

土壤中 16 种 PAHs 提取技术的现状研究

黄婉仪

华测检测, 中国·广东 深圳 518101

摘要: 本文就近年来国内外有关土壤 16 种多环芳烃 (PAHs) 提取技术的研究进展, 介绍了索氏萃取法、加速溶剂萃取法、超声萃取法、QuEChERS、液相微萃取法、微波萃取法、超临界流体萃取法、固相微萃取法在实际土壤样品中的应用情况及其优缺点。

关键词: 多环芳烃; PAHs; 土壤预处理; 提取技术

Recent advances in extraction techniques of 16 PAHs from soil samples

Wanyi Huang

Centre Testing International (CTI), Shenzhen, Guangdong, 518101, China

Abstract: In recent years, the extraction technologies of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil matrices have been widely studied and then led to significant advancements. This paper introduced the characteristics and the practical applications of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction, ultrasonic extraction, QuEChERS, liquid microextraction, microwave extraction, supercritical fluid extraction, and solid phase microextraction in soil samples combined with current research progress.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs; soil sample pretreatment; extraction technology

1 引言

多环芳烃 (PAHs) 具有较低的水溶性, 倾向于吸附在土壤的有机质中; 同时, 部分 PAHs 具有较低的生物降解速率和较强的抵抗光解能力, 使其在环境中具有持久的稳定性。PAHs 具有致癌、致畸、致突变的毒性, 在土壤里积累后通过食物链危害人体健康, 因此, 了解土壤中 PAHs 的含量具有重要意义。

土壤中的 PAHs 处于痕量或超痕量级且土壤基底杂质众多, 因此, 在检测 PAHs 浓度时需要先对样品进行预处理。自美国环境保护署 (EPA) 颁布 16 种 PAHs 为优先污染物以来, 分析物从土壤转移溶剂/吸附剂的提取效率一直是开发分析方法中重要的一环。在确保分析物完全提取后, 溶剂用量, 劳动力和时间成本, 预处理规模等各方面的考虑成为设计高效、可持续的提取技术的重要因素。近 10 年来, 中国陆续发布了一些有关土壤中 PAHs 的检测标准^[1-3], 并在土壤有机污染物提取方面有了长足发展, 本文将结合近年来相关的研究报告, 总结几类常用的土壤中 16 种 PAHs 的预处理方法。

2 索氏提取法

索氏提取为众多提取方法中的最经典的预处理技术, 至今仍然是固体样品中 PAHs 提取的基准方法 (EPA 3540)。然而, 随着检测技术的发展, 索氏萃取被指出具有费时费力, 溶剂用量大, 难以实现大批量样品处理等缺点。

为了进一步改进索氏提取技术, Edward Randall 于 1974 年提出自动化索氏提取方法 (EPA 3541)。李盛安等^[4]将全自动索氏提取结合气相色谱 (GCMS) 分析测定土壤

中 18 种 PAHs, 平均回收率为 80.2%~92.4%, 相对标准偏差为 3.2%~8.9%。为了防止索氏萃取装置中虹吸管易破碎的发生, 李莉^[5]对自动索氏提取器进行改进, 将虹吸管去除, 设计了改进索氏提取器。通过与自动索氏提取器对比提取土壤中菲、葱、屈三种 PAHs, 验证了改进索氏提取器在土壤 PAHs 应用的可行性。需要注意的是, 使用索氏法提取土壤样品前需要干燥处理, 在使用硫酸钠除水或冷冻干燥时, 应避免交叉污染和挥发性化合物的损失。

由于索氏提取过程属于密闭系统, 对于低环组分, 索氏萃取法的提取效率优于振荡提取法和超声波提取法^[6]。但索氏萃取受冷凝循环的温度限制难以进行热溶剂萃取, 使同时偏向动态萃取和热萃取的 PAHs 组分难以获得较高的萃取效率。此外, 有研究发现索氏法提取的样品在 GC-MS 和 GC-FID 分析时出现了一些正构烷烃和腐殖质物质化合物的色谱峰, 表明索氏法提取的选择性不佳^[7,8]。

3 加速溶剂萃取法

加速溶剂萃取 (ASE) 是利用萃取剂在高温高压条件下, 实现对土壤有机物提取的一种预处理技术^[9]。与传统的索氏萃取相比, ASE 用时短, 是 EPA 推荐的 PAHs 提取方法之一 (EPA 3545)。

