

氧化石墨烯功能化三聚氰胺-甲醛气凝胶涂层 固相微萃取管的制备及其应用

孙 敏, 李春英, 孙明霞, 冯 洋, 冯加庆, 孙海丽, 冯娟娟*

(济南大学化学化工学院, 山东 济南 250022)

摘要: 因具有良好的萃取性能, 有机气凝胶已被应用于样品前处理领域, 为了进一步改善其对多环芳烃类污染物的萃取能力, 利用氧化石墨烯对三聚氰胺-甲醛气凝胶进行改性, 制备了一种氧化石墨烯功能化三聚氰胺-甲醛气凝胶, 将其作为萃取涂层涂覆到不锈钢丝表面, 通过扫描电镜和 X 射线光电子能谱对萃取涂层进行表征, 结果表明氧化石墨烯并未破坏气凝胶的三维网络多孔结构。将 4 根气凝胶涂覆的不锈钢丝装进一根长度 30 cm、内径 0.75 mm 的聚醚醚酮管内, 制备了一种新型的纤维填充型固相微萃取管。将萃取管与高效液相色谱联用, 构建管内固相微萃取-液相色谱在线富集分析系统。以 8 种多环芳烃(萘(Nap)、蒽(Anth)、芘(Pyr)、苊(Flu)、菲(Phe)、蒹(Ant)、荧蒹(Fla)和芘(Pyr))作为模型分析物, 评价了萃取管的萃取性能, 考察了氧化石墨烯对气凝胶萃取性能的改善, 结果表明萃取效率被提升至最高 2.5 倍。详细考察了样品体积、样品流速、样品中有机溶剂浓度以及脱附时间对于萃取效率的影响, 并建立了管内固相微萃取-液相色谱在线分析方法。该法对 8 种多环芳烃分析物的检出限为 0.001~0.005 $\mu\text{g/L}$, 萘、蒽、芘、苊的线性范围为 0.017~20.0 $\mu\text{g/L}$, 菲、蒹的线性范围为 0.010~20.0 $\mu\text{g/L}$, 荧蒹和芘的线性范围为 0.003~15.0 $\mu\text{g/L}$, 精密度良好(日内重复性 $\text{RSD} \leq 4.8\%$, 日间重复性 $\text{RSD} \leq 8.6\%$)。研究所发展的分析方法比已报道的某些分析方法具有更好的灵敏度、更宽的线性范围和更短的分析时间, 并具有在线富集和在线分析的独特优点。将该分析方法应用于常见饮用水(包括瓶装矿泉水和饮水机的直饮水)中多环芳烃的分析检测, 加标回收率试验结果(76.3%~132.8%)表明该分析方法能够高灵敏、快速、准确地检测饮用水中痕量多环芳烃污染物。经过稳定性考察, 发现研究所制备的固相微萃取管在实验过程中表现出良好的使用寿命和化学稳定性。

关键词: 管内固相微萃取; 高效液相色谱; 样品前处理; 在线分析; 石墨烯; 气凝胶; 多环芳烃

中图分类号: O658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8713(2022)10-0889-11

Preparation and application of graphene oxide functionalized melamine-formaldehyde aerogel coated solid-phase microextraction tube

SUN Min, LI Chunying, SUN Mingxia, FENG Yang, FENG Jiaqing,

SUN Haili, FENG Juanjuan*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: Many solid-phase microextraction (SPME) sorbents have been developed from aerogels because of their low densities, large surface areas, and high porosities. Melamine-formaldehyde (MF) aerogel, made from melamine and formaldehyde by a sol-gel reaction, is one of the typical organic aerogels. MF aerogel has better mechanical strength, chemical stability and extraction performance than inorganic aerogels. The performance of the aerogel is limited in some fields, while composite aerogels can meet different requirements such as good mechanical

收稿日期: 2021-12-28

* 通讯联系人. Tel: (0531) 82765475, E-mail: chm_fengjuanjuan@ujn.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金(21777054); 山东省自然科学基金(ZR2019MB058).

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 21777054); Shandong Provincial Natural Science Foundation of China (No. ZR2019MB058).

strength and strong adsorption performance. Graphene oxide (GO) is a two-dimensional nanomaterial composed of a single layer of carbon atoms and provides π - π interaction by a large π -electron. In addition, the oxygen-containing groups at the edge of the lamellar structure improve the hydrophilicity of the material and can interact with various compounds. To improve the extraction performance of MF aerogel for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), GO/MF aerogels were prepared by functionalizing MF aerogel with GO.

In this study, 1.2612 g of melamine and 80 mg of sodium carbonate were dissolved in 30 mL of water, and the mixture was heated to 80 °C under stirring. Then, 2.8 mL formaldehyde solution (37%) was slowly added, and a clear solution was obtained gradually. Next, 50 mg of GO powder was ultrasonically dispersed in 10.0 mL of water and evenly mixed with the above solution. After adjusting the pH to 1.5, the sol-gel process was performed for 48 h, then the gel was aged at room temperature for 24 h. The gel was then soaked in ethanol, acetone, and cyclohexane in turn to replace the solvent. Finally, the GO/MF aerogel was obtained by freeze-drying for 24 h. The GO/MF aerogel was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectric spectroscopy (XPS), confirming that GO was successfully introduced into MF aerogel, while retaining its three-dimensional network and porous structure. GO/MF aerogel was coated onto the surface of a stainless steel wire to be used as sorbent. Four such wires were placed into a polyetheretherketone (PEEK) tube (0.75 mm i. d., 30 cm length) for in-tube (IT) SPME. The tube was combined with a high-performance liquid chromatography (HPLC) unit to construct an IT-SPME-HPLC online system. When the six-way valve was in the Load state, sample solution achieved online enrichment with analytes while it flowed through the extraction tube. After extraction, the valve was turned to the Inject state, and the analytes were eluted into the chromatographic column by the mobile phase at a flow rate of 1.0 mL/min for separation and detection with the detector. Under the same extraction conditions (sampling volume = 30 mL, sampling rate = 1.00 mL/min, and concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs, viz. naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorine (Flu), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fla) and pyrene (Pyr)) = 5.00 $\mu\text{g/L}$), GO/MF aerogel-based tube was compared with that of MF aerogel-based tube. GO enhanced the enrichment efficiency of MF aerogel towards PAHs from 1.1 to 2.5 times, due to the increased number of adsorption sites and enhanced π - π interaction with PAHs. IT-SPME was affected by the sampling volume, sampling rate, concentration of organic solvent in sample, desorption solvent, desorption rate, and desorption time. To obtain accurate results, the main extraction and desorption conditions (sampling volume, sampling rate, organic solvent concentration, desorption time) were investigated carefully. As the sampling volume in the extraction tube was increased, the extraction efficiency was found to increase gradually until saturation. In this study, the extraction efficiency was investigated for sampling volumes ranging from 30 to 80 mL, and 70 mL was selected as a suitable sampling volume to achieve satisfactory extraction efficiency. The sampling rate affects not only the extraction efficiency, but also the

引用本文:孙敏,李春英,孙明霞,冯洋,冯加庆,孙海丽,冯娟娟. 氧化石墨烯功能化三聚氰胺-甲醛气凝胶涂层固相萃取管的制备及其应用. 色谱, 2022, 40(10): 889-899.

