

引用格式:肖时宇,宋谦,曾祥英,等.顶空箭形固相微萃取快速检测水中芳烃类化合物[J].天然气地球科学,2023,34(11):2036-2043.

XIAO Shiyu, SONG Qian, ZENG Xiangying, et al. Headspace-solid phase microextraction arrow for rapid detection of aromatic hydrocarbons in water[J]. Natural Gas Geoscience, 2023, 34(11): 2036-2043.

DOI: 10.11764/j.issn.1672-1926.2023.09.004

# 顶空箭形固相微萃取快速检测水中芳烃类化合物

肖时宇<sup>1,2,3</sup>, 宋谦<sup>1,2,3</sup>, 曾祥英<sup>1,2</sup>, 张佳雯<sup>1,2</sup>, 田彦宽<sup>1,2</sup>, 于志强<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**常规/非常规油气演化过程中伴生有低分子量芳烃类化合物,在油气开采过程中这些芳烃类化合物可通过不同途径进入周边水体环境,造成潜在的生态风险。建立快速灵敏的芳烃类化合物监测技术,对于环境管理部门和生产单位日常监测以及应对意外事件,都具有重要意义。基于箭形固相微萃取(SPME Arrow)结合气相色谱—质谱技术,建立了水相中的芳烃类化合物快速分析方法。研究考察了萃取头、萃取温度、萃取时间、解吸时间和搅拌速度对SPME萃取效果的影响,结果显示,萃取头DVB/PDMS 120 μm对芳烃类化合物有较好的选择性,在萃取温度50℃、萃取时间50 min、解吸时间5 min、搅拌速度1 000 r/min下,方法重复性较好,具有良好的线性关系。该方法样品需求量少,且避免使用有机溶剂,对环境友好;操作过程简单,能够实现对芳烃类化合物的快速检测。

**关键词:**箭形固相微萃取;芳烃类化合物;页岩气

**中图分类号:**TE122.1<sup>+</sup>13

**文献标志码:**A

**文章编号:**1672-1926(2023)11-2036-08

## 0 引言

常规油气/非常规油气在演化过程中都会伴随着C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>的小分子烃类及低分子量(≤3环)芳烃类化合物(PACs)的生成,包括多环芳烃(PAHs,如萘、蒽、菲、葱等)以及烷基多环芳烃(APAHs)等化合物<sup>[1-5]</sup>。此外,在油气开采过程中使用的某些生产助剂可能也含有PACs<sup>[6]</sup>。在油气开采过程中,这些添加剂和来自地层中的伴生产物,可能会通过不同途径(如地层裂缝、返排水/生产水处理处置等)进入地下水 and 地表水<sup>[7]</sup>。已有的研究显示,除了美国环保署(EPA)列出的16种优控多环芳烃(PAHs),大量的PACs同样可以通过多种途径进入人体,富

集于人体富含脂肪的组织器官中,威胁人体健康<sup>[8]</sup>。因此,将更多的PACs纳入监管和评估体系,对于PACs风险管控具有重要的社会意义。

但由于PACs疏水性较强,在水相中多为痕量水平<sup>[9]</sup>,直接测定难度较大,在仪器分析前往往需要富集以满足仪器定量分析要求。研究人员常采用的富集方法包括固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)<sup>[10]</sup>、固相微萃取(Solid Phase Microextraction, SPME)和液液萃取<sup>[11]</sup>等。由于萃取小柱中装填的吸附材料官能团差异,SPE技术对目标化合物有较强的选择性;目标化合物富集的同时还可以去除部分干扰杂质,表现出较高的灵敏度和准确度。但是,SPE小柱大多价格较昂贵,前处理过程耗时长;

收稿日期:2023-06-15;修回日期:2023-09-04;网络首发日期:2023-09-14.

基金项目:国家重点研发计划“页岩气开采过程中特征污染物的识别与筛选”(编号:2019YFC 1805501);国家自然科学基金“页岩气开采过程中典型有机添加剂的降解转化及机理研究”(编号:42277251);广东省省级科技计划项目(编号:2023B1212060049)联合资助。

作者简介:肖时宇(1999-),男,湖南岳阳人,硕士研究生,主要从事新型污染物的环境行为研究. E-mail: xiaoshiyugig@163.com.

通信作者:田彦宽(1985-),女,河北正定人,博士,工程师,主要从事页岩油和原油中各类有机化合物的检测分析以及环境样品中各类有机污染物的筛查方法开发研究. E-mail: tianyk@gig.ac.cn.

