

基于 ZIF-L 的微固相萃取技术测定地表水中痕量典型多环芳烃

黄毅¹, 聂阳², 唐瑜¹, 王永花^{1*}, 陆光华¹

(1. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098;

2. 杭州市水文水资源监测总站, 浙江 杭州 310000)

摘要: 制备类沸石咪唑酯骨架 ZIF-L 材料, 将其用作微固相萃取吸附剂, 处理水中萘、苊、苊烯、芴、菲、蒽、荧蒽、芘等 8 种痕量典型多环芳烃, 再用 HPLC 测定。试验表明, ZIF-L 对上述多环芳烃的萃取效率明显高于商品化萃取材料 C₁₈ 和多壁碳纳米管。方法在 0.100 μg/L ~ 200 μg/L 范围内线性良好, 方法检出限为 0.02 μg/L ~ 0.03 μg/L, 标准溶液 5 次测定结果的 RSD 为 4.7% ~ 9.5%, 实际水样加标回收率为 84.5% ~ 115%。将该方法用于北太湖 5 个点位水样的测定, 测定值为未检出 ~ 3.40 μg/L。

关键词: 多环芳烃; ZIF-L; 微固相萃取; 高效液相色谱法; 地表水

中图分类号: O657.7⁺2

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2020)02-0045-04

Determination of Trace Amount of Typical Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water by ZIF-L Micro-Solid Phase Extraction

HUANG Yi¹, NIE Yang², TANG Yu¹, WANG Yong-hua^{1*}, LU Guang-hua¹

(1. School of Environment, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China;

2. Hangzhou Hydrology and Water Resources Monitoring Station, Hangzhou, Zhejiang 310000, China)

Abstract: Eight kinds of trace amount of PAHs (naphthalene, acenaphthene etc.) in surface water were extracted by zeolitic imidazolate framework ZIF-L as micro-solid phase adsorbent and determined by HPLC. The results showed that ZIF-L had better extraction efficiency for these PAHs than the commercial extraction materials like C₁₈ and multi-walled carbon nanotubes. The method had a good linearity in the range of 0.100 μg/L to 200 μg/L, the method detection limits were in 0.02 μg/L ~ 0.03 μg/L. The RSDs of the standard solutions by 5 times repeated measurement were in 4.7% ~ 9.5%. The recoveries of spiked practical samples were in 84.5% ~ 115%. The method was applied in five sampling sites in Northern Taihu Lake, the determination results were in not detected ~ 3.40 μg/L.

Key words: PAHs; ZIF-L; Micro-solid phase extraction; HPLC; Surface water

多环芳烃(PAHs)具有“三致”效应^[1],性质稳定,难以被降解,在环境介质中被广泛检出^[2-4]。对环境中痕量 PAHs 的准确定量分析是评估其生态环境风险和人体健康风险的基础。水体中 PAHs 的测定,目前主流前处理方法为固相萃取,该法操作步骤多,萃取小柱价格贵,有机溶剂用量较大^[5]。故新型前处理方法不断被尝试,如固相微萃取^[6]、搅拌棒吸附萃取技术^[7]、固相膜萃取^[8]

等。微固相萃取技术(μ-SPE)是 Basheer 等结合传统的 SPE 技术和中空纤维固相微萃取技术开发

收稿日期:2019-03-28;修订日期:2020-01-15

基金项目:污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金资助项目(PCRRF17028);中央高校基本科研业务基金资助项目(No:2018B57214)。

