

doi: 10. 16112/j. cnki. 53 - 1223 /n. 2020. 01. 010

基于纳米沸石咪唑酯骨架结构材料的 涡旋辅助微固相萃取

葛丹丹 戴恩睿 曹云馨 高 颖
(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

摘要:环境水样中氯苯类化合物(CBs)含量低($\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$),目前分析仪器直接定量检测较为困难,发展新的样品前处理技术可以有效解决这一问题.本文建立了膜保护纳米沸石咪唑酯骨架结构材料 8(NZIF-8)涡旋辅助微固相萃取(VA- μ -SPE)的样品前处理技术,并与气相色谱连用对环境水样中的痕量 CBs 进行的萃取和分析.考察了洗脱剂、萃取时间、超声洗脱时间以及盐浓度等对萃取效果的影响.在最优化试验条件下,CBs 的检出限范围为 $0.002 \sim 0.008 \text{ ng/mL}$,在线性范围为 $0.1 \sim 50 \text{ ng/mL}$ 时,决定系数(r^2)均大于 0.991.在浓度为 5 ng/mL 的 CBs 样品中进行 5 次平行测定,相对标准偏差(RSD%)均小于 8.4%.实验结果表明,NZIF-8 是优良的固相萃取剂,VA- μ -SPE 是一种快速有效的新型样品前处理技术.采用该方法分析了实际水样中的四种 CBs,相对回收率为 87.9%~111.1%,结果较为满意.

关键词:纳米沸石咪唑酯骨架结构材料 8;微固相萃取;氯苯类化合物;环境水样分析

中图分类号:O661.1;O656.3 文献标志码:A 文章编号:1007-855X(2020)01-0065-06

Micro - solid - phase Extraction Based on Vortex - assisted Nanometer Zeolite Imidazolate Frameworks

GE Dandan ,DAI Enrui ,CAO Yunxin ,GAO Ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering ,Kunming University ,Kunming 650214 ,China)

Abstract: Instrumental analysis is not sensitive enough for the determination of chlorobenzenes due to the low concentration of the analytes in the environmental water samples. Sample preparation is an efficient method to solve this problem. In this study , a nanometer size of metal organic framework material , nanometer sized zeolitic imidazolate framework 8 (NZIF - 8) , was used as a vortex - assisted micro - solid - phase extraction (VA - μ - SPE) sorbent for fast extraction of chlorobenzenes (CBs) from environmental water samples , followed by gas chromatography - mass spectrometric determination. Parameters affecting extraction efficiency such as desorption solvent , vortex time , desorption time and salt concentration were optimized. In the optimized conditions , limits of detection were in the range of $0.002 \sim 0.008 \text{ ng/mL}$ and linear range was in the range of $0.1 \sim 50 \text{ ng/mL}$ with determination coefficient > 0.991 . Relative standard deviations were investigated using a solution with a concentration of 5 ng/mL being extracted with the developed method in a day ($n = 5$) , and the obtained relative standard deviations (RSDs) were less than 8.4%. The experimental results showed that NZIF - 8 is an efficient sorbent and the developed method is a fast mean of sample preparation. The developed method was applied to determine CBs in water samples and satisfactory recoveries (87.9% - 111.1%) were obtained.

Key words: nanometer size of zeolitic imidazolate framework 8; micro - solid - phase extraction; chlorobenzenes; environmental water analysis

收稿日期:2019-07-03. 基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(21502077);云南省高校食品安全检测技术重点实验室基金项目;云南省科技厅基金项目(2015FD087);云南省科技厅科技计划基金项目(2018FD028).

