

共价有机框架衍生多孔碳固相 微萃取纤维结合气相色谱法 测定水样中的邻苯二甲酸酯

张莹¹, 赵金凤¹, 费哲奇¹, 连丽丽², 娄大伟¹, 王希越¹

(1. 吉林化工学院化学与制药工程学院, 吉林 132022; 2. 广西职业工业技术学院分析化学系, 南宁 530001)

摘要 以4-甲酰基苯硼酸(FPBA)和2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪(TAPT)为单体, 通过溶剂热法制备了共价有机框架(COF)FPBA-TAPT, 将其直接热解后获得衍生多孔碳材料(PC)FTPC. 傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、拉曼光谱及扫描电子显微镜(SEM)表征结果显示, 该材料呈球形, 表面呈褶皱结构, 比表面积为499 m²/g. 利用溶胶-凝胶法将其涂覆在不锈钢丝表面制得固相微萃取纤维, 结合气相色谱法建立了测定水样中邻苯二甲酸酯(PAEs)的方法. 对萃取和解吸条件进行优化后, 该方法具有较宽的线性范围(0.5~100 μg/L)、较低的检测限(0.018~0.106 μg/L)和良好的稳定性(相对标准偏差, RSD≤7.8%). 将该方法用于3种水样中PAEs的检测, 低(5 μg/L)、中(10 μg/L)及高(50 μg/L)加标回收率为79.5%~123.9%, RSD为1.1%~12.2%, 表明该方法具有良好的准确性, 可实现水体中PAEs的有效定量分析.

关键词 固相微萃取; 多孔碳; 共价有机框架; 邻苯二甲酸酯

中图分类号 O657.7

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240137

Determination of Phthalates in Water by Covalent Organic Framework Derived Porous Carbon Solid Phase Microextraction Fiber Combined with Gas Chromatography

ZHANG Ying¹, ZHAO Jinfeng¹, FEI Zheqi¹, LIAN Lili², LOU Dawei^{1*}, WANG Xiyue^{1*}

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology,

Jilin 132022, China; 2. Department of Analytical Chemistry,

Guangxi Vocational & Technical Institute of Industry, Nanning 530001, China)

Abstract The covalent organic framework (COF) FPBA-TAPT was synthesized with 4-formylphenylboronic acid (FPBA) and 2,4,6-tris(4-aminophenyl)-1,3,5-triazine (TAPT) as monomer by the solvothermal reaction. Then the porous carbon material (FTPC) was prepared by direct pyrolysis of FPBA-TAPT precursor. The FTPC was then characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometer (XRD), Raman spectrum and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the material was spherical and its surface was wrinkled. Its specific surface area is 499 m²/g. It served as a coating modified on the surface of stainless steel wire by

收稿日期: 2024-03-25. 网络首发日期: 2024-05-29.

联系人简介: 王希越, 女, 博士, 讲师, 主要从事样品前处理方面的研究. E-mail: wangxiyue119@163.com

娄大伟, 男, 博士, 教授, 主要从事样品前处理方面的研究. E-mail: dwlou@hotmail.com

基金项目: 吉林省自然科学基金(批准号: YDZJ202201ZYTS460)、吉林省科技发展计划项目(批准号: 20230201147GX)和广西省自然科学基金(批准号: 2023GXNSFAA026481)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Jilin Province, China(No.YDZJ202201ZYTS460), the Science and Technology Development Plan Project of Jilin Province, China(No.20230201147GX) and the Natural Science Foundation of Guangxi Autonomous Region, China(No.2023GXNSFAA026481).

sol-gel technique to obtain a solid phase microextraction (SPME) fiber to determine phthalates (PAEs) in water samples coupled with gas chromatography. Under the optimized conditions, the method has a wide linear range (0.5—100 $\mu\text{g/L}$), low limits of detection (0.018—0.106 $\mu\text{g/L}$), and good stability ($\text{RSD} \leq 7.8\%$). The method was applied to detecting PAEs in three water samples. The spiked recoveries of low (5 $\mu\text{g/L}$), medium (10 $\mu\text{g/L}$) and high (50 $\mu\text{g/L}$) were 79.5%—123.9% and relative standard deviation (RSD) was 1.1%—12.2%, indicating that the method has a good accuracy and can achieve an effective quantitative analysis of PAEs in water.

Keywords Solid phase microextraction; Porous carbon; Covalent organic framework; Phthalate

邻苯二甲酸酯(PAEs)通常分为低分子量和高分子量PAEs^[1]. 化妆品和个人护理产品是人类接触低分子量PAEs的主要来源^[2], 高分子量PAEs主要用作塑料中的增塑剂, 以增加柔韧性和透明度^[1]. 由于PAEs不易与聚合物基质化学结合, 当PAEs接触到水、油脂等时极易溶出, 进而从原材料扩散并缓慢迁移到周围环境中^[3,4], 长期接触会导致内分泌系统功能障碍、代谢紊乱及影响肺功能等, 对人类的健康产生危害^[5-7], 所以环境中PAEs的检测至关重要. 但实际样品基质通常比较复杂, 而对于痕量的PAEs, 仪器灵敏度难以实现其准确定量, 合适的样品前处理方法在痕量PAEs检测中必不可少.

PAEs常见的前处理技术主要有液-液萃取^[8]、固相萃取^[9](SPE)、分散固相萃取^[10](DSPE)和固相微萃取(SPME)^[11]等. 其中, 液-液萃取法是早期普遍使用的一种样品前处理技术, 其萃取过程中有机溶剂的消耗量大, 容易对环境造成二次污染^[12], 且操作繁琐; SPE主要包括活化、上样、淋洗和洗脱4个步骤, 操作较繁琐, 溶剂消耗量较大; DSPE是由SPE发展而来的, 避免了其吸附剂易堵塞的缺点, 但吸附剂吸附目标物后也需要洗脱. SPME技术是20世纪90年代发展起来的一种新型的样品前处理技术^[13], 操作过程中无需使用有机溶剂, 受基体影响小, 集采样、提取、浓缩和进样于一体^[14], 操作简单, 且克服了传统样品前处理技术的缺点, 是一种经济、绿色环保的样品前处理方法^[15], 被广泛用于各种痕量污染物的萃取分析. 萃取涂层是影响其萃取效率、萃取稳定性和适用性的重要因素^[16], 因此近年来其新型涂层的开发成为研究热点.

