



农业资源与环境学报

中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

双孔COF材料用于固相萃取水体中16种多环芳烃

鲁秋玉, 李明堂, 何沛桥, 张丹阳, 姜红新, 刘潇威

引用本文:

鲁秋玉, 李明堂, 何沛桥, 张丹阳, 姜红新, 刘潇威. 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.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0029>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高效液相色谱法测定多效唑在海南芒果园土壤的吸附特征

吴东明, 李怡, 邓晓, 张文, 武春媛, 李勤奋

农业资源与环境学报. 2020, 37(5): 777–783 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0386>

北京市郊农田土壤中多环芳烃污染特征及风险评价

周洁, 张敬锁, 刘晓霞, 冯洋, 王鸿婷, 徐淑波, 庞博

农业资源与环境学报. 2019, 36(4): 534–540 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0203>

柠条生物炭对土壤中敌草隆的吸附性能

邢泽炳, 杜颖, 郭玉明, 崔清亮

农业资源与环境学报. 2017, 34(6): 550–554 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0126>

粘土矿吸附过程中四环素基团变化研究

张志旭, 吴根义, 许振成

农业资源与环境学报. 2017, 34(2): 115–120 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2016.0263>

冷冻干燥法制备孔雀石绿降解菌剂及其应用效果研究

刘菁华, 孙振中, 陈雪婷

农业资源与环境学报. 2021, 38(3): 377–384 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0248>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

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.



开放科学 OSID

双孔 COF 材料用于固相萃取水体中 16 种多环芳烃

鲁秋玉^{1,2}, 李明堂¹, 何沛桥², 张丹阳², 姜红新^{2*}, 刘潇威^{2*}

(1. 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130012; 2. 农业农村部农产品质量安全环境因子控制重点实验室/农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:为了建立复杂样品中痕量多环芳烃准确的定量分析方法,采用溶剂热法制备了一种具有双孔径尺寸的共价有机骨架(异孔 COFs),使用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和孔隙率分析仪(BET)对材料的形貌和结构进行了表征。将所制备的异孔 COFs 材料作为固相萃取剂对水体样品中的 16 种多环芳烃进行吸附和富集,同时结合气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对多环芳烃进行了定量分析。结果表明:异孔 COFs 不仅具有高的结晶度、优异的比表面积和高的孔隙率,且同时拥有两种尺寸(微孔和介孔)的孔径。此异孔 COF 材料可用于快速吸附环境水样中的 16 种多环芳烃,15 min 内即可达到吸附平衡,富集倍数可达 40 倍。在 0.25~50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内与色谱峰面积具有良好的线性关系($R^2>0.99$),检出限为 0.04~0.08 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,加标回收率为 82.3%~110.1%。此方法简单快速、成本低廉、检出限低、重复性好,适用于环境水样中痕量多环芳烃准确定量检测。

关键词:多孔材料;共价有机骨架;固相萃取;多环芳烃;吸附;富集

中图分类号:O658.2;X832 文献标志码:A 文章编号:2095-6819(2022)03-0503-07 doi: 10.13254/j.jare.2021.0029

Heteropore covalent organic framework for solid phase extraction of 16 PAHs from water

LU Qiuyu^{1,2}, LI Mingtang¹, HE Peiqiao², ZHANG Danyang², JIANG Hongxin^{2*}, LIU Xiaowei^{2*}

(1. School of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130012, China; 2. Key Laboratory of Environmental Factor Control for Agro-product Safety, Ministry of Agriculture and Rural Affairs/Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: To provide a simple and efficient method to adsorb trace polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from complex, real samples, heteropore covalent organic frameworks (HCOFs) crystalline porous material with two different kinds of pores was prepared through a solvothermal method. The HCOFs structure and morphologies were characterized by scanning electron microscopy, powder X-ray diffraction analysis, Fourier transform-infrared spectroscopy, and Brunauer-Emmett-Teller analysis. The ability of the HCOFs as a solid adsorbent for 16 PAHs from real water samples was investigated. Based on gas chromatography-mass spectrometry analysis, the contents of 16 PAHs were detected after treatment with HCOFs. The experimental results indicated that the prepared HCOFs displayed intriguing properties such as high crystallinity, large surface area, and high porosity, bearing both micro-pores (hexagonal) and mesopores (trigonal). This HCOFs can be used as an adsorbent for the rapid adsorption of 16 PAHs in environmental water samples. The absorption equilibrium was achieved after only 15 min oscillation, while that of the enrichment factor can be up to 40 times more. The method presented suitable linearity in the range of 0.25~50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for the 16 PAHs with a satisfactory regression coefficient ($R^2>0.99$). The detection limits for the method based on a signal-to-noise ratio of 3 were in the range of 0.04~0.08 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. For the actual water samples, the recoveries of 16 PAHs ranged from 82.3% to 110.1%. These results demonstrated this method has advantages such as its simplicity, speed, cost-

