

陶慧, 黄理金, 欧阳磊, 等. 氨基化共价有机骨架固相微萃取涂层用于水体中酚类的高效萃取[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 1040-1049.

TAO Hui, HUANG Lijin, OUYANG Lei, et al. An Amino-functionalized Covalent Organic Framework Coating for Highly Efficient Solid Phase Microextraction of Trace Phenols in Water[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 1040-1049.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202204190084】

氨基化共价有机骨架固相微萃取涂层用于水体中酚类的高效萃取

陶慧, 黄理金, 欧阳磊, 帅琴*

(中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 酚类化合物是一类常见的环境污染物, 由于浓度低、极性较强且样品基质复杂, 对其分析检测前需采用样品前处理技术以进行有效地分离和富集。固相微萃取(SPME)是一种集采样、富集、进样于一体的无溶剂前处理技术, 与气相色谱-质谱(GC-MS)等联用可实现复杂基质中痕量有机物的快速富集和检测。本文采用无溶剂合成策略, 一步合成了氨基改性的共价有机骨架(COFs)材料(TpPa-NH₂), 合成方法简单绿色, 无需溶剂。将其制备成SPME涂层, 以5种酚类化合物作为目标分析物, 基于顶空模式进行萃取, 结合GC-MS作为检测手段, 建立了SPME-GC-MS检测酚类化合物的新方法。与未氨基改性的TpPa-1涂层相比, TpPa-NH₂萃取酚类化合物的性能是其3~5倍, 表明氨基官能团可有效地提高萃取酚类化合物的性能。在最佳条件下, 该方法线性范围为10~5.0×10⁴ng/L, 线性相关系数为0.996~0.999, 检出限为1.30~5.35ng/L。涂层批内的相对标准偏差(RSD)在4.2%~8.9%之间, 批间的RSD在2.6%~8.2%之间, 且该涂层可以重复使用90次以上。基于TpPa-NH₂涂层材料建立的SPME-GC-MS检测酚类化合物的分析方法, 已成功应用于环境水样标准物质中酚类化合物的检测。

关键词: 酚类化合物; 固相微萃取; 气相色谱-质谱法; 共价有机骨架; 功能化

要点:

- (1) 采用无溶剂合成策略, 利用表面活性剂PF127高温裂解产生的还原性气体一步合成了氨基改性的共价有机骨架材料。
- (2) 材料中的氨基官能团能提升对酚类化合物的萃取性能。
- (3) 氨基功能化共价有机骨架SPME涂层与GC-MS联用能实现水体中酚类化合物的高灵敏检测。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

酚类化合物是芳烃的含羟基衍生物, 被广泛应用于生产生活中, 常存在于煤气、焦化、石油、化工、制药、油漆等行业排放的废水中^[1-2]。酚作为一类被广泛关注的污染物, 因其高毒性和致癌性而被认为是造成水污染的因素之一^[3]。它们在环境中普遍存在, 由于极性较强, 且样品基质复杂, 对痕量酚类化合物的检测是食品、环境等分析中的难点^[4], 所以在实际检测中需要结合样品前处理技术对其进

行分离、富集。常用的样品前处理方法如索氏提取^[5]、液液萃取^[6]等往往耗时长, 需使用大量的有机溶剂, 容易对环境造成二次污染。

固相微萃取(SPME)是一种绿色的样品前处理方法, 集分离、富集、进样于一体^[7-8], 具有操作简便、高效灵敏、无溶剂萃取等优点^[9-10], 应用于酚类化合物检测中也具有较好的效果^[11]。影响SPME萃取性能的主要因素是涂层材料, 是近年来研究的

收稿日期: 2022-04-19; 修回日期: 2022-06-09; 接受日期: 2022-06-25

基金项目: 湖北省重点研发计划项目(YFXM2021000240)