作者简介:葛丹丹(1986-),女,博士,副教授.主要研究方向:环境样品前处理技术. E-mail: dandangeiris@163.com

0 引言

氯苯类化合物(CBs)是染料、医药、化工等行业广泛应用的化工原料、有机溶剂和有机合成中间体^[1]。CBs 气味强烈,化学性质稳定,不易通过物理、化学或生物方法降解,因此在环境中滞留时间长、蓄积性大^[2-4]。研究表明,环境水体中的 CBs 含量低($\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$),但 CBs 进入人体,易在脂肪含量丰富的组织中蓄积,抑制神经中枢,严重时会上毒而损伤肝脏和肾脏,且大多具有致癌、致畸和致突变性^[5],因此已被很多国家(包括中国)列入优先控制污染物^[6]。因此,有必要准确测定 CBs 在水体中的含量进而加以控制,但目前的分析仪器不足以直接检测水中痕量的 CBs,发展新的前处理技术可以有效解决这一难题。

目前,传统的液液萃取(LLE)是最国内外常用的水样品前处理技术,已作为许多有机化合物的标准预处理方法,也是我国环境保护部规定的萃取环境水样中 CBs 标准方法。但其有机溶剂用量大,容易产生乳化现象,容易造成二次污染。20 世纪七十年代以来,固相萃取(SPE)以其高效、准确等优点得到了快速发展^[7-8]。但是该方法耗时,后续净化、浓缩步骤繁琐,固相微萃取柱昂贵,成本较高。鉴于绿色化学的要求,尽可能减少有机溶剂的使用,使设备微型化和分析步骤简洁化,减少分析处理时间,传统技术的微型化是样品前处理的发展趋势。

2006 年 Lee 课题组报道了一种新型样品预处理方法——膜保护微固相萃取($\mu\text{-SPE}$)^[9]。它是一种将传统的 SPE 方法与中空纤维膜保护固相微萃取方法相结合,对环境样品进行前处理的新型技术。经过短短几年的发展,该技术已应用于样品中酸性药物^[10]、阻滞剂^[11]、氨基甲酸盐农药^[12]、石油酸^[13]以及土壤中多环芳烃(PAHs)^[14]和多溴联苯醚^[15]的预处理中。有限的固相萃取剂(商品化的 C18、C8 和碳纳米管)限制了 $\mu\text{-SPE}$ 的发展。固相萃取剂的开发和利用是研究的热点与方向。沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)是一类具有大比表面积(通常为 $2\,000 \sim 5\,000 \text{ m}^2/\text{g}$)、永久性孔道,出色的化学稳定性和水热稳定性、高空隙率以及方便地调控晶体尺寸等性质(如孔径的扩张和压缩)的新型金属-有机骨架材料^[16],在环境样品前处理方面拥有非常诱人的前景。因此我们把 ZIF-8 引入 $\mu\text{-SPE}$ 中,并且用于环境水样的 PAHs 酸性药物^[17]、PAHs^[18]和碱性药物^[19]。得到的结果表明,ZIF-8 在萃取过程中有很高的稳定性,且其对分析物的萃取效果明显优于商品化的材料(如 C18、C8)。在实验过程中,笔者发现 ZIF-8 对分子量较小的 PAHs 萃取效率较差,ZIF 纳米晶(NZIFs)是纳米级的 ZIFs,其孔径要远小于 ZIFs,前期实验结果也发现其对于分子量较小的 PAHs,NZIFs 的萃取效率要优于 ZIFs。目前鲜见 NZIFs 在样品前处理中的研究报告。且磁力搅拌辅助 $\mu\text{-SPE}$ (AA- $\mu\text{-SPE}$)的萃取时间通常超过 30 min。相比较磁力搅拌辅助的萃取过程,涡旋萃取可以有效地减少微萃取过程的萃取时间。基于此,本文对 NZIF-8 的漩涡辅助 $\mu\text{-SPE}$ (VA- $\mu\text{-SPE}$)水样的 CBs 进行了实验研究,确定了 NZIF-8 是优异的 CBs 萃取剂,VA- $\mu\text{-SPE}$ 可以有效地缩短 AA- $\mu\text{-SPE}$ 的萃取时间,且该方法可以应用于实际水样的分析中。

1 实验

1.1 试剂与耗材

甲醇(色谱纯),乙腈(色谱纯)均购于德国 Merck 公司。正己烷、乙酸乙酯从 Fisher 购买。标准品 1,3-二氯苯(1,3-DCB),1,4-二氯苯(1,4-DCB),1,2,4-三氯苯(1,2,4-TCB),1,2,4,5-四氯苯(1,2,4,5-TeCB)从上海 Aladdin 公司购买。四水硝酸锌和 2-甲基咪唑均购于上海 TCI 公司。实验优化条件用水为 Millipore 纯水系统制得的超纯水。聚丙烯膜购于德国的 Membrana 公司。