目前国内已有大量文献记载有关加速溶剂萃取技术在土壤中 PAHs 提取方面的应用, 经 LC 或 GC-MS 仪器分析后回收率在 60% 以上^[10-14]。Wang 等^[15]对比了加速溶剂萃取法、微波萃取法、索氏萃取法对土壤中 16 种 PAHs 的萃取效果。结果显示索氏萃取法对低环 PAHs 的提取效果优于加速溶剂萃取法, 而对于其他 PAHs 组分, 加速溶剂萃取法

的提取效果优于索氏萃取法。

如今,加速溶剂萃取技术在土壤 PAHs 检测方面具有较高的萃取性能和自动化程度^[16],深受检测行业青睐。但方法仍存在一些不足,比如溶剂和氮气的消耗量大,萃取过程中容易引入杂质,对净化操作要求高^[17]等。因此,在设置萃取条件时,应避免温度过高导致非目标物被同时提取或降解热不稳定组分。另外,萃取仪在高压条件下容易出现漏液,萃取管道容易堵塞,需定期更换部件和进行仪器维护,导致运行成本高。

4 超声提取工艺

超声提取法(USE 或 UAE)是 EPA 推荐的 PAHs 提取方法之一(EPA 3550)。超声萃取因操作简便,耗时短,且提取温度低,避免不稳定组分热解,被广泛用于提取土壤中 PAHs,是一种简单廉价有效的预处理技术。

Sun 等^[18]对比四种预处理方法在低污染土壤中的应用并发现四种方法的萃取效果相近,而相比之下,超声法在萃取周期短和溶剂用量少方面更显优势。由于含水量高的沉积物容易结块,使分析物在颗粒和溶剂之间平衡分配时的表面积减少,从而降低了超声提取的效率。Heemken 等^[19]等指出选择合适的溶剂(例如丙酮或 2-丙醇),可免除样品水分对超声提取的影响。Banjoo 等^[20]通过调整先加入丙酮超声处理,后加入正己烷超声的操作步骤,有效防止湿沉淀物的初始结块。邹世春等^[21]将超声波与开放式微波两种不同能量萃取技术结合,建立了协同萃取装置,有效降低了样品含水量和溶剂极性对萃取效率的影响,土壤中 PAHs 总平均回收率为 86.9%。

与其他 PAHs 提取方法相比,超声提取需要的条件简单,处理过程容易,可同时进行大批量样品处理^[22]。然而,在应用超声萃取时,需要注意超声时间的设置,以免过度超声造成土壤碳质颗粒分散,使接触表面积增大导致溶剂中的 PAHs 不可逆地吸附在碳质颗粒表面,从而降低回收率^[23]。同时,超声功率设置过大可能会破坏 PAHs 中不稳定组分的结构^[24]。此外,超声萃取法对目标物选择性较差,容易在样品图谱上引入杂质峰干扰定分析结果。因此,对高度污染的土壤样品,通常在超声萃取后会进一步借助其他技术进行净化。

5 QuEChERS

QuEChERS 是 21 世纪新兴起的一种样品预处理技术,在国内外已有不少关于土壤 PAHs 提取方面的研究报道^[25-29]。不少研究者通过调整萃取剂和吸附剂的类型或与其他处理系统联用,改进 QuEChER 在土壤 PAHs 应用的提取效果。

为改善土壤杂质对分析系统的干扰,马晶等^[30]搭建了 UAE-QuEChERS-GCMS 分析系统提高 PAHs 检测的准确度,得到 16 种 PAHs 的方法检出限为 0.17-2.35 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和定量限为 0.557.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。为改善原有 QuEChERS 技术在批量处

理能力上的不足和进一步减少溶剂的使用量,谭华东等^[31]建立了以超声辅助的微量 QuEChERS ($\mu\text{-QuEChERS}$) 提取方法,结合 GC-MS 分析实现快速、准确和批量检测土壤中 16 种 PAHs 的含量。为改善 QuEChERS 技术富集能力不足,王传咪等^[32]采用 QuEChERS-分散液液微萃二元预处理技术对土壤中 15 种 PAHs 进行了提取与富集,从而提升土壤环境中 PAHs 的痕量分析能力。