第一作者: 陶慧, 硕士研究生, 化学专业。E-mail: taohui@cug.edu.cn。

通信作者: 帅琴, 博士, 教授, 主要从事原子光谱分析、色谱分析固相微萃取及其联用技术研究。E-mail: shuaiqin@cug.edu.cn。

热点^[12-15]。共价有机骨架(COFs)是一种多孔材料^[16-17],它具有稳定的物理化学性质^[18]、大的比表面积和易功能化^[19]等特点,不仅在催化^[20-21]、传感^[22-23]、分离^[24-25]、储能^[26]、环境修复^[27]等领域有较大的应用前景,在 SPME 应用领域也有良好的发展。研究表明在材料中引入官能团可以提高涂层对特定目标分析物的萃取效率。例如,Liu 等^[28]在室温下合成了材料 TPB-DMTP-COF 用作 SPME 涂层萃取水中的酚类化合物,TPB-DMTP-COF 中的氧或氮原子和酚类化合物的羟基之间存在较强的氢键相互作用,有效地提高了涂层与酚类化合物的亲和力,进而提高了萃取效率,涂层的富集因子为 1741~4265,检出限为 0.0048~0.015 ng/L。Lv 等^[29]通过对比 UiO-66 和 UiO-66-NH₂ 对硝基苯酚的吸附性能,证实 UiO-66-NH₂ 对硝基苯酚具有更强的吸附能力。这种吸附性能差异主要是由于 UiO-66-NH₂ 上的氨基与硝基苯酚形成了氢键,说明在材料上引入氨基,通过与酚羟基形成氢键能有效地增强对酚的亲水性。因此,在 COFs 中引入氨基官能团有望提高材料对酚类化合物的萃取性能。

传统合成 COFs 的方法是溶剂热法,但通常需要在高温条件下反应 48h 以上^[30],且需要使用 1,4-二氧六环、三甲苯等有毒的有机溶剂,合成周期长。因此有研究人员开发了机械化学法,该方法是一种通过手动研磨或高速球磨在室温和无溶剂的条件下合成 COFs 的简便方法,其特点是操作简单、反应快速等。虽然降低了反应温度,加快了反应时间,但是在合成过程中使用到大量的有机溶剂对材料进行清洗^[31],仍会对环境造成污染。目前常用的合成氨基功能化 COFs 的方法是通过多步反应合成来实现的^[32-33],主要步骤是先合成硝基功能化 COFs,再用还原剂将 COFs 中的硝基还原成氨基。这种合成反应步骤繁琐、耗时。因此,需要开发一种绿色简单、高效的合成方法。

本研究本着绿色高效的目标,将表面活性剂 PF127 同时作为模板和还原剂,结合无溶剂法^[34]一步合成了氨基功能化的 COFs 材料(简称 TpPa-NH₂)。采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪对 TpPa-NH₂ 进行了表征。为了探究不同官能团对酚类化合物萃取性能的影响,本文还合成了含有不同官能团的 COFs 材料 TpPa-NO₂ 和 TpPa-1,并制成 SPME 涂层进行性能对比。结合 GC-MS 对酚类化合物进行分析,旨在为解决环境水

样中极性酚类化合物萃取难的问题提供新的思路和途径。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

实验中使用的检测仪器是岛津 QP2010 PLUS 气相色谱-质谱仪(GC-MS),以 99.999% 的氦气(1.0 mL/min)作为载气。

色谱柱采用 Rtx-WAX 柱(30m × 0.25mm × 0.25 μm),进样口温度为 230℃。柱温箱升温程序:100℃ 保持 1min,以 5℃/min 的速度升至 120℃,再以 10℃/min 的速度升至 150℃ 保持 1min,最后以 30℃/min 的速度升至 230℃ 保持 2min。离子源处于电子撞击(EI)模式(70eV),离子源和接口温度均保持在 230℃。用选择离子监测模式(SIM)进行质谱检测。所有 SPME 程序均由多功能进样器(MPS, Gerstel, 德国)进行。顶空瓶(20mL)、不锈钢丝[SSW, 从 Chemical Book(中国上海)获得]。SPME 手柄、85 μm 聚丙烯酸酯涂层(PA)购自 Sigma-Aldrich 公司(中国上海)。