SUN Min, LI Chunying, SUN Mingxia, FENG Yang, FENG Jiaqing, SUN Haili, FENG Juanjuan. Preparation and application of graphene oxide functionalized melamine-formaldehyde aerogel coated solid-phase microextraction tube. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(10): 889-899.

extraction time. When the sample flows through the extraction tube at a low rate, it requires a long test time. Although the increase in sampling rate reduces the extraction time, it often decreases extraction efficiency. In addition, large sampling rate leads to high pressure in the tube, which in turn reduces the service life of the tube. Therefore, the effect of sampling rate (1.25–2.50 mL/min) on extraction efficiency was investigated, and good extraction efficiency and short test time were achieved when the sampling rate was 2 mL/min. High hydrophobic PAHs have poor solubility in water. An appropriate amount of organic solvent in the sample solution can improve the solubility of PAHs to obtain accurate analytical results. However, the extraction efficiency was affected by the added organic solvent. Thus, the effect of volume fraction of methanol (0, 0.5%, 1%, 2%, 3%, and 5%, v/v) on the extraction efficiency was investigated. The sample solution without methanol afforded better extraction efficiency and satisfactory repeatability. After online extraction, the desorption directly affects the desorption efficiency. The peak areas of the eight PAHs were investigated with different desorption times (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, and 2.0 min), and a desorption time of 2.0 min was required to fully desorb all analytes and reduce their residuals. The IT-SPME-HPLC-DAD method was established under the optimized conditions, and the limits of detection (LODs), linear equations, linear ranges, and correlation coefficients were obtained. The LODs of the eight PAHs were in the range of 0.001–0.005 $\mu\text{g/L}$, the quantitative ranges of the analytes were 0.003–15.0 $\mu\text{g/L}$ for Fla and Pyr, 0.010–20.0 $\mu\text{g/L}$ for Phe and Ant, and 0.017–20.0 $\mu\text{g/L}$ for Nap, Acy, Ace and Flu, the enrichment factors were in the range of 2 029–2 875, and the analytical precision was satisfactory (intra-day RSD% \leq 4.8%, and inter-day RSD \leq 8.6%). Compared with some reported methods, the method reported herein provided higher sensitivity, wider linear range, and shorter test time. This method was applied to the detection of PAHs in common drinking water, including bottled mineral water and water from drinking fountain. The satisfactory recovery (76.3%–132.8%) obtained proves that the method is suitable for the determination of trace PAHs in real water samples, with high sensitivity, rapid testing, online detection, and good accuracy. The extraction tube also exhibited satisfactory durability and chemical stability.

Key words: in-tube solid-phase microextraction (IT-SPME); high-performance liquid chromatography (HPLC); sample preparation; online analysis; graphene; aerogels; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

样品前处理过程直接影响样品分析速度和分析结果的准确性,传统样品前处理方法如液-液萃取、索氏提取、固相萃取等存在操作步骤繁琐、耗时长、有机溶剂用量大、重复性差等缺陷,难以满足分析化学高效、快速、环保的发展要求^[1]。高效的样品前处理技术可以有效降低样品基质干扰,实现对样品中痕量目标分析物的高效分离富集,保证分析结果的灵敏度和准确性,引起了人们越来越多的关注^[2,3]。固相微萃取是近 30 年发展起来的一项高效样品前处理技术,集萃取、浓缩、富集、进样于一体^[4],具有操作简便、经济实用、无有机溶剂等优点,显著提高了富集效率^[5]。固相微萃取技术方便

与气相色谱^[6,7]、高效液相色谱(HPLC)^[8,9]等仪器联用,应用于医药、食品、生物、环境等领域中各类分析物的富集和分析^[10–12]。管内固相微萃取(IT-SPME)通过样品溶液流经萃取管完成萃取,能够与 HPLC 在线联用,实现对目标分析物的在线萃取和检测^[8]。萃取涂层材料作为核心部分,决定着 IT-SPME 的选择性和富集能力^[13,14]。

气凝胶是 20 世纪 30 年代由 Kistler 等^[15]首次制得的一种纳米级轻质多孔固体材料,具有密度小、比表面积大、孔隙率高以及导热性低等特性,被广泛应用在隔热、催化、航空航天、环保等领域^[16–19]。根据化学组成,气凝胶主要可以分为无机气凝胶、有机

气凝胶、碳气凝胶、复合气凝胶和生物质气凝胶等。近年来,气凝胶被引入样品前处理领域,多种气凝胶基的固相微萃取材料被制备,比如二氧化硅气凝胶涂层萃取管^[20]、有机杂化二氧化硅气凝胶涂层萃取纤维^[21,22]、离子液体功能化二氧化硅气凝胶涂层萃取纤维^[23]等。三聚氰胺-甲醛(MF)气凝胶是一种典型的有机气凝胶,利用三聚氰胺和甲醛作为原料,经过溶胶-凝胶反应之后干燥制得,比无机气凝胶具有更好的机械强度和化学稳定性^[24]。我们课题组已将 MF 气凝胶引入 IT-SPME^[25],并利用聚多巴胺^[26]、离子液体^[27]、间苯二酚^[28]分别对 MF 气凝胶进行改性,发展了多种萃取涂层材料应用于 IT-SPME,其表现出良好的萃取性能。除了利用有机功能单体改性外,纳米材料的引入有助于改善 MF 气凝胶的性能。氧化石墨烯(GO)是由单一碳原子层构成的二维纳米材料,片层结构中存在的大 π 电子共轭体系能够提供 π - π 相互作用,同时片层边缘丰富的含氧官能团提高了其亲水性,可以与各种类别的物质之间形成多种相互作用。GO 作为一种明星纳米材料已被广泛应用于各个研究领域,在固相微萃取研究领域也表现出优异的性能^[29]。

本研究利用 GO 对 MF 气凝胶进行功能化,制得高性能的石墨烯功能化三聚氰胺-甲醛(GO/MF)气凝胶,作为萃取涂层涂覆到不锈钢丝表面,置于机械性能好、化学性质稳定的聚醚醚酮(PEEK)管内,制得固相微萃取管。将萃取管与 HPLC 在线联用,评价了萃取管对一类重要有机污染物多环芳烃(PAHs)的萃取性能。研究优化了在线萃取和在线脱附的实验条件,建立了高灵敏的 IT-SPME-HPLC 在线分析方法,应用于饮用水样中痕量多环芳烃的分析检测。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

1260 高效液相色谱仪(美国 Agilent Technologies), P1201 高压输液泵(大连依利特分析仪器有限公司), FD-1A-50 冷冻干燥机(江苏天翎仪器有限公司), Gemini 300 场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, 德国 Carl Zeiss AG), Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectrometer, XPS, 美国 Thermo Fisher Scientific)。

