

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022020903

李玉凡, 马璞, 陶庆文, 等. 基于酮胺型共价有机骨架固相微萃取的水体多溴联苯醚检测[J]. 环境化学, 2023, 42(7): 2340-2348.

LI Yufan, MA Pu, TAO Qingwen, et al. β -Ketoenamine-linked covalent organic framework coated solid-phase microextraction fiber for the determination of polybrominated diphenyl ethers in water[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (7): 2340-2348.

基于酮胺型共价有机骨架固相微萃取的水体多溴联苯醚检测*

李玉凡 马璞 陶庆文 付翳云**

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京, 210093)

摘要 采用水热法合成了酮胺型共价有机骨架材料(TpBD), 硅酮胶黏附法制得固相微萃取纤维涂层, 探究了该涂层对水中多溴联苯醚(PBDEs)的萃取性能. 利用正交实验优化了TpBD涂层的萃取条件, 结合气相色谱技术建立了基于该涂层的水体PBDEs定量分析方法. 研究结果显示, TpBD涂层不但具有良好的热稳定性和化学稳定性, 还可高效富集水中的PBDEs, 在相同萃取条件下, TpBD涂层对PBDEs的萃取效率是商用涂层的1.2—39.5倍. 基于TpBD涂层的PBDEs检测方法线性范围较宽(2.00—50.00 ng·L⁻¹)、灵敏度高(检出限为0.16—0.45 ng·L⁻¹)、精密度和重现性好(同批次涂层测定结果的日内相对标准偏差(RSD) < 14.7%, 日间RSD < 13.5%; 3批次涂层测定结果的RSD < 13.1%), 在实际环境水样的分析中表现出良好的适用性(加标回收率为81.1%—106.5%).

关键词 多溴联苯醚, 共价有机骨架, 固相微萃取, 气相色谱.

β -Ketoenamine-linked covalent organic framework coated solid-phase microextraction fiber for the determination of polybrominated diphenyl ethers in water

LI Yufan MA Pu TAO Qingwen FU Heyun**

(School of Environment, State Key Laboratory of Pollution and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing, 210093, China)

Abstract In this study, a β -ketoenamine-linked covalent organic framework (TpBD) coating was applied for the solid-phase microextraction (SPME) of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in water. The TpBD was prepared by the hydrothermal method and was coated on a stainless steel wire by physical adhesion using silicone glue. The PBDE analysis method was established by coupling the TpBD coated fiber with gas chromatography. The extraction conditions were optimized using the orthogonal experiment. The TpBD coating not only had good thermal and chemical stabilities, but also afforded high extraction efficiency for PBDEs (1.2—39.5 times higher than commercial coatings). The method based on TpBD coated fiber for PBDE determination exhibited relatively wide linear ranges (2.00—50.00 ng·L⁻¹), high sensitivity (detection limits of 0.16—0.45 ng·L⁻¹), high precision (intra-day relative standard deviations (RSD) < 14.7% and inter-day RSD < 13.5%), good reproducibility (RSD < 13.1%), and good recoveries (81.1%—106.5%) in real water samples.

Keywords polybrominated diphenyl ethers, covalent organic framework, solid-phase microextraction, gas chromatography.

2022年2月9日收稿(Received: February 9, 2022).

* 国家重点研究计划(2019YFC1804201)和江苏省自然科学基金(BK20190059)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2019YFC1804201) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20190059).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: heyunfu@nju.edu.cn

多溴联苯醚(PBDEs)是一种广泛使用的溴代阻燃剂. 据统计, 截至 2020 年, 全球 PBDEs 的总产量已达约 200 万吨^[1]. PBDEs 的大量生产和使用, 使其不可避免地被释放至天然环境中^[2-4]. 水体是 PBDEs 污染的主要环境介质之一, 全球多数地区的水体, 甚至南北极海洋, 均有 PBDEs 检出^[5-6]. 作为全球主要的 PBDEs 生产国^[1], 我国也面临着严峻的水体 PBDEs 污染形势. 目前, 我国华东、华北、华南地区的多数湖泊、河流、海洋均受到了不同程度的 PBDEs 污染, 检出浓度为 0.007—43.000 ng·L⁻¹^[2]. 水中的 PBDEs 不但可进入水生生物体内, 产生神经发育毒性和内分泌干扰效应, 还具备较高的生物放大系数(0.06)和生物蓄积潜力, 可通过鱼、贝类等水生食物进入人体, 增加神经发育障碍、生殖功能受损和遗传变异的风险^[7-9]. 因此, PBDEs 的监管对保障水环境安全具有重要意义. 发展水体 PBDEs 的高灵敏检测方法十分必要.