在特定的前处理流程中,化合物结构依赖性的回收率差异显著<sup>[10]</sup>;而液液萃取对水中赋存的疏水性有机物没有选择性,也因此对于目标化合物分析易产生基质干扰;且在实验过程中需要用到大量有机溶剂,实验中产生的废液对环境不友好<sup>[11]</sup>。SPME则是建立在SPE基础之上,吸附剂涂覆在石英玻璃纤维上作为固定相,可选择性吸附并富集液体样品中的目标化合物,然后在仪器进样口直接解吸进样,操作简单,所需样品量少且无须使用有机溶剂。目前SPME技术已成功用于液体样品中多种挥发性/半挥发性有机物分析<sup>[11-18]</sup>。李广之等<sup>[19]</sup>指出,在油气化探分析领域,SPME也具有广泛的应用前景,例如可以借助油田水SPME谱图特征来判断油气属性和来源。箭形固相微萃取(SPME Arrow)相比常规SPME增加了固定相的表面积和体积,因此吸附效率和吸附量更高,富集效果更佳<sup>[20]</sup>。因此,本研究拟对顶空SPME Arrow技术进行优化,联合气相色谱—质谱(GC-MS)技术实现对水相中PACs的快速检测。

## 1 实验部分

### 1.1 标准品与试剂

10种低分子量PAHs标准品购买自安谱实验技术公司,包括萘(Nap)、蒽(Ace)、蒾(Dih)、芴(Fl)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Flua)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、蒎(Chry)。11种APAHs标样购买自Accu Standard公司,包括1-甲基萘(1-MNap)、2-甲基萘(2-MNap)、1,5-二甲基萘(1,5-DMNap)、1,6,7-三甲基萘(1,6,7-TMNap)、1-甲基菲(1-MPhe)、2-甲基菲(2-MPhe)、1-甲基蒽(1-MAnt)、9-甲基蒽(9-MAnt)、1-甲基芘(1-MPyr)、2-甲基荧蒽(2-MFlua)、7,12-二甲基苯并[a]蒽(7,12-DMBaA)。氘代PAHs(D-PAHs)购自于Supelco公司。色谱纯甲醇购自于默克公司。实验所用超纯水来自厦门锐思捷科学仪器有限公司的Unique-R10实验室超纯水系统,使用前要求电阻率为18.2 MΩ·cm。

5种涂层材料固相微萃取头购买自安捷伦科技公司,包括PDMS 250 μm(聚二甲基硅氧烷,涂层厚度250 μm)、PDMS 100 μm(聚二甲基硅氧烷,涂层厚度100 μm)、DVB/PDMS 120 μm(二乙烯基苯/聚二甲基硅氧烷,涂层厚度120 μm)、Carbon WR/PDMS 120 μm(carbon wide range/聚二甲基硅氧烷,涂层厚度120 μm)和Acrylate 100 μm(丙烯酸

酯,涂层厚度100 μm)。

### 1.2 样品萃取与仪器分析

在本文中研究中,采用模拟水样优化PACs分析方法。将PAHs和APAHs标样溶于甲醇中,再混合配置成2 μg/mL的储备标样。准确移取8 mL水样于20 mL顶空样品瓶中,加入储备标样配制成500 ng/L的模拟水样,用于目标化合物萃取条件优化,各组设置3个平行样。SPME Arrow初始条件参考KREMSER等<sup>[20]</sup>研究结果,设定如下:萃取深度为40 mm,孵化温度为50 °C,孵化时间为1 min,萃取温度为35 °C,搅拌速度为1 000 r/min,萃取时间为50 min。萃取完成后,SPME Arrow自动转入进样口解吸进样,解吸时间为5 min。

目标化合物定性定量分析在安捷伦8890-5977B气相色谱质谱联用仪上完成。采用HP-5MS UI色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm),色谱柱升温程序如下:初始温度为30 °C,保持10 min;以10 °C/min速率升温至180 °C,保持5 min;再以3 °C/min速率升温至290 °C,保持10 min。进样口温度为280 °C,不分流模式进样;载气氮气采用恒流模式,流量为1.0 mL/min。质谱采用电子轰击离子(EI)源,离子源温度为230 °C;四极杆温度为150 °C,单离子监测模式。

## 2 结果与讨论

一般而言,影响SPME萃取效果的参数主要包括萃取头、萃取温度、萃取时间、解吸时间和搅拌速度等<sup>[21]</sup>。本文研究以模拟水样中目标化合物峰面积作图,展示不同参数对目标化合物萃取效率的影响。在方法优化过程中,笔者发现相同环数PAHs表现出相似的萃取效率;相同环数APAHs也呈现相似的萃取效率,但与同环数PAHs不尽一致。由于本研究中化合物较多,包括2环-、3环-和4环-PAHs和APAHs(除非特别指明,后文统称PACs)。为简便起见,后文图中以Nap和1-MNap分别代表2环-PAHs(Nap)和APAHs(1-MNap,2-MNap,1,5-DMNap和1,6,7-TMNap)萃取效果,以Phe(Ace, Dih, Fl, Phe和Ant)和2-MPhe(1-MPhe,2-MPhe,1-MAnt和9-MAnt)、BaA(Flua, BaA, Pyr和Chry)和7,12-DMBaA(2-MFlua,7,12-DMBaA和1-MPyr)分别代表3环-及4环-PAHs和APAHs萃取效果。