PEEK 管(内径 0.75 mm, 外径 1.50 mm)购自

常州优沃世塑料制品有限公司, 不锈钢丝(直径 0.18 mm)购自无锡宜兴盛龙金属丝网有限责任公司。甲醛(纯度 37%)购自青岛莱阳经济技术开发区精细化工厂, 分析纯三聚氰胺购自北京百灵威科技有限公司, 氧化石墨烯和分析纯碳酸钠购自上海阿拉丁试剂有限公司。多环芳烃标准品包括萘(Nap)、蒽(Act)、芘(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒹(Ant)、荧蒹(Fla)和芘(Pyr), 购自上海阿拉丁试剂有限公司。色谱纯乙腈、甲醇购自美国 Tedia Chemical Reagent 公司。

1.2 固相微萃取管的制备

将 1.2612 g 三聚氰胺和 80 mg 碳酸钠加到 30 mL 高纯水中, 加热到 80 °C, 边搅拌边加入 2.8 mL 37% 的甲醛溶液, 三聚氰胺逐渐溶解得到无色澄清溶液, 冷却至室温备用。将 50 mg GO 粉末超声分散到 10.0 mL 高纯水中, 将 GO 分散液加入到上述溶液中混合均匀。使用盐酸调节反应溶液 pH 为 1.5, 在 80 °C 静置反应 48 h, 完成溶胶-凝胶过程, 然后在室温静置老化 1 d。为充分替换湿凝胶中的水和残余反应物, 依次用乙醇、丙酮、环己烷对凝胶浸泡进行溶剂置换; 每种溶剂置换 3 次, 每次置换时间为 8 h。最后, 冷冻干燥 24 h, 获得 GO/MF 气凝胶。GO/MF 气凝胶的制备反应机理呈现在图 1 中。不加氧化石墨烯, 在相同条件下制备了 MF 气凝胶。

将 GO/MF 气凝胶研磨成粉末, 使用环氧树脂胶水将气凝胶粉末均匀涂覆到 40 cm 长的不锈钢丝表面, 室温干燥 3 d。将 4 根气凝胶涂覆的不锈钢丝置于 30 cm 长的 PEEK 管中, 切掉管两端多余的不锈钢丝, 得到 GO/MF 气凝胶涂层的固相微萃取管。同样方法制备了 MF 气凝胶涂层的固相微萃取管。

1.3 实验溶液的配制

用甲醇配制每种分析物质量浓度均为 10.0 mg/L 的多环芳烃混合母液, 在 4 °C 冰箱中保存备用。用高纯水冲稀母液制得质量浓度为 5.00 $\mu\text{g/L}$ 的工作溶液, 用于萃取和脱附条件的优化实验。分别配制 0.050、0.100、0.156、0.313、0.625、1.25、2.50、5.00、10.0、15.0、20.0 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准溶液, 用于线性范围的考察。

选取常见的两种饮用水, 包括瓶装矿泉水、饮水机中的直饮水作为实际样品, 样品中的加标质量浓度分别为 1.00、5.00 和 10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

1.4 管内固相微萃取-高效液相色谱在线联用

将萃取管连接到 HPLC 上, 并外接样品输送泵,

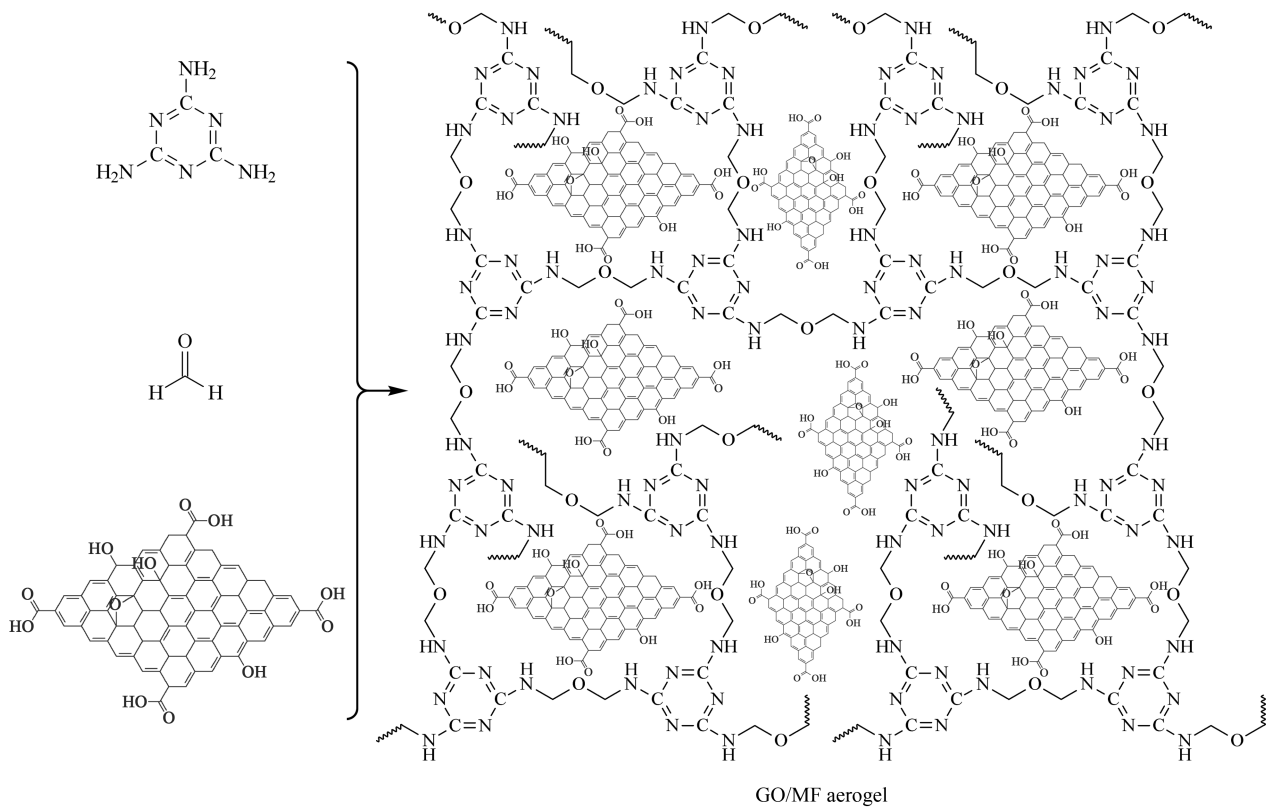


图 1 氧化石墨烯功能化三聚氰胺-甲醛气凝胶的制备反应机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reaction mechanism of graphene oxide functionalized melamine-formaldehyde (GO/MF) aerogel

构建 IT-SPME-HPLC 在线联用系统^[21]。当六通阀在 Load 状态,样品泵输送 70 mL 样品溶液以 2.00 mL/min 的流速流经萃取管,实现在线富集目标分析物。萃取完成后,转动六通阀至 Inject 状态,液相色谱流动相以 1.0 mL/min 流速流经萃取管,将目标分析物在线洗脱 2.0 min,被洗脱分析物进入色谱柱,完成色谱分离后通过检测器实现检测。在线洗脱完成后,将六通阀转回 Load 状态,进行下一次的测试,此时下一个样品的在线萃取和上一个样品的色谱分离检测同时进行,有效提高了检测速度和分析通量。

