

文章编号: 0254-5357(2012)03-399-08

环境样品中痕量多氯联苯的前处理方法及萃取材料的研究进展

曾少林, 干宁*, 侯建国, 桑卫国, 曹玉廷
(宁波大学新型功能材料及其制备科学国家重点实验室基地, 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江宁波 315211)

摘要: 多氯联苯(PCBs)是环境中一类强致癌性持久性有机污染物,而其在环境中含量极低($10^{-9} \sim 10^{-8}$ mg/kg级),选择合适的前处理方法,以实现对环境复杂背景中痕量 PCBs 的分离富集,这对于 PCBs 的环境毒理学研究具有重要意义。使用绿色环保的前处理技术,减少有机试剂用量,并能简化实验步骤,提高富集和分离效率,且最大程度上减少背景干扰是当前 PCBs 前处理方法发展的方向。近年来 PCBs 的前处理方法取得了较快发展,开发新型的萃取材料是发展高效快捷前处理方法的关键因素。文章综述了国内外 PCBs 的前处理方法,包括液液萃取、超临界流体萃取、微波萃取、加速溶剂萃取、固相萃取。固相萃取已经成为富集 PCBs 的最佳提取方法之一,固相萃取方法使用的材料(键合硅胶、有机物聚合树脂、活性炭、纳米材料、分子印迹材料)对 PCBs 富集原理和富集效率、操作过程等各有优缺点。新型的磁性固相纳米萃取材料由于其极高的比表面积和强吸附性能,较常规的固相萃取方法大大缩短了前处理时间;分子印迹萃取纳米材料对 PCBs 兼具高富集性和高选择性的突出优点,可以大大降低背景干扰,非常适合于痕量 PCBs 的无干扰萃取。这两种材料是今后主要的发展方向。

关键词: 环境样品; 多氯联苯; 前处理方法; 固相萃取; 纳米材料

中图分类号: O625.21; X502 **文献标识码:** A

The Progress of Pretreated Methods and Its Extraction Materials for Polychlorinated Biphenyls in Environmental Samples

ZENG Shao-lin, GAN Ning*, HOU Jian-guo, SANG Wei-guo, CAO Yu-ting
(The State Key Laboratory Base of Novel Functional Materials and Preparation Science, Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Polychlorinated biphenyls (PCBs) are importantly strong carcinogenic persistent organic pollutants, and their concentrations are very low ($10^{-9} - 10^{-8}$ mg/kg) in environmental samples, such as in water or sediment samples. It is very important to select appropriate pre-treatment methods to achieve the separation and enrichment of trace PCBs in complex environmental samples, which is important for the speciation and toxicity study of PCBs. The development direction of the pretreated method for PCBs includes application of green pre-treatment technology, reduction of organic reagents usage, simplification of the chemical procedure, improvement the enrichment and separation effect, and decreasing the background interference. In recent years, substantial progress has been made in pre-treated methods for PCBs and the new developed extraction material is the key for pretreated methods. This paper demonstrates an overview of the main pre-treated methods for PCBs such as liquid-liquid extraction, supercritical fluid extraction, microwave extraction, accelerated fluid extraction and solid-phase extraction. Solid-phase extraction is one of the best methods to enrich PCBs. The different materials for solid-phase extraction have the advantages and defects for the effects of PCBs enrichment and operation. The application of newly developing magnetic solid extraction nanometre materials, which has

收稿日期: 2011-06-21; 接受日期: 2011-12-14
基金项目: 浙江省和宁波市科技项目(Y201016915, Y3110478, 2011A610026, 2011C23126)
作者简介: 曾少林,在读研究生,环境化学分析专业。E-mail: zengshaolin7320@126.com。
通讯作者: 干宁,教授,从事原子光谱分析、气相色谱-质谱联用和色谱分析。E-mail: ganning@nbu.edu.cn。

extremely high specific surface area and better absorbability, reduces the pre-treatment time compared with the traditional solid-phase extraction method. The molecularly imprinted extraction nanometre material has high enrichment and selectivity which reduce the background interference and is better suited to extract low level PCBs. The magnetic solid extraction nanometre material and molecularly imprinted extraction nanometre material are the main research direction for the future.

Key words: environmental samples; polychlorinated biphenyls; pretreatment method; solid-phase extraction; nanometer materials

多氯联苯(PCBs)是联苯的氯取代物,有209种同类物,是全球重要的持久性有机污染物(POPs)之一^[1]。环境中的PCBs可通过降水(降雨)、地表径流、污水排放等方式进入自然水体中。PCBs是憎水化合物,亲脂性强且其蒸汽压低,很难从水体中蒸发,大部分会积累在河流、湖泊等底泥中^[2-5]。然而底泥中PCBs含量一般只有 $10^{-9} \sim 10^{-8}$ mg/kg级^[6],在水体中含量更低,不易被检出。因而要对环境中的痕量PCBs实行分析检测,最重要的是对PCBs单体进行富集再分离检测。