### 2.1 萃取头筛选

不同型号的萃取头差异主要在于固定相以及

涂层厚度。固定相的结构及官能团决定了萃取头对不同极性化合物的差异性吸附和富集,进而明显影响萃取头对化合物的选择性和萃取效果<sup>[22]</sup>。研究显示,不同的萃取头对于本文研究中21种目标化合物有不同的选择性和萃取效果。如图1所示,PDMS 250  $\mu\text{m}$ 和PDMS 100  $\mu\text{m}$ 对2环-和3环-PACs均有较好的富集效果,但对4环-PACs富集效果均较差(RSD分别为4.0%~12.9%和9.0%~13.4%);Carbon WR/PDMS 120  $\mu\text{m}$ 仅对2环-PACs有较好的萃取效果,随着目标化合物苯环数量增加,萃取效率显著下降,峰面积较其余4种萃取头低2~3个数量级(RSD 4.3%~29.9%);Acrylate 100  $\mu\text{m}$ 对目标化合物选择性较差,方法稳定性较差(RSD为6.3%~43.7%)。

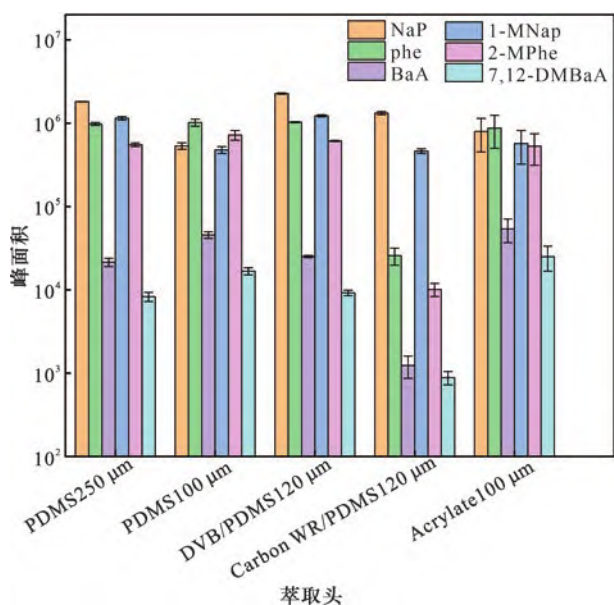


图1 不同萃取头对目标化合物萃取效果的影响  
Fig.1 Effect of different fibers on the extraction efficiencies of target compounds

DVB/PDMS 120  $\mu\text{m}$ 萃取头对2环-和3环-PACs有最好的萃取效果,对4环目标化合物富集效果较PDMS 100  $\mu\text{m}$ 和Acrylate 100  $\mu\text{m}$ 稍差,但呈现良好的重现性(RSD值为0.4%~7.5%)。综合考虑各萃取头不同萃取效率和方法稳定性,再考虑到水相中PACs分布现状(主要以低分子PAHs和AP-AHs为主,偶有检出少量高分子量PAHs)<sup>[4]</sup>。因此,本文研究选用DVB/PDMS 120  $\mu\text{m}$ 萃取头,开展进一步优化实验。

## 2.2 萃取温度筛选

萃取头对目标化合物的萃取量,与目标化合物

在样品和萃取头固定相之间的分配平衡有关,也与萃取体系温度相关。在非平衡状态下,萃取体系温度升高能促进目标化合物从液体基质释放至顶空,进而增加萃取头的萃取速率和萃取效率。但吸附是放热过程,升温可能导致目标化合物解吸,减少萃取量<sup>[23]</sup>。在选定萃取头为DVB/PDMS 120  $\mu\text{m}$ 后,本研究考察了不同萃取温度(30  $^{\circ}\text{C}$ 、35  $^{\circ}\text{C}$ 、40  $^{\circ}\text{C}$ 、50  $^{\circ}\text{C}$ 、60  $^{\circ}\text{C}$ )对目标化合物萃取效率的影响。

研究结果显示(图2,图中阴影部分表示数据的相对标准偏差RSD,下同),2环-PACs在较低温度(30~50  $^{\circ}\text{C}$ )条件下有着相似的萃取效果,并表现出良好的重现性,60  $^{\circ}\text{C}$ 条件下萃取效率显著降低,重现性也较差;随着萃取温度从30  $^{\circ}\text{C}$ 升高至50  $^{\circ}\text{C}$ ,3环-PACs萃取效率逐渐增加,在50  $^{\circ}\text{C}$ 时萃取效率达到最佳值,60  $^{\circ}\text{C}$ 时萃取效率与重现性均有所降低。对4环-PACs而言,随着萃取温度升高,萃取效率逐渐上升,但方法的稳定性显著下降。这是因为,适当提高萃取温度能提高萃取效率,但萃取是放热过程,过高的温度则会影响平衡状态下目标化合物在气相—萃取头间的分配,反而会降低化合物的萃取效率。研究人员在建立水相中多氯联苯类化合物SPME方法时也发现了类似的趋势<sup>[17]</sup>。综合考虑本文研究中目标化合物萃取效率以及方法的稳定性,选择50  $^{\circ}\text{C}$ 作为萃取温度,开展进一步的优化。