1.2 仪器

安捷伦 7890A-5975C 气质色谱包括 7683 自动进样器,DB-5 色谱柱用来分离和测定氯苯类化合物。氦气作为载气,流速为 1.8 mL/min 。升温程序为: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 保持 2 min,随后以 $8 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升至 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 。进样器温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,适当接口温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。所有的进样均采用不分流进样。

1.3 萃取过程

商品化的聚丙烯膜将用来作为制备 $\mu\text{-SPE}$ 料袋。 $\mu\text{-SPE}$ 料袋的制备过程如下:将聚丙烯膜尺寸剪

裁至 $1.4 \text{ cm} \times 0.8 \text{ cm}$, 把长边对折, 并且用小型塑封机热封两侧, 在开口的一侧加入 5 mg 的 NZIF-8 作为固体吸附剂, 之后热封开口. 制备完成的 $\mu\text{-SPE}$ 料袋置于甲醇中超声清洗 5 min , 以除去制备过程中可能存在的污染, 取出后置于烘箱中烘干并密封保存于棕色玻璃瓶中待用.

VA- $\mu\text{-SPE}$ 的萃取过程是: 首先把 $\mu\text{-SPE}$ 料袋和 10 mL 加标水样一起放入 15 mL 的萃取玻璃瓶中并封口. 然后把萃取玻璃瓶放在漩涡仪上以 3000 r/min 的转速运行 5 min , 取出玻璃瓶中的 $\mu\text{-SPE}$ 料袋并用无绒纸擦拭以吸去残留水分. 最后把 $\mu\text{-SPE}$ 料袋放入含有 $300 \mu\text{L}$ 内插管的气相色谱进样瓶中, 加入 $80 \mu\text{L}$ 洗脱剂进行超声洗脱 5 min , 取出进样瓶中的 $\mu\text{-SPE}$ 料袋清洗回用, 并把 $1 \mu\text{L}$ 的洗脱剂注射进气相色谱仪进行定量分析(每组平行测定 3 次).

AA- $\mu\text{-SPE}$ 的萃取过程是: 在 15 mL 萃取瓶中加入 10 mL 加标水样、磁子和 $\mu\text{-SPE}$ 料袋. 把萃取瓶置于磁力搅拌器进行萃取. 搅拌结束后, 将萃取瓶的 $\mu\text{-SPE}$ 料袋取出, 用无绒纸擦拭以吸去残留水分. 洗脱和分析的过程如 VA- $\mu\text{-SPE}$.

2 结果与讨论

2.1 洗脱剂的影响

在研究影响萃取效率的参数优化试验中, CBs 各单位的质量浓度为 5 ng/mL . 选择合适的洗脱剂是基于溶剂对分析物、萃取材料的溶解性以及洗脱剂的极性考虑. 在漩涡仪转速为 3000 r/min 、萃取时间为 2 min 、洗脱时间为 5 min 的条件下, 考察乙腈、乙酸乙酯、甲醇和正己烷作为洗脱剂的洗脱效果. 如图 1 所示, 当使用正己烷为洗脱剂时, 各 CBs 的峰面积最大. 这是因为 CBs 是非极性化合物, 他们在非极性溶剂中洗脱效果更好(相似相容原理). 所以把正己烷选为该实验的洗脱剂.

2.2 萃取时间的影响

对于 $\mu\text{-SPE}$ 过程, 被分析物从水样到吸附材料的传质过程是个依赖时间的动态平衡过程, 而不是一个极限抽提过程, 所以萃取时间也是影响萃取效率一个重要的因素. 在漩涡仪转速为 3000 r/min 、洗脱时间为 5 min 、洗脱剂为正己烷的条件下, 考察了萃取时间为 $1 \sim 7 \text{ min}$ 时萃取效果. 由图 2 可见, 在 $1 \sim 5 \text{ min}$, 各 CBs 的峰面积随着时间的增加而逐渐增加, 在 $5 \sim 7 \text{ min}$, CBs 的峰面积有轻微下降的趋势, 这是因为目标物在最佳萃取时间后发生少量的解析. 为了达到最佳的萃取效果, 选择 5 min 为最佳萃取时间.