PBDEs 在水体中的赋存浓度通常为痕量或超痕量水平, 因此在对其进行检测时需要将样品进行富集等前处理. 固相微萃取(SPME)是一种新型、绿色的样品前处理技术^[10]. 与液-液萃取、固相萃取等传统方法相比, SPME 技术无需大量有机溶剂, 灵敏度更高, 且集采样、富集、浓缩、解吸于一体, 极大地简化了前处理过程^[11], 已在多种有机污染物的分析检测中显示了优异的应用性能^[12]. SPME 的技术关键是其涂层. 现有的商用涂层多以石英纤维为基底、机械性能较差, 涂层材料热稳定性较低, 对 PBDEs 这类高沸点污染物的分析性能不佳. 因此, 亟需开发新型、稳定、可高效富集 PBDEs 的 SPME 涂层^[13].

共价有机骨架(COF)是一类由 C、N、O、H、B 等有机元素共价整合而成, 具有周期性骨架和有序纳米孔结构的结晶多孔聚合物^[14]. 自 2005 年首次被报道以来, COF 已在气体存储、催化、传感、吸附等领域广泛应用^[15]. 这类材料比表面积大、孔径范围宽、官能团丰富、热稳定性和化学稳定性好, 是理想的 SPME 涂层材料^[12].

本研究采用水热法合成了酮胺型 COF 材料(TpBD), 用硅酮胶黏附法在刻蚀的钢丝表面制得 SPME 涂层, 并对其进行了结构表征. 研究了 TpBD 涂层对 PBDEs 的萃取性能, 探讨了萃取温度、萃取时间、搅拌速度、解吸温度、解吸时间等条件对萃取过程影响. 优化了萃取条件, 建立了基于 TpBD 涂层的 PBDEs 分析方法, 并在实际水体样品中验证了检测方法的适用性.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 化学试剂

2,4,4'-三溴联苯醚(BDE-28, 97.9%)、2,2',4,4'-四溴联苯醚(BDE-47, 100.0%)、2,2',4,4',5-五溴联苯醚(BDE-99, 99.1%)、2,2',4,4',6-五溴联苯醚(BDE-100, 100.0%)、2,2',3,4,4',5'-六溴联苯醚(BDE-138, 97.9%)、2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚(BDE-153, 98.6%)均购自美国 AccuStandard 公司, 其理化性质如表 1 所示^[16]. 6 种 PBDEs 的混合标准溶液配制于异丙醇(99.8%, 美国 Tedia)中, 于 4 °C 避光保存. 联苯胺(98.0%)和 1,3,5-三甲苯(98.0%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. 三醛基间苯三酚(97.0%)和 1,4-二氧六环(99.5%)购自上海麦克林生化科技有限公司. 乙酸(99.5%)购自南京化学试剂有限公司. 中性硅酮胶购自陶氏有机硅有限公司. 甲苯(99.5%)购自上海凌峰化学试剂有限公司.

表 1 PBDEs 的理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of PBDEs.

同类物 Congeners	分子式 Molecular formula	lg K _{ow} ^a	蒸气压/(Pa, 25 °C) Vapor pressure	水溶解度/(mg·L ⁻¹ , 25 °C) Aqueous solubility	分子直径/nm ^b Molecular diameter
BDE-28	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	5.94	2.19×10 ⁻³	0.070	0.989
BDE-47	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	6.55	2.50×10 ⁻⁴	0.002	0.998
BDE-100	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	6.86	2.86×10 ⁻⁵	0.040	1.078
BDE-99	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	7.13	6.82×10 ⁻⁵	0.009	0.995
BDE-153	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	7.62	5.80×10 ⁻⁶	0.001	1.078
BDE-138	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	7.91	1.58×10 ⁻⁶	0.001	0.995

注: ^a正辛醇-水分配系数; ^b由 GaussView 5.0 计算.

^a *n*-octanol-water partition coefficient; ^b calculated by GaussView 5.0.

1.2 TpBD 涂层的制备

1.2.1 涂层基底的预处理

本研究选用不锈钢丝作为自制 SPME 纤维的涂层基底. 不锈钢丝的预处理过程如下: 将直径为 0.15 mm、长度为 10 cm 的不锈钢丝依次浸泡在氢氟酸、甲醇、纯水中超声 20 min、晾干, 以提高基底表面粗糙度.

1.2.2 TpBD 粉末的制备

TpBD 的制备方法参考文献 [17]. 分别称取 63.0 mg 三醛基间苯三酚和 82.8 mg 联苯胺, 溶于均三甲苯/1,4-二氧六环的混合溶液 (1:1, *V:V*), 边搅拌边滴加 1.50 mL 乙酸溶液 ($9.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). 超声 5 min 后, 将上述混合液转移至高压釜的聚四氟乙烯内衬中, 于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应 72 h. 反应完成后, 过滤、收集暗红色固体, 并以丙酮为溶剂对材料进行 12 h 索氏提取, 除去材料孔道中残留的反应物. 最后, 将材料于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h, 即得 TpBD 粉末.

1.2.3 TpBD 涂层的制备

将预处理后的不锈钢丝插入甲苯稀释的硅酮胶溶液、迅速抽出钢丝, 重复数次, 在钢丝表面形成均匀硅酮胶层. 用滤纸吸去硅酮胶层表面多余溶液后, 将钢丝置于 TpBD 粉末中旋转, 再于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 20 min, 获得涂覆均匀的 TpBD 涂层. 最后, 将涂层长度截至 1 cm.