由于PCBs的种类繁多,理化性质存在差别,其提取、衍生和测定中均存在较大的困难,选择合适的提取方法对环境复杂背景下的超痕量PCBs分析具有重要意义。固相萃取已经成为当前PCBs前处理的主流技术之一,其中固相萃取填充材料又对PCBs的分离富集起到关键作用。本文总结了当前PCBs主要的萃取方法,探讨了萃取新材料的种类、组成、分离原理和发展方向,尤其是对高效、新颖的纳米复合材料进行重点介绍^[7-12]。针对现场监测环境样品中PCBs污染状况的需要,目前亟待发展操作简便、样品量小、灵敏快速的前处理方法,本文还探讨了最新的PCBs现场前处理技术,特别是外磁场分离技术,该类方法大大简化了前处理步骤,非常适合于PCBs的现场前处理。

1 多氯联苯的常见萃取方法

环境样品中痕量PCBs的分离富集和提取是对其后续检测的关键因素之一。常规提取方法有浸渍-振荡法、索氏抽提法、萃取法和超声波提取法。其中,萃取法如液液萃取、超临界流体萃取、微波萃取、加速溶剂萃取、固相萃取等是人们研究最为广泛的提取方法,尤其是固相萃取、固相微萃取目前应用日益广泛。

1.1 液液萃取

液液萃取法是根据相似相容的原理,通过有机溶剂对水样萃取,促使憎水的PCBs加速溶解在有机溶剂中,再与水相分离后,经过净化柱、浓缩等步

骤后,实现对PCBs的分离富集的方法^[13]。刘清辉等^[14]以正己烷为提取剂,对水中8种PCBs单体经液液提取、浓缩后,采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)选择离子扫描法进行测定,8种PCBs单体的检测限均小于2.5 ng/L。赵荣彪等^[15]利用液液萃取进行提取,硫酸硅胶柱和弗罗里土柱进行净化和分离,毛细管气相色谱分析水中痕量PCBs,平均回收率为82%~115%,检测限为0.009~15.3 ng/L。

液液萃取法具有萃取效率高、操作简单、回收率高等优点,因此如今仍然被很多实验室采用,也是目前较为常见的方法之一。但此方法步骤繁琐、耗时、工作量大,尤其是需要消耗大量的有机溶剂,对操作人员身体健康和环境带来一定的影响,其使用范围已经受到限制。

1.2 超临界流体萃取

超临界流体萃取(SFE)是利用超临界流体(如水或CO₂)的溶解能力与其密度的关系,在超临界状态下,将超临界流体与待分离的物质接触,选择性地将其极性、沸点和分子量存在差异的成分依次萃取出来,从而达到分离有机物的目的^[16-17]。Ayato等^[18]利用超临界CO₂流体萃取技术(SFE-CO₂)从鱼中分离二噁英和PCBs,活性炭吸附后采用GC-MS进行检测,经条件优化(压力为30 MPa,温度在70℃,CO₂和样品比为72:1等)后方法回收率为85%~94%。崔兆杰等^[19]也利用SFE-CO₂及气相色谱技术,建立了土壤中12种类二噁英类PCBs的分析测定方法,12种类二噁英类PCBs的加标回收率为73.0%~129.0%,相对标准偏差(RSD)为1.0%~10.5%。目前,SFE已经成为PCBs的前处理方法较为常见的方法之一。SFE法萃取效率高,整个过程都无有机溶剂参与,且流体CO₂制备容易,价格简单,是一种绿色高效的PCBs处理方法。

然而,SFE法的缺点也很明显,即在不同压力下获得的产物不是单一的,包括PCBs和其他有机物质,对PCBs萃取效率没有明显的优势,还要通过各种途径分离提纯;其次,需要优化许多参数才能进行检测,且溶剂选择范围窄,加上该方法要求的装备精

细、复杂、庞大,步骤繁琐,不易推广,尤其不适合于现场处理。

1.3 微波萃取

微波萃取(MAE)是利用微波加热与固态样本接触的溶剂,使有机化合物从样品中分配到溶剂中的提取方法^[20]。邵超英等^[21]建立了微波辅助萃取-气相色谱-微电子捕获检测土壤样品中 6 种 PCBs 的方法,其中以丙酮-正己烷(体积比 1 : 1)的混合溶剂为萃取剂,温度设定为 110℃,功率 800 W,微波萃取时间 5 min,方法检测限达到 0.027 ng/g。宋喜红等^[22]利用微波萃取-气相色谱法(ECD)测定沉积物中的 PCBs,选择正己烷-丙酮(体积比 1 : 1)为萃取溶剂,在优化的条件下,方法的平均回收率为 82.1%~96.2%,RSD 为 1.09%~5.43%。该前处理方法具有重复性高、精密度良好等优点,且能同时处理多个样品,大大节省了溶剂和时间。此方法适合于环境中固体样品(如土壤和海洋沉积物)中 PCBs 的前处理。缺点是背景干扰较大,分离样品过程复杂。

