

郑美杰, 黄语, 李秀娟. 高效固相微萃取管在环境水中痕量多环芳烃现场采样检测的应用[J]. 华中农业大学学报, 2025, 44(1): 105-112.
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2025.01.011

高效固相微萃取管在环境水中痕量多环芳烃 现场采样检测的应用

郑美杰, 黄语, 李秀娟

华中农业大学食品科学技术学院/环境食品学教育部重点实验室/
果蔬加工与品质调控湖北省重点实验室, 武汉 430070

摘要 为实现环境水中痕量污染物的现场采样, 研制大容量固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)萃取管, 构建现场SPME(on-site SPME)采样装置, 以邻苯二甲酸酯和多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)为研究对象, 采用气相色谱-氢火焰离子化检测器, 评价萃取管和 on-site SPME 装置的性能。结果显示: 萃取管性能稳定、重现性好, 单根萃取管的萃取量为针式萃取头的13~31倍; 采样装置组装灵活、携带方便; 使用3根萃取管采样装置建立的 on-site SPME 方法对水中4种PAHs的检出限为0.01~0.04 ng/L, 灵敏度较单根萃取管提高6~14倍, 比针式萃取头提高36~53倍; 不同加标水平下回收率为92.0%~115.7%, 相对标准偏差为1.5%~13.1%。研究结果表明, 该装置富集能力强、组装灵活、能够自动化采样, 可以用于环境水中不同污染物的高效监测。

关键词 现场采样; 固相微萃取管; 多环芳烃; 气相色谱; 水质监测

中图分类号 O658 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2025)01-0105-08

水环境安全是人类生存与发展的基本条件。水环境监测是保障水质安全的重要手段。在进行水质监测时, 现场采样可以避免大规模样品收集, 节省人力物力, 还能有效减少样品采集、运输与存放过程中分析物的损失, 获得更准确的实时数据^[1]。固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)技术已被广泛应用于环境水中污染物的检测^[2]。为了提高萃取容量、改善方法灵敏度, 萃取头^[3]、萃取薄膜^[4]及箭头式^[5]、注射器式^[6]、针杆式^[7]、螺柱式^[8]等萃取装置被开发并用于水中污染物的现场固相微萃取(on-site SPME)采样。为了加快分析物向萃取涂层传质的速度, 缩短采样时间, 萃取头和萃取薄膜常被固定在手持式电钻上进行采样^[9-11]。由于环境污染物种类繁多, 含量差异较大, 虽然上述采样装置能增大萃取容量, 但是萃取头模式固定, 不能根据污染物浓度及种类灵活调整装置的富集能力, 且手持式电钻需要人工操作, 不适用于远距离水域采样。为了满足水质监测需求, 本研究研制了一种大容量萃取管, 构建一

种新型 on-site SPME 自动采样装置, 该装置可根据需求灵活组装萃取管, 改变萃取容量和涂层类型; 装置小巧便携, 机械强度高, 可配合无人机实现远距离水域采样。

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类含有2个及以上苯环的有机化合物, 广泛存在于水、土壤、空气中, 具有较强的遗传毒性、致突变性和致癌性, 目前已有16种PAHs被世界卫生组织列为优先控制污染物^[12]。调查显示, 我国七大水系中 Σ_{16} PAHs质量浓度在215.50~1 969.91 ng/L, 污染水平高于全球大多数河流, 其中, 黄河流域等五大水系存在苯并[a]芘含量超标情况^[13]。本研究以PAHs为研究对象探究新装置的应用前景, 旨在为环境水中痕量污染物检测提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

甲醇、丙酮为分析纯, 购自国药集团化学试剂有

收稿日期: 2024-05-29

基金项目: 海南省科技厅重点研发计划项目(ZDYF2021XDNY304); 湖北省农业科技创新项目(2019-620-000-001-31)

郑美杰, E-mail: mjzheng2021@163.com

通信作者: 李秀娟, E-mail: lixiujuan@mail.hzau.edu.cn

限公司。Waters Oasis HLB 颗粒(粒径 30 μm),购自沃特世科技(上海)有限公司。邻苯二甲酸二正丁酯(99.5%, dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(98.0%, diallyl phthalate, DAP)、邻苯二甲酸丁苄酯(98.0%, benzyl butyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(99.0%, diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二辛酯(95%, bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二戊酯(98.0%, dipentyl phthalate, DPP)均为分析标准品,购自上海麦克林生化科技有限公司。芘(97%, pyrene, Pyr)、苯并[a]蒽(98%, benz[a]anthracene, BaA)、苯并[b]荧蒽(98%, benzo[b]fluoranthene, BbF)、苯并[a]芘(98%, benzopyrene, BaP)均为分析标准品,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。不锈钢丝(直径 150 μm)购自深圳宝芳金属材料店;不锈钢管(直径 6 mm, 壁厚 1 mm)购自泰州市迎合不锈钢有限公司;USB 直流小水泵,购自武汉市华中农业大学电子产品批发商行;试验用水均为超纯水。