目前, 各种新型材料包括金属有机框架、共价有机框架(COF)、分子印迹聚合物和衍生多孔碳(PC)等已被开发作为SPME的涂层材料^[17]. 其中, 衍生PC具有结构可控、高比表面积和良好的化学稳定性等优点^[17,18], 是一种很有前景的SPME涂层材料. 在众多制备衍生PC的材料中, COF是一类新兴的有机聚合物, 具有可控的孔径、可调的孔隙几何形状以及丰富的官能团^[19-21], 使其成为制备具有高表面积、可控结构和掺杂杂原子的PC的优良前体^[18]. Huang等^[18]以COF-5为前体, 制备了具有高比表面积(1460 m^2/g)及独特的分级孔隙结构(具有微孔、中孔和大孔的3D框架)的硼掺杂PC(BC-MS-700-14). 该材料具有优异的电容性能及储氢性能, 在10 mV/s时比电容为160 F/g. Huang等^[19]将TpPa-1在1000 $^\circ\text{C}$ 下直接热解, 制备了具有层状结构和高比表面积(435.6 m^2/g)的PC(TpPa-1-1000), 用于萃取水中四环素, 饱和吸附量为285 mg/g. Liu等^[22]以TpPa-1为前驱体, 在800 $^\circ\text{C}$ 下碳化合成了磁性氮掺杂多孔碳(M-NPC-800). 该材料具有较高的比表面积(509 m^2/g), 对水中的磺胺嘧啶具有优异的吸附能力, 吸附容量为143 mg/g. Yan等^[23]以TpPa-1为模板直接热解制备了COF衍生PC, 并将其用作SPME纤维涂层, 实现了土壤中8种痕量多环芳烃的定量分析. 该方法具有较宽的线性范围(30~30000 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和较低检测限(LOD, 3.12~8.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$). COF衍生PC被广泛应用于电化学^[24]、吸附^[22]及催化^[25]等领域, 但作为SPME涂层材料用于PAEs的萃取分析还鲜见报道.

本文以4-甲酰基苯硼酸(FPBA)和2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪(TAPT)为单体, 通过溶剂热反应制备了COF(FPBA-TAPT), 将其直接热解获得衍生PC(FTPC). 以FTPC为涂层制备SPME装置, 与气相色谱联用, 建立了SPME-GC-FID方法, 用于检测水样中5种PAEs.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP, 分析标准品)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP, 纯度 > 99.5%)、邻苯二甲酸

二正戊酯(DPeP, 分析标准品)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP, 分析标准品)、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP, 分析标准品)、对羟基苯甲酸甲酯(MP, 分析标准品)、对羟基苯甲酸乙酯(EP, 分析标准品)、对羟基苯甲酸异丙酯(IPP, 99%)、对羟基苯甲酸丙酯(PP, 分析标准品)、4-甲酰苯硼酸(纯度97%)、2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪(纯度 $\geq 95\%$)、二氧六环(纯度 $\geq 99.5\%$)、1,3,5-三甲苯(纯度 $\geq 98\%$)、甲基三甲氧基硅烷(纯度98%)、二氯甲烷(纯度99.5%)和三氟乙酸(色谱纯, 纯度 $\geq 99.5\%$), 上海阿拉丁公司; 聚二甲基硅氧烷, 天津希恩思生化科技有限公司; 正己烷(色谱纯, 纯度 $\geq 99.5\%$), 天津市永大化学试剂有限公司。

Agilent 7890B型气相色谱仪(GC), 配备FID检测器, HP-5型毛细管柱, 美国Agilent公司; FTIR920型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 天津市拓普仪器有限公司; Gemini SEM 300型扫描电子显微镜(SEM), 德国蔡司公司; Discovery SDT650型TG-DSC高温同步热分析仪(TG), 美国沃特斯公司; D8 FOCUS型X射线衍射仪(XRD), 德国布鲁克公司; LabRAM HR Evolution拉曼光谱, 日本Horiba公司; ASAP 2460型全自动比表面及孔隙度分析仪(BET), 美国Micromeritics公司。

1.2 实验过程

1.2.1 色谱检测条件 采用GC-FID检测5种PAEs的浓度。色谱柱: Agilent HP-5型毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m); 载气为高纯N₂气; 进样口温度270 $^{\circ}$ C; 不分流进样; 升温程序: 初始温度70 $^{\circ}$ C, 以20 $^{\circ}$ C/min速率升温至200 $^{\circ}$ C, 再以5 $^{\circ}$ C/min速率升温至230 $^{\circ}$ C, 保持3 min; 柱流量6.5 mL/min; 检测器温度300 $^{\circ}$ C。

1.2.2 标准溶液的配制 1000 mg/L PAEs标准储备液: 分别取10 mg标准品(DIBP, DBP, DPeP, BBP和DEHP)溶解于10 mL正己烷溶液中, 配制成1000 mg/L的PAEs标准储备液, 置于4 $^{\circ}$ C冰箱中密封避光储存。

100 mg/L PAEs混合标准溶液: 分别取200 μ L上述5种PAEs标准储备液于小瓶中, 再加入1 mL正己烷溶液, 配制成100 mg/L的PAEs混合标准溶液, 现用现配, 于4 $^{\circ}$ C冰箱中密封避光储存。

1000 mg/L对羟基苯甲酸酯(PBs)标准储备液: 分别取10 mg的标准品(MP, EP, IPP和PP)溶解于10 mL乙腈溶液中, 配制成1000 mg/L的PBs标准储备液, 放置于4 $^{\circ}$ C冰箱中密封避光储存。

100 mg/L PBs混合标准溶液: 分别取200 μ L上述4种PBs标准储备液于小瓶中, 再加入1.2 mL乙腈溶液, 配制成100 mg/L的PBs混合标准溶液, 现用现配, 于4 $^{\circ}$ C冰箱中密封避光储存。