收稿日期:2021-01-12 录用日期:2021-03-19

作者简介:鲁秋玉(1996—),女,吉林长春人,硕士研究生,从事纳米材料的开发及其在污染物吸附富集方面的应用研究。

E-mail: 15754368548@163.com

*通信作者:姜红新 E-mail: 15202209096@163.com; 刘潇威 E-mail: xwliu2006@163.com

基金项目:创新项目基础研究(AEPI-004);国家自然科学基金青年科学基金项目(32001784)

Project supported: Fundamental Research Funds for Innovation Project(AEPI-004); The Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(32001784)

effectiveness, stability, and high sensitivity; moreover, this method is suitable for analyzing trace PAHs in water.

Keywords: porous material; heteropore covalent organic frameworks; solid-phase extraction; polycyclic aromatic hydrocarbons; adsorption; preconcentration

多环芳烃是一类分布广泛的环境和食品污染物,具有致癌、致畸、致突变性等特点,对人类健康构成极大威胁^[1-2]。由于多环芳烃具有很好的生物化学稳定性,因此在自然界中很难降解,极易在生物体内积累^[3]。研究表明,即使接触痕量的多环芳烃,也会增加癌症的患病率^[4]。当前,几乎所有国家都已经对水体及食品中的多环芳烃制定了严格的限量标准^[5-8]。目前,多环芳烃常用检测方法是气相色谱法、液相色谱和质谱联用法^[9-11]等。但实际水体样品基质复杂,且多环芳烃水溶性较低,在水体中通常痕量存在,直接进样检测的方法无法实现准确定量分析。为了实现灵敏准确检测,有必要在仪器分析前采用一些前处理技术对样品进行分离富集。

迄今,已有多种前处理方法被用于多环芳烃的吸附富集^[12-14],当前最为常用的萃取方法包括液液萃取和固相萃取两种方式。其中液液萃取是利用样品中不同组分溶解度或分配比的不同来达到分离、提取或纯化的目的。虽然该方法无需特殊装置,但是操作繁琐、费时,需要耗费大量的有机溶剂,不仅成本高,而且会对环境造成污染,更为重要的是难以从水中提取高水溶性的目标物^[14]。固相萃取(Solid phase extraction, SPE)是20世纪80年代中期发展起来的一项样品前处理技术。SPE是基于液-固相色谱理论,采用选择性吸附、选择性洗脱的方式对样品进行富集、分离、净化的方法。SPE具有多重优势:①可同时完成样品富集与净化,大大提高检测灵敏度;②比液液萃取速度更快,更节省溶剂;③可批量处理,吸附剂可以多次重复使用^[15]。吸附剂是SPE的核心,优良的吸附材料不仅可以有效提高萃取能力,还可增加其重复使用率。共价有机骨架(Covalent organic frameworks, COFs)材料是一种新兴的晶体多孔有机聚合物^[16]。由于具有高度的稳定性、大的比表面积以及易于功能化等优点,COFs材料在吸附分离方面显示了良好的应用前景^[17]。目前,在样品前处理过程中,已有多数COFs材料用于对多环芳烃进行吸附富集^[18-20]。但传统的COFs材料通常只有单一尺寸的孔径。然而实际样品中可能同时存在多种尺寸的多环芳烃(从含有2个苯环的萘到含有5个苯环的苯并(a)芘)。因此为了提高其对多种不同尺寸目标物的吸附性能,两种或

两种以上孔径的COFs可能更为理想。近年来出现了不同孔径的COFs,即异孔COFs,它的出现大大拓宽了COFs的应用范围^[21],但异孔COFs作为吸附剂用于多种多环芳烃吸附富集的研究仍鲜有报道。

本研究制备了一种同时具有两种尺寸(微孔和介孔)孔径的异孔COFs(图1),研究了其作为SPE吸附剂对多环芳烃的吸附性能,并结合气相色谱-质谱联用法(GC-MS)建立了16种多环芳烃定量分析的方法。本方法操作简单、高效灵敏、线性范围较宽,适用于多种实际水体样品中痕量多环芳烃的准确测定。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂及材料

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS,安捷伦7000)由Agilent 7693A自动液体进样器、Agilent 7820A气相色谱仪和Agilent 7000C质谱仪组成;气相色谱柱固定相(5%苯基)-甲基聚硅氧烷,30 m×250 μm×0.25 μm(安捷伦);扫描电镜SEM(日本岛津SS-550);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,德国Bruker TENSOR II);X射线粉末衍射仪(PXRD,日本Rigaku Smart Lab 9 kW);0.22 μm滤膜(美国PALL);4-4'联苯二甲醛(BPDA,上海毕得医药)和四-(四-氨基苯乙烯)(ET-TA,上海毕得医药);1-4二氧六环,N-N二甲基乙酰胺(DMF)和乙酸(天津康科德);丙酮、正己烷、环己烷、甲基叔丁基醚为色谱纯,购自德国默克公司;实验用水为实验室一级水;16种多环芳烃标准液(美国Accustandard)。