本研究色谱分离检测采用 Zorbax C18 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm),柱温为 25 ℃,流动相 A 为乙腈;流动相 B 为水;流速为 1 mL/min。梯度洗脱程序:0~10 min, 75% A; 10~20 min, 75% A~100% A。设置二极管阵列检测器针对各分析物的检测波长分别为 220 nm(萘)、225 nm(萘烯和茚)、250 nm(菲和蒽)、230 nm(荧蒽和芘)和 260 nm(芘)。

2 结果与讨论

2.1 萃取材料的表征

SEM 表征了 GO/MF 气凝胶涂覆的不锈钢丝的微观形貌。如图 2a 所示,GO/MF 气凝胶被均匀地涂覆到不锈钢丝表面,涂层厚度约为 60 μm,将其放大 50 000 倍,可以观察到 GO/MF 气凝胶表面粗糙且具有丰富的孔隙(见图 2b),说明 GO 的引入并未对其三维网络多孔骨架的形成造成破坏,纳米多孔的结构可以为目标分析物提供更多的吸附位点,同时也有利于分析物分子在气凝胶涂层和样品溶液之间的快速传质。

对 GO/MF 气凝胶进行了 XPS 表征,如图 2c 所示,在 287、399、532 eV 处呈现了 3 个明显的信号峰,分别对应着 C 1s、N 1s 和 O 1s 峰,其中, C 1s 峰又被分为 3 个信号峰(见图 2d),在 284.6、285.6、287.0、288.0 eV 处,分别对应 GO/MF 气凝胶化学结构中的 C-C、C-N、C-O 和 C=O 官能团的碳原子结合能^[30,31]。

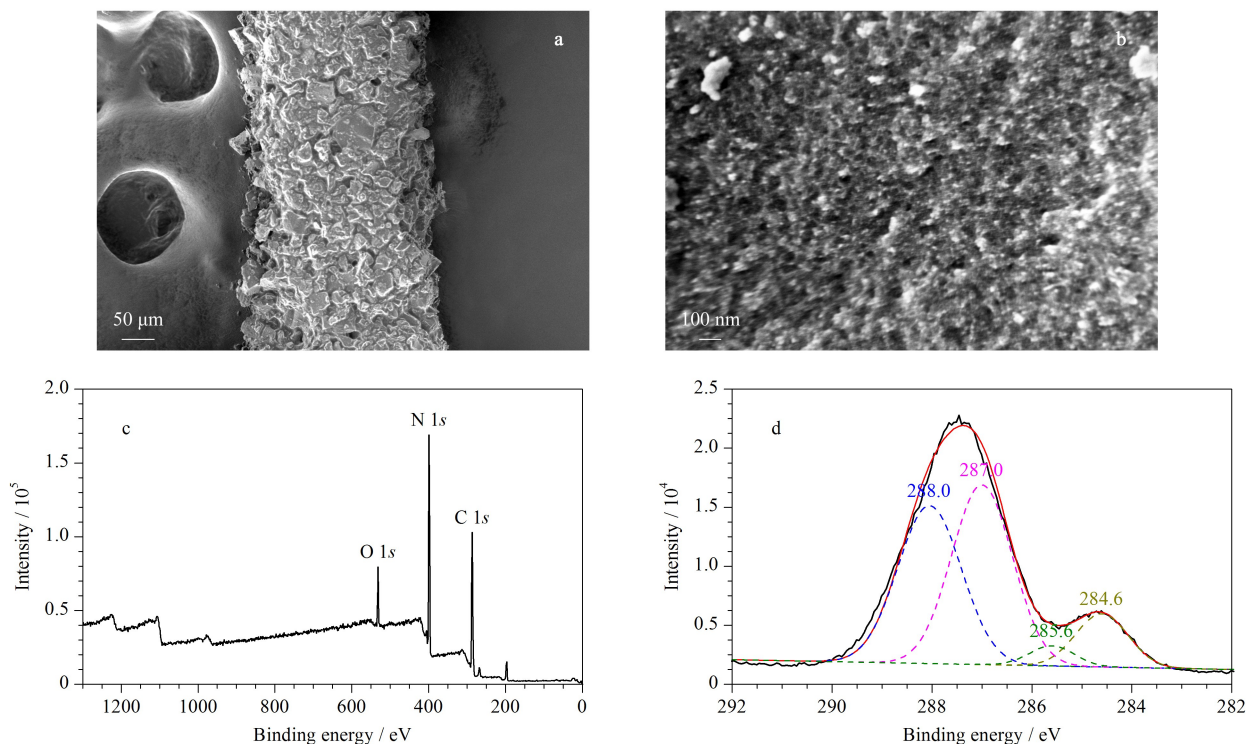


图 2 氧化石墨烯功能化三聚氰胺-甲醛气凝胶涂覆不锈钢丝的扫描电镜图和 X 射线光电子能谱图

Fig. 2 Images of scanning electron microscopy (SEM) and X ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of GO/MF aerogel-coated stainless steel wire

a. SEM of GO/MF aerogel coated stainless steel wire (150 times); b. SEM of GO/MF aerogel coated stainless steel wire (5000 times); c. XPS spectrum of GO/MF aerogel; d. C 1s peak of XPS fine spectrum of GO/MF aerogel.

2.2 GO 功能化对 MF 气凝胶萃取性能的影响

为了考察 GO 功能化对 MF 气凝胶萃取性能的影响,本实验在相同萃取条件下(1.00 mL/min 的流速萃取 30 mL 5.00 $\mu\text{g/L}$ 的 PAHs 工作溶液)比较 MF 气凝胶涂层萃取管和 GO/MF 气凝胶涂层萃取管的萃取能力。如图 3 所示,GO/MF 气凝胶涂层萃取管对除荧蒽外的 7 种多环芳烃分析物表现出改善的萃取效果,尤其对萘、菲、蒽和芘的富集能力改善显著。GO 功能化 MF 气凝胶之后,8 种分析物在萃取管上的富集倍数由 364~1 096 提升至 897~1 194,除荧蒽未获得提高外,其他分析物的富集倍数被提升至 1.1~2.5 倍,说明 GO 的引入增加了萃取位点,增强了萃取涂层和 PAHs 之间的 π - π 作用,利于 MF 气凝胶萃取性能的有效提升。

2.3 萃取和脱附条件的优化

在线管内固相微萃取的结果受到样品体积、样品流速、样品中有机溶剂浓度、脱附溶剂、脱附流速和脱附时间的影响,为了获得高效、准确、灵敏的分析结果,需要对这些条件进行优化。通常而言,随流经萃取管的样品体积增大,萃取效率逐渐提高,直至

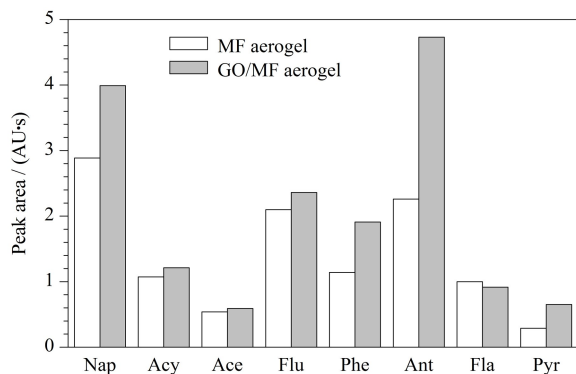


图 3 氧化石墨烯功能化对三聚氰胺-甲醛气凝胶萃取性能的影响

Fig. 3 Effect of functionalization of GO on extraction efficiencies of MF aerogel

Nap: naphthalene; Acy: acenaphthylene; Ace: acenaphthene; Flu: fluorine; Phe: phenanthrene; Ant: anthracene; Fla: fluoranthene; Pyr: pyrene.