1.2.3 FTPC的制备 首先参照文献[26]方法制备FPBA-TAPT材料。称取100 mg TAPT和130 mg FPBA, 溶解于10 mL二氧六环和均三甲苯溶液(体积比1:1)中, 超声混合均匀后, 转移到反应釜中, 置于120 $^{\circ}$ C烘箱中反应72 h; 冷却至室温, 依次用二氧六环和二氯甲烷清洗、离心, 在70 $^{\circ}$ C下真空干燥12 h, 得到淡黄色粉末状FPBA-TAPT材料。最后, 将FPBA-TAPT材料置于管式炉中, 在氮气氛围下于700 $^{\circ}$ C煅烧2 h, 冷却至室温后用大量超纯水清洗, 于70 $^{\circ}$ C下真空干燥12 h, 得到FTPC。

1.2.4 溶胶-凝胶溶液的制备 向离心管中分别加入100 μ L二氯甲烷、100 μ L甲基三甲氧基硅烷、100 μ L聚二甲基硅氧烷和30 mg的FTPC, 涡旋使其充分混合, 再加入80 μ L三氟乙酸(95%水溶液), 再次涡旋处理, 得到FTPC溶胶-凝胶溶液。

1.2.5 SPME装置的制备 取一根长为10 cm的不锈钢丝(直径为0.3 mm), 将其一端(2 cm)浸入氢氟酸溶液中处理30 min后, 用超纯水清洗不锈钢丝表面, 待其干燥后浸入FTPC溶胶-凝胶溶液中并旋转20次, 取出后于室温下干燥3 min, 重复该操作6次后于室温下放置24 h, 再放入280 $^{\circ}$ C烘箱中处理2 h, 得到FTPC涂层纤维。将涂层纤维插入1 mL注射器中, 制得SPME装置。使用前, 在氮气保护下置于280 $^{\circ}$ C的气相色谱进样口老化2 h。

1.2.6 萃取及解吸过程 采用直接浸入SPME(DI-SPME)的方式萃取PAEs。取20 μ L混合标准溶液(100 mg/L)置于30 mL的棕色小瓶中, 加入超纯水稀释至20 mL, 放入转子, 并用带有聚四氟乙烯的盖子密封, 将制备的SPME装置插入棕色小瓶中, 再将其置于磁力搅拌水浴锅中进行萃取。待萃取达到平衡后取下SPME装置, 直接插入气相色谱仪进样口热解吸, 在氮气辅助下热解吸会使PAEs进入气相

色谱仪, 从而进行分离分析.

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图1(A)为FPBA-TAPT, FPBA和TAPT的FTIR光谱图. 3410和1705 cm^{-1} 处为FPBA的O—H伸缩振动峰和C=O的伸缩振动峰; 3463和815 cm^{-1} 处为TAPT的N—H伸缩振动峰和三嗪单元的环平面弯曲振动吸收峰; 在合成的COF中O—H, C=O和N—H 3个峰消失, 与文献[26]报道一致; 815 cm^{-1} 处三嗪单元的环平面弯曲振动吸收峰得以保留^[14]; 744和1594 cm^{-1} 处出现六元 B_3O_3 硼氧杂环和亚胺的特征峰^[26], 进一步证明FPBA-TAPT已被合成.

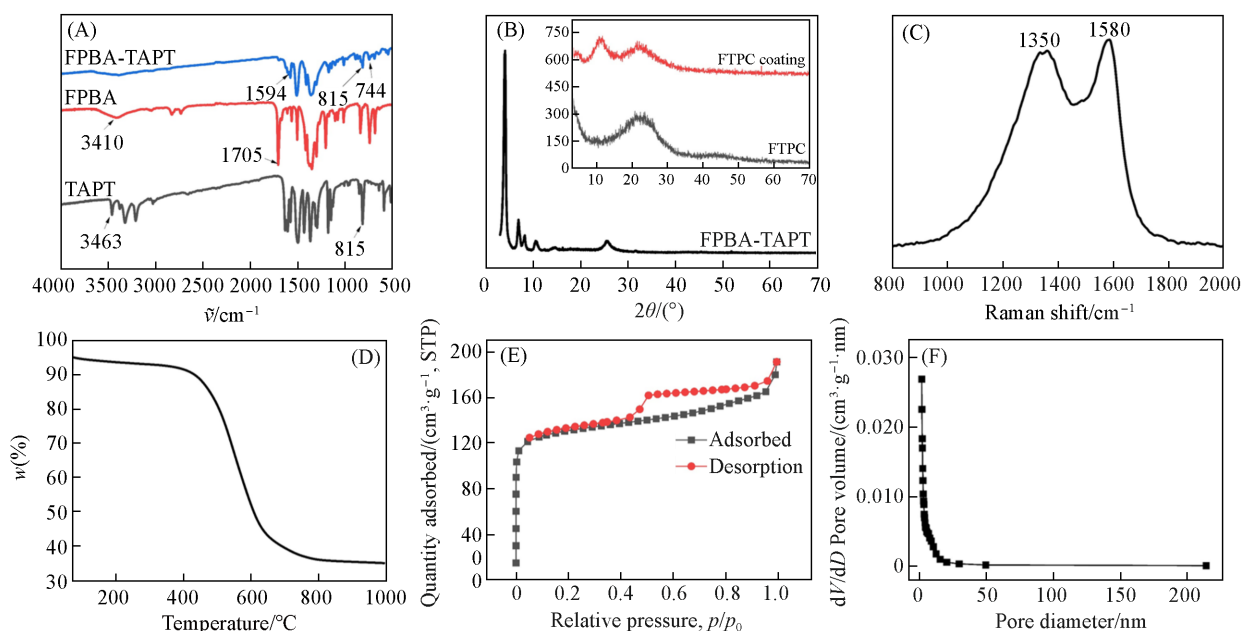


Fig. 1 FTIR spectra of FPBA-TAPT, FPBA and TAPT(A), XRD patterns of FPBA-TAPT, FTPC and FTPC coating(B), Raman spectrum of FTPC(C), TG curve of FTPC coating(D), nitrogen adsorption-desorption curves(E) and pore size distributions(F) of FTPC

图1(B)为FPBA-TAPT, FPBA和TAPT的XRD谱图. 可以看出, FPBA-TAPT材料高度结晶. $2\theta=22^\circ$ 处出现的宽峰对应(002)晶面^[27], 表明碳化后的FTPC以无定形结构为主. FTPC涂层在 $2\theta=22^\circ$ 处同样有宽峰, 说明凝胶并未改变FTPC的性质.