1.2 实验方法

1.2.1 异孔COFs材料的合成制备

根据文献[22],将180 mg ETTA和192.6 mg BPDA溶解在9 mL 1-4二氧六环中,完全溶解后,在超声条件下向其中缓慢滴加0.3 mL 6 mol·L⁻¹的醋酸,所得的混合液在常温条件下放置72 h后,用DMF和1,4二氧六环交替洗涤,充分去除未反应的原料和杂质,洗净的异孔COFs在60℃下真空干燥10 h,最终获得橙黄色异孔COFs粉末(图1)。

1.2.2 实验样品制备

通过向实验用水中定量添加多环芳烃混合标准溶液制备实验样品。

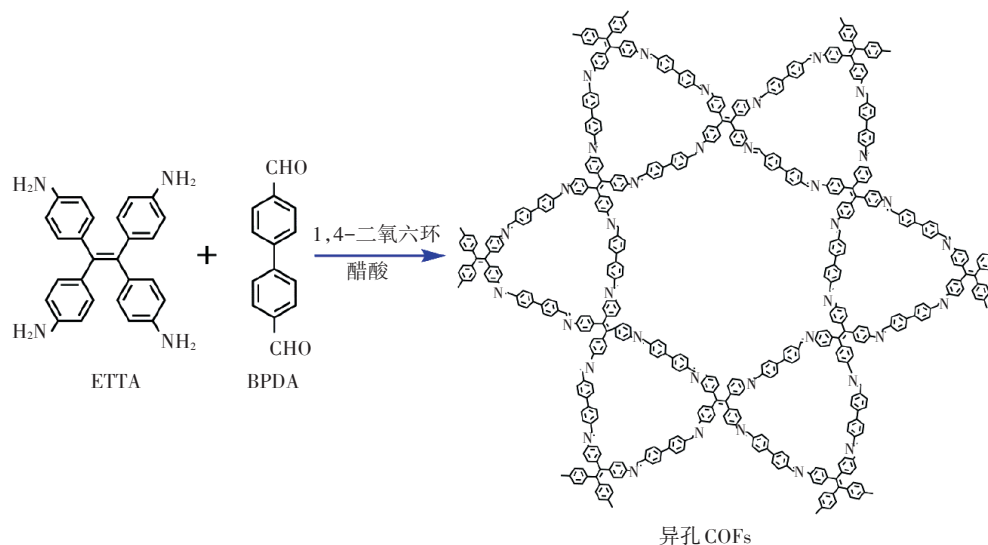


图1 异孔COFs的合成示意图

Figure 1 Schematic diagram for synthesis of heteropore COFs

1.2.3 样品前处理

实验样品混合均匀后,过0.22 μm 滤膜,直接上机测定。

1.2.4 吸附富集过程

吸附富集实验具体步骤如下:将3 mg COFs材料加入40 mL多环芳烃加标实验样品中,超声30 min使COFs充分接触多环芳烃。然后以10 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心3 min,将COFs材料从样品中分离并去除上清液。向分离后的COFs材料中加入1 mL丙酮并超声30 min,收集洗脱液加入无水硫酸镁去除其中的水分,过0.22 μm 滤膜后上机测定。

1.3 仪器条件

1.3.1 气相条件

载气为氦气,速度36.623 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$,恒流模式;不分流模式进样(1 μL),传输线温度280 $^{\circ}\text{C}$ 。梯度程序:初始60 $^{\circ}\text{C}$ (保持1 min),以40 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至170 $^{\circ}\text{C}$,然后以10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到310 $^{\circ}\text{C}$ (保持3 min)。

1.3.2 质谱条件

离子源:电子轰击离子源(EI),离子源温度280 $^{\circ}\text{C}$;检测方式:多反应监测(MRM)。16种多环芳烃多重反应监测的质谱条件见附表1(附表、附图可扫描首页OSID码查看,下同)。

1.4 数据处理方法及作图软件

扫描电子显微镜图未经任何处理;傅里叶红外光谱图利用Origin软件绘制;X射线晶体衍射图依据MS Jade (Materials Studio Jade)进行数据处理,利用Origin软件作图; N_2 吸附-解吸等温线图依据非定域密度泛函理论(Nonlocal density functional theory,