作者简介:黄毅(1982—),男,四川绵阳人,讲师,本科,主要从事水环境与水生态的教学与研究工作。

* 通信作者:王永花 E-mail: mgflora@hhu.edu.cn

出来的新萃取技术。对于 μ -SPE, 吸附剂是核心。ZIFs (Zeolitic imidazolate frameworks) 是由二价过渡族金属离子与咪唑基配体络合后形成的一种具有沸石拓扑结构的新型金属-有机骨架化合物材料, 其热稳定性 (550 °C) 和化学稳定性 (耐热碱和有机溶剂等) 优异, 可调控性强, 被广泛应用于催化、储气、分离^[9]等领域。2011年 Ge 等^[10]采用 ZIF-8 作为 μ -SPE 技术的吸附剂处理环境水样中多种 PAHs。今拟采用新型的以锌原子为中心原子的叶片状晶体 ZIF-L^[11], 与传统的三维 ZIFs 不同, ZIF-L 是一种二维拓扑结构, 具有独特的垫状空腔, 将其用作 μ -SPE 萃取剂, 探讨其萃取环境水体中痕量多环芳烃的可行性。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1260 型高效液相色谱仪, 美国安捷伦公司; NEXUS 870 型红外光谱仪, 德国 Nicolet 公司; S-4800N II 型扫描电镜, 日本日立公司; MF-A10 型超纯水仪, 美国 Millipore 公司; JB-2 型磁力搅拌器, 南京荣华科技有限公司; JD-124 型 pH 计, 瑞士梅特勒托利多公司。

8 种 200 mg/L PAHs 类混合标准溶液, 包含萘 (Nap)、蒽 (Acp)、蒽烯 (Ace)、芴 (Flu)、菲 (Phe)、葱 (Ant)、荧葱 (Flt) 和芘 (Pyr) (色谱纯), 美国 AccuStandard 公司; 乙腈、甲醇和乙醇 (色谱纯), 美国 Merk 公司; 盐酸、氢氟酸和氢氧化钠 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司。0.22 μm 孔径的聚丙烯膜, 德国 Membrana 公司。

1.2 ZIF-L 的合成

参照文献^[11], 将 10 mL 的 0.1 mol NaOH 溶液加入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 mL, 1.98 mmol) 溶液中, 加入 2-甲基咪唑 (40 mL, 15.8 mmol), 室温下搅拌 4 h。所得产物 6 000 r/min 离心 30 min, 最后用 20 mL 甲醇清洗两遍, 即可得到 ZIF-L 粉末。

1.3 基于 ZIF-L 的 μ -SPE 膜袋制备及萃取

将 2 cm \times 1.5 cm 的聚丙烯膜长边对折后, 热塑封两侧。加入 10 mg 的 ZIF-L 材料后热封开口并裁减边缘突出部分, 得 1.5 cm \times 1.0 cm 的 μ -SPE 萃取膜袋。将该膜袋先后于纯水和甲醇中超声清洗, 待用。配制 20 mL 含有 100 g/L 的 NaCl 溶液于 40 mL 的萃取瓶中, 加入 5 $\mu\text{g/L}$ 的目标 PAHs, 放入 μ -SPE 膜袋, 调整磁力搅拌器转速为

105 r/s 并加热溶液至 50 °C, 萃取 20 min 后, 将膜袋置于 0.5 mL 的异丙醇溶液中涡旋解吸 5 min, 取 10 μL 解吸液进液相色谱仪分析。

1.4 测定条件

8 种目标 PAHs 的定量分析采用带有荧光检测器的高效液相色谱仪, 色谱柱型号为 Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈ (4.6 mm \times 250 mm, 5 μm), 柱温 30 °C; 流动相为乙腈 (A), 纯水 (B); 流量为 1 mL/min; 进样体积为 10 μL ; 洗脱梯度: 0 min φ (A) 为 5% \rightarrow 2 min φ (A) 为 60% \rightarrow 28 min φ (A) 为 100% \rightarrow 30 min φ (A) 为 60%; 荧光检测器, 波长设定见表 1。

表 1 FLD 检测器的波长设定

Table 1 Wavelength changes of FLD

时间 t/min	激发波长 λ/nm	发射波长 λ/nm
0	222	329
12.3	280	330
13.5	248	370
17.2	280	460
17.8	270	440

2 结果与讨论

2.1 ZIF-L 的表征与溶剂稳定性分析

分别对膜袋在去离子水、正己烷、甲醇、异丙醇、乙腈中吸附/解吸 30 次后的 ZIF-L 材料进行 SEM 表征。结果表明, 与 ZIF-8 的晶体结构不同, ZIF-L 具有独特的垫状空腔, 呈现均匀规则的二维叶状晶体形态, 尺寸大约 5 μm \times 2 μm , 厚度约 150 nm。萃取后与萃取前的样貌无明显差异, 说明该材料具有良好的机械稳定性和耐溶剂冲洗能力, 适用于实际萃取。