图1(C)为FTPC的拉曼光谱图. 1350和1580 cm^{-1} 附近各有一个尖锐峰, 分别对应D峰和G峰, 其强度比(I_D/I_G)为0.94, 表明该材料具有石墨化结构和无定型碳结构.

由于热解吸通常需要在高温下进行, 因此涂层的热稳定性会影响SPME纤维的使用寿命和分析重复性. 实验中通过热重分析法(TG)对FTPC涂层的热稳定性进行了分析. 图1(D)为由纤维上刮下的FTPC涂层的热重分析图, 可见当温度为300 $^\circ\text{C}$ 时, FTPC涂层的质量损失约为7%, 说明该涂层具有良好的热稳定性.

图1(E)为FTPC材料的氮气吸附-脱附等温线, 其Brunauer-Emmett-Teller(BET)表面积为499 m^2/g . 图1(F)所示FTPC的孔径分布曲线表明, 该材料具有微孔和介孔结构.

图2为FPBA-TAPT, FTPC及其SPME涂层的SEM照片和FTPC所含元素的分布图. 对比图2(A)和(B)发现, 碳化后FTPC表面变粗糙, 有明显的褶皱形貌. 从图2(C)和(D)可以看出, 不锈钢丝原本表面光滑, 经氢氟酸腐蚀后, 表面更加粗糙, 有利于涂层的涂覆. 从图2(E)可以看出, FTPC与溶胶-凝胶溶液充分混合, 均匀地涂敷在不锈钢丝表面. 此外, 图2(F)表明B, O, N元素已掺杂到PC中, 且B, C, O和N元素在FTPC中均匀分布.

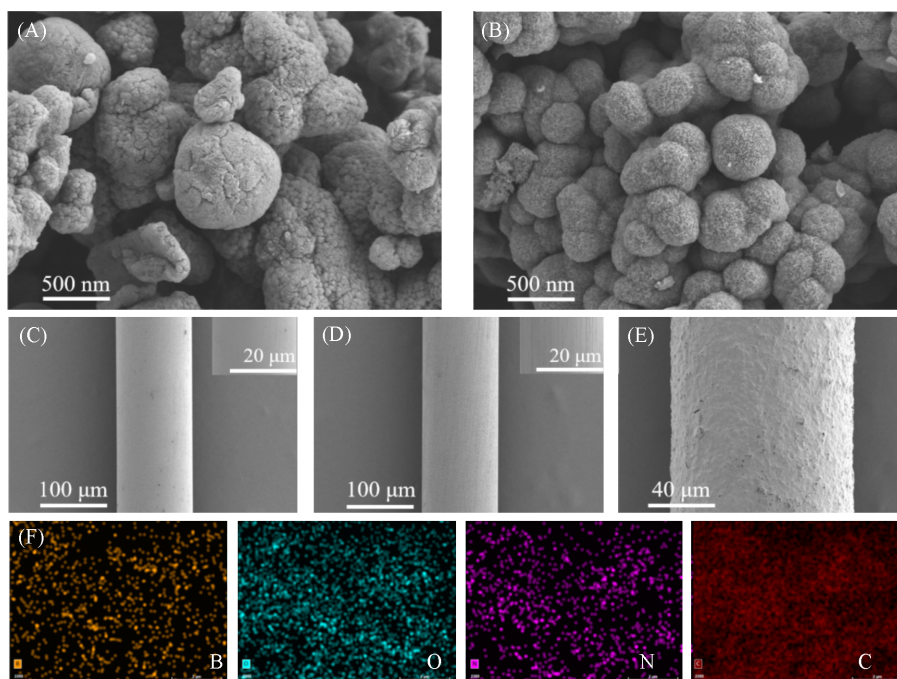


Fig. 2 SEM images of FPBA-TAPT(A), FTPC(B), stainless steel wire(C), treated stainless steel wire(D), fiber with FTPC coating(E), and elemental mappings of FTPC(F)
Insets in (C) and (D) are enlarged images.

2.2 SPME方法的优化

2.2.1 萃取温度的影响 萃取温度是影响萃取效率的重要因素之一。升高温度会加快PAEs的运动速率，从而缩短所需的平衡时间；但是，由于吸附过程是放热的，过高的温度会降低目标物在涂层中的分配系数，对萃取效率产生负面影响^[28]。实验考察了45~85 °C范围内萃取温度对萃取效率的影响。如图3(A)所示，当萃取温度在45~65 °C时，SPME纤维萃取PAEs的峰面积随时间增加逐渐升高，继续升高温度至85 °C时PAEs峰面积逐渐减小。因此，选择65 °C作为后续实验的萃取温度。