1.3 TpBD 涂层的表征

采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD, 德国 Bruker) 测定涂层材料的 XRD 图谱. 利用 QUANTA FEG 250 场发射环境扫描电子显微镜 (SEM, 美国 FEI) 观察涂层的微观形貌. 采用 ASAP 2020 型比表面积和孔径测定仪 (美国 Micromeritics) 测定涂层材料的孔径分布和孔体积. 通过 Pyris1 DSC 热分析仪 (TGA, 美国 Perkinelmer) 对材料进行热重分析. 利用 Nicolet 6700 型傅立叶红外光谱仪 (FTIR, 美国 Thermo) 测定材料的 FTIR 光谱.

1.4 PBDEs 的 SPME 分析过程

在 40.00 mL 具有聚四氟乙烯垫片的玻璃样品瓶 (美国 Supelco) 中加入 30.00 mL 的 PBDEs 溶液, 将 SPME 涂层插入溶液中进行萃取. 萃取温度和搅拌速度由加热磁力搅拌器 (美国 Scilogex) 控制. 萃取完成后, 将涂层置于气相色谱 (GC, 6890N, 美国 Agilent) 进样口进行热解吸, 并利用电子捕获检测器 (ECD) 测定 PBDEs 浓度. GC-ECD 具体检测条件如下: 分离色谱柱为 TG-5MS 毛细管柱 ($30 \text{ m}\times 0.32 \text{ mm}\times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$, 美国 Thermo); 载气为 $1.60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 高纯氮 ($\geq 99.999\%$, 南京天泽气体有限公司); 柱温初始温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 1 min, 再以 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $280 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 5 min, 最后以 $2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min; 检测器温度为 $310 \text{ }^\circ\text{C}$ [18].

2 结果与讨论 (Result and Discussion)

2.1 TpBD 涂层的表征结果

图 1 为 TpBD 涂层材料的表征结果. 在 XRD 图谱中 (图 1a), $2\theta=3.42^\circ$ (100) 处的强尖峰体现了 TpBD 的高结晶度; $2\theta=26.35^\circ$ (001) 处的宽峰来源于 TpBD 中芳香结构的 π - π 堆积 [19-20]. FTIR 图谱 (图 1b) 中也出现了 TpBD 的特征峰, 包括芳香 C=C 在 1573 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 处的振动峰, 以及 C—N 在 1284 cm^{-1} 处的振动峰, 说明形成了 β -酮胺连接的骨架结构 [21]. 氮气吸附-脱附等温线测定结果 (图 1c) 显示, 所合成材料的 BET 比表面积达 $695.56 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.50 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 主要孔径分布在 0.54—2.34 nm 之间, 与文献报道的 TpBD 孔结构一致 [17]. 以上结果证实 TpBD 的正确合成. TGA 图谱表明 (图 1d), TpBD 材料在 30—360 $^\circ\text{C}$ 范围内无明显失重 (低于 10%), 说明 TpBD 具有良好的热稳定性, 适用于 PBDEs 等高沸点污染物的分析.

图 2 为 TpBD 粉末及涂层的 SEM 图. TpBD 呈球状颗粒 (图 2a 和 b), 直径在 10 μm 以内, 与文献报道的形貌一致 [17]. 图 2c 和 d 显示, 在 TpBD 涂层中, TpBD 粉末均匀分布于不锈钢丝基底表面, 涂层厚度约为 50 μm .