NLDFT)进行数据处理,利用Origin软件绘图。另外SPE条件优化图均利用Origin软件绘制。

2 结果与讨论

2.1 异孔COFs材料的表征

如图2A所示,制备的异孔COFs具有二维平面结构,呈现不规则的形态。同时利用FT-IR和PXRD对其化学组成进行了分析。如图2B所示,单体ETTA和BPDA的特征峰在COFs材料的谱图上都有体现,如两个单体在1 499、1 594 cm^{-1} 处的芳香环上的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰,814 cm^{-1} 处为典型的苯环对应峰,以及ETTA单体在3 420 cm^{-1} 处 $-\text{NH}_2$ 的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰,说明COFs材料成功合成。图2C是COFs的X-射线衍射图谱,图谱中 2θ 为2.19 $^{\circ}$ 处的衍射峰对应(100)晶面,同文献中报道的双孔COFs完全一致^[22-23],表明此COFs具有AA堆叠模型的双孔结构。图2D氮吸附解吸测定结果是I型和IV型氮气吸附等温线型的组合,直观地证明本研究制备的异孔COFs同时包含微孔和介孔两种尺寸孔径。

2.2 SPE条件优化

采用单一变量法,对SPE的COFs吸附剂用量、萃取时间、洗脱剂种类、洗脱剂体积和洗脱时间等萃取条件进行优化,优化结果见图3。实验所用的混合样品中16种多环芳烃浓度均为5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2.1 吸附剂用量

考察了不同用量(1、2、3、4、5 mg)的COFs吸附剂对萃取效率的影响,萃取时间设为60 min。如图3A所示,随着吸附剂用量从1 mg增加到3 mg,16种

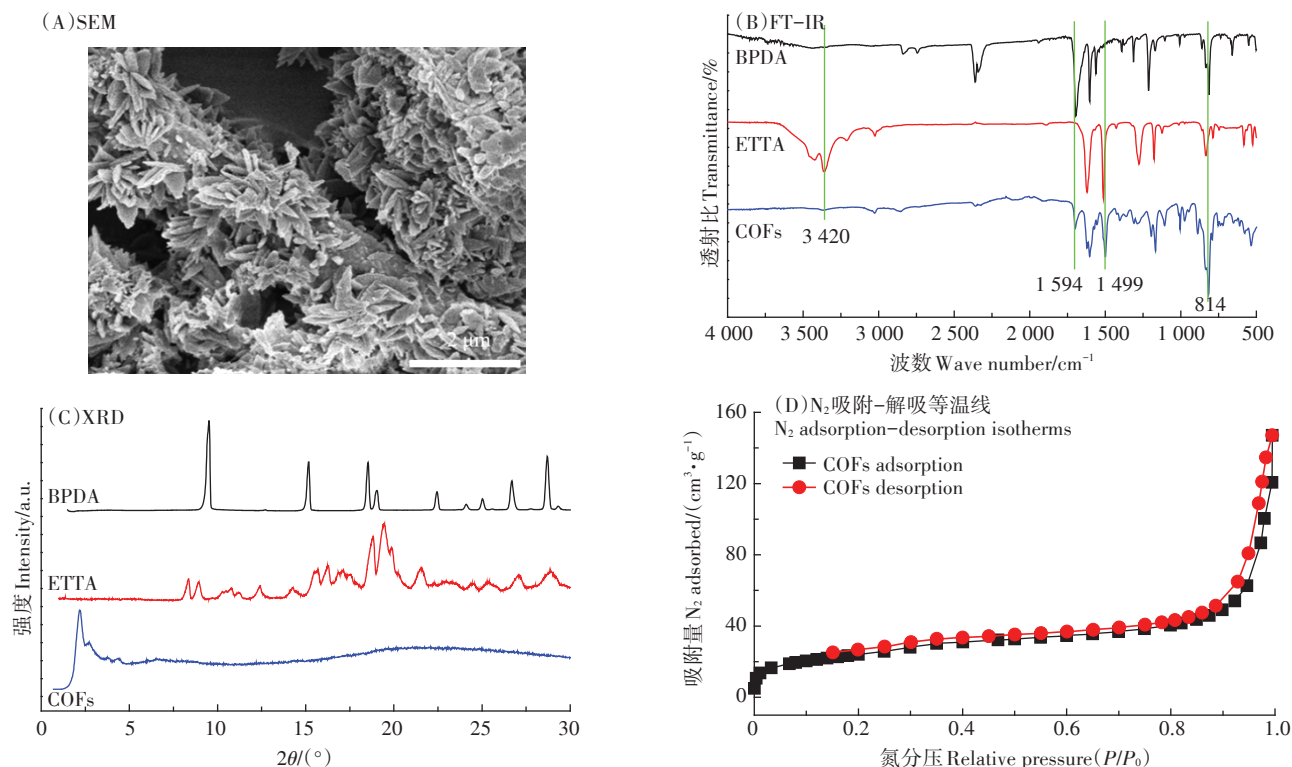


图2 异孔COFs的表征

Figure 2 Characterization of heteropore COFs

PAHs的萃取效率显著提高,之后即使吸附剂用量再增加,萃取效率仍基本保持在稳定的水平,因此后续实验中吸附剂用量选择3 mg。

2.2.2 萃取时间

考察萃取时间(1、5、10、15、20、25 min)对萃取效率的影响,COFs用量3 mg,结果如图3B所示,结合16种PAHs在不同萃取时间下的萃取效率,在保证较高萃取效率下尽量缩短萃取时间,选择15 min为最优萃取时间。