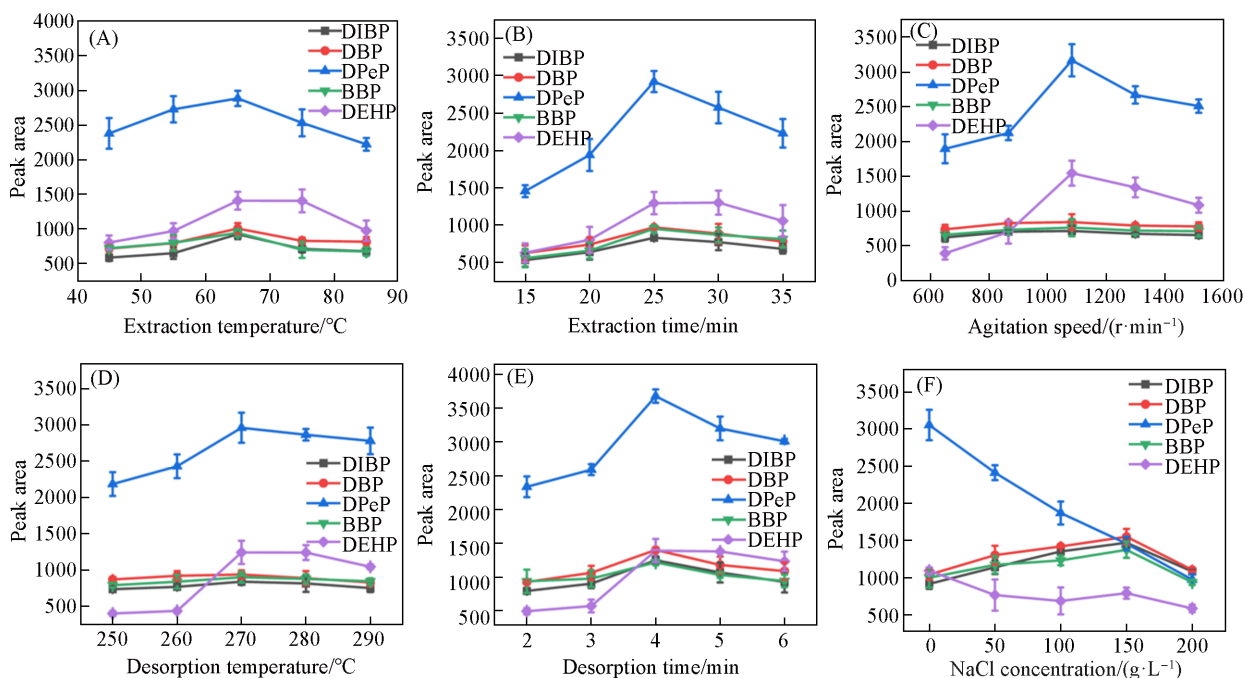


Fig. 3 Effects of different extraction temperature(A), extraction time(B), agitation speed(C), desorption temperature(D), desorption time(E) and NaCl concentration(F) on the extraction effect of PAEs

2.2.2 萃取时间的影响 在未达到萃取平衡时,随着萃取时间的延长,萃取效率逐渐增大,在达到平衡后,增加时间可能导致目标物从涂层纤维中解吸脱离^[11],对萃取效率产生不利影响.实验考察了15~35 min范围内萃取时间对萃取效率的影响.如图3(B)所示,15~25 min时,随着萃取时间的增加,SPME纤维对PAEs的萃取效率逐渐升高;25~35 min时,由于萃取时间的增加导致目标物从涂层纤维中解吸出来,使得萃取效率呈缓慢下降趋势.因此,选择25 min作为后续实验的萃取时间.

2.2.3 搅拌速度的影响 搅拌可以加快目标物从样品溶液到涂层的扩散速度,但转速过大可能导致目标物与涂层结合不稳定,对萃取效果产生不利的影响.实验考察了搅拌速率在650~1516 r/min范围内对萃取效率的影响.如图3(C)所示,当搅拌速率在650~1083 r/min时,随着搅拌速度的增加,SPME纤维对PAEs的萃取效率逐渐升高,继续增加搅拌速率至1516 r/min,萃取效率逐渐下降.因此,选择1083 r/min作为后续实验的搅拌速度.

2.2.4 解吸温度的影响 当解吸温度较低时,目标物不能完全从SPME纤维中解析出来,而较高的解吸温度会严重影响SPME纤维的使用寿命.实验考察了250~290 °C范围内解吸温度对萃取效率的影响,如图3(D)所示.当解吸温度在250~270 °C时,萃取DPeP和DEHP的峰面积随温度升高而显著增加,DIBP,DBP和BBP的峰面积缓慢增加;当解吸温度在270~290 °C时,PAEs的峰面积逐渐减小.因此,选择270 °C作为后续实验的解吸温度.

2.2.5 解吸时间的影响 解吸时间决定目标物能否从纤维涂层中完全解析.实验考察了2~6 min范围内解吸时间对萃取效率的影响.如图3(E)所示,2~4 min时,随着解吸时间的增加,SPME纤维对PAEs的萃取效率逐渐增加;而4~6 min时PAEs峰面积呈缓慢下降趋势.因此,选择4 min作为后续实验的解吸时间.

2.2.6 盐浓度的影响 样品溶液的盐浓度对萃取效率主要有两方面的影响:一方面,盐的加入可以降低PAEs在溶液中的溶解度,进而增加其萃取效率;另一方面,过高的盐浓度会使样品溶液有较高的黏性和密度,降低了SPME纤维对目标物的吸附^[29].实验考察了在0~200 g/L范围内盐浓度对萃取效率的影响.如图3(F)所示,DPeP和DEHP的萃取效率随盐浓度的增加而降低,说明其不利影响更加明显,DIBP,DBP和BBP的萃取效率在0~150 g/L盐浓度范围内随盐浓度增加而升高,继续增加盐浓度至200 g/L,萃取效率反而下降.经综合考虑,后续实验不加入NaCl.

2.3 方法学考察

在最优条件下,考察了基于FTPC涂层纤维的SPME-GC-FID分析方法的线性范围、LOD、定量限、萃取能力(富集因子)和重复性.由表1可见,该方法对5种PAEs表现出良好的线性关系(相关系数 $r > 0.9977$)、较宽的线性范围(0.5~100 $\mu\text{g/L}$)及较低的LOD(0.018~0.106 $\mu\text{g/L}$, $S/N=3$).为了研究方法的重复性,在最优条件下使用单根纤维对100 $\mu\text{g/L}$ 的样品溶液进行萃取,每日重复3次测样,单根纤维日内的RSD $\leq 7.80\%$;连续3天重复测量的日间RSD $\leq 9.25\%$;使用3根不同纤维重复测量,RSD $\leq 13.35\%$.通过富集因子评价了涂层纤维对PAEs的萃取能力,以最终萃取相中的PAEs浓度与PAEs初始浓度之比计算得到涂层纤维对PAEs富集因子在1444~3116之间^[14],表明FTPC涂层纤维对PAEs具