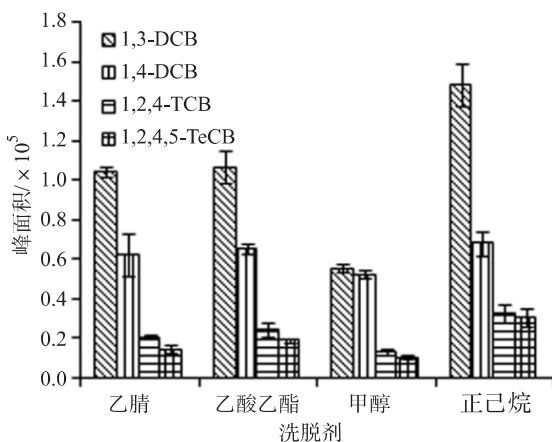


图1 洗脱剂对水样中CBs萃取效率的影响
Fig.1 Effect of desorption solvent on $\mu\text{-SPE}$ of CBs

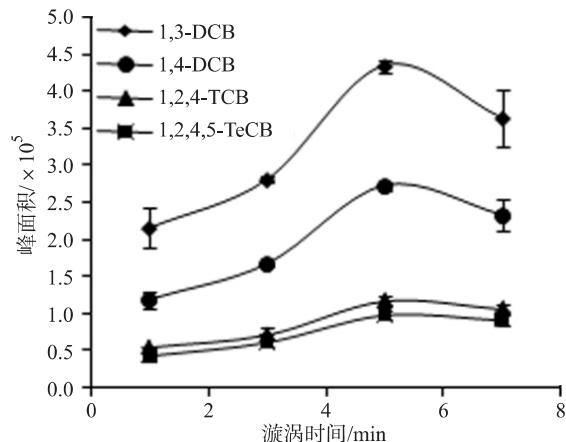


图2 漩涡时间对水样中CBs萃取效率的影响
Fig.2 Effect of vortex time on $\mu\text{-SPE}$ of CBs

2.3 超声洗脱时间的影响

和萃取时间的考量相似, 目标分子物从 NZIF-8 中洗脱下来也需要一定时间达到脱附的动态平衡. 在漩涡仪转速为 3000 r/min 、萃取时间为 5 min 、洗脱剂为正己烷的条件下, 分别考察了不同超声洗脱时间下 (5 、 10 、 15 、 20 min) 各 CBs 的洗脱情况. 由图 3 可见, 超声洗脱 5 min 后, CBs 的峰面积响应均达到最大值, 随时间

的延长只是略微波动.把洗脱的 μ -SPE 料袋再次放入洗脱剂中超声洗脱 5 min,没有明显的 CBs 峰出现,说明在超声 5 min 后, CBs 已基本从 NZIF-8 全部洗脱.

2.4 VA-SPE 和 AA-SPE 萃取结果的比较

AA- μ -SPE 是传统的 μ -SPE 的萃取过程.如图 4 所示,当萃取时间均为 5 min 时,VA- μ -SPE 方法的萃取表现明显优于 AA- μ -SPE,甚至略高于 30 min 的 AA- μ -SPE.这个结果证明了 VA- μ -SPE 是一种新型高效的 μ -SPE 方法,可以有效地减少传统的 μ -SPE 的萃取时间.

商品化的固相萃取剂 C18 和 C8 是常用的 μ -SPE 固相萃取剂.在最优化的萃取条件下,考察了 NZIF-8、C18、C8 的萃取效果.从图 5 中可见, NZIF-8 的萃取效果明显优于商品化吸附剂 C18 和 C8. NZIF-8 骨架上 Zn 金属空位点与氯苯化合物的苯环之间较强的相互作用是高效吸附的关键.