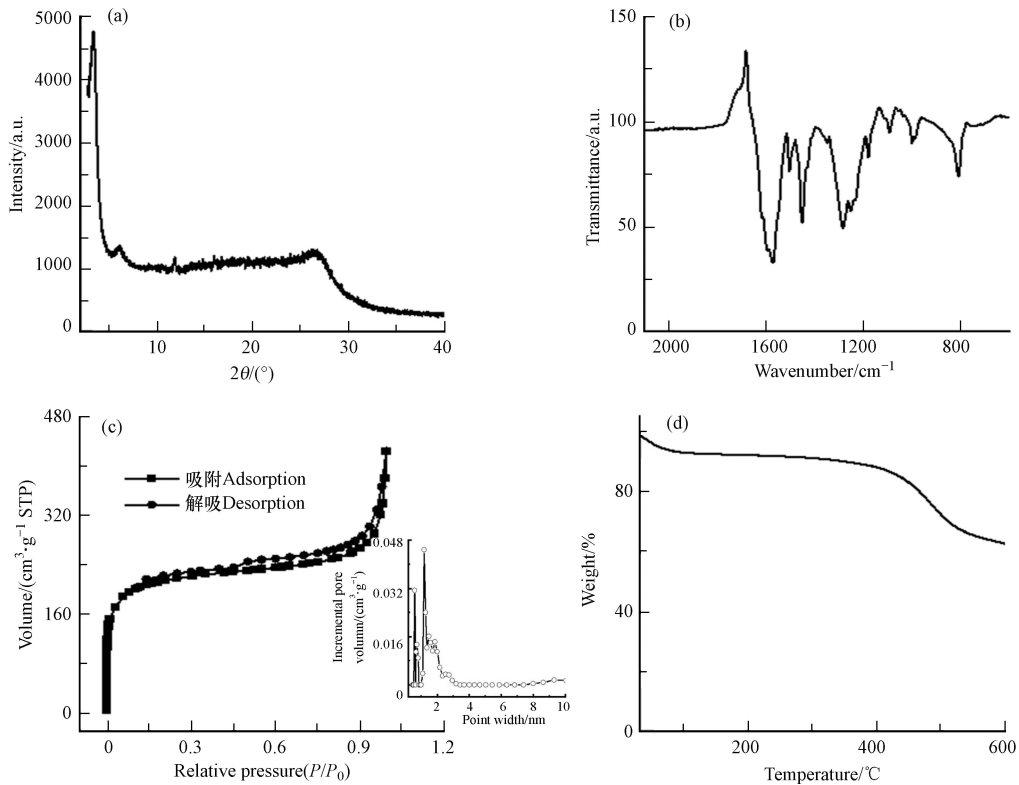


图 1 TpBD 材料的(a)XRD 图、(b)FTIR 图、(c)氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图和(d)TGA 图

Fig.1 (a) XRD pattern, (b) FTIR spectrum, (c) nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution, and (d) TGA results of TpBD.

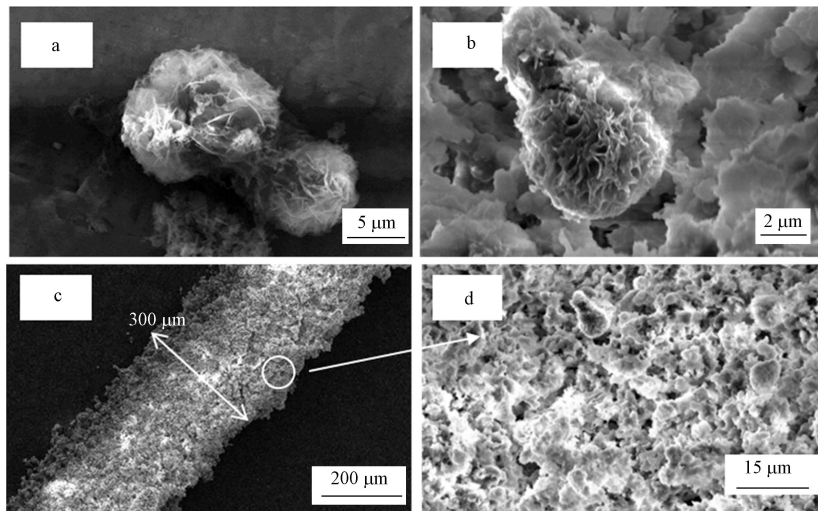


图 2 (a)、(b)TpBD 粉末和(c)、(d)TpBD 涂层的 SEM 图

Fig.2 SEM images of (a), (b) TpBD powder and (c), (d) TpBD coating

2.2 TpBD 涂层萃取条件的优化

利用正交实验($L_{16}(4^4)$), 对 TpBD 涂层萃取 PBDEs 的条件进行优化^[22]. 其中 PBDEs 加标浓度为 $50.00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 所考察萃取条件因素包括萃取温度(30、45、60、75 °C)、萃取时间(30、45、60、75 min)、搅拌速度(0、400、800、1200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)、解吸温度(270、280、290、300 °C)和解吸时间(1.0、2.5、4.0、5.5 min), 以每个因素每个水平下萃取 PBDEs 的峰面积总和作为正交实验结果的响应值(图 3)^[23].

表 2 为正交实验的极差分析和方差分析结果. 可以看出, 萃取温度和搅拌速度对 TpBD 涂层的萃取效率具有显著影响($P < 0.05$). 萃取温度的升高可以提高 PBDEs 的扩散速率, 进而提高萃取效率. 如图 3a 所示, 当萃取温度由 30 °C 升至 75 °C 时, TpBD 涂层的萃取效率持续提高(图 3a), 故取 75 °C 为

最优萃取温度. 图 3b 为搅拌速度对萃取效率的影响. 随着搅拌速度的提高, PBDEs 的扩散加快^[24], 涂层的萃取效率也提高, 因此选择 $1200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 为最优搅拌速度. 图 3c—e 为其它因素对萃取过程的影响. 综合考虑萃取效率和分析速度, 取最优萃取时间为 45 min, 解吸时间为 1.0 min, 解吸温度为 $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