Table 1 Performance analysis of the established SPME-GC-FID method

Components of PAEs	Linear range/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Linear equation	Correlation coefficient	LOD/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD		Enrichment factor*	
						Single-fiber($n=3$, %)	Fiber-to-fiber($n=3$, %)		
DIBP	0.5—100	$y=11.34x-5.50$	0.9984	0.077	0.256	3.05	2.48	5.89	1848
DBP	0.5—100	$y=12.22x+22.96$	0.9977	0.018	0.061	3.13	3.90	4.53	2620
DPeP	0.5—100	$y=33.40x+19.66$	0.9998	0.031	0.105	2.15	7.02	5.26	3116
BBP	0.5—100	$y=10.92x+10.24$	0.9992	0.106	0.354	2.79	4.85	7.80	1444
DEHP	0.5—100	$y=14.27x-4.23$	0.9980	0.068	0.226	7.80	9.25	13.35	1451

* The ratio between the PAEs concentration in the final extracted phase and the initial concentration of PAEs.

有良好的萃取性能。基于该涂层建立的SPME-GC-FID分析方法可实现痕量PAEs的萃取分析,且方法具有较好的重复性。此外,纤维经过200次的重复使用,萃取PAEs的峰面积没有明显减少,可见FTPC涂层纤维具有良好的使用寿命。

2.4 FPBA-TAPT和FTPC涂层对PAEs萃取效果的对比

对比了分别以FPBA-TAPT,FTPC为涂层的SPME纤维对PAEs的萃取效果。如图4(A)所示,以FTPC为涂层的SPME纤维萃取5种PAEs的峰面积远大于以FPBA-TAPT为涂层的SPME纤维,可见FTPC涂层具有更高的萃取效率,这可能是因为碳化后的FTPC表面多孔结构为PAEs提供了更多的结合位点,且FTPC材料是疏水性的,与疏水性PAEs间有较强的作用力。此外,FTPC中大量的芳环结构与PAEs间存在 π - π 作用,因此将FTPC作为SPME涂层,可以实现对PAEs的高效萃取。

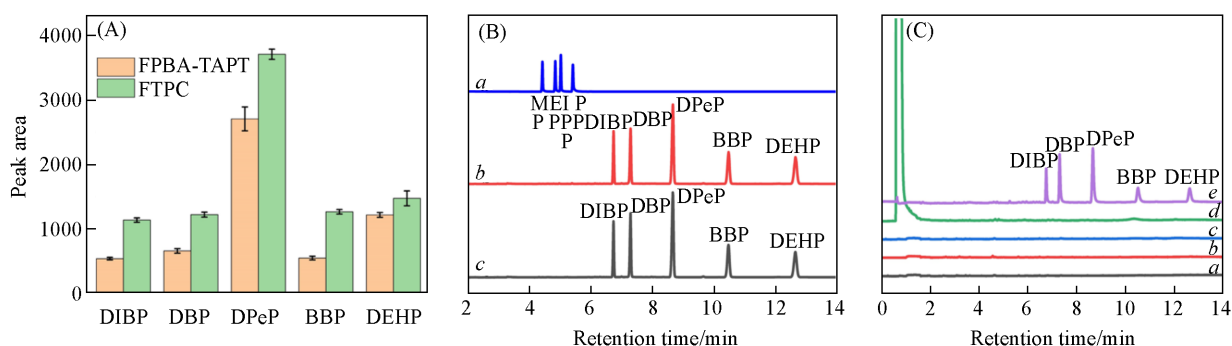


Fig. 4 Extraction effect of FPBA-TAPT and FTFC coatings on PAEs(A), chromatograms of direct injection of 100 mg/L parabens(a), samples spiked with 100 μ g/L PAEs and PBs(b), and PAEs(c) after SPME(B), chromatograms of tap water(a), mineral water-1(b), mineral water-2(c), direct injection of 5 μ g/L PAEs(d) and mineral water-1 spiked with 5 μ g/L(e) PAEs after SPME(C)

2.5 干扰实验

为了考察其它物质对FTPC涂层SPME纤维萃取PAEs的影响,分别用该纤维萃取100 μ g/L的PAEs和PBs混合水样以及100 μ g/L的PAEs水样,获得的色谱图如图4(B)所示。从图4(B)谱线a和b可看出,FTPC涂层SPME纤维不能萃取PBs,且从谱线b和c可看出2个水样中萃取到的PAEs峰高相当,说明PBs的存在对PAEs的萃取未产生影响。

2.6 实际样品中的应用

为了验证建立的SPME-GC-FID方法的实用性,将其用于自来水和2种瓶装矿泉水中PAEs的检测。获得的色谱图如图4(C)所示,自来水和两种矿泉水中均未检出PAEs。此外,在自来水和2种矿泉水中添加了低、中、高3种不同浓度(5, 10和50 μ g/L)的PAEs,测得的加标回收率和RSD值如表2所示。回收率为79.5%~123.9%,RSD为1.1%~12.2%,表明该方法具有良好的准确性,对水体中痕量PAEs的萃取分析具有良好的应用前景。

Table 2 Determination of PAEs content in actual water samples and the result of spiked recovery

Components of PAEs	Spiked/ (μ g \cdot L $^{-1}$)	Tap water		Mineral water-1		Mineral water-2	
		Found/(μ g \cdot L $^{-1}$) \pm SD(%)	Recovery(%) (RSD, %)	Found/(μ g \cdot L $^{-1}$) \pm SD(%)	Recovery(%) (RSD, %)	Found/(μ g \cdot L $^{-1}$) \pm SD(%)	Recovery(%) (RSD, %)
DIBP	0.0	N.D.*	—	N.D.	—	N.D.	—
	5.0	6.0 \pm 0.1	119.4(2.4)	5.5 \pm 0.1	109.5(1.1)	6.2 \pm 0.1	123.5(2.1)
	10.0	10.8 \pm 0.9	108.1(8.0)	10.2 \pm 0.4	102.3(3.4)	9.3 \pm 0.5	93.4(4.9)
	50.0	50.1 \pm 3.1	100.1(6.1)	52.8 \pm 3.0	105.6(5.7)	46.4 \pm 1.3	92.8(2.7)
DBP	0.0	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
	5.0	5.4 \pm 0.3	108.9(5.0)	5.7 \pm 0.6	114.2(9.8)	4.2 \pm 0.1	83.8(1.7)
	10.0	8.4 \pm 0.4	84.4(4.6)	10.3 \pm 0.7	102.6(7.1)	11.4 \pm 0.9	114.1(7.9)
	50.0	47.7 \pm 2.8	95.4(5.8)	49.9 \pm 1.6	99.8(3.3)	45.4 \pm 4.0	90.9(8.9)