1.2 标准溶液配制

准确称取 DAP、DIBP、DBP、DPP、BBP、DEHP 标准品各 0.04 g 于 2 mL 容量瓶中,用甲醇定容,分别配制成 20 mg/mL 的标准储备液,用甲醇逐级稀释配制不同浓度的邻苯二甲酸酯(phthalate acid esters, PAEs)混合标准工作液。

准确称取 Pyr、BaP、BaA、BbF 标准品各 0.04 g 于 2 mL 容量瓶中,用丙酮定容,分别配制成 20 mg/mL 的标准储备液。使用丙酮逐级稀释配制不同质量浓度的 PAHs 混合标准工作液。所有标准溶液均于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.3 仪器与设备

SP-7890A 型气相色谱仪配置氢火焰离子化检测器(gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID),山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司;N2000 色谱数据工作站,浙江大学智达信息工程有限公司;SE-54 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.33 μm),兰州中科安泰分析科技有限公司;CT-1 A 型氮氢空气发生器,武汉科林普丰仪器有限公司。

以高纯氮气为载气,空气 0.095 MPa,氢气 0.065 MPa,柱头压 0.055 MPa,尾吹气 0.075 MPa,分流进样,分流比 4:1。进样口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,FID 检测器温度 290 $^{\circ}\text{C}$ 。PAHs 检测柱炉升温程序:初温 100 $^{\circ}\text{C}$,以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min。PAEs 检测柱炉升温程序:初温

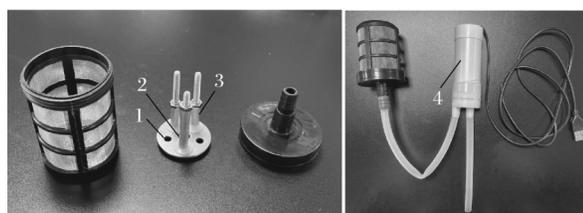
70 $^{\circ}\text{C}$,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 160 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min;再以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。

1.4 采样装置制备

长度为 5 cm 的不锈钢丝和 1.5 cm 的不锈钢管于盐酸和硝酸(3:1, V/V)混合溶液中分别浸泡 30 s 和 5 min 刻蚀表面,取出并用蒸馏水清洗干净后 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,冷却后备用。采用 OH-TSO/MAA 溶胶作为粘合剂制备萃取头和萃取管,配制方法参照文献[14]。参照文献[15]利用直接粘合法制备针式 OH-TSO/MAA/HLB 萃取头,使用前在氮气保护下于 GC 进样口 280 $^{\circ}\text{C}$ 老化 2 h。

利用浸渍提拉法制备 OH-TSO/MAA/HLB 萃取管。向装有 OH-TSO/MAA 溶胶 0.7 g 的离心管中加入 HLB 颗粒 0.14 g,充分搅拌后放置 30 min。将预处理好的不锈钢管套在木棒上浸入上述胶体中,缓慢匀速拉出,重复操作 4 次,涂好的萃取管在干燥器中放置 72 h,涂层厚度为 200 μm 。萃取管使用前在氮气保护下老化 2 h,用小刀刮去内壁涂层后放入甲醇中超声清洗 15 min。

图 1 是构建的 on-site SPME 采样装置。该采样装置由过滤器、萃取管、固定螺栓和金属板、微型自动抽水泵组成。用螺栓将萃取管固定在开孔金属片上,装入与微型抽水泵相连接的过滤器中得到现场采样装置。



1: 金属板 Metal plate; 2: 中心孔 Hole in the center; 3: 萃取管 SPME tube; 4: 自动抽水泵 Automatic water pump.

图 1 现场采样装置

Fig.1 Device for on-site sampling

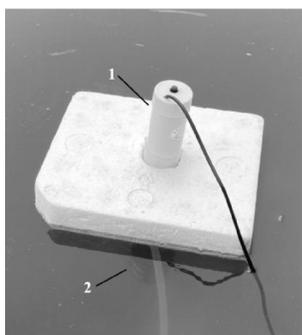
1.5 SPME 操作方法

1) 针式 SPME 萃取头采样。取 10 mL 超纯水于 10 mL 萃取瓶中,加入磁力搅拌子与分析物混合标准溶液,密封后放入恒温水浴锅。样品在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、1 000 r/min 条件下预平衡 5 min,将萃取头插入加标水样中,萃取 90 min 后拔出,无尘纸吸去萃取头表面水分后于 GC 进样口 280 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 10 min。