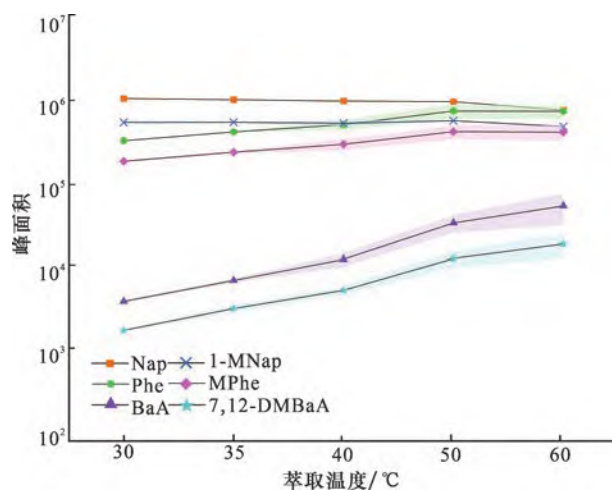


图2 萃取温度对目标化合物萃取效果的影响

Fig.2 Effect of extraction temperatures on the extraction efficiencies of target compounds

## 2.3 萃取时间筛选

SPME本质上是目标化合物在液体基质—气相—萃取头之间的吸附—分配。一般来说,在非平衡状态下,随着萃取时间延长通常会增加目标化合物在

萃取头的萃取量<sup>[24]</sup>。在选定萃取头和萃取温度后,研究考察了不同萃取时间(30 min、40 min、50 min、60 min和70 min)对各目标化合物的萃取效率的影响。

从图3中可以看出,萃取时间为30 min与40 min,2环-PACs萃取效率大致相当,40 min时表现出最优萃取效果;而后随着萃取时间延长,萃取效率缓慢下降,总体来说重现性均较好。3环-PACs萃取效率则随着萃取时间的增加而增加,萃取时间为50 min时效果最优,过长的萃取时间(60~70 min)并不能继续提高目标化合物的萃取效率,且方法的稳定性逐渐下降。在30~60 min的萃取时间内,4环-PACs萃取效率同样也呈现逐渐增加的趋势,但60 min以后,方法的稳定性明显降低。因此我们推测50 min萃取时间内大多数PAHs已经能基本达到萃取平衡,但萃取温度、萃取时间和搅拌速度等因素,依然会影响目标化合物在液体基质—顶空—萃取头间的分配与吸附—解吸过程等,进而影响方法的稳定性<sup>[16]</sup>。因此综合考虑目标化合物萃取效率以及方法稳定性,选取50 min为最佳萃取时间。

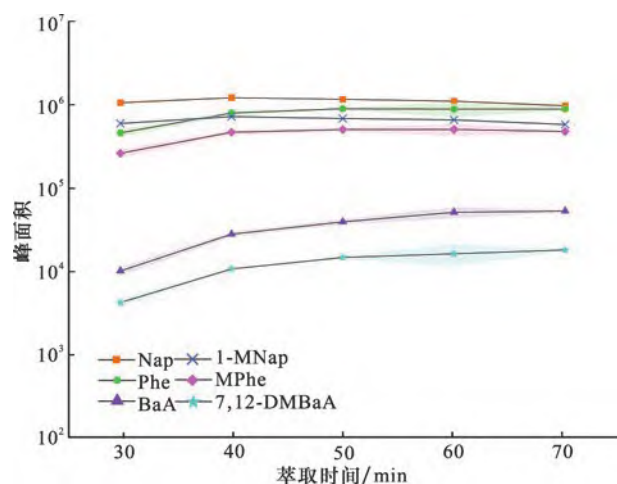


图3 萃取时间对目标化合物萃取效率的影响

Fig.3 Effect of extraction time on the extraction efficiencies of target compounds

## 2.4 解吸时间筛选

目标化合物在进样口的解吸不仅受到涂层结构与涂层厚度以及进样口温度的影响,还可能受到解吸时间的影响。适当的解吸时间能确保目标化合物从涂层中解吸出来进入仪器<sup>[25]</sup>。在选定萃取头、萃取温度和萃取时间后,考察了不同解吸时间(1 min、2 min、3 min、5 min和7 min)对目标化合物

萃取效率的影响。

由图4可见,对于挥发性较强的2环-PACs而言,在1~7 min解吸时间内,目标化合物萃取效率大致相当,且方法重现性均较好,因此我们推测影响2环-PACs解吸效果的关键因素是进样口温度而非解吸时间<sup>[26]</sup>;对于3环-PACs,较短的解吸时间(1~3 min)和较长解吸时间(7 min)均影响PACs萃取效果;随着时间延长,4环-PACs萃取效率逐渐提高,但变化也并不显著。总体而言,本研究发现解吸时间对于目标化合物萃取效率的影响并不显著,这也可能是许多研究中并不关注解吸时间的原因<sup>[13-15, 18, 27]</sup>,大多研究也都未对解吸时间进行优化筛选。综合考虑目标化合物萃取效率、方法的稳定性以及实际应用中时效性的要求,选取5 min为最优的解吸时间。