Conditions: content of each analyte, 5.00 $\mu\text{g/L}$; sampling volume, 30 mL; sampling rate, 1.00 mL/min; desorption time, 2.0 min.

达到萃取管的饱和吸附,萃取效率不再随样品体积的增大而增加。本实验分别考察了样品体积为 30、40、50、60、70、80 mL 时的萃取效率。如图 4a 所示,

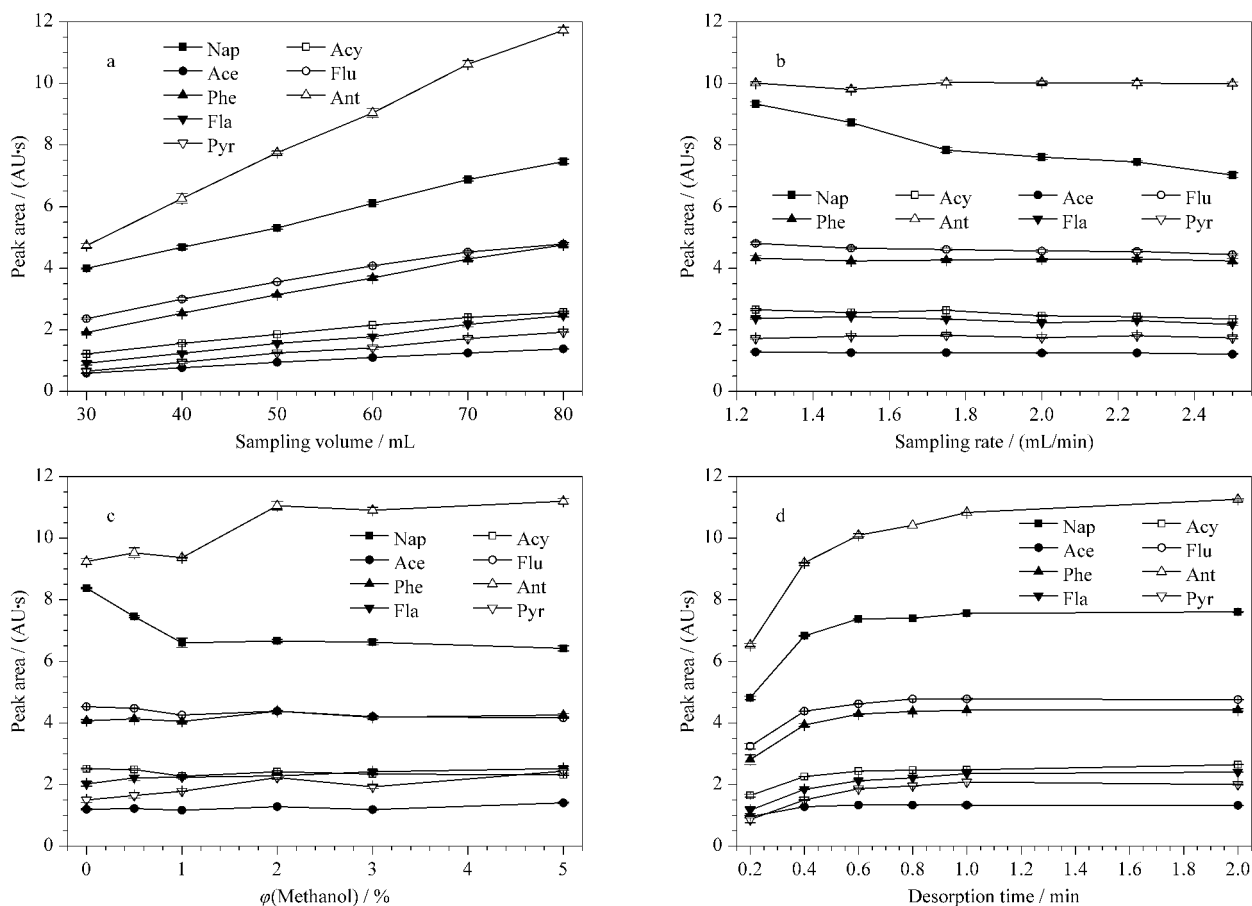


图 4 萃取和脱附条件对萃取效率的影响

Fig. 4 Effect of extraction and desorption conditions on the extraction efficiencies

a. sampling volume; b. sampling rate; c. volume fraction of methanol; d. desorption time.

样品体积从 30 mL 增加到 70 mL 过程中, 8 种 PAHs 的峰面积都随样品体积增加呈现增长趋势, 尤其是萘的峰面积增长最明显。当样品体积超过 70 mL, 萘烯、萘、芴、芘、蒽、苊、菲、芘峰面积的增长开始减缓。兼顾高萃取效率和快速分析, 本实验选择 70 mL 的样品体积。

在固定样品体积的条件下, 样品流速不仅影响萃取时间, 而且影响萃取效率。当样品溶液以低流速流经萃取管时, 分析物可以与管内萃取涂层进行充分接触, 利于被充分吸附而获得高萃取效率, 但是需要长的萃取时间。提高样品流速能够缩短萃取时间, 但是也会对萃取效率造成不利影响, 此外, 过高的样品流速会造成萃取管内的高压力, 降低萃取管的使用寿命。本实验固定样品体积为 70 mL, 控制样品流速在 1.25~2.50 mL/min 范围, 考察其对萃取效率的影响。实验结果如图 4b 所示, 分析物的峰面积随样品流速的增加呈缓慢下降趋势, 其中萘的降低最明显。兼顾满意的萃取效率并节省萃取时

间, 本实验的样品流速被确定为 2.00 mL/min。

PAHs 作为一类疏水性有机污染物, 在水中溶解性较差, 通过向样品溶液中加入适量的有机溶剂改善分析的准确性; 但是如果存在较高浓度有机溶剂会导致疏水性分析物在萃取涂层和样品溶液之间的分配系数减小, 降低萃取效率。本实验向工作溶液中分别加入 0、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、5.0% (v/v) 的甲醇, 考察甲醇体积分数对萃取效率的影响。结果如图 4c 所示, 当甲醇体积分数在 0~1.0% 范围内增加时, 萘、萘烯、芴和菲的萃取效率呈略微下降趋势, 其他 4 种分析物略提高; 当甲醇体积分数超过 1.0%, 除萘略有提高外其他分析物的萃取效率几乎不随甲醇体积分数的增加而显著变化。为了获得高的萃取效率, 同时降低对环境的污染, 不添加甲醇到样品中。