2) SPME 萃取管采样。取 250 mL 超纯水于 250 mL 萃取瓶中,加入磁力搅拌子与分析物混合标准溶

液,用细钢线将萃取管悬挂在加标水样中,萃取瓶密封后放入恒温水浴锅,25℃、1 000 r/min条件下萃取60 min。取出萃取管,无尘纸吸去表面水分后放入装有1 mL甲醇和丙酮(1:1, V/V)的离心管中。25℃、40 W超声辅助解吸20 min。夹出萃取管,将解吸液在50℃氮吹至干,同时将萃取管再次解吸,解吸液转入挥干的离心管中,再次挥干溶剂。将萃取管和用于二次解吸的离心管用甲醇冲洗3次,将冲洗液再次并入已经氮吹至干的离心管中,挥干溶剂。然后加入250 μL甲醇复溶,在涡旋仪上涡旋2 min后,挥干溶剂,再次加入50 μL甲醇复溶,涡旋1 min后,挥干溶剂,最后以10 μL甲醇复溶,涡旋1 min后取1 μL注入气相色谱检测。

3) on-site SPME 采样。将抽水泵固定在泡沫浮板上,装有萃取管的过滤桶浸入水下进行萃取,如图2所示。萃取80 min后将萃取管从过滤桶中取出,去离子水冲洗表面,无尘纸擦干表面残留的水分。将萃取管分别放在装有1 mL甲醇和丙酮(1:1, V/V)的离心管中,置于装有冰块的保温箱中带回实验室。后续解吸及分析步骤同上。



1: 自动抽水泵 An automatic water pump; 2: 装有萃取管的过滤器 A filter with SPME tubes.

图2 高效SPME装置现场采样图

Fig.2 On-site sampling with the efficient SPME device

1.6 不同萃取装置分析性能考察试验

按照本文“1.5 SPME操作方法”进行针式萃取头和单根萃取管采样操作,建立水中PAHs的SPME/GC-FID检测方法。以3根萃取管串联作为采样装置,在6 L水中加入PAHs混合标准溶液,按照本文“1.5 SPME操作方法”现场采样操作,建立水中PAHs的on-site SPME/GC-FID检测方法。检出限(limit of determination, LOD)=3.3 δ/S,定量限(limit of quantification, LOQ)=10 δ/S,其中,δ为6次空白样品响应值标准偏差,S为标准曲线斜率。在6 L水样中按现场采样操作分别在低、中、高加标水

平下考察 on-site SPME/GC-FID 方法回收率及相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。

1.7 on-site SPME 定量校正

采用预平衡解吸主导的动力学校正法对 on-site SPME 进行定量校正^[16]。在1组萃取管上预加载已知浓度(C_{loading})的标准物质,另一组萃取能力相同的空白萃取管用来萃取样品基质中的PAHs。现场采样结束后,根据预加载萃取管上目标物质初始量 q_0 ,剩余量 Q' 和空白萃取管上目标物的量 n 按照公式(1)计算得出环境水中目标分析物浓度 C_s 。其中, q_0 、 Q' 、 n 均由标准溶液直接进样所得标准曲线计算得出。

$$C_s = C_{\text{loading}} \left(\frac{n}{q_0 - Q' + n} \right) \quad (1)$$

1.8 数据处理

试验数据如未作说明,均为3次平行测定的平均值。采用Excel 2019和IBM SPSS Statistics 26进行数据处理分析,绘图采用Origin 2018。采用 t 检验进行差异显著性分析, $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 萃取管的稳定性、制备重现性和使用寿命

将萃取管在水及解吸溶剂中分别浸泡24 h及90 min后,超纯水中PAEs(1 mg/L)的萃取峰面积分别是未浸泡的89.1%~98.2%与89.6%~110.1%,说明长时间浸泡和解吸对萃取管萃取能力影响较小。表1反映了9根萃取管的制备重现性。相同实验条件下,9根萃取管对4种PAHs的萃取峰面的RSDs在3.9%~7.9%,表明自制萃取管制备重现性良好。每根萃取管3次平行萃取的RSDs在0.1%~12.8%,说明同一萃取管萃取重复性良好。

试验过程中对OH-TSO/MAA/HLB萃取管的使用寿命进行监测。萃取管在使用1、16、42、70次后,萃取PAEs(1 mg/L)加标水样。如图3所示,萃取管在使用过程中萃取性能虽有小幅波动,但整体上能保持稳定。尽管每次试验均需要将萃取管在水中浸泡80 min,再用溶剂解吸40 min,但使用70次后萃取管的萃取效果无明显下降,说明自制OH-TSO/MAA/HLB萃取管使用寿命较长,涂层也未出现剥落、龟裂等现象。