2.2 不同萃取剂萃取性能的比较

选择 PAHs 的常见商品化萃取材料多壁碳纳米管 MWCNTs 和 C₁₈ 及热门 MOFs 材料 ZIF-8, 分别考察 ZIF-L 作为吸附剂吸附 PAHs 的能力, 对目标污染物的吸附能力从大到小的顺序为: ZIF-L > ZIF-8 > MWCNTs > C₁₈。ZIF-L 具有二维晶格逐层堆叠, 层间有垫状空腔, 结构上有尺寸为 9.4 Å \times 7.0 Å \times 5.3 Å 的零维的孔道^[12], 这些特殊的结构特点使 ZIF-L 成为萃取 PAHs 的良好吸附剂。此外, 对于目前常用于 PAHs 前处理过程中的商品化 C₁₈ 固相萃取小柱, 其在固相萃取过程中须保持湿润, 否则会影响回收率, 且价格较 ZIF-L 昂贵。

2.3 萃取条件优化

2.3.1 解吸试剂和时间优化

结合液相色谱仪对进样溶剂的要求与 PAHs 结构特点,选择甲醇、乙腈、正己烷和异丙醇作为解吸溶剂。对 5 $\mu\text{g/L}$ 目标污染物吸附 30 min 后,进行溶剂洗脱。结果显示,正己烷和异丙醇的解吸效果相当。考虑到与液相流动相的适应性,故选择异丙醇作为解吸溶剂。分别考察解吸时间为 5 min、10 min、15 min、20 min 和 25 min 对解吸结果的影响,发现在 15 min 即可基本解吸完全。

2.3.2 萃取条件优化

分别考察萃取时间(10 min、15 min、20 min、25 min 和 30 min),萃取温度(25 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}$)和盐度(0 g/L、50 g/L、100 g/L、200 g/L 和 300 g/L)对萃取的影响。结果表明,最佳萃取时间为 20 min,萃取时间在 20 min 以下时,萃取效率随时间增加而上升,当萃取时间超过 20 min 时,萃取效率降低。萃取效率在 25 $^{\circ}\text{C}$ ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ 之间增加,超过 50 $^{\circ}\text{C}$ 后降低,故 50 $^{\circ}\text{C}$ 是萃取的最佳温度,100 g/L 是最佳的萃取盐度。

2.4 方法效能验证

配制 7 个标准系列溶液在 1.4 条件下测定,以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标绘制标准曲线,结果见表 2。

按 1.3 所述操作,在 1.4 条件下测定,重复 7 次空白试验,计算 7 次测定结果的标准偏差 s ,按照公式 $\text{MDL} = t \times s$ ($n = 7$ 时, $t = 3.143$) 计算方法检出限,结果见表 2。

由表 2 可知,方法在 0.100 $\mu\text{g/L}$ ~ 200 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,方法检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.03 $\mu\text{g/L}$,表明该方法适用于水中 8 种目标 PAHs 的痕量检测。

表 2 方法效能验证结果

Table 2 Method effectiveness verification results

化合物	线性范围 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相关系数	方法检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
Nap	0.1 ~ 200	0.999 1	0.02
Acp	0.1 ~ 200	0.998 6	0.02
Ace	0.1 ~ 200	0.999 6	0.02
Flu	0.1 ~ 200	0.999 1	0.02
Phe	0.1 ~ 50	0.998 8	0.03
Ant	0.1 ~ 50	0.999 0	0.03
Flt	0.1 ~ 100	0.997 3	0.03
Pyr	0.1 ~ 100	0.997 6	0.03