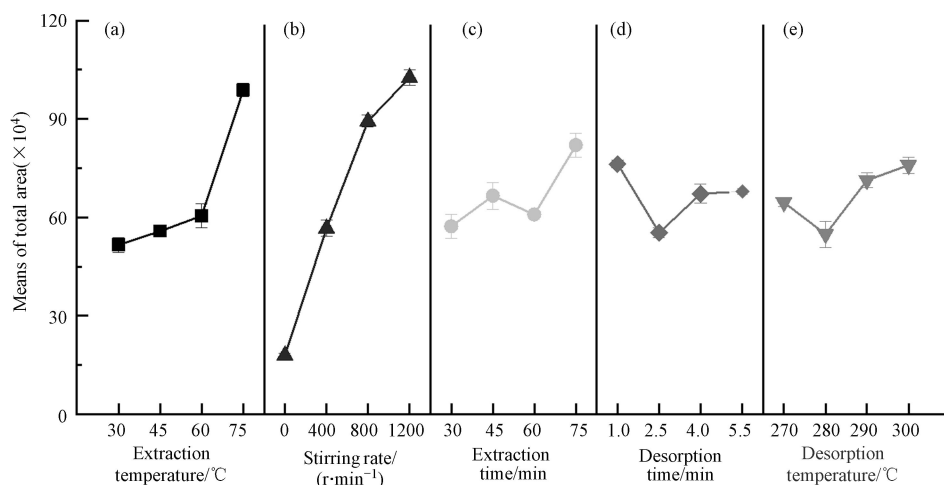


图 3 (a) 萃取温度、(b) 搅拌速度、(c) 萃取时间、(d) 解吸时间和 (e) 解吸温度对 PBDEs 萃取效率的影响

Fig.3 Effects of (a) extraction temperature, (b) stirring rate, (c) extraction time, (d) desorption time, and (e) desorption temperature on the mean value of total peak area obtained in the range analysis of orthogonal array.

表 2 正交实验的极差分析和方差分析结果

Table 2 Results of range analysis and analysis of variance (ANOVA) for the orthogonal experiments.

条件 Conditions	方差分析 Analysis of variance (ANOVA)					
	极距($\times 10^5$) Polar distance	方差和($\times 10^{11}$) Sum of variance	组间自由度 Degree of freedom between groups	组内自由度 Degree of freedom within the group	F	P
萃取温度/ $^{\circ}\text{C}$	4.722	5.656	3	44	4.011	0.013*
萃取时间/min	2.479	6.812	3	44	0.842	0.478
搅拌速度/ $(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	8.462	2.541	3	44	26.911	0.000*
解吸温度/ $^{\circ}\text{C}$	2.110	6.928	3	44	0.582	0.630
解吸时间/min	2.096	6.960	3	44	0.513	0.676

注: * $P < 0.05$.

2.3 TpBD 涂层的萃取性能

首先考察了 TpBD 涂层对 PBDEs 的萃取效率. 如图 4 所示, TpBD 涂层可高效萃取水中的 PBDEs, 其对所测试 6 种 PBDEs 的富集倍数高达 1970—3820 (表 3). 在相同萃取条件下, TpBD 涂层的萃取效率是商用 $100 \mu\text{m}$ PDMS (聚二甲基硅氧烷) 涂层的 1.2—2.0 倍, $85 \mu\text{m}$ PA (聚丙烯酸酯) 涂层的 1.8—10.7 倍, $65 \mu\text{m}$ PDMS/DVB (聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯) 涂层的 3.2—11.9 倍, $50/30 \mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS (二乙烯基苯/羧基/聚二甲基硅氧烷) 涂层的 6.0—39.5 倍. TpBD 涂层的高萃取效率一方面源于其较高的比表面积和较强的表面疏水性, 可通过疏水作用吸附 PBDEs^[25]. 与此相一致, 实验发现除 BDE-28 之外, 其余 5 种 PBDEs 在 TpBD 涂层上的富集倍数 (表 3) 随其疏水性 (表 1) 的增强而增大. 另一方面, TpBD 富含芳香结构 (见 XRD 和 FTIR 表征结果), 因此能与 PBDEs 的苯环发生 π - π 相互作用, 进而增强对 PBDEs 的富集. Li 等^[21] 和 Gao 等^[26] 的研究也指出, π - π 相互作用是 TpBD 吸附双酚 A、四溴双酚 A 等芳香性污染物的重要机制. 此外, TpBD 具有发达的孔道结构, 其中孔径在 1.00 — 1.36 nm 之间的孔含量尤为丰富 (图 1c). 这些孔道的尺寸与 PBDEs 分子的大小 (1.00 nm 左右, 表 1) 接近, 因而可通过孔填充效应引起的吸附势能叠加, 进一步促进 TpBD 涂层对 PBDEs 的富集^[27-28].