2.2 针式萃取头与萃取管富集效果对比

如图4所示,对于PAEs,除DIBP外,针式萃取头对其余5种PAEs的萃取效果均优于萃取管。而

表1 萃取管制备重现性

Table 1 Reproducibility of SPME tubes

编号 Number	峰面积/(mV·s) Peak area(RSDs, n=3)			
	芘 Pyr	苯并[a]蒽 BaA	苯并[b]荧蒽 BbF	苯并[a]芘 BaP
1	2 751 474(12.8)	2 507 939(1.5)	1 735 097(4.3)	2 083 543(4.0)
2	2 394 485(3.2)	2 334 017(3.8)	2 268 147(1.7)	1 965 702(0.1)
3	2 381 600(5.7)	2 311 446(5.4)	1 737 349(11.1)	1 834 125(10.1)
4	2 860 683(2.2)	2 251 679(3.2)	1 711 514(9.4)	2 236 033(8.0)
5	2 987 387(1.7)	2 381 993(3.4)	1 717 140(2.1)	1 994 402(5.1)
6	2 791 027(1.7)	2 215 944(5.1)	1 818 053(1.4)	1 929 053(0.6)
7	2 939 743(3.2)	2 309 889(2.8)	1 710 397(1.6)	2 128 858(2.8)
8	2 827 827(1.8)	2 339 720(0.6)	1 801 854(0.6)	1 992 227(7.1)
9	2 837 859(0.6)	2 445 209(4.6)	1 798 065(4.6)	1 904 919(0.4)
相对标准偏差/% RSDs	7.9	3.9	6.3	4.6

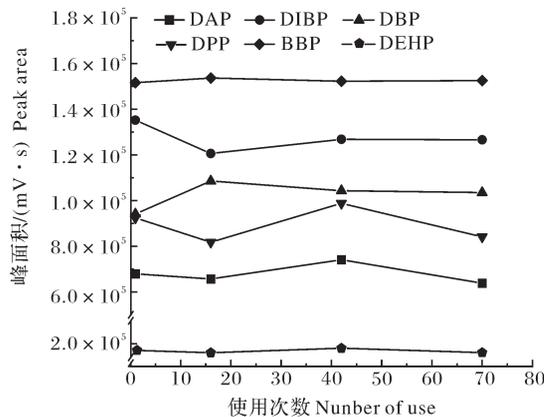


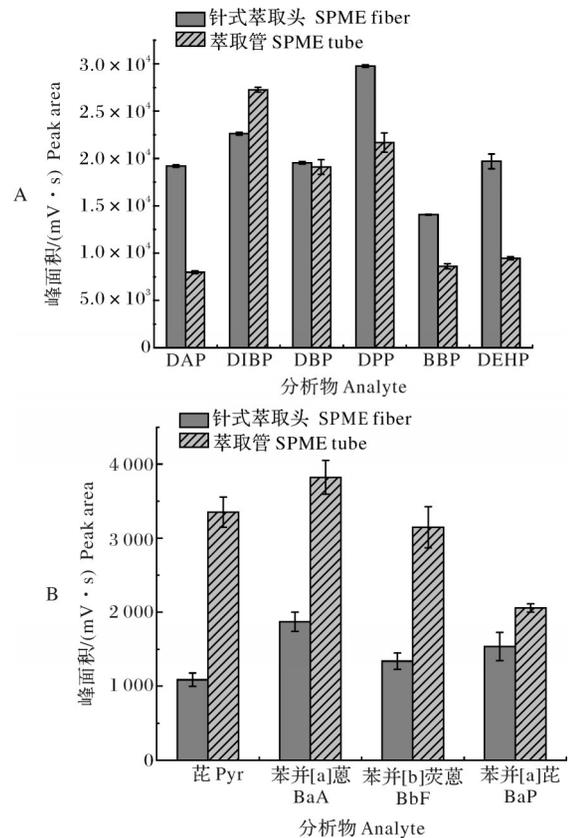
图3 萃取管使用寿命

Fig.3 Lifetime of the extraction tube

对于PAHs,尽管萃取管吸附的PAHs需溶剂解吸后进样,进样量为总萃取量的1/10,萃取管对PAHs的富集效果仍然显著优于针状萃取头,萃取峰面积为针式萃取头的1.3~3.1倍。对未加标的水样分析表明,由于PAEs普遍存在,空白水样中仍有较高含量的部分PAEs,导致样品中PAEs浓度较高,针式萃取头也有很好的富集能力。因为难以找到不含PAEs的基质,后续采用PAHs作为目标物评价萃取管对痕量分析物的富集能力。

2.3 微型抽水泵对现场萃取效果的影响

微型自动抽水泵加快了现场采样时PAHs从环境水到萃取涂层的传质速度,提高了萃取效率,同时实现采样的自动化。图5对比了相同萃取时间内连接抽水泵与不连接抽水泵萃取量的变化。萃取装置连接抽水泵后萃取效果明显改善,对4种PAHs(1 mg/L)的萃取量提高了16~29倍。该微型自动抽水泵价格便宜,外观小巧,便于携带,续航时长可达1 h以上,还能固定在无人机上,实现远距离采样分析。



加标质量浓度 Spiked concentrations: DAP 30 g/L, DIBP 10 g/L, DBP 10 g/L, BBP 10 g/L, DPP 25 g/L, DEHP 50 g/L; Pyr 0.5 ng/L, BaA 2 ng/L, BbF 3 ng/L, BaP 3 ng/L.