1.4 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取(ASE)是在一定温度(50~200℃)和一定压力(6.9~20.7 MPa 或 10.3~20.6 MPa)下,用有机溶剂萃取固体或半固体样品的前处理方法^[23-24]。ASE 方法作为近年来最新发展的前处理技术之一,可以通过提高萃取温度,使得被测样品回收率大大改善。陈卫明等^[25]利用加速溶剂萃取-气相色谱-质谱法测定了土壤 7 种 PCBs,方法回收率为 80.06%~100.28%,检测限为 0.15~0.50 μg/kg。李琴等^[26]采用快速溶剂提取-Florisorb 固相萃取柱净化-气相色谱法测定土壤中 PCBs 单体,19 种 PCBs 单体的检测限为 0.06~0.36 μg/kg,基体加标回收率为 78.6%~120%,RSD 为 0.2%~5.1%。ASE 法有机溶剂用量少,对环境污染小,此外还具有萃取时间短、效率高、选择性好、基体影响小等优点。缺点是设备庞大,使用成本高,操作步骤繁琐,不适合于现场检测需要。

1.5 固相萃取

固相萃取(SPE)是一种基于色谱分离的前处理方法,通过固相萃取,将目标化合物从大量的样品基质中分离出来,该方法的关键在于固体吸附剂的选择不同,从而萃取不同的目标物^[27]。固相萃取是当前应用最广泛、研究比较成熟的一种前处理方法。刘金巍等^[28]应用大体积样品采样器采集大量水,然后用 C18 固相萃取柱富集,丙酮和乙腈进行洗脱,

加入内标后使用气相色谱仪电子捕获检测器测定,从而建立了一种水中 84 种 PCBs 的分析检测方法。Cónka 等^[29]用离线固相萃取分离方法测定动物血浆中 PCBs 的含量,结果回收率达到 99%~120%,RSD 为 3%~7%。由此可见,固相萃取法比其他方法具有较强的优势,重现性好,这也是固相萃取被选用为国家标准中重点前处理方法的原因之一;其次还具有萃取效率高、有机溶剂用量少、萃取过程中不会乳化、改变其填料后选择性高等众多优点。缺点是每个样品需要一根单独的固相萃取柱,且不能重复利用,耗材贵,不能满足对于快速前处理的要求。

1.6 固相微萃取

固相微萃取(SPME)是 20 世纪 90 年代初开发的一种样品前处理技术^[30]。SPME 法是利用吸附剂吸附液体或气体样品中的目标化合物,实现与样品基体和干扰化合物的分离,然后利用洗脱液洗脱或解吸附,达到分离和富集目标化合物的目的^[31]。该方法中涂覆纤维吸附分析物的含量与基质水样的体积无关,只要将涂覆纤维暴露于空气中或直接浸入井水、湖水或河水中便可立即采样,节省样品采集、萃取、浓缩及注入仪器所需的时间^[32-34]。因此,SPME 技术非常适用于野外环境样品的采样和分析。SPME 连接 GC 来检测环境样品,近年来已经成为研究热点。蒋慧等^[35]用 SPME 技术检测海产品中 PCBs 的含量,选择用 PDMS-DVB 型萃取头,方法精密度的 12.9%~17.5%,回收率为 82.3%~112.4%。池缔萍等^[36]用自动 SPME-气相色谱法分析无公害海水养殖用水中的 PCBs,方法检测限为 0.7~1.9 ng/L,RSD 为 2.2%~8.2%(n=5),回收率为 79.8%~108.0%。SPME 法和传统前处理方法比较,简单快速,并且富集倍数高,适合海水中超痕量 PCBs 分析,是一种高效、操作简单的前处理方法,发展前景大。其缺点是许多技术领域目前还处在研究阶段,重现性不够好。但由于该技术的突出优点,使其在 PCBs 的快速分离上可能将发挥越来越重要的作用。

2 固相萃取材料的选择

固相萃取已经成为当前富集 PCBs 的最佳提取方法之一。而固相萃取中吸附剂的选择是实现其对目标物选择性和富集效率的关键,也是影响分析灵敏度和准确度的核心因素,所以对新型固相萃取剂的探索已成为固相萃取领域中最重要、最为活跃的研究部分。目前常用的吸附剂有键合硅胶、有机

物聚合树脂、活性炭,这些材料都能对 PCBs 有较高的富集作用^[37]。特别是近年来发展起来的纳米萃取材料被逐渐运用于 PCBs 的分离富集,其富集倍数较普通材料可成倍地提高,使得前处理过程快速高效,适合于 PCBs 的现场萃取。