QuEChERS 技术消耗的样品和试剂量大幅减少,降低有害有毒试剂对人体的危害,同时降低了实验耗材成本,是一种经济、安全的新技术^[33]。但对于土壤结构复杂的样品,QuEChERS 需要与其他技术连用以提高对 PAHs 的提取效率。

6 液相微萃取

以液-液萃取为基础发展的液相微萃取技术是一种集萃取、浓缩于一体的环境友好型预处理技术^[34]。近年来,液相微萃取在水样中提取 PAHs 方面已衍生出各种新型萃取模式,但对固体样品中提取 PAHs 的研究则不多。分散液相微萃取(DLLME)是在 2006 年被提出的其中一种新型液相微萃取技术^[35],利用目标物在水溶液-萃取剂-分散剂三种液体体系中的分配平衡实现分离提取目的。

叶朝霞等^[36]使用了 USE-DLLME-HPCL 测定土壤中 16 种 PAHs 含量,得到的回收率为 64%-106%,发现少数低环组分的色谱峰受杂质影响。Yazdanfar 等^[37]建立了 MSPE-DLLME-GCMS 测定土壤样品中 16 种 PAHs 的方法,加样回收率为 62.3%-104.3%。该方法使用两种可互溶的有机溶剂混合物不仅作为 MSPE(磁固相萃取)的解吸溶剂,同时还作为 DLLME 过程的萃取剂和分散溶剂,省去中间过程的试剂转换。

溶剂棒微萃取(SBME)是 Jiang 和 Lee^[38]在 2004 年提出了一种新型液相微萃取方法,利用密封中空纤维膜(HFM)包裹着的有机溶剂在样品溶液中自由翻滚,促使分析物从样品渗透液转移到有机溶剂。HFM 孔径小能将样品渗透液中的大颗粒物质隔离在膜外,在实现富集作用的同时具有净化作用。Guo 等^[39]使用微波萃取得到土壤的水滤液,然后采用 Q3/2 Accrual 聚丙烯作为 SBME 溶剂棒膜对滤液中 PAHs 进行富集纯化,经 GC-MS 分析证实 MAE-SBME-GCMS 在环境土壤介质 PAHs 应用的可行性。HFM 的使用是一次性的,虽然有效避免了样品的交叉污染,但膜处理对操作人员的技术要求高,同时也难以实现样品批量处理。

DLLME 技术可通过优化萃取剂类型和萃取剂用量等条件能达到对目标物有较高的选择性。然而,对于基底复杂的土壤样品,DLLME 通常需要与其他技术串联来改善 PAHs 提取效果,导致实验操作时间增加。

7 微波萃取法

微波萃取(MAE)为 EPA 推荐的 PAHs 提取方法之一

(EPA 3545A), 其萃取效率主要受到提取剂类型、提取温度和提取时间的影响, 其中提取剂的极性对结果的影响较为显著。极性大溶质和溶剂对微波能的吸收较强, 加快升温速率, 有利于提高萃取速度。

杨杰^[40]采用微波法(正己烷:丙酮=1:1)萃取 10 g 土壤样品, 结合液相色谱(HPLC)测定 16 种 PAHs, 样品加标回收率为 84.3%-93.3%, 相对标准偏差为 2.8%-5.8%。相似的微波法(二氯甲烷:丙酮=1:1)搭配 HPLC, 徐暉等^[41]将土壤样品用量减少到 1 g, 16 种 PAHs 样品加标回收率为 61.3%~129.2%, 相对标准偏差为 1.63%~6.51%; 林琳等^[42]使用 2 g 土壤样品, 15 种 PAHs 的加标回收率为 58.1%~97.8%, 相对标准偏差为 0.60%~4.60%。徐暉等^[41]和林琳等^[42]的样品用量比杨杰^[40]减少 5~10 倍, 对应的有机溶剂消耗量也相应减少, 但这可能是造成整体加标回收率和相对标准偏差的波动增大的原因。

微波辅助萃取技术以其操作简单、萃取周期短的优点, 被广泛采用于处理固体样品。微波法适合萃取热不稳定的 PAHs 组分和处理大批量样品。但是其难以应用于极性较强的物质, 也不易实现自动化, 与其他仪器实现在线连接的能力仍然不足。

8 超临界流体萃取

超临界流体萃取(SFE)为 EPA 推荐的 PAHs 提取方法之一(EPA 3561), 采用的萃取剂大多数为 CO₂ 等无毒无二次污染化合物, 并且 CO₂ 经回收后可循环使用, 是一种绿色萃取技术。近年来有大量文献报道有关 SFE 在土壤 PAHs 提取方面的应用。