Continued

Components of PAEs	Spiked/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tap water		Mineral water-1		Mineral water-2	
		Found/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) $\pm\text{SD}(\%)$	Recovery(%) (RSD, %)	Found/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) $\pm\text{SD}(\%)$	Recovery(%) (RSD, %)	Found/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) $\pm\text{SD}(\%)$	Recovery(%) (RSD, %)
DPeP	0.0	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
	5.0	5.0 \pm 0.5	99.8(10.9)	4.0 \pm 0.1	79.5(2.6)	5.1 \pm 0.4	101.8(8.3)
	10.0	11.6 \pm 0.5	116.0(4.3)	9.0 \pm 0.5	90.3(5.6)	8.9 \pm 0.6	89.2(7.1)
	50.0	53.5 \pm 3.8	106.9(7.2)	60.2 \pm 2.1	120.5(3.4)	47.8 \pm 2.9	95.6(6.0)
BBP	0.0	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
	5.0	5.9 \pm 0.1	118.8(1.2)	4.3 \pm 0.2	85.7(4.7)	4.9 \pm 0.3	99.0(6.9)
	10.0	10.0 \pm 0.7	99.9(6.9)	9.9 \pm 1.2	99.1(12.2)	9.3 \pm 0.9	93.0(9.5)
	50.0	54.6 \pm 2.6	109.2(4.7)	61.9 \pm 4.0	123.9(6.4)	50.8 \pm 3.2	101.6(6.3)
DEHP	0.0	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
	5.0	4.5 \pm 0.5	89.9(11.0)	4.2 \pm 0.3	84.9(7.3)	4.5 \pm 0.4	90.6(7.9)
	10.0	11.4 \pm 0.6	114.3(5.7)	9.6 \pm 0.3	96.5(3.0)	11.7 \pm 0.5	117.0(4.3)
	50.0	43.3 \pm 3.9	86.6(8.9)	57.8 \pm 5.9	115.6(10.2)	46.2 \pm 1.8	92.5(4.0)

* Not detected.

2.7 不同PAEs测定方法的比较

将建立的基于FTPC涂层的SPME-GC-FID方法与其它文献方法进行了比较,结果如表3所示.可见,该方法的萃取时间短,纤维使用寿命长,具有与文献相当的重复性、准确性和灵敏度.

Table 3 Comparison of different methods for the determination of PAEs

Detection method	Coating material	Analyte	Extraction time/min	Cycle	RSD(%)	Recovery(%)	LOD*/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ref.
HS-SPME-GC-FID	CDs	Water	60	>50	3.70—8.60	82.0—119.0	DIBP	— [30]
							DBP	0.40
							DPeP	—
							BBP	2.75
							DEHP	—
DI-SPME-GC-FID	Mg/Al-LDH-H ₂ O ₂	Water	40	—	8.30—20.00	79.4—107.2	DIBP	— [31]
							DBP	0.42
							DPeP	—
							BBP	0.78
							DEHP	1.29
DI-SPME-GC-FID	CuFe ₂ O ₄ NPs	Water	40	≥80	3.90—12.40	81.1—103.7	DIBP	— [11]
							DBP	0.12
							DPeP	—
							BBP	0.23
							DEHP	0.40
DI-SPME-GC-MS	MWCNTs-PPy	Water	60	≥60	4.10—8.10	90.0—113.0	DIBP	0.10 [15]
							DBP	0.07
							DPeP	0.09
							BBP	0.05
							DEHP	—
HS-SPME-GC-MS	rGo/SNW-1@PEs	Water	30	—	5.90—8.30	80.5—111.0	DIBP	0.01 [32]
							DBP	0.01
							DPeP	—
							BBP	0.20
							DEHP	—

Continued

Detection method	Coating material	Analyte	Extraction time/min	Cycle	RSD(%)	Recovery(%)	LOD [*] /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ref.
HS-SPME-GC-FID	TPT-COF	Juice	40	>55	0.83—4.67	79.4—110.3	DIBP	[33]
							DBP	0.01
							DPeP	—
							BBP	—
							DEHP	0.01
HS-SPME-GC-FID	OH _{50%} -TPB-COF	Water	50	≥60	0.83—4.67	78.6—101.9	DIBP	[34]
							DBP	0.032
							DPeP	—
							BBP	0.034
							DEHP	0.093
DI-SPME-GC-FID	FTPC	Water	25	≥200	2.15—7.80	79.5—123.9	DIBP	This work
							DBP	0.018
							DPeP	0.031
							BBP	0.106
							DEHP	0.068

* The object corresponding to this article.

3 结 论

将FPBA-TAPT材料直接碳化制得FTPC材料,其比表面积为499 m²/g,将其作为涂层制备了SPME纤维,结合GC-FID建立了SPME-GC-FID方法用于萃取分析水体中5种PAEs.该纤维涂层具有良好的热稳定性,通过 π - π 和疏水作用实现PAEs的有效萃取,富集因子为1444~3116.该方法具有较低的检出限和良好的重复性,用于实际水体中PAEs的分析准确度高,可为水体中痕量PAEs检测提供有效的检测手段.

感谢吉林化工学院分析测试中心在样品表征测试方面给予的支持.

