本方法测定6种多环芳烃的保留时间、线性范围、标准曲线、相关系数、检出限与定量限

Table 2 Retention time, linear ranges, standard curves, correlation coefficients, LODs and LOQs of the detected six PAHs by this method

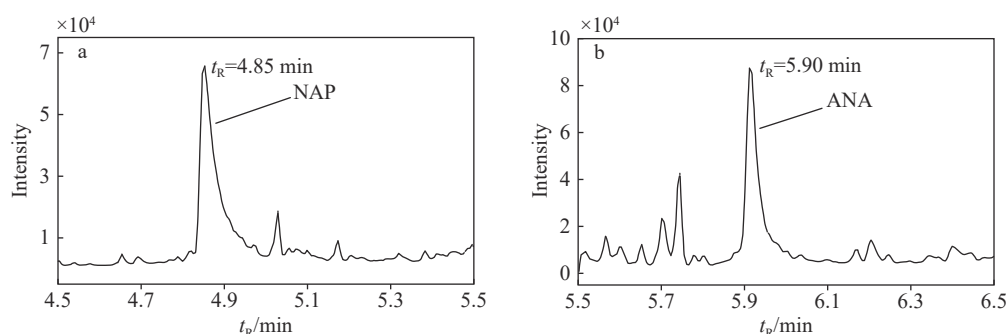
多环芳烃 PAHs	保留时间 t_R/min	线性范围 Linear range $/(\mu\text{g/L})$	标准曲线 Standard curve	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	检出限 LOD/(ng/L)	定量限 LOQ/(ng/L)
萘	4.85	0.01~5	$\frac{y_x}{y_0} = 3.526 \times \frac{c_x}{c_0} + 0.975$	0.9991	3	10
萘烯	7.78	0.01~5	$\frac{y_x}{y_0} = 2.695 \times \frac{c_x}{c_0} + 0.133$	0.9994	10	30
芴	5.90	0.1~5	$\frac{y_x}{y_0} = 2.433 \times \frac{c_x}{c_0} + 0.413$	0.9994	30	100
芴	6.40	0.01~5	$\frac{y_x}{y_0} = 2.103 \times \frac{c_x}{c_0} + 0.956$	0.9979	10	30
菲	7.78	0.1~5	$\frac{y_x}{y_0} = 1.326 \times \frac{c_x}{c_0} + 4.029$	0.9996	6	20
蒽	7.87	0.1~5	$\frac{y_x}{y_0} = 2.424 \times \frac{c_x}{c_0} + 4.023$	0.9986	30	90

注: y_x 和 y_0 分别为目标物和内标物蒽-d₁₀的响应峰面积; c_x 和 c_0 分别为目标物和内标物蒽-d₁₀的浓度

2.8 实际水样分析

将采自不同区域的12份河水、6份井水和4份自来水密封于棕色玻璃瓶并编号,于4℃避光保存。在优化的实验条件下,结合同位素内标

(ANT-d₁₀, 1 μg/L)校正法进行分析,检出2份阳性河水样品,分别含有微量的萘和芴,残留浓度分别为0.10 μg/L(RSD=2.8%)和0.27 μg/L(RSD=1.7%),示于图8。



注: a. 样品1; b. 样品5

图8 利用本方法分析阳性河水样品检测结果

Fig. 8 Analysis results of the positive river samples by this method

3 结论

本研究开发了一种基于聚氨酯海绵的顶空液膜微萃取方法及装置,结合GC-MS用于环境水中6种挥发性PAHs的准确、高灵敏分析。顶空液膜微萃取装置主要由注射器、聚氨酯海绵和顶空瓶组成,具有易于构建、操作简便、成本低的优点,其以疏水性聚氨酯海绵为溶剂载体,通过自发浸润结合往复推拉注射器塞杆即可完成对环境水中挥发性物质的快速、高效萃取。此外,聚氨酯海绵具有优良的弹性特征,加载适量洗脱溶剂后,通过物理挤压即可实现对萃取液

的有效转移。该方法选择性强、线性关系良好,且具有较好的准确性、精密度和灵敏度,在环境水监测与分析领域具有广阔的发展潜力和应用前景。

参考文献:

- [1] GAO Y, QIN Y, XIONG F, ZHAO L. Determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in water and milk using solid-phase extraction packed with graphene/chitosan composite aerogel prior to gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Separation Science, 2020, 43(20): 3 940-3 948.