超临界流体对低沸点、易挥发的 PAHs 组分萃取效果较好; 对萃取高沸点 PAHs 组分, 可适当升高萃取温度和加入降低极性的改性剂来提高萃取效率^[43]。Lutermann 等^[44]等通过对比单一或混合的不同改性剂, 即共溶剂, 从腐植酸含量较高的土壤中提取 PAHs, 发现 CO₂ 中加入 10% 或 2% 的戊烷能获得较高的提取效率。后来 Hollender 等^[45]的实验也证实这一结论: 对于低污染水平和高腐植酸含量的土壤, 理想提取条件为 CO₂ 与 10% 戊烷; 而对于高度污染的土壤, 无论使用哪种实验溶剂, 提取结果都很差。然而, Librando 等^[46]在实验中发现选择甲醇作共溶剂应用在实际土壤中得到比戊烷更高的 PAHs 提取效果。某些 PAHs 组分与土壤基质中腐殖质、矿物或胶体等形成较强的相互作用, 使从高度污染的土壤中提取 PAHs 十分困难。具有不同性质的共溶剂针对破坏不同分析物与基体之间的相互作用, 因此, 猜测 Lutermann 等^[44], Hollender 等^[45]与 Librando 等^[46]使用不同污染程度和类型的土壤是影响选择萃取剂的主要原因。有研究证明改性剂的性质对萃取效率的影响一般大于改性剂的浓度^[47]。Chiu 等^[48]提出了适用于现场萃取的简化版 SFE 装置, 结合 GC-MS 测定 4 种 PAHs 的浓度。结果显示回收

率除范偏低为 47.8%, 其余 3 种 PAHs 为 97.3%-106.0%。Wickler 等^[49]初次建立在线 SFE-SFC-GCMS 系统, 通过优化在线萃取与色谱分析耦合的参数, 成功实现在线完成土壤中 PAHs 的提取和定量分析。

SFE 技术具有提取时间短、萃取效率高, 无有机溶剂污染等优点。但也存在一些不足, 如土壤中有有机硫化物的存在有可能堵塞管路, 设备工艺要求高、价格昂贵。此外, 土壤水分会影响萃取效率, 对操作条件及环境要求较高。

9 固相微萃取

以固相萃取为基础发展的固相微萃取技术(SPME), 利用分析物在修饰后的萃取介质与样品或空气中的两相分配平衡实现选择性吸附。固相微萃取技术至今已发展为纤维固相微萃取(Fiber-SPME)、管内固相微萃取(In-tube SPME)和搅拌棒萃取(SBSE)、薄膜固相微萃取(Thin film-SPME)等多种萃取模式。其中 Fiber-SPME 为较常用于研究土壤介质的 PAHs 提取。

根据萃取方法的不同, Fiber-SPME 可分为两种: 一是将 SPME 萃取针直接浸入液体中进行萃取(DI-SPME); 二是将 SPME 萃取针插入样品瓶里的顶部空气中进行萃取(HS-SPME)。在使用 SPME 提取土壤 PAHs 时, 选择合适的涂层是整个萃取过程的关键。环芳烃具有特殊环腔结构, 能展现出对芳香族化合物具有较高的选择性和敏感度^[50,51], 能够显著提高 SPME 的萃取容量和萃取效率。张廉奉等^[52]使用三甲基杯^[6]芳烃溶胶-凝胶作为 HS-SPME 萃取介质, 结合 GC-FID 测定土壤中 9 种 PAHs, 回收率在 70.2%~105%。石墨烯涂层纤维不仅表现出较高的使用寿命和富集因子, 且对芳香族化合物具有较高的选择性^[53]。Zhang 等^[54]使用化学键合法制备石墨烯涂层纤维, 结合 HS-SPMS-GCMS 分析测定土壤中 8 种 PAHs 含量, 回收率在 72%~102%。