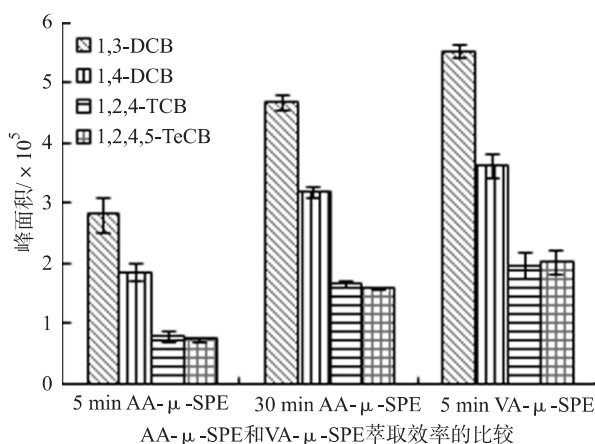


图4 VA- μ -SPE与AA- μ -SPE萃取过程对水样CBs萃取效率的比较
Fig.4 Comparison of VA- μ -SPE and AA- μ -SPE extraction efficiency

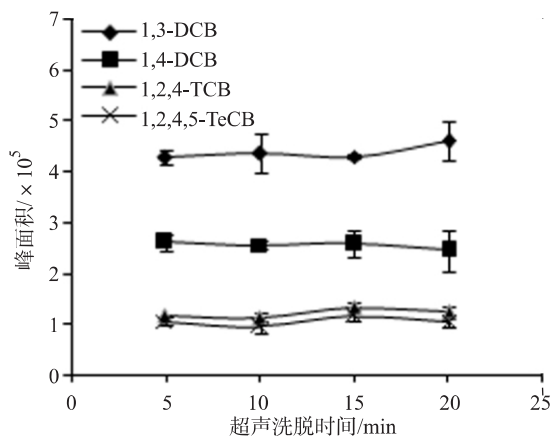


图3 超声洗脱时间对水样中CBs萃取效率的影响
Fig.3 Effect of desorption time on μ -SPE of CBs

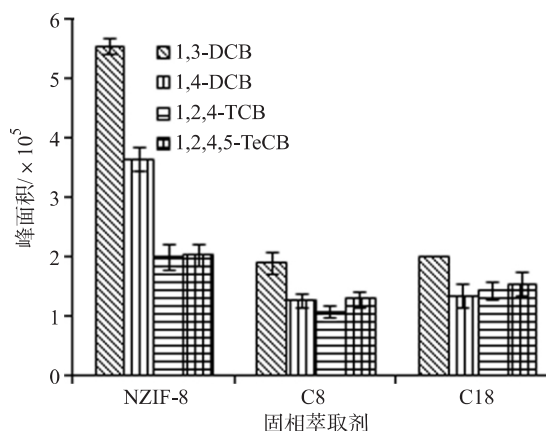


图5 固相萃取剂对水样中CBs萃取效率的影响
Fig.5 Comparison of VA- μ -SPE efficiency of nanometer ZIF-8 with commercial sorbents (C18, C8)

2.5 分析特征量

为了验证 NZIF-8 的 VA- μ -SPE 水样中痕量 CBs 方法的可靠性,分别考察了在实验最优化的萃取条件下各 CBs 的线性范围、检出限、相对标准偏差以及重复率(表 1).由表 1 可见,在线性范围为 0.1 ~ 50 ng/mL,决定系数(r^2)均大于 0.991.加标浓度均为 5 ng/mL 的 CBs 5 次平行测定的峰面积相对标准偏差(RSD%)均低于 8.4%. LODs 定义是信噪比等于 3 时的质量浓度,为 0.002 ~ 0.008 ng/mL,这些结果优于 EPA 中 8121 方法^[20],与顶空固相微萃取的结果相当^[20].