图4 不同萃取装置对PAEs(A)和PAHs(B)富集能力对比
Fig.4 Comparison of the enrichment capacity of PAEs (A) and PAHs(B) by different extraction devices

图6考察了现场采样时间对分析物萃取量的影响。4种PAHs的萃取量随萃取时间延长而增加,50 min后BaA和BbF趋于萃取平衡,Pyr和BaP仍然呈快速上升趋势,萃取管吸附量仍然没有达到饱和状态。本微型抽水泵充电后最多可续航80 min。现场

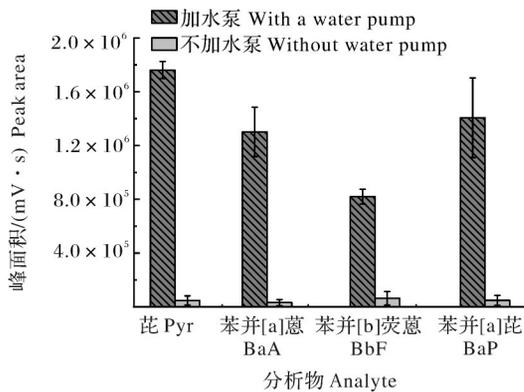


图 5 抽水泵对水中 PAHs 萃取效率的影响

Fig. 5 Effect of the water pump on the extraction efficiency of PAHs in water

采样时长需要根据目标物的性质、浓度和检测需求进行确定。

2.4 不同萃取装置分析性能评价

表 2 比较了针式萃取头、单根萃取管和 3 根萃取管的分析性能。3 种方法在各自质量浓度范围内线性关系良好, $R^2 \geq 0.994$ 。3 种检测方法灵敏度依次

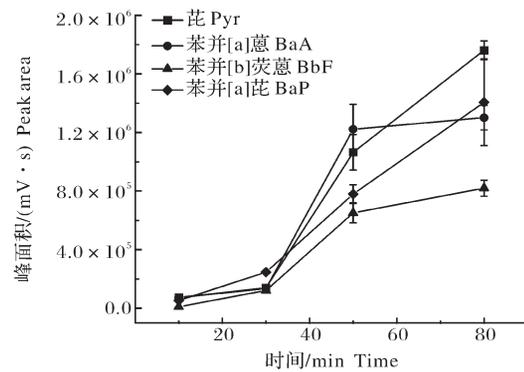


图 6 萃取时间对水中 PAHs 萃取量的影响

Fig. 6 Effect of the extraction time on the extraction efficiency of PAHs in water

为: 3 根萃取管串联采样 > 单根萃取管采样 > 针式萃取头采样。3 根萃取管串联采样检测方法灵敏度较单根萃取管提高了 6~14 倍, 较针式萃取头提高了 36~53 倍, 说明萃取管的灵敏度比针式萃取头高, 而在采样装置上装载多根萃取管可进一步提高方法的灵敏度。

表 2 不同 SPME/GC-FID 方法的线性范围、线性决定系数、检出限及定量限

Table 2 Linear ranges, R^2 , LODs and LOQs of different SPME/GC-FID methods

采样装置 Sampling device	分析物 Analyte	线性范围/(ng/L) Linear range	决定系数 R^2	检出限/(ng/L) LOD	定量限/(ng/L) LOQ
针式萃取头 SPME fiber	芘 Pyr	0.5~100	0.999 6	0.39	1.16
	苯并[a]蒽 BaA	4~400	0.994 5	1.61	8.16
	苯并[b]荧蒽 BbF	6~600	0.999 1	1.46	4.39
	苯并[a]芘 BaP	3~600	0.997 4	1.20	3.59
单根萃取管 Single tube	芘 Pyr	0.1~20	0.999 2	0.07	0.22
	苯并[a]蒽 BaA	0.8~80	0.999 0	0.46	1.37
	苯并[b]荧蒽 BbF	0.6~120	0.999 1	0.27	0.80
3 根萃取管 Three tubes	苯并[a]芘 BaP	1.2~60	0.996 6	0.36	1.08
	芘 Pyr	0.01~10	0.999 5	0.01	0.02
	苯并[a]蒽 BaA	0.08~40	0.999 9	0.03	0.10
	苯并[b]荧蒽 BbF	0.06~60	0.999 8	0.04	0.11
	苯并[a]芘 BaP	0.06~12	0.994 9	0.03	0.08

on-site SPME/GC-FID 方法加标回收率如表 3。在 3 个加标水平下, 4 种 PAHs 的加标回收率在 92.0%~115.7%, RSDs 在 1.5%~13.1%, 说明该方法准确度高、精密度好, 可用于水样中 PAHs 的定量检测。