2.1 键合硅胶

化学键合硅胶,具有化学强度稳定、热稳定性、吸附性能高以及高的机械强度,所以在萃取材料中运用广泛,已经实现商品化^[38]。目前,键合硅胶有 C18 键合硅胶、C8 键合硅胶、苯基、氰基、二苯基键合硅胶等,其中 C18 键合硅胶是最常用的吸附有机物的键合硅胶。在对 PCBs 进行精确痕量检测时常用到 C18 键合硅胶 SPE 小柱,但是键合硅胶的缺点是 pH 适用范围窄^[39]。Jasna 等^[40]在 2002 年用 C18 和 NH₂ 装填的固相萃取柱萃取血液中的 PCBs,采用 GC-MS 进行检测,建立了一套完整的实验方法。这种方法可重复性好,萃取效率高,至今被很多检测部门应用。Yang 等^[41]用自己制备的以茚丁酸键合二氧化硅的 SPE 柱萃取被污染水环境中的 23 种 PCBs,检测回收率为 69.44%~111.91%,方法检测限达到 0.22 ng/L,所合成的材料与 US EPA 608 方法和 C18 柱比较,结果表明富集效率与 EPA 方法相近,比 C18 柱更好。该类材料目前已经有较好的应用,而为了提高对痕量 PCBs 的富集效率,仍需对材料进行改性,以提高其萃取性能。

2.2 有机聚合物树脂

有机聚合物树脂是另一类重要的固相萃取材料,常用的树脂包括:苯乙烯-二乙烯基苯树脂(PS-DVB)、乙烯-二甲基丙烯酸(XAD)、2,6-二苯-*p*-亚苯基氧树脂(Tenax)和离子交换树脂,它们适用于多数有机物的分离^[42]。这种高分子材料的优点是,水的保留少,样品容量高,样品回收率高,化学稳定性好。但是,有机聚合物树脂的主要缺点是在合成树脂时,含有合成时的杂质(如聚合物的单体、引发剂等),在进行洗脱时这些杂质可能会对分析检测带来影响^[43],导致结果不准确。Musty 等^[44]在 1974 年就开始用交联聚乙烯苯-四乙烯苯(XAD-4)填充的萃取柱对 PCBs 进行萃取吸附实验,方法回收率为 76%~88%。早期这种材料没有经过改性,回收率不高,但是以交联聚乙烯苯-四乙烯苯为载体改性的材料对 PCBs 的萃取应用前景仍然很大。

2.3 活性炭

活性炭是常见的水处理材料,具有表面积大、多

孔性等特点,尤其是炭粒中细小毛细管对有机污染物具有很强的吸附能力,并起到净化作用。活性炭能有效吸附氯代烃、有机磷和氨基甲酸酯类杀虫剂,还能吸附正硝基氯苯、萘、苯醚、乙烯、艾氏剂、二甲苯酚、苯酚、滴滴涕、烷基苯磺酸及许多酯类和芳烃化合物^[45]。Cho 等^[46]用活性炭吸附底泥中的 PCBs,建立的方法能有效地分离有机氯和 PCBs,并采用改进的活性炭实行对土壤中 PCBs 的在线监控。活性炭的不足是难以将目标物从活性炭上洗脱下来,回收率相对较低。

2.4 纳米材料

纳米材料结构单元的尺寸在 1~100 nm。由于它具有大表面的特殊效应,因此其所表现的特性,例如熔点、磁性、光学、导热、导电特性等,往往不同于该物质在整体状态时所表现的性质^[47]。纳米材料较大的吸附性,非常适合于制作固相萃取的吸附材料,并在吸附量上取得质的飞跃,此外纳米材料表面的官能团适合于进行材料改性,从而可以组装成选择性较高的吸附材料。目前作为 PCBs 吸附剂的纳米材料主要包括:碳纳米管、纳米氧化物和磁性纳米复合材料。

2.4.1 碳纳米管

碳纳米管是由碳五元环和六元环组成的圆管。碳的纳米结构使碳纳米管具有大的比表面积,它的吸附特性使其具有较大的应用潜力,也是研究最早的固相萃取的吸附材料^[48-49]。最近 Shao 等^[50]用碳纳米管结合环糊精来制备新的固相萃取材料,并用来对水体中的 4,4'-二氯联苯和 2,3,3'-三氯联苯进行预浓缩,条件优化后方法回收率分别为 95% 和 96%。我国学者 Yang 等^[51]深入解释了碳纳米管对有机物的吸附行为,认为碳纳米管具有疏水性,在吸附过程中与芳香烃结合于碳纳米管表面,加上芳香官能团的分子通过 π 电子作用与碳纳米管能形成 $\pi-\pi$ 共价键而结合在一起,因此碳纳米管将可能是一种非常好的 PCBs 吸附材料。但其缺点是价格较昂贵,不适合于在基层检测单位的大面积推广。

2.4.2 纳米氧化物

纳米氧化物具有较多的边、角和离子空穴,所以纳米氧化物材料比块体材料有着更大的比表面积和更大的反应活性。许多纳米氧化物表面既有 Lewis 酸性,又具有 Lewis 碱性。残留的表面羟基和阴/阳离子空穴也能增加纳米氧化物的表面活性^[52]。因此,对纳米氧化物的分离富集能力开展了广泛研究。例如 TiO₂,它作为一种新型纳米材料,已在众多领域