在线萃取完成后, 在线脱附过程将直接影响脱附效率, 进而影响分析结果。本实验直接采用 1.0 mL/min 的色谱流动相乙腈-水 (70:30, v/v) 进行

在线脱附,所以脱附时间关系到分析物能否从萃取管中被充分脱附。脱附时间过短,萃取管中的分析物被洗脱不充分,造成分析结果偏低,同时管内残留分析物会影响下一次实验的准确性;脱附时间过长,虽然分析物被充分洗脱,但有机溶剂的长时间、高压冲洗容易造成萃取涂层的脱落,因此考察了脱附时间分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0 min 时,8 种 PAHs 色谱峰面积的变化。如图 4d 所示,洗脱时间从 0.2 min 增加到 0.8 min,所有分析物的峰面积逐渐增大;当脱附时间继续延长,除蒽略有增长外,其他 7 种分析物的峰面积基本保持不变。另外,脱附时间为 2.0 min 时,萃取管内分析物的残余均低于 5%,对后续实验影响较小,所以确定最佳脱附时间为 2.0 min。

通过对上述萃取和脱附条件的优化,最佳实验条件被确定为采用 2.00 mL/min 的样品流速在线萃取 70 mL 的样品,进而通过色谱流动相直接进行在线脱附 2.0 min。

2.4 方法学考察

在最佳萃取和脱附条件下,对系列质量浓度的 PAHs 标准溶液进行在线萃取分析,根据标准溶液质量浓度和各分析物峰面积的线性关系,分别建立了 8 种分析物的 IT-SPME-HPLC 在线分析方法,获得相应的检出限、线性方程、线性范围和 r 等。利用 5.00 $\mu\text{g/L}$ (c_0) 的工作溶液进行在线萃取分析,通过萃取后获得的峰面积来对应直接进样质量浓度 (c_{SPME}),根据萃取前后质量浓度之比 (c_{SPME}/c_0) 计算富集倍数。如表 1 所示,萘、苊烯、苊、芴的线性范围为 0.017~20.0 $\mu\text{g/L}$,菲、蒽的线性范围为 0.010~20.0 $\mu\text{g/L}$,荧蒽和芘的线性范围为 0.003~15.0 $\mu\text{g/L}$, r 均高于 0.999 0。8 种分析物的检出限 ($S/N=3$) 为 0.001~0.005 $\mu\text{g/L}$,高的灵敏度源于

萃取管的良好富集能力,PAHs 的富集倍数为 2 029~2 875。通过 5.00 $\mu\text{g/L}$ 的 PAHs 标准溶液对分析方法的精密度进行了考察,8 种分析物的日内重复性 RSD ($n=3$) 范围为 0.5%~4.8%,日间重复性实验结果 RSD ($n=3$) 范围为 1.8%~8.6%,表明分析方法具有满意的重复性。高灵敏度、高富集倍数、良好精确度和重复性结果表明该分析方法可以应用于实际样品的检测。

2.5 萃取材料稳定性考察

萃取材料使用寿命的长短对其非常重要,在相同实验条件下通过比较固相微萃取管第 1 次、第 30 次和第 60 次实验的所有分析物峰面积的变化,反映其在使用过程中的稳定性。由图 5a 可以看出,除萘变化略大外,其他分析物的峰面积均无明显变化,说明萃取管在 60 次实验以内萃取性能稳定。同时,在实际应用中要求萃取涂层材料应具备良好的化学稳定性来应对复杂样品环境。本实验分别用乙醇、碱性水溶液 ($\text{pH}=9$) 和酸性水溶液 ($\text{pH}=3$),以 1.75 mL/min 的流速冲洗萃取管 30 min,对比萃取管冲洗前后进行萃取实验所获得分析物峰面积的变化,对其化学稳定性进行考察。如图 5b 所示,经过乙醇冲洗之后,各分析物的峰面积无明显变化;经过碱性溶液冲洗后,萘的峰面积有一定程度的增加,其他分析物峰面积无明显变化;经酸性溶液冲洗后,各分析物的峰面积略有下降。以上结果表明该萃取管在有机溶剂、弱酸或弱碱条件下仍表现出良好的化学稳定性。

2.6 与其他分析方法的比较

将本研究所发展的分析方法与已报道的测定 PAHs 的一些研究方法进行比较。如表 2 所示,该方法的检出限低于基于二氧化硅气凝胶^[20]、MF 气凝胶^[25]、三聚氰胺甲醛间苯二酚气凝胶^[28]、生物质

表 1 8 种多环芳烃的检出限、富集倍数、线性范围、线性方程、相关系数和重复性

Table 1 LODs, enrichment factors, linear ranges, linear equations, correlation coefficients (r) and repeatabilities of the eight polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

Analyte	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	Enrichment factor	Linear range/ ($\mu\text{g/L}$)	Linear equation/ ($\mu\text{g/L}$)	r	RSDs ($n=3$)/%	
						Intra-day	Inter-day
Nap	0.005	2295	0.017~20.0	$y=9.25\times 10^2c+1.96\times 10^3$	0.9998	0.5	5.5
Acy	0.005	2058	0.017~20.0	$y=4.57\times 10^2c+1.15\times 10^2$	0.9996	0.9	5.2
Ace	0.005	2208	0.017~20.0	$y=2.38\times 10^2c+1.39\times 10^1$	0.9999	1.4	3.5
Flu	0.005	2029	0.017~20.0	$y=8.50\times 10^2c+1.17\times 10^2$	0.9996	0.9	2.9
Phe	0.003	2542	0.010~20.0	$y=8.07\times 10^2c-5.37\times 10^1$	0.9996	1.1	1.8
Ant	0.003	2513	0.010~20.0	$y=2.03\times 10^3c-1.08\times 10^2$	0.9995	1.5	6.0
Fla	0.001	2668	0.003~15.0	$y=3.38\times 10^2c+2.69\times 10^1$	0.9992	2.1	5.4
Pyr	0.001	2875	0.003~15.0	$y=3.08\times 10^2c-9.63\times 10^1$	0.9990	4.8	8.6

y : peak area; c : mass concentration, $\mu\text{g/L}$.