表 1 方法的线性范围和回归方程、相关系数、检出限和标准偏差

Tab.1 Linearity range of calibration plots, LODs and precision (RSDs) of VA- μ -SPE

CBs	线性范围/ (ng/mL)	r^2	RSD/% ($n=5$)	LODs / (ng/mL)	LODs headspace SPME/(ng/mL) ^[20]	LODs EPA 8121/(ng/mL) ^[20]
1,3-DCB	0.1 ~ 50	0.991	8.4	0.002	0.006	0.25
1,4-DCB	0.1 ~ 50	0.991	7.8	0.005	0.006	0.89
1,2,4-TCB	0.1 ~ 50	0.996	1.1	0.008	0.004	0.13
1,2,4,5-TeCB	0.1 ~ 50	0.998	5.1	0.005	0.003	0.01

2.6 实际水样的检测

为了评价该方法的实用性, 采集了云南省昆明市经开区某河流的水样进行检测. 采集的水样没有经过过滤, 直接进行 VA- μ -SPE, 没有检测到目标物, 说明该河流没有被 CBs 污染, 或者是含量低于该检测方法的 LODs. 为了考察该方法的基质效应, 在实际水样中加标定量, 加入量分别为 0.5 和 5 ng/mL. 图 6 为 0.5 ng/mL 的加标水样色谱图. 从表 2 的检测结果可以看出, 相对回收率在 87.9% ~ 111.1% 之间, RSD% 均低于 9.3%, 具有较好的重现性. 这些结果说明该方法在实际水样中有良好的应用性.

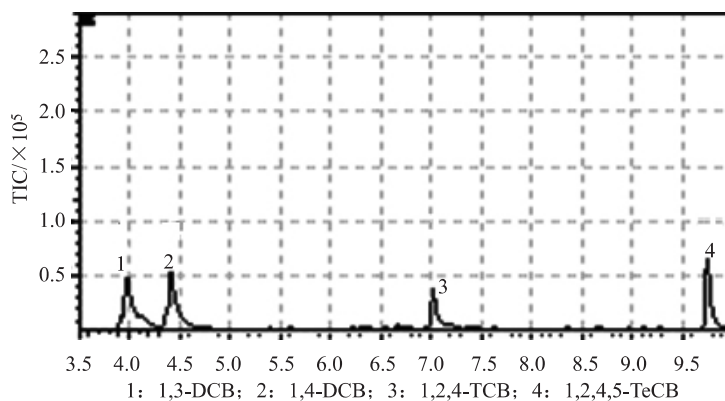


图 6 实际水样色谱图(加标 0.5 ng/mL)

Fig.6 Realwater samples

表 2 实际水样加标 (0.5 ng/mL 和 5 ng/mL) 检测结果

Tab.2 GC-MS-SIM traces of real water (spiked with 0.5 ng/mL CBs) extracted by the developed method

CBs	0.5 ng/mL 回收率/%	RSD/%	5 ng/mL 回收率/%	RSD/%
1,3-DCB	96.2	5.4	98.9	6.2
1,4-DCB	102.3	3.3	111.1	9.3
1,2,4-TCB	92.1	1.5	87.9	7.1
1,2,4,5-TeCB	92.8	6.1	97.8	1.8

3 结论

综上所述, 本文建立了一种新型的 NZIFs 的 VA- μ -SPE 结合 GC-MS 对环境水样中的痕量有机污染物 CBs 的检测方法. 在涡旋仪的辅助下, μ -SPE 最佳萃取时间只需要 5 min, 该方法有效地减少了 AA- μ -SPE 的萃取时间(通常 > 30 min). 在最佳萃取条件下, 取得了较宽的、相关度较好的线性范围 (0.5 ~ 50 mg/mL) 以及较低的 LODs (0.002 ~ 0.008 ng/mL). ZIFs 是一类新型多功能多孔材料, 该方法将 NZIF-8 的优良性能应用于 μ -SPE 中, 完成了对水样中 CBs 的吸附萃取工作, 为其应用在环境水样的有机污染物监测方向打下良好的基础, 有效地拓展了 ZIFs 在样品前处理中的应用.