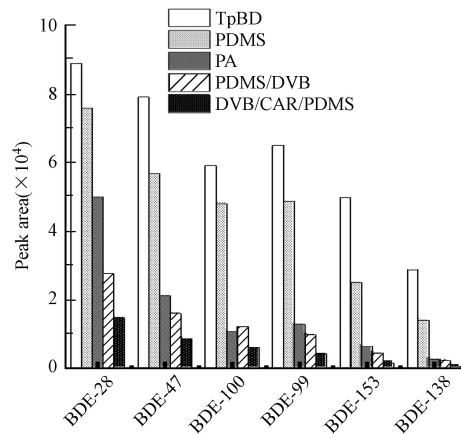


图 4 TpBD 涂层和商业涂层对 PBDEs 的萃取效率

PBDEs 浓度为 $10.00 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 萃取温度 $75 \text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速度 $1200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 萃取时间 45 min , 解吸时间 1 min , 解吸温度 $290 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig.4 Comparison of extraction efficiency of PBDEs between TpBD coated fiber and commercial fibers.

PBDEs concentrations of $10.00 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, extraction temperature of $75 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring rate of $1200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, extraction time of 45 min , desorption time of 1 min , desorption temperature of $290 \text{ }^\circ\text{C}$.

表 3 基于 TpBD 涂层的 SPME-GC/ECD 方法对 PBDEs 的分析性能

Table 3 Analytical performance of the SPME-GC/ECD method based on TpBD coated fiber

同类物 Congeners	线性范围/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) Linear range	相关系数 Regressioncoeff icient	检出限 ($\text{S}/\text{N}=3$)/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) LOD	定量限 ($\text{S}/\text{N}=10$)/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) LOQ	日内萃取重复 性($n=5$)/% Intra-day repeatability	日间萃取重复 性($n=3$)/% Inter-day repeatability	制备重复性 ($n=3$)/% Fiber-to-fiber reproducibility	富集倍数 Enhancement factor
BDE-28	1.00—50.00	0.999	0.16	0.52	14.7	8.7	8.0	2990
BDE-47	1.00—50.00	0.998	0.20	0.66	14.1	11.3	7.6	2750
BDE-100	1.00—50.00	0.992	0.30	1.00	13.4	12.0	7.2	1970
BDE-99	1.00—50.00	0.996	0.24	0.80	8.2	9.1	9.7	2560
BDE-153	1.00—50.00	0.995	0.40	1.34	10.3	12.9	6.3	2790
BDE-138	2.00—50.00	0.994	0.45	1.50	13.9	13.5	13.1	3820

除萃取效率外, 稳定性也是 SPME 涂层的重要性能参数. TpBD 在 $360 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的热失重仅为 10% (图 1d), 表明其具有优秀的热稳定性. 为进一步探究 TpBD 涂层的化学稳定性, 将其依次浸入 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液 (pH 1)、 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液 (pH 12)、极性溶剂甲醇和非极性溶剂正己烷中, 分别浸渍 12 h ^[29], 对比浸渍处理前后涂层对 PBDEs 的萃取效果. 如图 5 所示, 各项浸渍处理对 TpBD 涂层的萃取性能均没有显著影响, 处理前后涂层萃取效率的相对标准偏差 (RSD) 为 1.0%—14.6%.

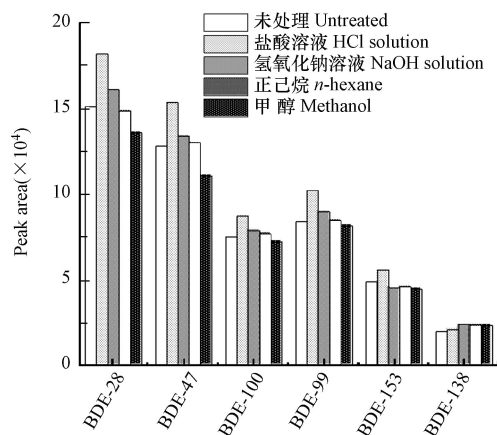


图 5 酸、碱和溶剂处理对 TpBD 涂层萃取效率的影响

PBDEs 浓度为 $10.00 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 萃取温度 $75 \text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速度 $1200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 萃取时间 45 min , 解吸时间 1 min , 解吸温度 $290 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig.5 Effect of acid/base or solvent treatments on extraction efficiency of PBDEs by TpBD coated fiber

PBDEs concentrations of $10.00 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, extraction temperature of $75 \text{ }^\circ\text{C}$, stirring rate of $1200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, extraction time of 45 min , desorption time of 1 min , desorption temperature of $290 \text{ }^\circ\text{C}$.

图 5 表明, TpBD 涂层在较宽的 pH 范围内(1—12)具有良好的稳定性, 且对极性和非极性有机溶剂均具有较高的耐受性. 此外, 重复使用实验显示, TpBD 涂层在使用 100 次之后萃取效率没有明显降低, 说明其具有较长的使用寿命.