除了设计不同涂层材料用于提高萃取效率外, 对于分析物与基质之间相互作用强的样品, 可以在 SPME 前使用其他技术(例如 MAE 或 UAE)作为辅助提取, 使分析物从土壤颗粒物或胶体等杂质中释放, 进一步提高提取效率。Xu 等^[55]以石墨烯纤维作为微固相萃取(μ -SPE)的吸附介质, 建立了 MAE- μ -SPE-GCFID/GCMS 方法成功提取分析海洋沉积物中的 5 种 PAHs, 证明 MAE- μ -SPE-GCMS 方法对环境固体基质的适用性。Wang 等^[56]使用市售的 100 mm PDMS 作为吸附介质, 结合 UAE-SPME-GCMS 方法, 成功实现了土壤基质中 PAHs 的 ng 级定量分析。Rocha 等^[57]使用 PDMS 作为吸附介质, 建立了 MAE-SPME-GCMS 方法对河口沉积物样品中 16 种 PAHs 的定量分析, 回收率为 70.0%-109.6%, 证明 MAE-SPME 对 PAHs 提取具有选择性。Yiantzi 等^[58]建立了真空辅助的 Vac-HS-SPME-GCMS 方法, 通过真空设计降低总压, 促进土壤表面化学物

质的蒸气通量增加,从而改善 SPME 对固体基质 PAHs 的萃取动力学。实验结果表明,在真空条件下 SPME 提取土壤 PAHs 目标物要比常压条件下展示出更高的灵敏度。Martendal 等^[59]在同一样品处理中实现两种提取模式,先以直接模式(DI)吸附难挥发的组分,然后采用顶空模式(HS)提取易挥发的组分,建立了直接—顶空串联萃取模式的冷纤维固相微萃取方法。实验证明这种萃取模式不仅提高了重质和轻质 PAHs 的提取速度和提取效率,而且萃取模式转换可通过电脑控制实现自动化。此外,有研究表明使用表面活性剂能提高土壤中疏水性有机化合物的表观水溶性,从而促进分析物从土壤中释放^[60]。Pino 等^[61]采用 MAE-SPME-GCMS 方法,系统性地研究了阴离子(SDS)、阳离子(CTAB)和非离子(POLE)三种不同胶束介质对 SPME 萃取 16 种 PAHs 的影响。实验结果表明在使用 PA 涂层纤维萃取海洋沉积物时,样品中含有聚氧乙烯-10-月桂基醚(POLE)对 PAHs 的萃取效率的改善优于其他两种表面活性剂。Fiber-SPME 技术将吸附过程和进样过程合并到同一装置上,不仅提高自动化程度且有效避免了分析物在转移过程中的流失。然而,萃取针的纤维头极易损坏,使用寿命较短导致成本增高,一般难以商业化应用在环境中土壤检测。采用顶空萃取模式能有效避免与样品接触,减少了样品基体对纤维的污染,相对提高 SPME 纤维的使用寿命,但是顶空萃取模式难以吸附较难挥发的重组分 PAHs。此外,目前商品化的 SPME 纤维介质选择性效果仍然不理想,大量基体杂质随着分析物同时被富集,造成谱图峰形不佳,杂峰多。使用辅助预处理可以得到良好的峰形,但处理步骤增加意味着分析物质在样品转移过程中潜在损失。

In-tube SPME 使用开放式毛细管柱作为萃取装置,克服了萃取纤维易折断,涂层易流失等问题。杨然存等^[62]通过采用溶胶—凝胶反应和点击反应制备了 C6-硅胶杂化整体柱作为萃取介质,结合 In-tube SPME-HPLC 检测土壤中 16 种 PAHs,回收率为 82.4%~110.6%,相对偏差为 2.6%~7.9%。聚醚醚酮(PEEK)管易于切割、抗压性强、化学稳定性高,是一种良好的固相微萃取管基体。Feng 等^[63]通过制备由聚离子液体覆盖不锈钢丝填装的 PEEK 管作为萃取介质,使用 In-tube SPME-HPLC 方法检测土样水洗脱液中 10 种 PAHs 的含量,加标回收率为 85.1%~118.9%。In-tube SPME 技术需要先对固体样品进行预处理,以防样品中颗粒物堵塞毛细管柱和流线。同时,In-tube SPME 设置比较复杂,参数优化过程略为烦琐。

由于 Fiber-SPME 萃取涂层体积远小于样品体积,使分析物的灵敏度在竞争吸附过程中受限。SBSE 作为 SPME 技术发展的一种类型,使用带有涂层的磁性搅拌子替代涂层纤维萃取针,通过自身搅拌加快吸附速率。此外,SBSE 的萃取相体积是 Fiber-SPME 的 50~250 倍,极大地提高了仪器灵敏度。Kruger 等^[64]对比了 SBSE 和 SPME 两种技术在复杂土质渗滤