2.5 本研究与文献方法对比

将 3 根萃取管串联 on-site SPME/GC-FID 检测方法与其他文献中报道的水基质中 PAHs 检测方法进行对比。如表 4 所示, 与固相萃取 (solid-phase extraction, SPE)、磁固相萃取 (magnetic solid-phase extraction, MSPE) 相比, on-site SPME/GC-FID 方法

更加灵敏且操作简单, 有机溶剂用量少, 可直接在户外进行采样; 与针式萃取头、薄膜微萃取 (thin film microextraction, TFME)、搅拌棒萃取 (stir bar sorptive extraction, SBSE) 等采样方式相比, 该方法在进样量仅占萃取量 1/10 的情况下, 仍获得了较低的 LODs, 说明 on-site SPME 采样装置对于痕量分析物具有很强的富集和检测能力。

2.6 真实环境水样现场分析检测

利用 3 根萃取管串联 on-site SPME/GC-FID 检测方法对武汉市南湖水中 PAHs 的含量进行检测。

表3 On site SPME/GC-FID方法加标回收率及精密度

分析物 Analytes	加标质量浓度/ (ng/L) Spiked concentration	回收率/% Recovery	相对标准偏差/% RSD(n=3)
芘 Pyr	0.01	105.5	6.9
	0.2	92.0	9.9
	10	99.7	10.8
苯并[a]蒽 BaA	0.4	114.4	3.3
	4	100.0	3.4
	40	105.9	1.5
苯并[b]荧蒽 BbF	0.6	99.8	3.9
	6	98.3	12.2
	60	99.9	3.8
苯并[a]芘 BaP	0.12	115.7	13.1
	1.2	113.5	8.6
	12	102.1	2.1

表4 On-site SPME/GC-FID检测方法与其他方法对比

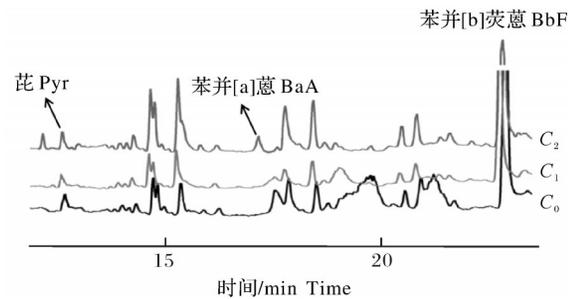
检测方法 Determination method	PAHs数量 Number of PAHs	线性范围 Linear range	检出限 LOD	参考文献 Reference
SPE/ GC-MS	16	0.25~50 μg/L	0.04~0.08 μg/L	[17]
MSPE/ GC-MS	6	0.1~200 μg/L	0.03~0.16 μg/L	[18]
SPME/ GC-FID	4	1~200 ng/mL	0.10~0.32 ng/mL	[19]
TFME/ GC-MS	6	0.5~300 ng/mL	0.08~0.2 ng/mL	[20]
SBSE/ GC-FID	4	2~450 ng/mL	0.02~1.10 ng/mL	[21]
on-site SPME/ GC-FID	4	0.01~60 ng/L	0.01~0.04 ng/L	本研究 This study

为验证检测结果准确性,现场采样结束后在采样点附近取样带回实验室,使用针式萃取头与单根萃取管对样品中PAHs再次测定。如表5所示,在南湖水中现场采样检出了Pyr、BaA和BbF,质量浓度分别为4.52、1.08和10.71 ng/L。针式萃取头与单根萃取管采样在该水样中均检测到Pyr和BbF,且3种采样方法得到的2种分析质量浓度无显著差异($P > 0.05$),说明on-site SPME/GC-FID检测方法准确性良好。只有3根萃取管串联采样检出了痕量BaA,再次验证了该现场采样装置的灵敏性。图7为3种采样方式分别得到的色谱图。

表5 不同采样方式所得分析物浓度

Table 5 Concentrations (mean ± SD) of analytes obtained by different sampling techniques ng/L

采样装置 Sampling device	芘 Pyr	苯并[a]蒽 BaA	苯并[b]荧蒽 BbF	苯并[a]芘 BaP
3根萃取管串联 (现场) 3 tubes in series (on-site)	4.52± 0.55	1.08± 0.03	10.71 ± 0.99	/
单根萃取管 Single tube	4.47± 0.94	/	10.79 ± 3.17	/
针式萃取头 SPME fiber	4.05± 0.14	/	9.80 ± 0.38	/



C₀: 针式萃取头采样 Sampling by an SPME fiber; C₁: 单根萃取管采样 Sampling by a tube; C₂: 3根萃取管串联 on-site SPME 采样 On-site SPME by 3 tubes in series.