- [2] GONZÁLEZ N, MARQUÈS M, NADAL M, DOMINGO J L. Occurrence of environmental pollutants in foodstuffs: a review of organic vs. conventional food[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2019, 125: 370-375.
- [3] 许婷, 汤桦, 陈大舟, 李蕾. 同位素稀释-气相色谱-三重四极杆串联质谱法分析食用油中 18 种多环芳烃[J]. *质谱学报*, 2015, 36(2): 120-127.
XU Ting, TANG Hua, CHEN Dazhou, LI Lei. Determination of 18 polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by isotope dilution GC-MS/MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2015, 36(2): 120-127 (in Chinese).
- [4] VEYRAND B, BROSSEAUD A, SARCHER L, VARLET V, MONTEAU F, MARCHAND P, ANDRE F, Le BIZEC B. Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1 149(2): 333-344.
- [5] WANG C, LIU J, CHEN Y, ZHANG L, LI L, XU R, XING G, YUAN M. Quantitation of ultra-trace nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons isomers in water by online solid-phase extraction coupled-liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1 635: 461 738.
- [6] SHANG T, ZHAO L J, LI P, ZENG X Y, YU Z Q. Determination of ten kinds of monohydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in human urine by supported liquid extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(6): 876-882.
- [7] SANTOS P M, del NOGAL SÁNCHEZ M, PÉREZ PAVÓN J L, CORDERO B M, FERNÁNDEZ R V. Liquid-liquid extraction-programmed temperature vaporizer-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in saliva samples. Application to the occupational exposure of firefighters[J]. *Talanta*, 2019, 192: 69-78.
- [8] GEORGIEV P, BELKA M, BĄCZEK T, PŁOTKA-WASYŁKA J. The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in disposable baby diapers: a facile determination method *via* salting-out assisted liquid-liquid extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2023, 1 698: 463 981.
- [9] ZHANG L, ZHANG Y, LIU F, LIU J. Compound-specific carbon isotope analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using solid-phase extraction coupled with GC/C-IRMS[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26(3): 906-910.
- [10] WANG X, KANG H, WU J. Determination of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase extraction coupled with gas chromatography and mass spectrometry[J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 39(9): 1 742-1 748.
- [11] MOHD HASSAN F W, RAOOV M, KAMARUZAMAN S, SANAGI M M, YOSHIDA N, HIROTA Y, NISHIYAMA N, YAHAYA N. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with dispersive solid-phase extraction for gas chromatography with mass spectrometry determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous matrices[J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(19): 3 751-3 763.
- [12] SUN X, TAN J, DING H, TAN X, XING J, XING L, ZHAI Y, LI Z. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by annular platform-supported ionic liquid-based headspace liquid-phase microextraction[J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2018, 2018: 3 765 682.
- [13] 周敏, 杜晓婷, 李玮, 孙亮. 分散液相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定水样中的四乙基铅[J]. *质谱学报*, 2011, 32(6): 355-359.
ZHOU Min, DU Xiaoting, LI Wei, SUN Liang. Analysis of tetraethyl lead in water samples by dispersive liquid-liquid micro-extraction coupled with GC/MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2011, 32(6): 355-359(in Chinese).
- [14] JI B, XIA B, FU X, LEI S, YE Y, ZHOU Y. Low-cost and convenient ballpoint tip-protected liquid-phase microextraction for sensitive analysis of organic molecules in water samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1 006: 42-48.
- [15] JI B, HAN Y, ZHAO W, YANG L, XU X, BAI Y. Hydrophobic microporous extraction on polyurethane sponges for convenient and sensitive analysis of organic molecules in water[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2022, 36(21): e9381.
- [16] KAMAL RAJABI S, NIKSERASHT A. Investigation of directly suspended droplet micro extraction method for extraction of trihalomethane and halomethane in water samples[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2018, 27(2): 195-199.
- [17] YAN X, YANG C, REN C, LI D. Importance of extract-

- ing solvent vapor pressure in headspace liquid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1 205(1/2): 182-185.
- [18] YANG C, QIU J, REN C, PIAO X, LI X, WU X, LI D. Gas flow headspace liquid phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1 216(45): 7 694-7 699.
- [19] JIANG X, BASHEER C, ZHANG J, LEE H K. Dynamic hollow fiber-supported headspace liquid-phase microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1 087(1/2): 289-294.
- [20] 张茂升, 黄国斌, 陈韩岚. 漩涡辅助液液微萃取-气相色谱法测定水样中痕量多环芳烃[J]. *分析试验室*, 2018, 37(4): 396-399.
- ZHANG Maosheng, HUANG Guobin, CHEN Weilan. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2018, 37(4): 396-399(in Chinese).
- [21] 杨小莉, 杨梅, 邵鑫, 张春林, 杨小丽. 液液萃取-超高效液相色谱法测定水中 16 种多环芳烃[J]. *华南地质*, 2022(3): 561-567.
- YANG Xiaoli, YANG Mei, SHAO Xin, ZHANG Chunlin, YANG Xiaoli. Liquid-liquid extraction combined with UPLC for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples[J]. *South China Geology*, 2022(3): 561-567(in Chinese).
- [22] HEYDARI R. Residual solvents determination in pharmaceuticals by static headspace-gas chromatography and headspace liquid-phase microextraction gas chromatography[J]. *Analytical Letters*, 2012, 45(13): 1 875-1 884.
- [23] 周建刚, 陈红兵. 顶空液相微萃取-高效液相色谱法测定水中六氯苯[J]. *湖北大学学报 (自然科学版)*, 2020, 42(3): 267-271.
- ZHOU Jian'gang, CHEN Hongbing. Determination of hexachlorobenzene in water by head-space liquid-phase microextraction high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Hubei University (Natural Science)*, 2020, 42(3): 267-271(in Chinese).

(收稿日期: 2024-03-18; 修回日期: 2024-04-29)