对空白水样做加标回收试验(加标量为 5.00 $\mu\text{g/L}$),重复试验 5 次,计算测定结果的 RSD,为 4.7% ~ 9.5%。

2.5 实际水样测定

为了验证该方法对实际水样中 PAHs 检测的可行性,采集了北太湖 3 个湖湾共 5 个点的水样,位置分别位于贡湖:S1 (E120 $^{\circ}$ 24.297', N31 $^{\circ}$ 26.593')、S2 (E120 $^{\circ}$ 15.204', N31 $^{\circ}$ 23.775');梅梁湾:S3 (E120 $^{\circ}$ 10.172', N31 $^{\circ}$ 25.88')、S4 (E120 $^{\circ}$ 12.403', N31 $^{\circ}$ 31.043');竺山湖:S5 (E120 $^{\circ}$ 02.600', N31 $^{\circ}$ 25.91')。采集的水样过滤除去大颗粒杂质,后置于冰袋中保存,运至实验室后立即进行 μ -SPE 萃取操作,并在 1.4 条件下测定,结果见表 3。由表 3 可知,除 Ace 和 Flu 在个别点未检出外,其他 PAHs 均为检出,8 种 PAHs 测定结果为 $\leq 3.4 \mu\text{g/L}$ 。对实际样品做加标回收试验,加标量为 2 $\mu\text{g/L}$,回收率为 84.5% ~ 115%,满足测定需求。

表 3 实际水样测定结果

$\mu\text{g/L}$

Table 3 Analytical data of target PAHs in real water $\mu\text{g/L}$

化合物	S1	S2	S3	S4	S5
Nap	3.32	3.06	3.19	3.19	3.40
Acp	3.05	2.76	3.11	2.73	2.50
Ace	—	—	0.23	0.33	0.23
Flu	—	—	—	0.34	—
Phe	0.51	0.51	0.42	0.41	0.41
Ant	0.29	0.29	0.28	0.26	0.23
Flt	0.42	0.42	0.27	0.31	0.25
Pyr	0.4	0.2	0.22	0.18	0.19

3 结语

以 ZIF-L 作为吸附剂,基于 μ -SPE 技术和 HPLC-FLD,建立了一种高效、便捷的分析环境水样中痕量 PAHs 的新方法。该方法相比于现有的基于 C_{18} 的固相萃取法而言,操作简便,样品体积小,成本低,溶剂少,分析速度快。将该方法用于实际水样分析,取得了满意的结果。

[参考文献]

- [1] GOLDMAN R, ENEWOLD L, PELLIZZARI E, et al. Smoking increases carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in human lung tissue[J]. Cancer Research, 2001, 61(17): 6367-6371.
- [2] QIN N, HE W, KONG X Z, et al. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water from a large Chinese lake based on multiple indicators[J]. Ecological Indicators, 2013, 24: 599-608.
- [3] SUN J H, WANG G L, CHAI Y, et al. Distribution of polycyclic

- aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72(5): 1614–1624.
- [4] 李晶, 祝琳琳, 王男, 等. 沈阳市大气 PM_{2.5} 中多环芳烃的污染特征及来源解析[J]. *环境监测管理与技术*, 2019, 31(1): 24–28.
- [5] 郑志周, 李海燕. 水环境中多环芳烃的污染现状及研究进展[J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(5): 1–6.
- [6] ZHANG Y, WU D, YAN X, et al. Rapid solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by a coated through-pore sintered titanium disk[J]. *Talanta*, 2016, 154: 400–408.
- [7] POPP P, BAUER C, HAUSER B, et al. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds from water: A comparison between solid-phase microextraction and stir bar sorptive extraction[J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 26(9–10): 961–967.
- [8] 宋娟梅, 成光, 徐红霞, 等. 固相膜萃取-高效液相色谱法测定地下水中的多环芳烃[J]. *环境监测管理与技术*, 2013, 25(5): 23–27.
- [9] WANG Y, JIN S, WANG Q, et al. Zeolitic imidazolate framework-8 as sorbent of micro-solid-phase extraction to determine estrogens in environmental water samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1291: 27–32.
- [10] 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(47): 8490–8495.
- [11] ABDELHAMID H N, ZOU X. Template-free and room temperature synthesis of hierarchical porous zeolitic imidazolate framework nanoparticles and their dye and CO₂ sorption [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(5): 1074–1084.
- [12] CHEN R Z, YAO J F, GU Q F, et al. A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO₂ adsorption [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(82): 9500–9502.