2.2.3 洗脱剂种类

在COFs用量3 mg、萃取时间15 min、洗脱时间60 min的条件下,研究甲基叔丁基醚、正己烷、环己烷、丙酮4种洗脱剂对洗脱效率的影响,从图3C中可以观察到,丙酮对多环芳烃目标物具有最佳的洗脱效果,因此后续实验中选择丙酮作为洗脱剂。

2.2.4 洗脱剂体积

在COFs用量3 mg、萃取时间15 min、洗脱剂为丙酮、洗脱时间为60 min的条件下,参考文献[18-20],考察洗脱剂体积(0.2、0.4、0.8、1.0、1.2 mL)对洗脱效果的影响。如图3D所示,综合考虑16种PAHs在不同体积洗脱剂下的洗脱效率,在保证较高洗脱效率下尽量减少洗脱体积、提高富集倍数,选择1 mL作为最

佳的洗脱剂体积。

2.2.5 洗脱时间

在COFs用量3 mg、萃取时间15 min、洗脱剂为丙酮、洗脱剂体积为1 mL条件下考察洗脱时间对洗脱效率的影响。如图3E所示,洗脱效率在前10 min迅速增加,之后的时间内增加缓慢,15 min后洗脱达到平衡,基本不再变化,因此在后续实验中洗脱时间选择15 min。

2.3 方法验证

在优化的最佳条件下,配制一系列浓度的16种多环芳烃的混合标准溶液,以峰面积对多环芳烃质量浓度作图,分析以COFs作为吸附剂的SPE前处理方法结合GC-MS测定16种多环芳烃的性能。如表1所示,本方法在 $0.25\sim 50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内具有良好的线性关系($R^2>0.99$)。取3倍和10倍信噪比所对应的多环芳烃浓度作为方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ),16种化合物的LOD和LOQ分别在 $0.04\sim 0.08\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.10\sim 0.20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内。