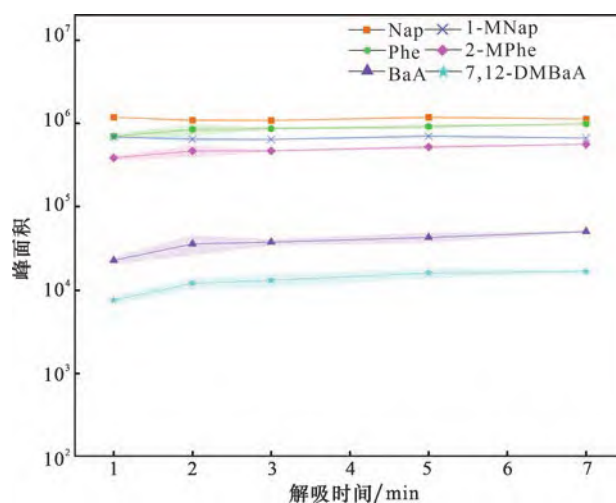


图4 解吸时间对目标化合物萃取效率的影响

Fig.4 Effect of desorption time on the extraction efficiencies of target compounds

## 2.5 搅拌速度筛选

在选定萃取头、萃取温度、萃取时间和解吸时间后,考察了不同搅拌速度(300 r/min、500 r/min、800 r/min、1 000 r/min、1 300 r/min)对目标化合物萃取效率的影响。研究结果显示(图5),2环-PACs的萃取效率先增加后降低,当搅拌速度为800 r/min时有着最佳的萃取效率;继续增加搅拌速度,萃取效率下降且稳定性明显降低。随着搅拌速度由300 r/min增加至800 r/min,3环-PACs的萃取效率和稳定性明显提高,当搅拌速度为1 000 r/min时萃取效率最佳且方法稳定性在可接受范围,但当搅拌速度为1 300 r/min时萃取效率和稳定性明显有所降低。

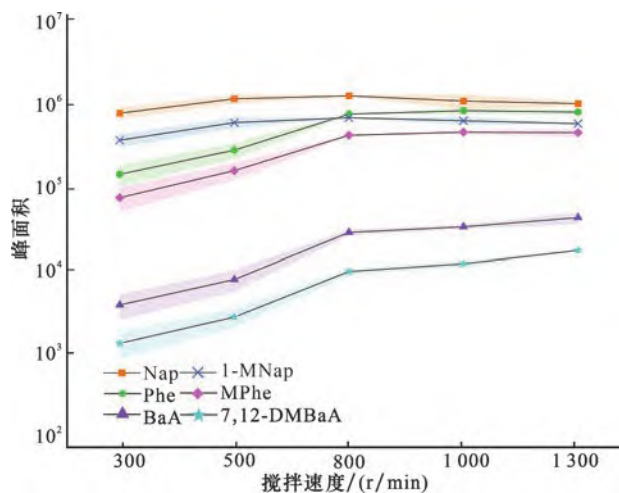


图5 搅拌速度对目标化合物萃取效果的影响

Fig.5 Effect of stirring speeds on the extraction efficiencies of target compounds

对于4环-PACs而言,随着搅拌速度增加,萃取效率逐渐提高,但过高的搅拌速度下方法稳定性反而下降。综上所述,适当的搅拌会加快样品中目标化合物分子扩散进入气相,缩短达到萃取平衡所需时间<sup>[28]</sup>。这是因为快速搅拌有助于目标化合物从液体基质扩散进入顶空,进而改善萃取效率,但过

快的速度反而会因流体剪切作用的加强,致使涂层表面的分子扩散作用受阻<sup>[18]</sup>。综合考虑本文研究中目标化合物萃取效率、方法稳定性以及实际应用中的时效性,选择1 000 r/min为搅拌速度。因此,最后筛选出的最优条件为萃取头DVB/PDMS 120  $\mu\text{m}$ 、萃取温度50  $^{\circ}\text{C}$ 、萃取时间50 min、解吸时间5 min以及搅拌速度1 000 r/min。

### 3 方法验证

#### 3.1 重复性测试、线性范围与检测限

配制浓度为500 ng/L的模拟水样( $n=6$ ),采用优化后的萃取条件进行重复性测试,除了疏水性化合物7,12-DMBaA(RSD=17%),其余PACs的RSD在7%~13%范围(表1),与文献[29-30]报道结果相似,在可接受范围。

在优化条件下,2环-/3环-PAHs在0.05~1 000 ng/L范围有良好线性关系;随着烷基取代程度增加以及PAHs稠合度增加,PACs灵敏度稍差,其工作曲线范围有一定差异(表1)。分别以3倍信噪比和10倍信噪比计算目标化合物检测限(Limit of detection,LOD)和定量限(Limit of quantification,

表1 目标化合物的线性范围、相对标准偏差、检测限与定量限

Table 1 Linear range, relative standard deviation, limit of detection, and limit of quantification of target compounds