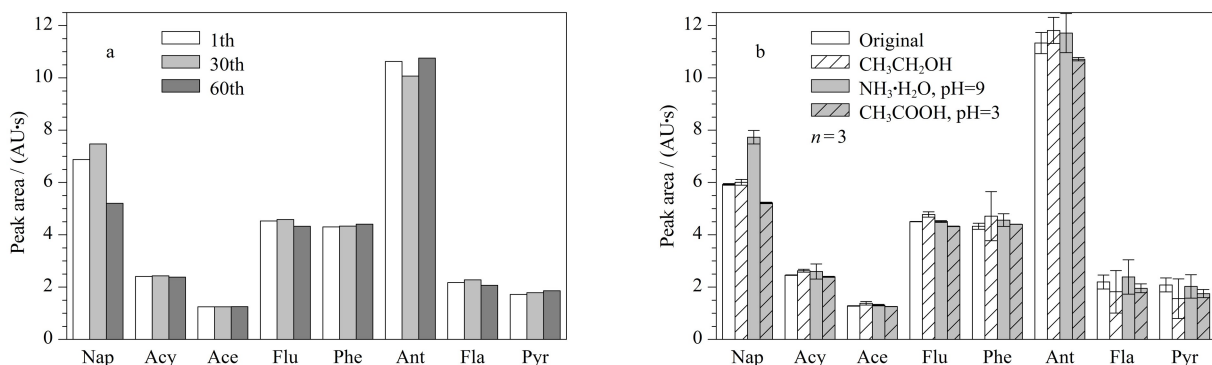


图 5 氧化石墨烯功能化三聚氰胺-甲醛气凝胶涂层固相微萃取管的 (a) 持久性和 (b) 化学稳定性

Fig. 5 (a) Durability and (b) chemical stability of GO/MF aerogel coated solid-phase microextraction tube

Sampling volume: 70 mL; sampling rate: 2.00 mL/min; desorption time: 2.0 min.

炭气凝胶^[32]、磁性金属有机框架微球^[33]、竹炭^[36]和聚二甲基硅氧烷 (PDMS)^[37]的多种方法,与基于 ZIF-8^[35]分析方法的灵敏度相当,表明基于 GO/MF 气凝胶发展的分析方法具有良好的灵敏度。

本方法比 IT-SPME-HPLC-FLD 方法^[34,35]具有更宽的线性范围,与 SPE-HPLC-UVD 方法^[36]以及基于其他气凝胶萃取材料的几种 IT-SPME-HPLC-DAD 方法^[20,25,28,32]的线性范围相当,但是不如 MSPE-HPLC-FLD 方法^[33]和 HS-SPME-GC-MS 方法^[34]的适用浓度范围宽。

本研究将萃取时间控制在 35 min,明显优于 HS-SPME-GC-MS 方法^[37],与 IT-SPME-HPLC-FLD 方法^[34]以及其他气凝胶基的 IT-SPME-HPLC-DAD 方法^[20,25,28,32]相当,比 MSPE-HPLC-FLD 方法^[33]和 SPE-HPLC-UVD 方法^[36]的萃取时间长。此外,本分析方法的一个独特优势是在线富集分析,在准确

度方面优于某些离线富集分析方法。

综上,该方法灵敏度高、线性范围宽且萃取时间适当,适用于对水样中痕量 PAHs 的富集检测。

2.7 实际样品的检测

将建立的分析方法应用于瓶装矿泉水和饮水机直饮水两种饮用水样品中 PAHs 的检测,同时进行加标回收试验考察。实验结果如图 6 和表 3 所示,在矿泉水和直饮水中均未检测到上述 PAHs 污染物,加标水平分别为 1.00、5.00、10.0 $\mu\text{g/L}$ 时,矿泉水样品的加标回收率结果分别为 78.7%~118.9%、91.1%~114.6% 和 95.2%~105.1%,直饮水样品中所对应的加标回收率分别为 76.3%~120.8%、94.8%~124.7%、96%~132.8%,结果表明本实验所发展的 IT-SPME-HPLC 在线分析方法对 8 种多环芳烃污染物的检测具有较高的准确度,可实现对实际样品中相应分析物的快速高灵敏检测。

表 2 与其他分析方法的比较

Table 2 Comparison to other analytical methods

Extraction material	Analytical method	LOD/ $(\mu\text{g/L})$	Linear range/ $(\mu\text{g/L})$	Extraction time/min	Online/offline test
GO/MF aerogel in this work	IT-SPME-HPLC-DAD	0.001-0.005	0.010-20.0	35	online
SiO ₂ aerogel ^[20]	IT-SPME-HPLC-DAD	0.005-0.050	0.017-15	34	online
MF aerogel ^[25]	IT-SPME-HPLC-DAD	0.01-0.050	0.06-30	35	online
Melamine-formaldehyde-resorcinol aerogel ^[28]	IT-SPME-HPLC-DAD	0.01-0.050	0.03-30	33	online
Biocharcoal aerogel ^[32]	IT-SPME-HPLC-DAD	0.005-0.050	0.017-15	35	online
Magnetic metal-organic framework MIL-100(Fe) microspheres ^[33]	MSPE-HPLC-FLD	0.032-2.110	0.50-500	10	offline
Poly(9-vinylanthracene-co-ethylene dimethacrylate) monolith ^[34]	IT-SPME-HPLC-FLD	0.00002-0.0002	0.0001-10	30	online
Zeolitic imidazolate framework-8 ^[35]	IT-SPME-HPLC-FLD	0.0005-0.005	0.01-5	25	online
Bamboo charcoal ^[36]	SPE-HPLC-UVD	0.011-0.087	0.2-15	8	offline
PDMS ^[37]	HS-SPME-GC-MS	0.01-0.5	0.05-200	90	offline

PDMS: polydimethylsiloxane; IT: in-tube; MSPE: magnetic solid-phase extraction; UVD: ultraviolet detector; HS: head-space.

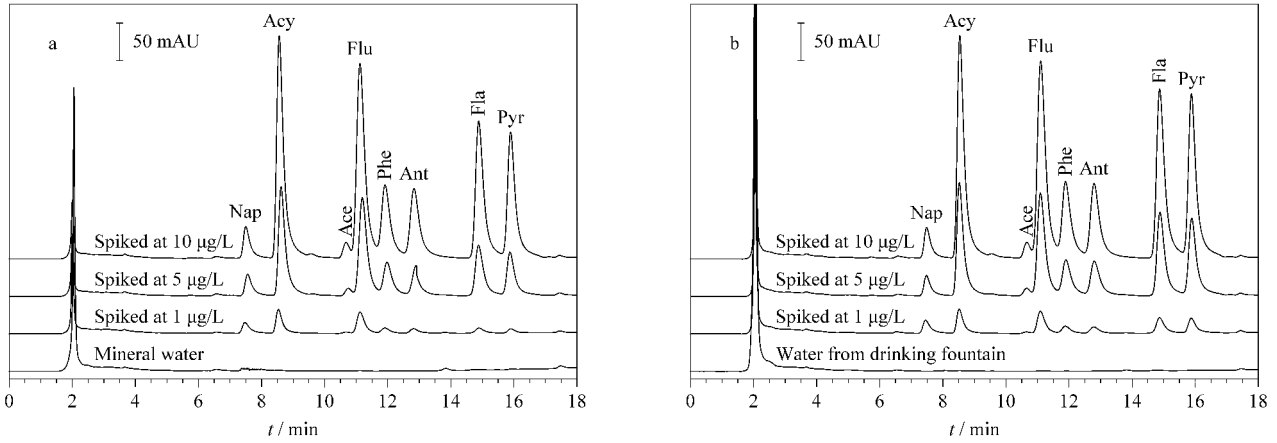


图 6 实际样品和加标样品的色谱图

Fig. 6 Chromatograms of real samples and spiked samples

a. mineral water; b. water from drinking fountain.