2.4 基于 TpBD 涂层的 SPME/GC-ECD 方法对 PBDEs 的分析性能

利用 TpBD 涂层, 在优化的萃取条件下建立了所测试 6 种 PBDEs 的分析方法. 该方法测定 PBDEs 标准样品的色谱图如图 6 所示, 方法的线性范围、检出限、精密度、重现性等分析参数列于表 3. 结果表明, BDE-28、BDE-47、BDE-100、BDE-99 和 BDE-153 在 1.00—50.00 ng·L⁻¹, BDE-138 在 2.00—50.00 ng·L⁻¹ 范围内具有良好的线性($R^2 > 0.992$). 方法对 PBDEs 的检出限为 0.16—0.45 ng·L⁻¹, 优于文献报道的其它自制 SPME 涂层, 如石墨烯溶胶-凝胶涂层(0.2—5.3 ng·L⁻¹)^[30]、蚀刻的不锈钢丝(0.2—0.6 ng·L⁻¹)^[22] 和基于四氧化三铁纳米粒子涂层的竹炭纤维(0.25—0.62 ng·L⁻¹)^[31]. 此外, 该方法还具有良好的重复性, 同批次涂层日内多次萃取的 RSD 为 8.2%—14.7%($n=5$), 日间多次萃取的 RSD 为 8.7%—13.5%($n=3$); 3 批次涂层萃取的 RSD 为 7.2%—13.1%.

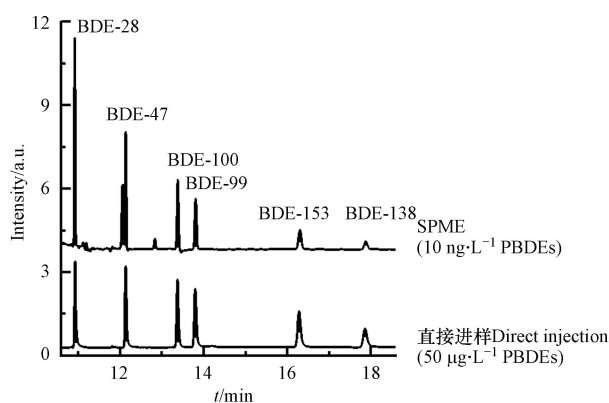


图 6 基于 TpBD 涂层的 SPME-GC/ECD 方法检测 PBDEs 的色谱图

Fig.6 Chromatogram obtained by the SPME-GC/ECD method based on TpBD coated fiber

为了验证所建立方法的实际应用性, 采用该方法分析了某废旧电器拆解污染场地地下水中的 PBDEs 浓度. 如表 4 所示, 在实际污染水样中检测出了 4 种 PBDEs(BDE-100、BDE-99、BDE-153 和 BDE-138), 浓度范围为 0.25—4.26 ng·L⁻¹; 其它 2 种 PBDEs 的浓度低于本方法检出限. 我们进一步开展了实际水样的加标回收实验(水样 3#, 加标浓度 5.00 ng·L⁻¹), 测得回收率为 81.1%—106.5%, RSD 低于 12.5%($n=3$). 这些结果表明, 基于 TpBD 涂层的 SPME/GC-ECD 方法可用于检测实际环境水样中的 PBDEs.

表 4 基于 TpBD 涂层的 SPME-GC/ECD 方法对实际水样中 PBDEs 的分析结果

Table 4 Analytical results for the determination of PBDEs in real water samples

同类物 Congeners	1#水样	2#水样	3#水样	4#水样	5#水样	6#水样	加标回收率($n=3$)/% Recoveries
BDE-28	ND ^a	ND	ND	ND	ND	ND	97.6 ± 8.1
BDE-47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	90.8 ± 9.8
BDE-100	0.93	0.32	ND	ND	ND	ND	106.5 ± 11.8
BDE-99	2.45	0.71	0.38	0.25	ND	0.31	96.3 ± 10.6
BDE-153	2.20	0.64	ND	ND	ND	ND	83.7 ± 12.2
BDE-138	4.26	1.05	0.54	ND	ND	ND	81.1 ± 12.5

注: ^a 未检出. ^a not detected.

3 结论(Conclusion)

本研究通过水热法合成 TpBD 型 COF, 以不锈钢丝为基底, 利用物理黏附法制得基于 TpBD 材料

的 SPME 涂层, 并将其应用于萃取和检测水体中的 PBDEs。研究结果显示, TpBD 涂层具有优越的 PBDEs 萃取性能, 其萃取效率是商用涂层的 1.2—39.5 倍。这是因为 TpBD 具有较高的比表面积和表面疏水性, 还可与 PBDEs 产生 π - π 作用和孔填充作用, 能高效富集水体中的 PBDEs。此外, TpBD 涂层还具有良好的热稳定性和化学稳定性, 使用寿命较长。基于该涂层的 PBDEs 检测方法线性范围较宽、检出限低、精密度和重现性好, 在实际环境水样的分析中具有良好的应用潜能。

参考文献 (References)