目标化合物	线性范围/(ng/L)	LOD/(pg/L)	LOQ/(pg/L)	RSD/%	
2环芳烃	Nap	0.05~1 000	0.66	2.2	8
	1-MNap	0.05~1 000	0.51	1.7	9
	2-MNap	0.05~1 000	0.47	1.6	10
2环烷基芳烃	1,5-DMNap	0.05~1 000	6.5	22	10
	1,6,7-TMNap	0.1~1 000	6.1	20	10
	Ace	0.05~1 000	16	55	7
	Dih	0.5~1 000	24	81	8
3环芳烃	Fl	0.05~1 000	1.2	3.9	9
	Phe	0.05~1 000	0.69	2.3	8
	Ant	0.5~1 000	75	250	9
	1-MPhe	1~1 000	104	346	9
3环烷基芳烃	2-MPhe	0.5~1 000	50	168	10
	1-MAnt	1~1 000	107	356	10
	9-MAnt	1~1 000	88	293	11
	Flua	0.1~1 000	8.7	29	10
4环芳烃	Pyr	0.1~1 000	6.1	20	10
	BaA	5~1 000	495	1 650	13
	Chry	5~1 000	439	1 462	10
	2-MFlua	0.5~1 000	59	197	12
4环烷基芳烃	1-MPyr	0.5~1 000	87	291	12
	7,12-DMBaA	5~1 000	224	745	17

注:LOD:检测限 Limit of Detection;LOQ:定量限 Limit of Quantification;RSD:相对标准偏差 Relative standard Deviation

LOQ),范围分别为0.66~495 pg/L和1.7~1 650 pg/L(表1)。

### 3.2 方法应用

采用优化后的方法,测试了不同水样中PACs含量水平和组成特征。水样包括采自于四川盆地页岩气开采区域的地下水(GW,  $n=3$ )和地表水(SW1)、典型纳污河流地表水(SW2)以及实验室所用超纯水( $n=1$ )。

超纯水中并未检测出任何一个目标化合物,地下水和地表水中则检出部分目标化合物(表2)。从表2中可以看出,页岩气开采区域地下水和地表水

表2 地下水和表层水中PACs含量(单位:ng/L)

Table 2 Occurrence of target PACs in groundwater and surface water (Unit:ng/L)

目标化合物	GW1	GW2	GW3	SW1	SW2
Nap	14.7	15.4	14.4	2.10	54.3
1-MNap	1.21	1.34	0.99	2.03	8.45
2-MNap	2.09	2.04	1.56	3.71	21.0
1,5-DMNap	ND	ND	ND	ND	ND
1,6,7-TMNap	0.181	0.160	0.131	0.920	7.2
Ace	0.365	0.305	0.211	ND	ND
Dih	0.373	0.384	0.456	ND	0.695
Fl	0.530	0.426	0.506	4.22	3.06
Phe	0.964	0.657	0.815	3.61	2.28
Ant	ND	ND	ND	0.376	0.266
1-MPhe	ND	ND	ND	3.41	0.829
2-MPhe	ND	ND	ND	0.876	0.532
1-MAnt	ND	ND	ND	ND	5.11
9-MAnt	ND	ND	ND	ND	0.105
Flua	0.949	0.620	0.636	0.777	0.953
Pyr	1.09	0.636	0.497	LOD	0.599
BaA	3.95	2.83	3.40	ND	ND
Chry	3.67	2.66	3.15	ND	ND
2-MFlua	1.33	0.841	0.713	ND	0.523
1-MPyr	0.991	0.553	0.546	ND	0.262
7,12-DMBaA	3.12	2.39	2.94	ND	ND

注:ND:未检出 Not Detected;LOD:检测限 Limit of Detection

中普遍检出Nap及其低烷基取代PACs以及3环-/4环-PAHs,这与普通自然水体中PAHs分布特征并不一致<sup>[25]</sup>。而在纳污河流表层水(SW2)中,普遍检出了大部分的目标化合物,尤其是较高含量水平的萘系列目标化合物,如Nap(54.3 ng/L)、2-MNap(21.0 ng/L)、1-MNap(8.45 ng/L)和1,6,7-TMNap(7.2 ng/L)。研究结果揭示出页岩气开采废水对纳污水体的影响。通过实际样品分析,表明本研究

建立的分析很适合常规/非常规油气开采相关废水的快速检测。

## 4 结论

本文研究将顶空SPME Arrow技术与GC-MS技术结合,建立了快速监测水体中PAHs以及烷基取代PAHs的分析方法。研究结果显示,DVB/PD-MS 120  $\mu\text{m}$ 萃取头对PACs具有良好选择性和富集效果,在萃取温度50  $^{\circ}\text{C}$ 、萃取时间50 min以及搅拌速度1 000 r/min条件下,可有效萃取水中PACs。该方法无需任何前处理过程,避免了有机溶剂的使用,分析所需样品量小,非常适合管理部门和生产单位日常监测和应急检测分析。