1.2 材料和主要试剂

三醛基间苯三酚(Tp); 2-硝基-对苯二胺(Pa-NO₂, 分析纯, 95%, Macklin 公司); 对甲基苯磺酸(PTSA, 分析纯, Aladdin 公司); 嵌段共聚物 Pluronic F127(分析纯, Macklin 公司); 对苯二胺(分析纯, 97%, Aladdin 公司)。

N,N-二甲基乙酰胺(分析纯, 国药); 丙酮(分析纯, 国药); 甲醇(色谱级, 上海安谱科学仪器有限公司); 氯化钠(分析纯, 国药); 184 硅胶 A&B(分析纯, 国药); 甲苯(分析纯, 国药)。

酚类标准品: 2-硝基苯酚(2-NP); 2,4-二甲基苯酚(2,4-DMP); 2,6-二甲基苯酚(2,6-DMP); 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP); 2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP)。浓度均为 1000 μg/mL (Accustandard 公司)。

21 种酚类混标标准品(适用于国家标准 HJ703/711—2014, BWQ8236—2016, 北京北方伟业计量技术研究院); 甲醇中 13 种酚类混标(适用国标 HJ676—2013, BWQ8341—2016, 北京北方伟业计量技术研究院)。

1.3 实验方法

1.3.1 材料的制备

(1) TpPa-NO₂ 的合成

在室温下将 Pa-NO₂ (0.45 mmol, 68.9 mg)、

PTSA(2.5mmol,430.5mg)和PF127(0.10g)混匀研磨5min,再加入Tp(0.30mmol,63mg)继续研磨10min,添加20 μ L水再研磨5min,在170 $^{\circ}$ C烘箱中反应5min。冷却至室温后,依次用水、N,N-二甲基乙酰胺、水和丙酮离心洗涤几次以除去残留的单体、PTSA和低聚物,60 $^{\circ}$ C真空干燥12h。

(2)TpPa-NH₂和TpPa-1的合成

在室温下将Pa-NO₂(0.45mmol,68.9mg)、PTSA(2.5mmol,430.5mg)和PF127(0.10g)混匀研磨,再加入Tp(0.30mmol,63mg)继续研磨10min,滴加20 μ L水研磨5min,在管式炉中煅烧,除去PF127和PTSA。管式炉程序升温:20 $^{\circ}$ C下保持30min,以10 $^{\circ}$ C/min的速度从20 $^{\circ}$ C升至170 $^{\circ}$ C保持10min,再以10 $^{\circ}$ C/min的速度升至360 $^{\circ}$ C保持90min。煅烧后研磨成粉末,制备出TpPa-NH₂^[34],如图1所示。按照相同的方法合成不加PF127的TpPa-N和不带氨基的TpPa-1。

1.3.2 SPME涂层的制备

取500 μ L浓稠状的184硅酮胶A于2mL离心管中,加入1000 μ L甲苯,混合均匀后再加入50 μ L液体状的184硅酮胶B,充分摇匀,静置,使其形成硅酮胶。将不锈钢丝浸入硅酮胶中约1.5cm,然后将不锈钢丝从硅酮胶中拉出。将制备的粉末放在称量纸上,均匀铺开。将粘有硅酮胶的不锈钢丝在粉末中滚动,使粉末均匀覆盖到不锈钢丝表面。随后,将沾有粉末的不锈钢丝放置于烘箱中,在150 $^{\circ}$ C下加热10min。重复上述操作三遍使粉末粘附三层在不锈钢丝表面。最后,将涂层置于250 $^{\circ}$ C的氮气氛围老化1h。

1.3.3 SPME过程

在500.0mL超纯水中加入180g氯化钠得到饱和氯化钠溶液,用盐酸和氢氧化钠将饱和氯化钠溶液pH值调至4得到基质溶液。在10.0mL基质溶

液中,加入10.0 μ L 5mg/L酚类化合物标准溶液,配制成10.0mL 5.0 μ g/L的溶液。将顶空瓶放置于GC-MS上进行顶空萃取。

1.3.4 方法验证

按照1.3.3节的实验方法,采用TpPa-NH₂涂层结合GC-MS分析方法对两种5 μ g/L的酚类标准品(BWQ8341—2016和BWQ8236—2016)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 TpPa-NH₂涂层SEM表征