2.4 实际样品分析

将建立的方法用于分析天津2个不同地区的地表水样品,均未检出16种多环芳烃化合物,说明目前该地区尚未受到此类化合物的污染。如表2所示,其

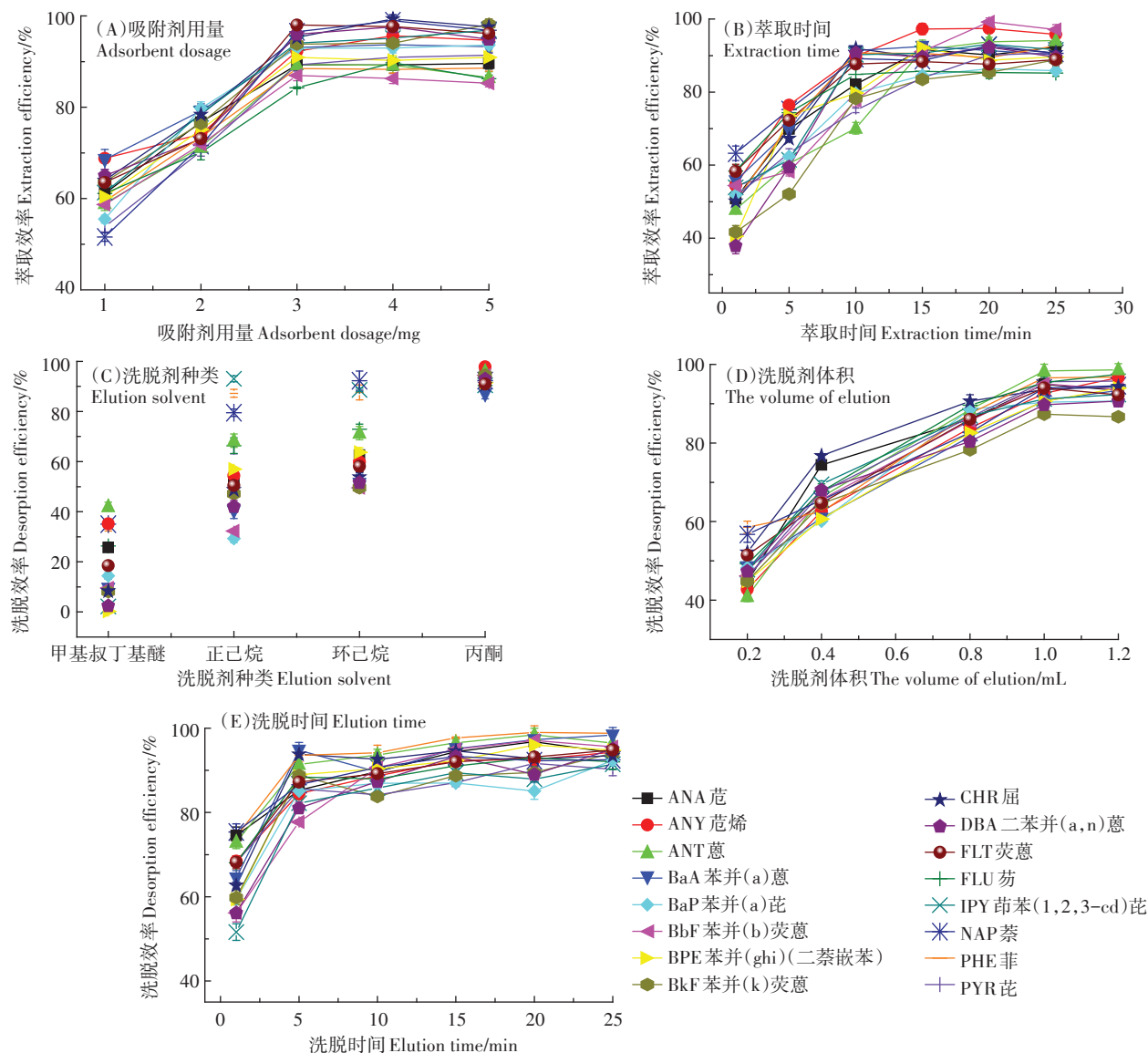


图3 固相萃取条件优化

Figure 3 Optimization of solid-phase extraction conditions

在 0.5 、 $2.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 加标水平下的回收率为 $82.3\% \sim 110.1\%$ 。同时得出了标准溶液(多环芳烃浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)和实际水样中添加 $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 多环芳烃并经 COFs 吸附富集后样品(多环芳烃上机浓度为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)的 MRM 图(附图 1)。相比于标准溶液的 MRM 图,样品的 MRM 图中没有增加任何杂质峰,同时峰高和面积也没有明显变化,说明测试过程基本未受干扰,也进一步证明了该方法用于实际水样中多环芳烃测定的可行性。

2.5 基质效应

基质效应是影响分析结果的准确性和精密度的主要因素之一,本研究通过以下方法评价了使用 COFs 作为固相萃取剂富集 16 种多环芳烃的基质效

应。分别用溶剂标液和基质标液配制了两套标准曲线(曲线范围 $10 \sim 500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),对这两套标准曲线的斜率进行了计算,并在此基础上计算了基质效应(附表 2)。基质效应均为正值,多数在 $+20\%$ 以内,虽然有些基质效应稍微超过了 $+20\%$,但对测试结果影响不大,同时结合加标回收实验的回收率可充分说明基质效应不会对测试结果产生干扰。

2.6 方法比较

为了更为直观地分析此方法的性能,将本方法与其他材料对多环芳烃的吸附性能进行了对比,结果如附表 3 所示。与其他材料作为吸附剂的方法相比,本研究所提出的方法具有吸附 PAHs 种类齐全、富集倍数较高、线性范围较宽等特点。同时与其他方法相

表1 16种多环芳烃化合物线性范围、决定系数、检出限和定量限
Table 1 Linear range, determination coefficient(R^2), LOD and LOQ of 16 PAHs

化合物 Compound	线性范围 Linear range/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	决定系数 R^2	检出限 LOD/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限 LOQ/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相对标准偏差 RSD/%
NAP 萘	0.25~50	0.997 2	0.04	0.10	5.21~7.08
ANY 苊烯	0.25~50	0.998 2	0.04	0.10	5.27~6.58
ANA 苊	0.25~50	0.993 6	0.08	0.20	2.86~5.86
FLU 芴	0.25~50	0.995 6	0.08	0.20	4.36~7.30
PHE 菲	0.25~50	0.996 4	0.05	0.15	4.45~7.02
ANT 蒽	0.25~50	0.998 4	0.05	0.15	5.26~6.28
FLT 荧蒽	0.25~50	0.991 2	0.07	0.20	5.16~6.77
PYR 芘	0.25~50	0.993 4	0.06	0.20	4.03~7.35
BaA 苯并(a)蒽	0.25~50	0.995 3	0.06	0.20	4.81~6.08
CHR 屈	0.25~50	0.994 2	0.07	0.20	3.24~6.23
BbF 苯并(b)荧蒽	0.25~50	0.997 1	0.06	0.20	2.46~6.44
BkF 苯并(k)荧蒽	0.25~50	0.995 8	0.07	0.20	3.26~5.42
BaP 苯并(a)芘	0.25~50	0.997 3	0.07	0.20	4.26~7.90
IPY 茚并(1,2,3-cd)芘	0.25~50	0.994 3	0.06	0.20	5.01~7.56
DBA 二苯并(a,n)蒽	0.25~50	0.995 6	0.06	0.20	3.98~6.83
BPE 苯并(ghi)(二)萘嵌苯	0.25~50	0.994 2	0.06	0.20	3.68~6.81