图7 南湖水样GC-FID色谱图

Fig.7 GC-FID chromatograms of the South Lake water

3 讨论

环境污染物进入自然界水循环系统后会经历长时间的蓄积过程,最终对生态系统和人体健康造成危害。不同水域污染物含量差异大,并且随着降雨、水分蒸发等自然活动浓度不断变化^[22]。相比于传统采样方式,现场采样简单、快速,检测结果更加实时、准确,已被广泛应用于水环境中污染物的分析检测。为了适应不同采样环境、增加分析物的萃取种类与萃取量,需要开发富集高效、组装灵活的现场采样装置,实现环境中痕量污染物的分析检测。

本研究使用不锈钢管作为支撑载体制备了涂层体积大、表面积大、富集能力强的SPME萃取管。萃取管组装灵活,多根萃取管同时平行采样,可以减少采样条件改变带来的试验误差、节约检测时间、提高分析通量;对于低水平污染物的检测可采用多根萃取管串联,增加萃取总量,提高方法灵敏度。使用3根萃取管串联装置建立的水中PAHs on-site SPME方法灵敏度比单根萃取管提高了6~14倍,比传统针式萃取头提高了36~53倍。此外,可以在采样装置上装配不同涂层的萃取管,用于不同性质污染物的

分析检测,提高采样装置对分析物的覆盖能力。将萃取管固定在过滤器内,有效减少了现场采样时杂质对萃取管的污染及机械性损伤。本研究过滤器是双层滤网,而且抽水量小,一般情况不容易被水生植物或杂物堵塞,如果在杂物特别多而细小的地方,需要在过滤器外部再增加一个大的滤网。

为了缩短现场采样时间,提高灵敏度,在之前的研究中,常采用电钻对水进行搅拌从而加快分析物传质速率^[9-11],此类装置可以达到较高的搅拌转速,但手持型电钻携带不方便,更不能长时间萃取。本研究通过配置充电式微型水泵,加快萃取管附近水的流动,提高了目标物的萃取效率。相同采样时间,加装水泵的采样装置较静态萃取量提高了16~29倍。与此同时,自制装置实现了采样自动化,装置整体质量不足200g,可以固定在无人机上实现远距离及危险水域采样。

与文献报道的方法相比,on-site SPME/GC-FID检测方法灵敏度高、准确性好,同时实现了采样自动化,能有效服务于水质监测工作。为了提高富集倍数,本研究中萃取管的解吸浓缩步骤较为繁杂,后续可以考虑热解吸方法简化操作步骤。

参考文献 References

- [1] SATARPAI T, SHIOWATANA J, SIRIPINYANOND A. Paper-based analytical device for sampling, on-site preconcentration and detection of ppb lead in water[J]. *Talanta*, 2016, 154:504-510.
- [2] NORO K, OMAGARI R, ITO K, et al. Sampling, pretreatment, instrumental analysis, and observed concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated naphthalenes, and halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons: a review [J/OL]. *TrAC trends in analytical chemistry*, 2023, 169:11738[2024-05-29]. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117384>.
- [3] OUYANG G F, CUI S F, QIN Z P, et al. One-calibrant kinetic calibration for on-site water sampling with solid-phase microextraction[J]. *Analytical chemistry*, 2009, 81(14):5629-5636.
- [4] GRANDY J J, GALPIN V, SINGH V, et al. Development of a drone-based thin-film solid-phase microextraction water sampler to facilitate on-site screening of environmental pollutants[J]. *Analytical chemistry*, 2020, 92(19):12917-12924.
- [5] HELIN A, RÖNKKÖ T, PARSHINTSEV J, et al. Solid phase microextraction arrow for the sampling of volatile amines in wastewater and atmosphere[J]. *Journal of chromatography A*, 2015, 1426:56-63.
- [6] ZHANG X Q, WANG P Y, HAN Q, et al. Metal-organic framework based in-syringe solid-phase extraction for the on-site sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples[J]. *Journal of separation science*, 2018, 41(8):1856-1863.
- [7] KĘDZIORA-KOCH K, RYKOWSKA I, WASIAK W. Needle-trap device (NTD) packed with reduced graphene oxide (rGO) for sample preparation prior to the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from aqueous samples by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)[J]. *Analytical letters*, 2019, 52(11):1681-1698.
- [8] GRANDY J J, LASHGARI M, VANDER HEIDE H, et al. Introducing a mechanically robust SPME sampler for the on-site sampling and extraction of a wide range of untargeted pollutants in environmental waters[J]. *Environmental pollution*, 2019, 252:825-834.
- [9] HUANG S M, HE S M, XU H, et al. Monitoring of persistent organic pollutants in seawater of the Pearl River estuary with rapid on-site active SPME sampling technique [J]. *Environmental pollution*, 2015, 200:149-158.
- [10] HU Q K, LIU S Q, LIU Y, et al. Development of an on-site detection approach for rapid and highly sensitive determination of persistent organic pollutants in real aquatic environment[J]. *Analytica chimica acta*, 2019, 1050:88-94.
- [11] QIN Z P, BRAGG L, OUYANG G F, et al. Solid-phase microextraction under controlled agitation conditions for rapid on-site sampling of organic pollutants in water[J]. *Journal of chromatography A*, 2009, 1216(42):6979-6985.
- [12] HONDA M, SUZUKI N. Toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons for aquatic animals [J/OL]. *International journal of environmental research and public health*, 2020, 17(4):1363 [2024-05-29]. <https://doi.org/10.3390/ijerph17041363>.
- [13] YU H Y, LIU Y F, HAN C X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters from the seven main river basins of China: spatial distribution, source apportionment, and potential risk assessment [J/OL]. *Science of the total environment*, 2021, 752:141764 [2024-05-29]. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141764>.
- [14] 楚耀娟. 溶胶-凝胶固相微萃取涂层的血液基质相容性研究[D]. 武汉:华中农业大学, 2020. CHU Y J. Blood matrix compatibility studies of sol-gel solid-phase microextraction coatings [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020 (in Chinese with English abstract).
- [15] 向孝哲. 环境有机污染物高效固相微萃取涂层的制备及在茭白原位采样中的应用[D]. 武汉:华中农业大学, 2021. XIANG X Z. Preparation of high-efficiency solid-phase microextraction coatings for environmental organic pollutants and their application in in-situ sampling of *Zizania latifolia* [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2021 (in Chinese with English abstract).
- [16] ZHOU S N, ZHAO W N, PAWLISZYN J. Kinetic calibration using dominant pre-equilibrium desorption for on-site and *in vivo* sampling by solid-phase microextraction [J]. *Analytical chemistry*, 2008, 80(2):481-490.