参考文献:

- [1] 舒月红, 贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理—吸附动力学与热力学[J]. 环境科学学报, 2005, 25(11): 1530-1536.
- [2] 王爽, 袁震宇. 环境中氯苯类化合物的分析研究进展[J]. 广州化学, 2009, 34(2): 71-78.
- [3] 欧阳兴梅, 康汝洪. 饮用水中有机卤化物的污染及处理研究进展[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2000, 24(1): 98-101.
- [4] Wolska L, Konieczka P, Jastrzebska A, et al. Analytical procedure for the determination of chlorobenzenes in sediments[J]. Journal of Chromatographic Science, 2003, 41(2): 53-56.
- [5] Meharg A A, Wright J, Osborn D. Chlorobenzenes in rivers draining industrial catchments[J]. Science Total Environment, 2003, 311(1-2): 11-18.

- 2000 , 251 / 252: 243 – 253.
- [6] 王玉芬 张肇铭 胡筱敏. 含氯苯类化合物废水处理技术研究进展 [J]. 工业安全与环保 , 2006 , 32(3) : 37 – 40.
- [7] Manoli E , Samara C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural water: sources , occurrence and analysis [J]. Trends in Analytical Chemistry 1999 , 18: 417 – 428.
- [8] Zhou Y Y , Yan X P , Kim K N , et al. Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid – phase extraction on – line coupled with high – performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials [J]. Journal of Chromatography A , 2006 , 1116: 172 – 178.
- [9] Basheer C , Alnedhary A A , Rao B S M , et al. Development and application of porous membrane – protected carbon nanotube micro – solid – phase extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry , 2006 , 78: 2853 – 2858.
- [10] Basheer C , Chong H G , Hii T M , et al. Application of porous membrane – protected micro – solid – phase extraction combined with HPLC for the analysis of acidic drugs in wastewater [J]. Analytical Chemistry , 2007 , 79: 6845 – 6850.
- [11] Nsubga H , Basheer C , Haider B H , et al. Sol – gel based biogenic silica composite as green nanosorbent for chemometric optimization of micro – solid – phase extraction of beta blockers [J]. Journal of Chromatography A , 2018 , 1554: 16 – 27.
- [12] Basheer C , Alnedhary A A , Rao B S M , et al. Determination of carbamate pesticides using micro – solid – phase extraction combined with high – performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A , 2009 , 1216(2) : 211 – 216.
- [13] Zhu G T , Hu X L , He S , et al. Hydrothermally tailor – made chitosan fiber for micro – solid phase extraction of petroleum acids in crude oils [J]. Journal of Chromatography A , 2018 , 1564: 42 – 50.
- [14] 李及可 , 周友亚 , 汪莉 , 等. 异烟酸铜磁力搅拌微固相萃取 – 气相色谱法测定土壤中多环芳烃 [J]. 环境科学研究 , 2011 , 23: 198 – 202.
- [15] Zhou Y Y , Zhang C Y , Yan Z G , et al. The use of copper(II) isonicotinate – based micro – solid – phase extraction for the analysis of polybrominated diphenyl ethers in soils [J]. Analytica Chimica Acta , 2012 , 747: 36 – 41.
- [16] Park K S , Ni Z , Côté A P , et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeoliticimidazolate frameworks [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences , 2006 , 103(27) : 10186 – 10191.
- [17] Ge D , Lee H K. Water stability of zeolite imidazolate framework 8 and application to porous membrane – protected micro – solid – phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples [J]. Journal of Chromatography A , 2011 , 1218: 8490 – 8495.
- [18] Ge D , Lee H K. Zeolite imidazolate frameworks 8 as sorbent and its application to sonication – assisted emulsification microextraction combined with vortex – assisted porous membrane – protected micro – solid – phase extraction for fast analysis of acidic drugs in environmental water samples [J]. Journal of Chromatography A , 2012 , 1257: 19 – 24.
- [19] Ge D , Lee H K. Sonication – assisted emulsification microextraction combined with vortex – assisted porous membrane – protected micro – solid – phase extraction using mixed zeoliticimidazolate frameworks 8 as sorbent [J]. Journal of Chromatography A , 2012 , 1263: 1 – 6.
- [20] He Y , Wang Y , Lee H K , Trace analysis of ten chlorinated benzenes in water by headspace solid – phase microextraction [J]. Journal of Chromatography A , 2000 , 874(1) : 149 – 154.