得到了广泛应用而受到关注^[53]。文献报道,用水热法制备的 TiO_2 纳米管的表面积可达 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[54],比多壁碳纳米管的比表面积高,纳米氧化物的这些特点导致了其高反应特性,可用 TiO_2 纳米管作为固相萃取吸附剂来破坏性地吸附环境样品中的有机污染物。Dasary 等^[55]用纳米 TiO_2 作为催化剂,以 H_2O_2 作为氧化剂对水中的 PCBs 进行光降解研究,分解效率达到 100%。对于环境中的污染物,最终是要采取降解而不是简单地检测,所以纳米氧化物吸附剂对治理 PCBs 环境污染有着不可替代的作用。由于其相对低廉的价格,在现场测定中非常实用。

2.4.3 磁性纳米复合材料

发展快速简便的 PCBs 前处理方法的另一个关键在于萃取材料对 PCB 进行富集后,需要较快地实现与背景样品的分离,并将富集的 PCBs 进一步洗脱下来。磁性材料则是一个很好的选择,通过外磁场控制,只需一步就可实现与背景样品的分离,可大大简化分离步骤。尤其是近年来发展较快的磁性纳米复合材料,将萃取材料和磁性材料组装在一起,使其既对目标物有很好的吸附能力,又能通过外磁场控制,实现背景的快速高效分离,简化实验步骤。

磁性纳米材料有多种结构和特性,最常见的是核壳型结构,即通常以超顺磁性的 Fe_3O_4 微粒为核,其他如 SiO_2 、 TiO_2 等氧化物萃取材料包裹在其外层形成复合材料。这些材料比表面积较大,又具有较强的 PCBs 吸附性质,可以借助 Fe_3O_4 核实现磁性分离^[56]。以该类材料为基础建立的萃取材料和磁性分离富集方法,可以快速、灵敏地实现 PCBs 的前处理,在现场分析中具有较好的应用前景。最近已有大量关于磁性纳米材料对有机物进行富集分离的报道。Zhang 等^[57]选择 C18 作为功能基团修饰 Fe_3O_4 纳米磁性粒子形成磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C18}$ 复合材料,再在其表面包覆一层亲水性的海藻酸钠分散剂,应用于富集水体中的 PCBs,方法检测限达到 2 ng/L ,回收率达到 72% ~ 108%。更重要的是这种复合材料较常规的固相萃取方法大大缩短了前处理时间。

2.5 分子印迹材料

以上介绍的一些萃取材料对 PCBs 具有极高的吸附性能,但是往往特异选择性不够。这是因为其富集原理大部分是基于物理吸附,对环境中的多种 POPs 均有较强的吸附能力,因而也存在大量的背景干扰。为了提高 PCBs 的分析准确度,减少其他杂质有机物的干扰,迫切需要发展对 PCBs 具有特异

性选择富集性能的材料。分子印迹材料(MIM)将非常适合于达到上述目标。它是对目标化合物具有特定识别能力的聚合物新材料,具有选择性高、稳定性高、使用寿命长的特点,在特定条件下又可用于水溶液中,特别是在强酸、强碱、高温、高压等极端环境中显示出不可比拟的优势。

利用分子印迹技术制备的聚合物具有分离效率高、吸附选择性好、便于功能设计等优点,特别适合于痕量物质的选择性吸附^[58]。Kubo 等^[59]利用合成的印迹聚合物选择性分离羟基多氯联苯的结构类似物,可以成功地对多氯联苯类似物进行选择性的富集。该方法简便快捷,非常适用于环境样品中痕量 PCBs 的富集分析。

3 展望

环境中痕量与超痕量 PCBs 的分析是当今环境分析领域的前沿热点课题,而实现对其快速准确的测定,分离富集步骤是最重要的。使用绿色环保的前处理技术,减少有机试剂用量,并能简化实验步骤,提高富集和分离效率,且最大程度上减少背景干扰是当前 PCBs 前处理方法发展的方向。在众多前处理方法中,固相萃取和分子印迹技术的发展最为引人注目,特别是分子印迹技术对 PCBs 具有选择性富集能力,可以大大降低背景干扰,非常适合于痕量 PCBs 的无干扰萃取。

此外,开发新型的萃取材料是发展高效快捷前处理方法的关键因素。近年来,纳米材料由于其极高的比表面积和强吸附性能,在前处理领域应用日益广泛,分子印迹萃取纳米材料将兼具高富集性和高选择性的突出优点。而为了简化分离步骤,将分子印迹萃取纳米材料赋予磁性,由此获得的磁性纳米分子印迹萃取材料,可达到宏观上磁控一步分离的目的,大大简化了前处理步骤。磁性分子印迹纳米萃取材料集高选择性、高吸附性、快速分离等优点于一身,非常适应现在超痕量 PCBs 现场环境检测的要求。

在 Fe_3O_4 磁性粒子表面经过化学修饰得到的分子印迹层,由此获得的铁磁性分子印迹聚合物核壳微球(FeMIPs)微球,兼具超顺磁性、高选择性、高富集性,非常适合于复杂体系中超痕量物质的吸附,通过外加磁场快速分离富集,整个过程见图 1,在食品、生物样品等复杂环境体系中对痕量物质的快速分离富集领域具有广阔的应用前景。