- [17] 鲁秋玉,李明堂,何沛桥,等. 双孔COF材料用于固相萃取水体中16种多环芳烃[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(3): 503-509. LU Q Y, LI M T, HE P Q, et al. Heteropore covalent organic framework for solid phase extraction of 16 PAHs from water [J]. Journal of agricultural resources and environment, 2022, 39(3): 503-509 (in Chinese with English abstract).
- [18] TIAN Y, XU Z G, LIU Z M, et al. Fe₃O₄@SiO₂@VAN nanoadsorbent followed by GC-MS for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons at ultra-trace levels in environmental water samples [J/OL]. Nanomaterials, 2022, 12(17): 2921 [2024-05-29]. <https://doi.org/10.3390/nano12172921>.
- [19] MOLLAHOSSEINI A, RASTEGARI M, PANABI-DEHGHAN M. Electrospun polyacrylonitrile/clinoptilolite coating for SPME of PAHs from water samples [J]. Journal of chromatographic science, 2022, 60(4): 401-407.
- [20] MORADI E, EBRAHIMZADEH H, MEHRANI Z. Electrospun acrylonitrile butadiene styrene nanofiber film as an efficient nanosorbent for head space thin film microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and urine samples [J/OL]. Talanta, 2019, 205: 120080 [2024-05-29]. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.080>.
- [21] MOLLAHOSSEINI A, ROKUE M, MOJTAHEDI M M, et al. Mechanical stir bar sorptive extraction followed by gas chromatography as a new method for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples [J]. Microchemical journal, 2016, 126: 431-437.
- [22] 杨可,王龙飞. 生物炭在水环境新污染物去除过程中的应用研究进展 [J]. 华中农业大学学报, 2024, 43(2): 10-21. YANG K, WANG L F. Research progress on applications of biochar in removal of emerging contaminants in aquatic environment [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2024, 43(2): 10-21 (in Chinese with English abstract).

On-site sampling and detection of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water with highly efficient solid-phase microextraction tubes

ZHENG Meijie, HUANG Yu, LI Xiujuan

College of Food Science and Technology/Ministry of Education Key Laboratory of Environment Correlative Dietology/Hubei Province Key Laboratory of Fruit & Vegetable Processing & Quality Control, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract A solid-phase microextraction (SPME) tube with large-capacity was developed and an on-site SPME sampling device was constructed to realize on-site sampling of trace pollutants in environmental water. Phthalates and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were used to evaluate the performance of the SPME tubes and the on-site SPME device with gas chromatography-hydrogen flame ionization detector. The results showed that the extraction tube had stable performance and good reproducibility, and the extraction amount of a single extraction tube was 13-31 times that of a needle extraction head. The sampling device is flexible to be assembled and easy to be carried. The limit of detection of the on-site SPME method established with a sampling device of three extraction tubes was 0.01-0.04 ng/L for four types of PAHs in water. The sensitivity of the on-site SPME was 6-14 times higher than that of a single extraction tube and 36-53 times higher than that of a needle extraction head. The rate of recovery at different spiked levels was 92.0% to 115.7%, with a relative standard deviation of 1.5% to 13.1%. It is indicated that the constructed device has strong enrichment capacity, flexible assembly, and can be automated and used for efficient monitoring of different pollutants in environmental water.

Keywords on-site sampling; solid-phase microextraction (SPME) tubes; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); gas chromatography; water quality monitoring

(责任编辑:陆文昌)