液中 PAHs 的提取效果,结合 HPLC 分析发现 SPME 容易受基体中总有机碳含量(TOC)和 pH 值的影响,而 SBSE 受基体杂质干扰较小,且 SBSE 的结果重现性要优于 Fiber-SPME。但是,在 SBSE 萃取过程中,涂层与瓶底之间存在摩擦导致涂层的使用寿命受到限制。

10 结语

随着提取技术的发展,经典预处理技术在不断改进的同时,各种新型的预处理技术也得到蓬勃发展。从大量文献可以看出,有关经济效益高、提取效率高、选择性强、对环境友好的预处理技术研究仍然受到科学工作者的重视。但想依靠一种处理技术满意地提取出土壤中的 PAHs 仍需要面临诸多挑战。目前,在提取土壤 PAHs 中仍然存在的问题:①不同萃取方式对 PAHs 中各组分的提取效率存在差别,如:高温加热使某些热不稳定组分在提取过程中被分解,超声震动使某些结构不稳定的环状大分子在萃取过程中环状断裂,微波辅助萃取时所用的非极性萃取剂对微波能利用率不高。②高度污染的土壤样品因基体复杂,土壤中的颗粒和胶体等物质阻碍分析物从土壤中释放。虽然,使用串联处理技术能在一定程度上减轻上述问题造成的干扰,但很多先进的预处理方法仍处于实验室研究阶段,进入检测行业成为常规的标准方法还有待进一步深入全面地研究。此外,样品制备技术的最新发展主要集中在萃取相尺寸和样品体积的小型化以及与分析仪器的直接在线联用上。

随着社会工业化程度的提高,土壤中 PAHs 的污染倍受关注。为了有效地解决土壤污染的问题,加大对土壤污染的监测和调查力度是十分关键的,因此,发展高效、快速、经济的无污染预处理技术,将是未来环境介质中 PAHs 提取研究的重点领域。

参考文献:

- [1] 土壤和沉积物多环芳烃的测定[M].高效液相色谱法,2016(5).
- [2] 土壤和沉积物有机物分析方法第3部分:16种多环芳烃的测定气相色谱—质谱法[Z].2022.
- [3] 土壤和沉积物多环芳烃的测定气相色谱—质谱法[Z].2016.
- [4] 李盛安.全自动索氏提取—气相色谱—三重四极杆串联质谱法测定土壤中18种多环芳烃[J].绿色科技,2018(22):23-26.
- [5] 李莉.改进索氏提取器提取土壤中多环芳烃(菲、葱、屈)[J].广东化工,2011,38(3):143-145.
- [6] 葛成军.土壤中多环芳烃不同前处理分析方法的比较[J].农业环境科学学报,2009,28(4):859-864.
- [7] Hawthorne. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix[J]. Journal of Chromatography A, 2000,892(1):421-433.
- [8] Graham, M.C. Investigation of extraction and clean-up procedures used in the quantification and stable isotopic characterisation