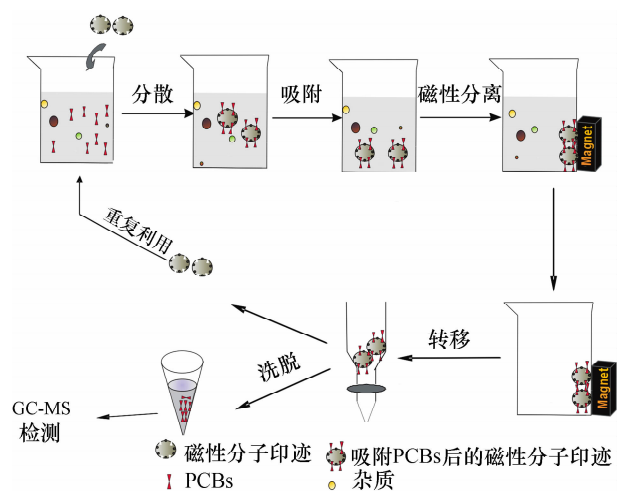


图1 吸附分离过程

Fig. 1 Adsorption and separation process

近年来,本文作者课题组致力于开发一系列磁性吸附材料用于有机污染物的分离富集,如以 Fe_3O_4 为核,高聚物为壳的具有高吸附性、高选择性、分离富集快、可重复利用的磁性吸附材料,再如结合了碳纳米管的高富集效率为核和以 Fe_3O_4 为壳的磁性纳米复合材料^[60-61]。作者期望在PCBs的分离富集中能取得良好效果,以此为基础建立一种基质固相分散的(MSPD)样品前处理方法,通过磁性分离,可以进一步提高PCBs的富集效率。这些磁性分子印迹纳米萃取材料的合成对水样中超痕量PCBs单体快速检测有重大的现实意义,也将为环境中难降解有机物前处理提供关键技术和理论基础。

4 参考文献

- [1] Jones C L, Bantz K C, Haynes C L. Partition layer-modified substrates for reversible surface-enhanced Raman scattering detection of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 394(1): 303-311.
- [2] Ward M H, Colt J S, Metayer C, Gunier R B, Lubin J, Crouse V, Nishioka M G, Reynolds P, Buffler P A. Residential exposure to polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and risk of childhood leukemia [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(6): 1007-1013.
- [3] Huang J S, Lu W H, Zou W L, Wang Y. Determination of residual polychlorinated biphenyls (PCBs) in blubber of whale by gel permeation chromatography and gas chromatography mass spectrometry [J]. *Fisheries Science*, 2009, 5(4): 8-12.
- [4] Dai L P, Cheng J, Guzalnur M, Liu L, Li J K. Liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic droplet for the determination of polychlorinated biphenyls in aqueous-samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 674: 201-205.
- [5] Wang P, Zhang Q H, Wang Y W. Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 663: 43-48.
- [6] Zhang Z L, Stewart M R. Optimized determination of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in sheep serum by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2011, 84: 487-493.
- [7] Li M T, Meng G W, Huang Q, Yin Z J, Wu M Z, Zhang Z, Kong M G. Prototype of a porous ZnO SPV-based sensor for PCB detection at room temperature under visible light illumination [J]. *Langmuir*, 2010, 26(16): 13703-13706.
- [8] Storelli M M, Perrone V G. Detection and quantitative analysis of organochlorine compounds (PCBs and DDTs) in deep sea fish liver from Mediterranean Sea Perrone [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17: 968-976.
- [9] Zhou Q, Yang Y, Ni J, Li Z C, Zhang Z J. Rapid detection of 2,3,3',4,4'-pentachlorinated biphenyls by silver nanorods-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Physica E*, 2010, 42: 1717-1720.
- [10] Wei Y, Kong L T, Yang R, Wang L, Liu J H, Huang X J. Electrochemical impedance determination of polychlorinated biphenyl using a pyrenecyclodextrin-decorated single-walled carbon nanotube hybrid [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 5340-5342.
- [11] Curren J, Bush S, Ha S, Stenstrom M K, Lau S L, Suffeta I H M. Identification of subwatershed sources for chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in the Ballona Creek watershed [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409: 2525-2533.
- [12] Kim K H, Pessah I N. Perinatal exposure to environmental polychlorinated biphenyls sensitizes hippocampus to excitotoxicity *ex vivo* [J]. *Neuro Toxicology*, 2011, 1241: 1-5.
- [13] Kashyap S M. Recovery of PCBs by liquid-liquid extraction using different solvents and its identification by GC-MS [J]. *Environment and Ecology*, 2009, 27(2): 869-871.
- [14] 刘清辉,曹霖,马军,李云木子. 气相色谱-质谱法测定水中8种多氯联苯[J]. 岩矿测试, 2010, 29(5): 523-526.