表2 实际水体样品中16种多环芳烃的测定(平均值 $\pm$ 标准偏差, $n=10$)
Table 2 Detection results of 16 PAHs in real surface water samples (Mean $\pm$ SD, $n=10$)

化合物 Compound	样品1 Sample 1			样品2 Sample 2		
	初始浓度 Original content/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery/%		初始浓度 Original content/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 Recovery/%	
		添加浓度 Spiked 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	添加浓度 Spiked 2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		添加浓度 Spiked 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	添加浓度 Spiked 2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
NAP 萘	ND	88.6 $\pm$ 5.6	110.1 $\pm$ 4.6	ND	100.3 $\pm$ 5.2	100.6 $\pm$ 6.6
ANY 苊烯	ND	88.9 $\pm$ 4.6	89.8 $\pm$ 3.6	ND	84.5 $\pm$ 4.6	94.2 $\pm$ 4.3
ANA 苊	ND	106.3 $\pm$ 5.2	90.1 $\pm$ 7.6	ND	93.7 $\pm$ 6.6	93.0 $\pm$ 4.6
FLU 芴	ND	83.2 $\pm$ 3.6	89.4 $\pm$ 5.2	ND	89.1 $\pm$ 4.3	102.8 $\pm$ 5.2
PHE 菲	ND	88.4 $\pm$ 5.7	84.7 $\pm$ 4.2	ND	87.3 $\pm$ 4.1	94.1 $\pm$ 5.9
ANT 蒽	ND	94.8 $\pm$ 6.6	92.5 $\pm$ 3.7	ND	94.0 $\pm$ 5.2	90.0 $\pm$ 3.7
FLT 荧蒽	ND	84.7 $\pm$ 7.1	95.6 $\pm$ 4.1	ND	93.6 $\pm$ 5.1	84.3 $\pm$ 3.9
PYR 芘	ND	86.2 $\pm$ 5.6	83.9 $\pm$ 4.9	ND	95.8 $\pm$ 4.1	98.1 $\pm$ 5.2
BaA 苯并(a)蒽	ND	99.7 $\pm$ 4.3	84.8 $\pm$ 6.9	ND	87.9 $\pm$ 4.9	99.7 $\pm$ 7.1
CHR 屈	ND	102.0 $\pm$ 3.9	85.9 $\pm$ 3.9	ND	101.1 $\pm$ 3.7	93.9 $\pm$ 6.3
BbF 苯并(b)荧蒽	ND	90.8 $\pm$ 5.6	84.2 $\pm$ 5.5	ND	90.8 $\pm$ 3.7	92.2 $\pm$ 5.1
BkF 苯并(k)荧蒽	ND	89.3 $\pm$ 7.3	100.9 $\pm$ 3.5	ND	95.1 $\pm$ 3.9	92.8 $\pm$ 5.2
BaP 苯并(a)芘	ND	85.5 $\pm$ 5.6	101.8 $\pm$ 3.4	ND	96.6 $\pm$ 6.2	98.4 $\pm$ 4.9
IPY 茚并(1,2,3-cd)芘	ND	82.3 $\pm$ 5.1	103.8 $\pm$ 6.3	ND	89.9 $\pm$ 6.3	92.3 $\pm$ 3.7
DBA 二苯并(a,n)蒽	ND	97.3 $\pm$ 6.8	102.1 $\pm$ 5.2	ND	86.9 $\pm$ 7.1	89.3 $\pm$ 3.5
BPE 苯并(ghi)(二)萘嵌苯	ND	85.5 $\pm$ 3.8	102.4 $\pm$ 7.3	ND	99.4 $\pm$ 3.5	95.6 $\pm$ 3.7

比,本方法可提供更低的检出限。综上所述,本方法对于水体中痕量多环芳烃的吸附富集是可行的且具有优异性能。

3 结论

(1)采用溶剂热法合成了异孔 COFs 化合物并对

其进行了表征,结果表明异孔 COFs 不仅具有高的结晶度、优异的比表面积和高的孔隙率,且同时拥有两种尺寸(微孔和介孔)的孔径。

(2)该双孔 COFs 材料可用于快速萃取环境水样中的多环芳烃。在优化的最佳条件下,16种多环芳烃在 0.25~50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内与色谱峰面积具有良