表 3 8 种 PAHs 在 3 个水平下的加标回收率 (n=3)

Table 3 Spiked recoveries of the eight PAHs at three levels (n=3)

Analyte	Mineral water			Water from drinking fountain		
	Content/(µg/L)	Added level/(µg/L)	Recovery/%	Content/(µg/L)	Added level/(µg/L)	Recovery/%
Nap	N. D.	1.00	98.1	N. D.	1.00	120.4
		5.00	99.7		5.00	107.5
		10.0	102.9		10.0	103.5
Acy	N. D.	1.00	78.7	N. D.	1.00	76.3
		5.00	91.7		5.00	94.8
		10.0	96.2		10.0	96.7
Ace	N. D.	1.00	90.1	N. D.	1.00	94.3
		5.00	92.6		5.00	97.6
		10.0	98.1		10.0	99.2
Flu	N. D.	1.00	86.2	N. D.	1.00	90.8
		5.00	91.1		5.00	95.2
		10.0	95.2		10.0	96.0
Phe	N. D.	1.00	97.3	N. D.	1.00	104.1
		5.00	94.8		5.00	100.8
		10.0	99.5		10.0	105.0
Ant	N. D.	1.00	95.3	N. D.	1.00	101.4
		5.00	97.2		5.00	103.7
		10.0	101.3		10.0	108.2
Fla	N. D.	1.00	84.0	N. D.	1.00	103.5
		5.00	106.3		5.00	116.9
		10.0	102.7		10.0	126.4
Pyr	N. D.	1.00	118.9	N. D.	1.00	120.8
		5.00	114.6		5.00	124.7
		10.0	105.1		10.0	132.8

N. D. : not detected.

3 结论

本研究通过物理掺杂的方式制备了氧化石墨烯功能化三聚氰胺-甲醛气凝胶材料,并将其涂覆在不锈钢丝表面作为萃取涂层,发展了纤维填充型固相微萃取管,与高效液相色谱在线联用,针对常见的一

类重要有机污染物多环芳烃,建立了线性范围宽、检出限低、富集倍数高、重复性好的在线分析检测方法,应用到常用饮用水(瓶装矿泉水和饮水机直饮水)样品中痕量多环芳烃的检测,取得了满意的结果。氧化石墨烯与三聚氰胺-甲醛气凝胶的结合,充分发挥出氧化石墨烯的大π共轭结构优势,改善了

三聚氰胺-甲醛气凝胶对稠环物质的萃取效率,同时借助气凝胶的三维网络结构固定氧化石墨烯,利于增加该复合萃取材料的稳定性和使用寿命。本研究不仅丰富了固相微萃取材料,而且拓展了利用纳米材料改性有机气凝胶的方式,为高性能气凝胶基复合材料的制备和应用提供了新思路。

参考文献:

- [1] Sun H W, Ge X S, Lv Y K, et al. *J Chromatogr A*, 2012, 1237: 1
- [2] Liu Y. [MS Dissertation]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2020
刘煜. [硕士学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2020
- [3] Abedi H, Ebrahinzadeh H, Ghasemi J B. *Microchim Acta*, 2015, 182(3/4): 633
- [4] Arthur C L, Pawliszyn J. *Anal Chem*, 1990, 62(19): 2145
- [5] Liu J T. *Chinese Journal of Chromatography*, 1997, 15(2): 118
刘俊亭. 色谱, 1997, 15(2): 118
- [6] Meng W K, Liu L, Wang X, et al. *Anal Chim Acta*, 2018, 1015: 27
- [7] Zeng J B, Zhao C Y, Chen J J, et al. *J Chromatogr A*, 2014, 1365: 29
- [8] Pang J L, Mei M, Yuan D X, et al. *Talanta*, 2018, 184: 411
- [9] Wang H J, Du J J, Zhen Q, et al. *Talanta*, 2019, 191: 193
- [10] Feng J J, Herman M L, Han S, et al. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2020, 125: 115833
- [11] Feng J J, Feng J Q, Ji X P, et al. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2021, 137: 116208
- [12] Feng J J, Ji X P, Li C Y, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2021, 39(8): 781
冯娟娟, 纪香平, 李春英, 等. 色谱, 2021, 39(8): 781
- [13] Pang J L, Yuan D X, Huang X J. *J Chromatogr A*, 2018, 1571: 29
- [14] Wang X Q. [MS Dissertation]. Jinan: University of Jinan, 2019
王秀琴. [硕士学位论文]. 济南: 济南大学, 2019
- [15] Kistler S S. *Nature*, 1931, 127: 741
- [16] Cao M, Li S L, Cheng J B, et al. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 123977
- [17] Duong H M, Ling N R B, Thai Q B, et al. *Waste Manage*, 2021, 124: 1
- [18] Qian J Y, Liu M Q, Gao N, et al. *The Modern Chemical Industry*, 2021, 41(2): 81
钱静玉, 刘明庆, 高宁, 等. 现代化工, 2021, 41(2): 81
- [19] Wang H, Cao M, Zhao H B, et al. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125698
- [20] Ji X P, Feng J J, Li C Y, et al. *Anal Methods-UK*, 2019, 11(45): 5784
- [21] Bu Y N, Feng J J, Tian Y, et al. *J Chromatogr A*, 2017, 1517: 203
- [22] Tian Y, Feng J J, Wang X Q, et al. *Talanta*, 2019, 194: 370
- [23] Tian Y, Feng J J, Wang X Q, et al. *J Chromatogr A*, 2019, 1583: 48
- [24] Shang C W. [MS Dissertation]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2010
尚承伟. [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2010
- [25] Feng J J, Wang X Q, Tian Y, et al. *J Chromatogr A*, 2018, 1577: 8
- [26] Wang X Q, Feng J J, Tian Y, et al. *Talanta*, 2019, 199: 317
- [27] Feng J J, Wang X Q, Han S, et al. *Microchim Acta*, 2019, 186(12): 796
- [28] Sun M, Feng J J, Bu Y N, et al. *Microchem J*, 2020, 159: 105573
- [29] Chen X W, Ye N S. *Food Anal Method*, 2016, 9(9): 2452
- [30] Daniyal W M E M M, Fen Y W, Abdullah J, et al. *Thin Solid Films*, 2020, 713: 138340
- [31] Mercado R, Wahl C, En Lu J, et al. *Chem Cat Chem*, 2020, 12(12): 3230
- [32] Ji X P, Feng J J, Li C Y, et al. *J Sep Sci*, 2020, 43(23): 4364
- [33] Du F, Qin Q, Deng J, et al. *J Sep Sci*, 2016, 39: 2356
- [34] Pang J, Yuan D, Huang X. *J Chromatogr A*, 2018, 1571: 29
- [35] Zhang J, Zhang W P, Bao T, et al. *J Chromatogr A*, 2015, 1388: 9
- [36] Ma J P, Li M, Li J H, et al. *J Chromatogr Sci*, 2011, 49(9): 683
- [37] Es-haghi A, Hosseininasab V, Bagheri H. *Anal Chim Acta*, 2014, 813: 48