- [15] 赵荣飏,秦占芬,赵汝松,徐晓白. 水和生物样品中痕量多氯联苯的分析方法研究[J]. 分析化学,2005,33(10): 1361-1365.
- [16] Ambrosino P, Galvano F, Fogliano V, Logrieco A, Fresco R, Ritieni A. Supercritical fluid extraction of Beauvericin from maize [J]. *Talanta*, 2004, 62(3): 523-530.
- [17] Patela R N, Bandyopadhyay S, Ganesh A. Extraction of cardanol and phenol from biooils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction [J]. *Energy*, 2011, 36: 1535-1542.
- [18] Kawashima A, Watanabe S, Iwakiri R, Honda K. Removal of dioxins and dioxinlike PCBs from fish oil by countercurrent supercritical CO₂ extraction and activated carbon treatment [J]. *Chemosphere*, 2009, 75: 788-794.
- [19] 崔兆杰,赵士燕. 超临界 CO₂ 流体萃取-气相色谱法测定土壤中的类二噁英类多氯联苯[J]. 山东大学学报,2006,41(6): 185-191.
- [20] Valérie C. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2000, 19(4): 121-127.
- [21] 邵超英,张琢,施伟华. 微波辅助萃取-气相色谱测定土壤中多氯联苯[J]. 分析试验室,2009,28(9): 119-122.
- [22] 宋喜红,宋吉德,曾艳霞,李晓敏,张学超. 海洋沉积物中多氯联苯微波萃取优化条件的选择[J]. 淮海工学院学报,2009,24(4): 72-85.
- [23] Lin D S, Greenwood P F, George S, Somerfield P J, Tibbett M. The development of soil organic matter in restored biodiverse Jarrah forests of South-Western Australia as determined by ASE and GC-MS [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 1007(11): 356-374.
- [24] Zhang Y P, Yang J, Shi R H, Su Q D, Gao Y, Zhu X L. Development of an analytical method based on accelerated solvent extraction, solid-phase extraction clean-up, then GC-ECD for analysis of fourteen organochlorine pesticides in cereal crops [J]. *Chromatographia*, 2011, 73: 385-391.
- [25] 陈卫明,李庆霞,张芳,何小辉,张勤. 加速溶剂萃取-气相色谱/气相色谱-质谱法测定土壤中7种多氯联苯[J]. 岩矿测试,2011,30(1): 33-39.
- [26] 李琴,黄云,唐琴秀. 快速溶剂提取-气相色谱法测定土壤中19种多氯联苯单体[J]. 环境监测管理与技术,2008,20(6): 37-44.
- [27] Hjelmberg P S, Ghisari M, Bonefeld-Jorgensen E C. SPE-HPLC purification of endocrine-disrupting compounds from human serum for assessment of xenoestrogenic activity [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 385: 875-887.
- [28] 刘金巍,王磊,安彩秀,肖凡,查晓康,高希娟. 固相萃取-气相色谱法测定饮用水中的多氯联苯[J]. 岩矿测试,2011 30(5): 611-616.
- [29] Čonka K, Drobná B, Končan B, Petrík J. Simple solid-phase extraction method for determination of polychlorinated biphenyls and selected organochlorine pesticides in human serum [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1084: 33-38.
- [30] Rearden P, Harrington P B. Rapid screening of precursor and degradation products of chemical warfare agents in soil by solid-phase microextraction ion mobility spectrometry (SPME-IMS) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 545: 13-20.
- [31] Spietelun A, Pilarczyk M, Kloskowski A, Namiesnik J. Current trends in solid-phase microextraction (SPME) fibre coatings [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39: 4524-4537.
- [32] Carda-Broch S, Ruiz-Angel M J J, Armstrong D, Berthod A. Ionic liquid based headspace solid-phase microextraction-gas chromatography for the determination of volatile polar organic compounds [J]. *Separation Science and Technology*, 2010, 45(16): 2322-2328.
- [33] Kenessov B, Sailaukhanuly Y, Koziel J A, Carlsen Lars, Naurzybayev M. GC-MS and GC-NPD determination of formaldehyde dimethylhydrazone in water using SPME [J]. *Chromatographia*, 2011, 73: 123-128.
- [34] Jing Y, Amanda D H, Li H Z, Michael J L. Chemical techniques for assessing bioavailability of sediment-associated contaminants: SPME versus Tenax extraction [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13: 792-800.
- [35] 蒋慧,赵力. 固相微萃取-气相色谱法分析水产品中的多氯联苯[J]. 广东农业科学,2011(16): 87-93.
- [36] 池缔萍,钟仕花,郭翔宇. 自动固相微萃取-气相色谱法分析无公害海水养殖用水的多氯联苯[J]. 环境化学,2010,29(4): 7-10.
- [37] Shi Z G, Lee H K. Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with dispersive μ -solid-phase extraction for the fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82: 1540-1545.
- [38] Molíková M, Jandera P. Characterization of stationary phases for reversed-phase chromatography [J]. *Journal of Separation Science*, 2010, 33(4): 453-463.
- [39] León-González M E, Pérez-Arribas L V. Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration [J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 902(1): 3-16.
- [40] Dmitrovic J, Chan S C, Chan S H Y. Analysis of pesticides and PCB congeners in serum by GC/MS with SPE sample clean up [J]. *Toxicology Letters*, 2002, 134: 253-258.