(上接第44页)

3 结语

针对废水和纸浆中二噁英类物质测定, HRGC-HRMS和 CALUX 两种分析方法结果呈现较好的线性关系。若将纸浆和漂白废水分别进行比较, 并增加各自样品数量, 则两种方法的相关性会更好, 故 CALUX 方法可以用来快速筛查造纸企业废水和纸浆中的二噁英类物质。使用 CEF 的漂白工艺会产生大量二噁英类物质, 其中漂白废水中浓度最高, 使用 ECF 的漂白工艺可以大幅降低二噁英类物质的生成量, 达到国家相关排放标准。故采用 ECF 或者 TCF 等新型漂白技术将是未来发展方向。

[参考文献]

- [1] 钱莲英, 潘淑萍, 徐哲明, 等. 生活垃圾焚烧炉烟气中二噁英排放水平及控制措施[J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(3): 57–60.
- [2] 胡小兰. 上海市危险废物焚烧行业二噁英排放特征研究[J]. *环境监测管理与技术*, 2014, 26(5): 15–18.
- [3] 中国造纸协会. 中国造纸工业 2009 年度报告[R]. 北京: 中国造纸协会, 2010: 27–31.
- [4] 詹怀宇. 我国造纸用非木材纤维和废纸原料供应与利用[J]. *中国造纸*, 2010, 29(8): 56–64.
- [5] TORRES A L, RONCERO M B, COLOM J F, et al. Effect of a novel enzyme on Fibremorphology during ECF bleaching of oxygen delignified Eucalyptus kraft pulps [J]. *Bioresource Technology*, 2000, 74(2): 135–140.
- [6] TOYOTA K, KANEKO R, JIKIBARA T, et al. Effect of dioxins reduction with ECF conversion in kraft pulp bleaching mills in Japan [J]. *Organohalogen Compounds*, 2007, 237: 962–965.
- [7] 周志广, 任玥, 许鹏军, 等. 荧光素酶报告基因法测定废气中二噁英类物质 [J]. *环境科学研究*, 2011, 24(12): 1416–1421.
- [8] 王承智, 胡筱敏, 石荣, 等. 二噁英类物质的生物检测法 [J]. *中国安全科学报*, 2006, 16(5): 135–139.
- [9] 籍龙杰, 陆胜勇, 杜颖哲, 等. 荧光素酶报告基因法测定飞灰中二噁英类物质 [J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(9): 19–24.
- [10] 生态环境部. HJ 77.1—2008 水质 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [11] 黄俊卿, 中村昌文, 村田弘司, 等. 利用生物检测法 CALUX 来检测饲料中的二噁英类简易测定法 [C]//中国化学会. 第二届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集. 大连: 中国化学会, 2007: 124–127.
- [12] KATSUNORI A, KATSUYUKI Y, SHINJI T, et al. Application of bioassay using DR-Ecoscreen cells to the determination of dioxins in ambient air: A comparative study with HRGC/HRMS analysis [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43: 7478–7483.
- [13] BROWN D J, VAN O I, CHU M, et al. Determination of REP values for the CALUX bioassay and comparison to the WHO TEF value [J]. *Organohalogen Compounds*, 2001, 53: 221–224.
- [14] SCIPPO M L, EPPE G, DE P E, et al. DR-CALUX screening of food samples: Evaluation of the quantitative approach to measure dioxin furans and dioxin-like PCBs [J]. *Talanta*, 2004, 63: 1193–1202.
- [15] 卓志国, 张安龙. 制浆造纸工业二噁英类持久性有机污染物控制和减排研究 [J]. *湖南造纸*, 2008(3): 33–35.
- [16] USEPA. Summary of technologies for the control of chlorinated organics from the bleached chemical pulping subcategories of the pulp and paper industry [R]. Washington D. C.: USEPA, 2003.
- [17] 国家质量监督检验检疫总局. GB 3544—2008 制浆造纸业工业水污染排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.