好的线性关系($R^2>0.99$),检出限为 $0.04\sim 0.08\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(3)用该方法对实际水体样品进行分析,加标回收率为 $82.3\%\sim 110.1\%$ 。该方法简单快速、成本低廉、检出限低、重复性好,适用于环境水样中痕量多环芳烃的准确定量检测。

(本文附表和附图见补充材料,可扫描首页OSID码,点击“本文开放的科学数据与内容”查看)

参考文献:

- [1] KIM K H, JAHAN S A, KABIR E, et al. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects[J]. *Environment International*, 2013, 60: 71–80.
- [2] WAN Y, JIN X, HU J, et al. Trophic dilution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a marine food web from Bohai Bay, north China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9): 3109–3114.
- [3] ZOU Y, CHEN Y, YAN Z, et al. Magnetic solid-phase extraction based on tetrabenzyl modified Fe_3O_4 nanoparticles for the analysis of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples[J]. *Analyst*, 2013, 138(20): 5904–5912.
- [4] JACK S, LESLEY R, KURT S, et al. Listing occupational carcinogens [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2004, 112(15): 1447–1459.
- [5] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017. National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, State Administration of Food and Drug Administration. National food safety standards: Food contaminants limit: GB 2762—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [6] 卫生部. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006. Ministry of Health of the People's Republic of China, Drinking water sanitary standard: GB 5749—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [7] Administrative Committee of the Federal Register. Code of federal regulations, Title 21: Food and drugs, Chapter I, Subpart B: Requirements for specific standardized beverages[EB/OL]. [2021-01-12]. <https://www.ecfr.gov/current/title-21/chapter-I/subchapter-B/part-165/subpart-B>.
- [8] USEPA. The drinking water standards and health advisories[R]. Washington DC: USEPA, 2012.
- [9] SHAHROSEINI F, AZIZI A, EGLI S N, et al. Single-use porous thin film extraction with gas chromatography atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry for high-throughput analysis of 16 PAHs[J]. *Talanta*, 2020, 207: 120320.
- [10] POSTER D L, SCHANTZ M M, SANDER L C, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: A critical review of gas chromatographic (GC) methods[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386(4): 859–881.
- [11] KONG J J, ZHU F X, HUANG W, et al. Sol-gel based metal-organic framework zeolite imidazolate framework-8 fibers for solid-phase microextraction of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1603: 92–101.
- [12] SMITH R M. Before the injection: Modern methods of sample preparation for separation techniques[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1000(1/2): 3–27.
- [13] BROWN J N, PEAKE B M. Determination of colloiddally-associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fresh water using C18 solid phase extraction disks[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 486(2): 159–169.
- [14] BRUM D M, CASSELLA R J, PEREIRA NETTO A D, et al. Multivariate optimization of a liquid-liquid extraction of the EPA-PAHs from natural contaminated waters prior to determination by liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Talanta*, 2008, 74(5): 1392–1399.
- [15] LI N, LEE H K. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water: Negative effect of humic acid[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 921(2): 255–263.
- [16] LI N, DU J J, WU D, et al. Recent advances in facile synthesis and applications of covalent organic framework materials as superior adsorbents in sample pretreatment[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 108: 154–166.
- [17] WANG J, LI J, GAO M, et al. Recent advances in covalent organic frameworks for separation and analysis of complex samples[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 108: 98–109.
- [18] SHI X, LI N, WU D, et al. Magnetic covalent organic framework material: Synthesis and application as a sorbent for polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Analytical Methods*, 2018, 10: 5014–5024.
- [19] WANG R, CHEN Z L. A covalent organic framework-based magnetic sorbent for solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, and its hyphenation to HPLC for quantitation[J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184: 3867–3874.
- [20] LI N, WU D, HU N, et al. Effective enrichment and detection of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples based on magnetic covalent organic framework hybrid microspheres[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2018, 66: 3572–3580.
- [21] ZHOU T Y, XU S Q, WEN Q, et al. One step construction of two different kinds of pores in a 2D covalent organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(45): 15885–15888.
- [22] PANG Z F, XU S Q, ZHOU T Y, et al. Construction of covalent organic frameworks bearing three different kinds of pores through the heterostructural mixed linker strategy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(14): 4710–4713.
- [23] LI W, JIANG H X, GENG Y, et al. Facile removal of phytochromes and efficient recovery of pesticides using heteropore covalent organic framework-based magnetic nanospheres and electrospun films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 20922–20932.