### 参考文献(References)

- [1] WANG C P, SUN H W, CHANG Y, et al. PAHs distribution in sediments associated with gas hydrate and oil seepage from the Gulf of Mexico[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(12): 2714-2723.
- [2] MARVIN C H, BERTHIAUME A, BURNISTON D A, et al. Polycyclic aromatic compounds in the Canadian environment: Aquatic and terrestrial environments[J]. Environmental Pollution, 2021, 285: 117442.
- [3] KHAN N A, ENGLE M, DUNGAN B, et al. Volatile-organic molecular characterization of shale-oil produced water from the Permian Basin[J]. Chemosphere, 2016, 148: 126-136.
- [4] OREM W, TATU C, VARONKA M, et al. Organic substances in produced and formation water from unconventional natural gas extraction in coal and shale[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 126: 20-31.
- [5] ARAKA P P, OKPARANMA R N, AYOTAMUNO J M. Diagnostic screening of organic contaminant level in solidified/stabilized pre-treated oil-based drill cuttings[J]. Heliyon, 2019, 5(10): e02644.
- [6] 李开环. 涪陵地区页岩气开采固体废物污染特性及资源化环境风险研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2018:9-11.  
LI K H. Study on Solid Waste Pollution Characteristics and Resource Environmental Risk of Shale Gas Exploitation in Fuling Area[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2018: 9-11.
- [7] YOST E E, STANEK J, DEWOSKIN R S, et al. Estimating the potential toxicity of chemicals associated with hydraulic fracturing operations using quantitative structure-activity relationship modeling[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7732-7742.

- [8] ANDERSSON J T, ACHTEN C. Time to say goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an up-to-date use of PACs for environmental purposes[J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015, 35(2-4): 330-354.
- [9] JESUS F, PEREIRA J L, CAMPOS I, et al. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons distribution in freshwater ecosystems and their toxicity to benthic fauna[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 820: 153282.
- [10] 樊成. 3种固相萃取新技术在食品检测前处理中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(14): 4678-4684.
- FAN C. Applications of 3 new solid phase extraction technologies[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(14): 4678-4684.
- [11] 武法伟, 袁鹏辉, 陈明晓, 等. 对比液液萃取与固相萃取在气相色谱—串联质谱法检测水中 27 种半挥发性有机污染物中的应用[J]. *分析实验室*, 2017, 36(9): 1042-7.
- WU F W, YUAN P H, CHEN M X, et al. Comparison of liquid-liquid extraction and solid phase extraction in the analysis of 27 semivolatile organic compounds in water by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2017, 36(9): 1042-1047.
- [12] LI Y, LIU Y, SUN X, et al. Research progress on sample pretreatment techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(8): 1460-1469.
- [13] 刘志刚, 韩琳, 谢晓林, 等. 顶空固相微萃取 GC-MS 法分析 8 种猕猴桃果酒成分[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(21): 121-127.
- LIU Z G, HAN L, XIE X L, et al. Aromatic components in eight kiwi fruit wines by headspace solid-phase microextraction and GC-MS [J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(21): 121-127.
- [14] 马小杰, 李明芳, 左安飞. 顶空—箭形固相微萃取—气相色谱—质谱法测定水中松节油的含量[J]. *理化检验—化学分册*, 2022, 58(7): 848-851.
- MA X J, LI M F, ZUO A F. Determination of turpentine in water by GC-MS after headspace arrow-shaped solid-phase microextraction[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2022, 58(7): 848-851.
- [15] 陈静静, 张卓然, 于剑峰, 等. 柚子皮生物炭质用于河水中苯系物的固相微萃取 [J]. *色谱*, 2022, 40(11): 1031-1038.
- CHEN J J, ZHANG Z R, YU J F, et al. Solid phase microextraction of benzenes in river water by pomelo peel biochar[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2022, 40(11): 1031-1038.
- [16] 马明广, 魏云霞. 钛丝原位组装固相微萃取涂层与高效液相色谱联用测定多环芳烃[J]. *应用化学*, 2020, 37(2): 218-226.
- MA M G, WEI Y X. Fabrication of solid phase microextraction fibers of titanium wires and its application[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2020, 37(2): 218-226.
- [17] 宋明, 赵行行. 刻蚀不锈钢丝固相微萃取-气相色谱法检测海水中多氯联苯[J]. *应用海洋学学报*, 2023, 42(1): 128-133.
- SONG M, ZHAO H H. Determination of polychlorinated biphenyls in seawater samples by etched stainless steel wire solid-phase microextraction-gas [J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2023, 42(1): 128-133.
- [18] 蒋慧, 李健生, 胡兴茹, 等. 基于有序介孔碳涂层的固相微萃取法测定水中多环芳烃[J]. *环境化学*, 2017, 36(6): 1288-1294.
- JIANG H, LI J S, HU X R, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using solidphase microextraction with ordered mesoporous carbon coating[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(6): 1288-1294.
- [19] 李广之, 胡斌. 中国油气化探分析技术新进展与发展方向 [J]. *天然气地球科学*, 2013, 24(6): 1171-1185.
- LI G Z, HU B. The latest progress of the analytical techniques of the petroleum geochemical exploration in China: Problems and development direction [J]. *Natural Gas Geoscience*, 2013, 24(6): 1171-1185.
- [20] KREMSER A, JOCHMANN M A, SCHMIDT T C. PAL SPME Arrow-evaluation of a novel solid-phase microextraction device for freely dissolved PAHs in water [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(3): 943-952.
- [21] 李洪达. 新型固相微萃取纤维结合气相色谱检测环境样品中的多环芳烃类和硝基苯类污染物 [D]. 保定: 河北农业大学, 2021: 2-4.
- LI H D. Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitrobenzene Pollutants in Environmental Samples by Solid-phase Microextraction Fiber Combined with Gas Chromatography [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2021: 2-4.
- [22] 王梦婷. 新型固相微萃取纤维萃取结合气相色谱检测食品和环境样品中的污染物残留 [D]. 保定: 河北农业大学, 2019: 2-6.
- WANG M T. Determination of Some Pollutants in Food and Environmental Samples by Solid Phase Microextraction with New Fibers Combined with Gas Chromatography [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2019: 2-6.
- [23] YANG L, ZHANG J, ZHAO F Q, et al. Electrodeposition of self-assembled poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) @gold nanoparticles on stainless steel wires for the headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic determination of several polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1471: 80-86.
- [24] SIKUTEN I, STAMBUK P, KAROGLAN KONTIC J, et al. Optimization of SPME-arrow-GC/MS method for determination of free and bound volatile organic compounds from grape skins [J]. *Molecules*, 2021, 26(23): 7409.