参 考 文 献

- [1] Song X., Wang C., He H., Peng M., Hu Q., Wang B., Tang L., Yu F., *Environ. Res.*, **2023**, 237, 116902
- [2] Foong R. E., Franklin P., Sanna F., Hall G. L., Sly P. D., Thorstensen E. B., Doherty D. A., Keelan J. A., Hart R. J., *Respirology*, **2022**, 28(3), 236—246
- [3] Li B. P., Li Q. B., Song H., Li L. L., *Chin. J. Appl. Chem.*, **2008**, 1(25), 63—66(李波平, 林勤保, 宋欢, 李莉莉. 应用化学, **2008**, 1(25), 63—66)
- [4] Yin X. Y., Xu Q., Wu S. Y., Wang M., Gu Z. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(4), 690—695(殷雪琰, 许茜, 吴淑燕, 王敏, 顾忠泽. 高等学校化学学报, **2010**, 31(4), 690—695)
- [5] Brassea-Pérez E., Hernández-Camacho C. J., Labrada-Martagón V., Vázquez-Medina J. P., Gaxiola-Robles R., Zenteno-Savín T., *Environ. Res.*, **2022**, 206, 112636
- [6] Li H., Shi Q., Chen J. F., Wang X. Y., Tang H. H., Li Q. L., Yang D. Z., Yang Y. L., *Food Science*, **2023**, 44(4), 306—312(李宏, 史巧, 陈骏飞, 王馨蕊, 汤回花, 李秋兰, 杨德志, 杨亚玲. 食品科学, **2023**, 44(4), 306—312)
- [7] Li Y., Kang J. J., Zhao X. R., Xu W. K., Qi Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(3), 448—455(李颖, 康君君, 赵雪茹, 徐文凯, 齐琦. 高等学校化学学报, **2019**, 40(3), 448—455)
- [8] Wang D. X., Wang X. C., Hu Q. J., Wang F. L., Li F., *J. Instrum. Anal.*, **2022**, 41(10), 1516—1522(王东旭, 王新财, 胡奇杰, 王凤丽, 厉芬. 分析测试学报, **2022**, 41(10), 1516—1522)
- [9] Squillante J., Seiviceo M., Ariano A., Nolasco A., Esposito F., Cacciola N. A., Severino L., Cirillo T., *Environ. Pollut.*, **2023**, 316, 120664
- [10] Hu H., Li T., Bao J., Zhang X., Sun X., Xu K., Liu Q., Guo Y., *J. Chromatogr. Sci.*, **2022**, 60(3), 207—216
- [11] Wu D., Liu F., Tian T., Wu J. F., Zhao G. C., *Microchem. J.*, **2021**, 162, 105845
- [12] Xiao S. Y., Song J., Zeng X. Y., Zhang J. W., Tian Y. K., Yu Z. Q., *Nat. Gas Geosci.*, **2023**, 34(11), 2036—2043(肖时宇, 宋谦, 曾祥英, 张佳雯, 田彦宽, 于志强. 天然气地球科学, **2023**, 34(11), 2036—2043)

- [13] Arthur C. L., Pawliszyn J., *Anal. Chem.*, **1990**, 62(19), 2145—2148
- [14] Wang Y., Lian L., Wang X., Yue B., Ding L., Lou D., *J. Chromatogr. A*, **2022**, 1671, 462993
- [15] Asadollahzadeh H., Noroozian E., Maghsoudi S., *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 669, 32—38
- [16] Tian Y., Feng J., Bu Y., Wang X., Luo C., Sun M., *Anal. Bioanal. Chem.*, **2017**, 409(16), 4071—4078
- [17] Kuang Y. X., Zhou S. X., Hu Y. L., Zheng J., Ou Yang G. F., *Chin. J. Chromatogr.*, **2022**, 40(10), 882—888(况逸馨, 周素馨, 胡亚兰, 郑娟, 欧阳钢锋. 色谱, **2022**, 40(10), 882—888)
- [18] Huang Y. B., Pachfule P., Sun J. K., Xu Q., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(11), 4273—4279
- [19] Huang L., Mao N., Shuai Q., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9(1), 104842
- [20] Ding S. Y., Wang W., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(2), 548—568
- [21] Kong X. Y., Liao L., Lu C. Z., Fang Q. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(12), 34—41(孔祥宇, 廖力, 卢灿忠, 方千荣. 高等学校化学学报, **2023**, 44(12), 34—41)
- [22] Liu J., Guo W., Tao H., Asakura Y., Shuai Q., Kim J., Huang L., Yamauchi Y., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 471, 144544
- [23] Yan Q., Huang L., Mao N., Shuai Q., *Talanta Open*, **2021**, 4, 100060
- [24] Chen K., Xiong J., Yu H., Wang L., Song Y., *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, 634, 176—184
- [25] Wei S., Wang Y., Chen W., Li Z., Cheong W. C., Zhang Q., Gong Y., Gu L., Chen C., Wang D., Peng Q., Li Y., *Chem. Sci.*, **2019**, 11(3), 786—790
- [26] Li L., Li L., Cui C., Fan H., Wang R., *ChemSusChem*, **2017**, 10(24), 4921—4926
- [27] Li Y., Xu X., Hou S., Ma J., Lu T., Wang J., Yao Y., Pan L., *Chem. Commun. (Cambridge, U.K.)*, **2018**, 54(99), 14009—14012
- [28] Wang W., Wang W., Zhang S., Li Z., Wang C., Wang Z., *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1556, 47—54
- [29] Guo Y., He X., Huang C., Chen H., Lu Q., Zhang L., *Anal. Chim. Acta*, **2020**, 1095, 99—108
- [30] Wu D., Chen X., Liu F., Wu J. F., Zhao G. C., *Microchem. J.*, **2020**, 159, 105563
- [31] Tian T., Wang F., Zhao G. C., *Microchem. J.*, **2020**, 153, 104510
- [32] Khataei M., Yamini Y., Ghaemmaghami M., *Microchim. Acta*, **2020**, 187(256), 1—9
- [33] Guo H., Chen G., Ma J., Jia Q., *Microchim. Acta*, **2019**, 186(4), 1—7
- [34] Guo H., Song N., Wang D., Ma J., Jia Q., *Talanta*, **2019**, 198, 277—283

(Ed.: N, K)