- [1] ABBASI G, LI L, BREIVIK K. Global historical stocks and emissions of PBDEs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(11): 6330-6340.
- [2] JIANG Y F, YUAN L M, LIN Q H, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and human external and internal exposure in China: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: 133902.
- [3] WU Z N, HAN W, YANG X, et al. The occurrence of polybrominated diphenyl ether (PBDE) contamination in soil, water/sediment, and air [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2019, 26(23): 23219-23241.
- [4] XU J, QIAN W Y, LI J Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil and dust from plastic production and surrounding areas in eastern of China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(5): 2315-2327.
- [5] AZNAR-ALEMANY Ò, SALA B, PLÖN S, et al. Halogenated and organophosphorus flame retardants in cetaceans from the southwestern Indian Ocean [J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 791-799.
- [6] SUN H Z, LI Y M, HAO Y F, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated and methoxylated analogues in polar marine food webs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 15086-15096.
- [7] PALIYA S, MANDPE A, BOMBAYWALA S, et al. Polybrominated diphenyl ethers in the environment: A wake-up call for concerted action in India [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(33): 44693-44715.
- [8] DORMAN D C, CHIU W, HALES B F, et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) neurotoxicity: A systematic review and meta-analysis of animal evidence [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 2018, 21(4): 269-289.
- [9] POSTON R G, SAHA R N. Epigenetic effects of polybrominated diphenyl ethers on human health [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(15): 2703.
- [10] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers [J]. *Analytical Chemistry*, 1990, 62(19): 2145-2148.
- [11] 宋荣娜, 杨晓芳, 吕明晗, 等. HS-SPME-GC/MS同时测定污废水中多种VOCs异味物质 [J]. *环境化学*, 2019, 38(5): 1047-1056.
SONG R N, YANG X F, LYU M H, et al. Simultaneous determination of various odorous VOC substances in sewage wastewater by HS-SPME-GC/MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(5): 1047-1056 (in Chinese).
- [12] PENG S, HUANG X Y, HUANG Y Y, et al. Novel solid-phase microextraction fiber coatings: A review [J]. *Journal of Separation Science*, 2022, 45(1): 282-304.
- [13] ŚMIEŁOWSKA M, ZABIEGAŁA B. Current trends in analytical strategies for determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in samples with different matrix compositions - Part 1. : Screening of new developments in sample preparation [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 132: 115255.
- [14] CÔTÉ A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [15] DIERCKX C S, YAGHI O M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework [J]. *Science*, 2017, 355(6328): eaal1585.
- [16] U. S. EPA. An Exposure Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) (Final Report) [EB/OL]. [2010-05-24].
- [17] GAO W, TIAN Y, LIU H, et al. Ultrasensitive determination of tetrabromobisphenol A by covalent organic framework based solid phase microextraction coupled with constant flow desorption ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(1): 772-775.
- [18] JIA F, GAN J. Comparing black carbon types in sequestering polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 131-137.
- [19] KARAK S, KANDAMBETH S, BISWAL B P, et al. Constructing ultraporous covalent organic frameworks in seconds via an organic terracotta process [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(5): 1856-1862.
- [20] LIU J M, HAO J L, YUAN X Y, et al. Spherical covalent organic frameworks as advanced adsorbents for preconcentration and separation of phenolic endocrine disruptors, followed by high performance liquid chromatography [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(47): 26880-26887.
- [21] LI Y, YANG C X, YAN X P. Controllable preparation of core-shell magnetic covalent-organic framework nanospheres for efficient adsorption and removal of bisphenols in aqueous solution [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(16): 2511-2514.

- [22] CHEN X F, CHENG C G, WANG X, et al. Sensitive determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental water samples with etched stainless steel wire based on solid-phase microextraction prior to gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Analytical Methods*, 2012, 4(9): 2908-2913.
- [23] WANG Y H, LI Y Q, FENG J F, et al. Polyaniline-based fiber for headspace solid-phase microextraction of substituted benzenes determination in aqueous samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 619(2): 202-208.
- [24] 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 (in Chinese).
- [25] CHEN W, DUAN L, ZHU D Q. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(24): 8295-8300.
- [26] GAO W, LI G L, LIU H, et al. Covalent organic frameworks with tunable pore sizes enhanced solid-phase microextraction direct ionization mass spectrometry for ultrasensitive and rapid analysis of tetrabromobisphenol A derivatives [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 764: 144388.
- [27] JI L L, LIU F L, XU Z Y, et al. Adsorption of pharmaceutical antibiotics on template-synthesized ordered micro- and mesoporous carbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8): 3116-3122.
- [28] FU H Y, ZHU D Q. *In situ* hydrothermal grown silicalite-1 coating for solid-phase microextraction [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(5): 2366-2372.
- [29] WEI F X, HE Y H, QU X L, et al. *In situ* fabricated porous carbon coating derived from metal-organic frameworks for highly selective solid-phase microextraction [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1078: 70-77.
- [30] ZHANG H, LEE H K. Plunger-in-needle solid-phase microextraction with graphene-based Sol-gel coating as sorbent for determination of polybrominated diphenyl ethers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(28): 4509-4516.
- [31] 校瑞, 徐林芳, 张晓娜, 等. 环境样品中多溴联苯醚分析方法的研究进展 [J]. *化学研究*, 2015, 26(4): 343-350.
XIAO R, XU L F, ZHANG X N, et al. Advances of analytical methods for the determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental samples [J]. *Chemical Research*, 2015, 26(4): 343-350 (in Chinese).