- [41] Yang F X, Jin S W, Meng D Y, Xu Y. Solid phase extraction with pyrenebutyric acid-bonded silica for analysis of polychlorinated biphenyls in sewage water by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2010, 81: 1000 – 1005.
- [42] Bagheri H, Saraji M. Conductive polymers as new media for solid-phase extraction: Isolation of chlorophenols from water sample [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 986(1): 111 – 119.
- [43] Reichenberg F, Smedes F, Jönsson J A, Mayer P. Determining the chemical activity of hydrophobic organic compounds in soil using polymer coated vials [J]. *Chemistry Central Journal*, 2008, 2(1): 1 – 8.
- [44] Musty P R, Nickless G. Use of amberlite XAD-4 for extraction and recovery of chlorinated insecticides and polychlorinated biphenyls from water [J]. *Journal of Chromatography A*, 1974, 89(2): 185 – 190.
- [45] Treguer R, Tatin R, Couvert A, Wolbert D, Tazi-Pain A. Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation—Application to a membrane bioreactor containing activated carbon for drinking water production [J]. *Water Research*, 2010, 44(3): 781 – 788.
- [46] Cho Y M, Ghosh U, Kennedy A J, Grossman A, Ray G, Tomaszewski J E, Smithenry D W, Bridges Todd S, Luthy R G. Field application of activated carbon amendment for *in-situ* stabilization of polychlorinated biphenyls in marine sediment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3815 – 3823.
- [47] Zebarjadi M, Esfarjani K, Shakouri A. Effect of nanoparticle scattering on thermoelectric power factor [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(20): 2105 – 2108.
- [48] Takaba H, Katagiri M, Kubo M. Molecular design of carbon nanotubes for the separation of molecules [J]. *Microporous Materials*, 1995, 3(4–5): 449 – 455.
- [49] Peng X J, Li Y H, Luan Z K. Adsorption of 1, 2-dichlorobenzene from water to carbonnanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 376(1–2): 154 – 158.
- [50] Shao D D, Sheng G D, Chen C L. Removal of polychlorinated biphenyls from aqueous solutions using β -cyclodextrin grafted multiwalled carbon nanotubes [J]. *Chemosphere*, 2010, 79: 679 – 685.
- [51] Yang K, Xing B S. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110: 5989 – 6008.
- [52] Quik J T, Lynch I, Van Hoecke K, Miermans C J, de Schampelaere K A, Janssen C R, Dawson K A, Stuart M A, Van de Meent D. Effect of natural organic matter on cerium dioxide nanoparticles settling in model fresh water [J]. *Chemosphere*, 2010, 81: 711 – 715.
- [53] Jun W, Guo Y W, Liu B. Detection and analysis of reactive oxygen species (ROS) generated by nano-sized TiO_2 powder under ultrasonic irradiation and application in sonocatalytic degradation of organic dyes [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, 18: 177 – 183.
- [54] Tsai C C, Teng H S. Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment [J]. *Chemical Master*, 2004, 16: 4352 – 4358.
- [55] Dasary S S R, Saloni J, Fletcher A, Anjaneyulu Y, Yu H T. Photodegradation of selected PCBs in the presence of nano- TiO_2 as catalyst and H_2O_2 as an oxidant [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2010, 7: 3987 – 4001.
- [56] Teruhisa O, Zenta M, Kazumoto N. Sensitization of photocatalytic activity of S- or N-doped TiO_2 particles by adsorbing Fe^{3+} cations [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 302: 62 – 68.
- [57] Zhang S X, Niu H Y, Cai Y Q, Shi Y. Barium alginate caged Fe_3O_4 @C18 magnetic nanoparticles for the pre-concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters from environmental water samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 665: 167 – 175.
- [58] 李春香, 王玲玲, 徐婉珍, 李松田, 邓月华, 闫永胜. 分子印迹技术在分析化学中的应用进展 [J]. *冶金分析*, 2008, 28(12): 41 – 50.
- [59] Kubo T, Matsumoto H, Shiraiishi F, Nomachi M, Nemoto K, Hosoya K, Kaya K. Selective separation of hydroxy polychlorinated biphenyls (HO-PCBs) by the structural recognition on the molecularly imprinted polymers: Direct separation of the thyroid hormone active analogues from mixtures [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 589: 180 – 185.
- [60] Meng L H, Gan N, Li T H, Cao Y T, Hu F T, Zheng L. A three-dimensional, magnetic and electroactive nanoprobe for amperometric determination of tumor biomarkers [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2011, 12: 362 – 375.
- [61] Hou J G, Gan N, Hu H T, Zheng L, Cao Y T, Li T H. One renewable and magnetic electrochemiluminescence immunosensor based on tris (2,2'-bipyridine) ruthenium (II) modified magnetic composite nanoparticles labeled anti-AFP [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, 6: 2845 – 2858.