- of PAHs in contaminated urban soils[J].*Science of The Total Environment*,2006,360(1):81-89.
- [9] 牟世芬.加速溶剂萃取的原理及应用[J].*环境化学*, 2001(3): p. 299-300.
- [10] 张亚楠.加速溶剂-固相萃取-高效液相色谱法测定土壤及蚯蚓样品中多环芳烃[J].*分析化学*,2016,44(10):1514-1520.
- [11] 王娟.ASE-HPLC测定土壤中多环芳烃的方法研究[J].*嘉兴学院学报*,2009,21(6):5-9.
- [12] 许成君.快速溶剂萃取-水浴氮吹-高效液相色谱法检测土壤16种多环芳烃[J].*油气田环境保护*,2022,32(2):49-55.
- [13] 梁柱,余雯静,孙欣阳.加速溶剂萃取-色谱质谱联用法测定土壤中的多环芳烃[J].*化学分析计量*,2009,18(3):45-48.
- [14] 沈莹,朱月芳,孙欣阳.加速溶剂萃取-串联色谱质谱联用法测定土壤中的多环芳烃[J].*宁夏农林科技*,2018,59(6):29-32.
- [15] Wang, W. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: a comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques[J]. *Analytica chimica acta*,2007,602(2):211-222.
- [16] 李兵.加速溶剂萃取技术在多环芳烃提取及检测中的应用[J].*广东化工*,2012,39(1):55-56.
- [17] 刘畅.土壤中多环芳烃不同提取技术评定[J].*现代农业科技*,2012(18):216-217+225.
- [18] Song, Y.F. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments[J]. *Chemosphere*,2002,48(9):993-1001.
- [19] Heemken, O.P., N. Theobald, B.W. Wenclawiak, Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, Sonication, and Methanolic Saponification Extractions for the Determination of Organic Micropollutants in Marine Particulate Matter[J]. *Analytical Chemistry*, 1997,69(11):2171-2180.
- [20] Banjoo, D.R. P.K. Nelson, Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005,1066(1):9-18.
- [21] 邹世春.超声-微波协同萃取装置用于土壤中多环芳烃的分析[J].*分析化学*,2006(6):889-893.
- [22] Yamaguchi, C. W.-Y. Lee, A cost effective, sensitive, and environmentally friendly sample preparation method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010,1217(44):6816-6823.
- [23] Stephens Jr, D.L. The effect of sonication on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces[J]. *Chemosphere*,1994,28(10):1741-1747.
- [24] 殷瑞君,王云平.土壤中PAHs提取纯化和测定方法研究进展[J].*山西农业科学*,2017,45(11):1894-1899.
- [25] 赵洁.改进QuEChERS-气相色谱-质谱法快速分析测定农用土壤中多环芳烃[J].*分析实验室*,2012,31(2):33-37.
- [26] Cvetkovic, J.S. Optimization of the QuEChERS extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2016. 8(7):1711-1720.
- [27] 杨维英.QuEChERS方法用于土壤中多环芳烃的应急监测研究[J].*农业与技术*,2022,42(3):96-98.
- [28] 吕爱娟.QuEChERS-高效液相色谱法快速测定稻谷和土壤中16种多环芳烃[J].*理化检验:化学分册*,2016,52(9):1017-1021.
- [29] 何成军, et al., QuEChERS-GC-MS/MS法快速测定地黄中12种多环芳烃[J].*中成药*, 2023. 45(11): p. 3834-3839.
- [30] 马晶,孙媛,康鹏.GC-MS/MS结合QuEChERS法测定土壤中16种多环芳烃的方法研究[J].*宁夏农林科技*,2019,60(2): 1-3+18.
- [31] 谭华东,张汇杰,武春媛.GC-MS结合微量QuEChERS法快速测定土壤中16种多环芳烃[J].*中国测试*,2020,46(1):64-70.
- [32] 王传咪.QuEChERS-分散液液微萃取结合GC-MS测定土壤中的多环芳烃残留[J].*化学试剂*,2022,44(5):755-761.
- [33] 朱会军,李菁华.QuEChERS方法在环境监测分析中的应用[J].*化工管理*,2021(33):142-143.
- [34] Jeannot, M.A. F.F. Cantwell, Solvent Microextraction into a Single Drop[J]. *Analytical Chemistry*,1996,68(13):2236-2240.
- [35] Rezaee, M. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction[J]. *Journal of Chromatography a*, 2006,1116(2):1-9.
- [36] 叶朝霞.分散液相微萃取-高效液相色谱法测定水和土壤中多环芳烃[J].*理化检验(化学分册)*,2012,48(4):467-470.
- [37] Yazdanfar, N., et al., A Highly Sensitive Dispersive Microextraction Method with Magnetic Carbon Nanocomposites Coupled with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Two Miscible Stripping Solvents Followed by GC-MS for Quantification of 16 PAHs in Environmental Samples[J]. *Chromatographia*, 2018,81(3):487-499.
- [38] Jiang, X. and H.K. Lee, Solvent Bar Microextraction[J]. *Analytical Chemistry*, 2004,76(18):5591-5596.
- [39] Guo, L. H.K. Lee. Microwave assisted extraction combined with solvent bar microextraction for one-step solvent-minimized extraction, cleanup and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples[J]. *Journal of Chromatography A*,2013(1286):9-15.
- [40] 杨杰.微波萃取-高效液相色谱(HPLC)法测定土壤中16种多环芳烃的研究[J].*干旱环境监测*,2006,20(1):5-7.
- [41] 徐晖.微波辅助萃取-高效液相色谱法测定土壤中多环芳烃[J].*华中师范大学学报:自然科学版*,2008,42(4):565-568.
- [42] 林琳.微波提取高效液相色谱法测定土壤中15种痕量多环芳烃