- [25] ZHANG N, HUANG C, FENG Z, et al. Metal-organic framework-coated stainless steel fiber for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1570: 10-18.
- [26] 张文敏, 李青青, 方敏, 等. 中空结构的双金属有机骨架材料作为固相微萃取纤维涂层用于多环芳烃的高灵敏检测[J]. *色谱*, 2022, 40(11): 1022-1030.
- ZHANG W M, LI Q Q, FANG M, et al. Hollow bimetal-organic framework material as solid-phase microextraction fiber coating for highly sensitive detection of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2022, 40(11): 1022-1030.
- [27] 叶元坚, 郑煜, 蔡锦安, 等. 超声提取辅助顶空式固相微萃取/气相色谱-质谱法测定塑胶跑道面层中7种挥发性硫化物[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(2): 271-275.
- YE Y J, ZHENG Y, CAI J A, et al. Detection of 7 volatile sulfur compounds in plastic track surface by ultrasonic extraction-HS-SPME/GC-MS technique[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(2): 271-275.
- [28] WANG Q, WU H, LV F, et al. A headspace sorptive extraction method with magnetic mesoporous titanium dioxide@covalent organic frameworks composite coating for selective determination of trace polychlorinated biphenyls in soils[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1572: 1-8.
- [29] MALEKI S, HASHEMI P, ADELI M. A simple and portable vacuum assisted headspace solid phase microextraction device coupled to gas chromatography based on covalent organic framework/metal organic framework hybrid for simultaneous analysis of volatile and semi-volatile compounds in soil [J]. *Journal of Chromatography A*, 2023, 1705: 464195.
- [30] JIANG H, HU X, LI Y, et al. Large-pore ordered mesoporous carbon as solid-phase microextraction coating for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous media [J]. *Talanta*, 2019, 195: 647-654.

## Headspace-solid phase microextraction arrow for rapid detection of aromatic hydrocarbons in water

XIAO Shiyu<sup>1,2,3</sup>, SONG Qian<sup>1,2,3</sup>, ZENG Xiangying<sup>1,2</sup>, ZHANG Jiawen<sup>1,2</sup>, TIAN Yankuan<sup>1,2</sup>, YU Zhiqiang<sup>1,2</sup>

(1. *State Key Laboratory of Organic Geochemistry / Guangdong Key Laboratory of Environment and Resources, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;*

2. *CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, China;*

3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

**Abstract:** Conventional/unconventional oil and gas evolution are often associated with generation and formation of low molecular weight polycyclic aromatic compounds (PACs). During conventional/unconventional oil and gas extraction, these PACs may enter the surrounding water environment through different pathways resulting in potential ecological risk. There is great concern for rapid monitoring of PACs with highly sensitivity and resultant response to emerging pollution. In this study, a rapid analytical method for PACs in aqueous matrix has been developed based on solid phase microextraction (SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry. The nature of fiber, extraction temperature, extraction time, desorption time and stirring speed on the extraction effect of SPME were investigated, and the results showed that the fiber DVB/PDMS 120  $\mu\text{m}$  had good selectivity for PACs, excellent repeatability has been achieved under the optimization conditions, eg., extraction temperature of 50  $^{\circ}\text{C}$ , extraction time of 50 min, desorption time of 5 min, and stirring speed of 1 000 rpm. Our results demonstrated that SPME arrow acted as environmentally friendly method for rapid detection of PACs.

**Keywords:** Solid phase microextraction arrow; Polycyclic aromatic compounds; Shale gas

**Foundation items:** The National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2019YFC1805501); the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 42277251); the Guangdong Foundation for Program of Science and Technology Research (Grant No.2023B1212060049).