- [J]. 中国环境监测, 2009, 25(2): 86-89.
- [43] 张玲金. 固体模拟样品中多环芳烃有机污染物提取方法研究[J]. 2003.
- [44] Lutermann, C., et al., Effects of various binary and ternary supercritical phases on the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. Presented at the 2nd SFE, SFC and XSE Symposium, Siegen, 8—9 October 1997. 1 [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 816(2): 201-211.
- [45] Hollender, J., et al., Efficiency of Different Methods and Solvents for the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soils [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2003, 83(1): 21-32.
- [46] Librando, V. Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments and soil samples [J]. Chemosphere, 2004, 54(8): 1189-1197.
- [47] Langenfeld, J.J. Role of modifiers for analytical-scale supercritical fluid extraction of environmental samples [J]. Analytical Chemistry, 1994, 66(6): 909-916.
- [48] Chiu, K.-H. Dry ice-originated supercritical and liquid carbon dioxide extraction of organic pollutants from environmental samples [J]. Talanta, 2005, 65(1): 149-154.
- [49] Wicker, A.P., et al. On-line supercritical fluid extraction—supercritical fluid chromatography-mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. Journal of Chromatography B, 2018(1086): 82-88.
- [50] Ye, C.-W. Development and application of an SPME/GC method for the determination of trace phthalates in beer using a calix[6] arene fiber [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 641(1): 64-74.
- [51] Li, X., S. Gong, Z. Zeng. Development of a Sol-Gel Procedure for Preparation of a Diglycidyl ether calix[4]arene Solid-Phase Microextraction Fiber with Enhanced Extraction Efficiency [J]. Chromatographia, 2005, 62(9): 519-525.
- [52] 张廉奉. 三甲基杯[6]芳烃固相微萃取-气相色谱法测定土壤中的多环芳烃 [J]. 分析化学, 2007, 35(9): 1269-1273.
- [53] Fan, J. Monolithic graphene fibers for solid-phase microextraction [J]. Journal of Chromatography A, 2013(1320): 27-32.
- [54] Zhang, S., Z. Du, G. Li. Layer-by-Layer Fabrication of Chemical-Bonded Graphene Coating for Solid-Phase Microextraction [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(19): 7531-7541.
- [55] Xu, L. H.K. Lee. Novel approach to microwave-assisted extraction and micro-solid-phase extraction from soil using graphite fibers as sorbent [J]. Journal of Chromatography A, 2008. 1192(2): p. 203-207.
- [56] Wang, Y., et al., Quantitative determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples using solid-phase microextraction [J]. Journal of Separation Science, 2009. 32(22): 3951-3957.
- [57] Rocha, M.J., et al., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Porto region (Portugal) by microwave-assisted extraction, followed by SPME and GC-MS [J]. Journal of chromatographic science, 2011, 49(9): 695-701.
- [58] Yiantzi, E., N. Kalogerakis, E. Psillakis. Vacuum-assisted headspace solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2015 (890): 108-116.
- [59] Martendal, E. Carasek, A new approach based on a combination of direct and headspace cold-fiber solid-phase microextraction modes in the same procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters in soil samples [J]. Journal of Chromatography A, 2011. 1218(13): 1707-1714.
- [60] Doong, R.-a., S.-m. Chang, Y.-c. Sun. Solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for the determination of high molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil samples [J]. Journal of chromatographic science, 2000, 38(12): 528-534.
- [61] Pino, V. Micellar microwave-assisted extraction combined with solid-phase microextraction for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a certified marine sediment [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 477(1): 81-91.
- [62] 杨然存, 张少文, 孙雨安. 溶胶—凝胶杂化整体柱修饰及在多环芳烃检测中的应用 [J]. 色谱, 2015(5): 455-460.
- [63] Feng, J. Poly(ionic liquids)-coated stainless-steel wires packed into a polyether ether ketone tube for in-tube solid-phase microextraction [J]. Journal of Separation Science, 2017, 40(24): 4773-4779.
- [64] Krüger, O. Comparison of Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) and Solid Phase Microextraction (SPME) for the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Complex Aqueous Soil Leachates [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, 226(12): 397.