通过扫描电镜(SEM)对TpPa-NH₂涂层形貌进行表征。图2a是洁净的SSW的形貌图,其表面光滑,直径为149 μ m。图2b是TpPa-NH₂涂层的整体形貌图,可以看出涂层粗细均匀,TpPa-NH₂粉末均匀地覆盖在SSW表面。图2c是TpPa-NH₂涂层横截面的形貌图,可见TpPa-NH₂粉末与硅酮胶结合紧密,涂层紧密地固定在SSW表面。经过测量,TpPa-NH₂涂层横截面直径为239 μ m,涂层厚度为45 μ m。通过图2中a和b计算得到TpPa-NH₂涂层厚度与图2c测量得到的厚度相一致,进一步证明了涂层厚度的均匀性。

2.2 TpPa-NH₂粉末的热重分析表征

图3a是TpPa-NH₂粉末的热重分析表征结果。图中100 $^{\circ}$ C以内的轻微失重是由于吸附在材料表面或孔道中的水引起的。升温直至426 $^{\circ}$ C,TpPa-NH₂的失重仅为5%;直到温度升至高于426 $^{\circ}$ C,TpPa-NH₂质量才开始大幅度下降,说明TpPa-NH₂材料在低于426 $^{\circ}$ C范围内具有良好的热稳定性。

2.3 TpPa-NH₂的红外光谱表征

通过TpPa-NH₂的红外光谱图(图3b)可以观察到,在波数为1580 cm^{-1} 左右出现C=C的红外振动吸收峰,在波数为1240 cm^{-1} 左右出现C-N的红外振动

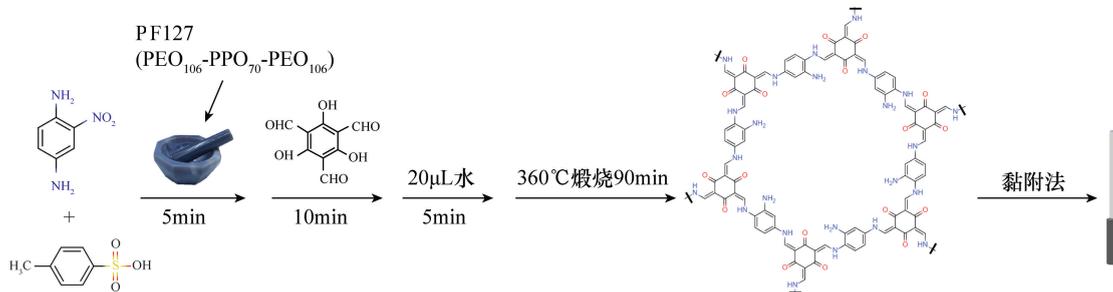
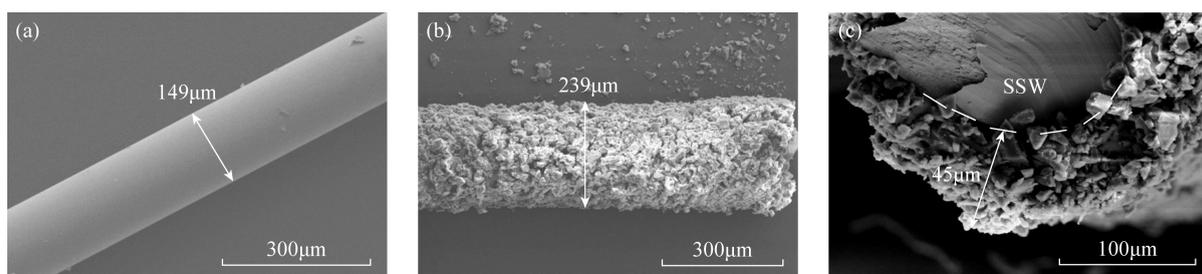


图1 TpPa-NH₂合成示意图

Fig. 1 Diagram of the synthesis of TpPa-NH₂



a—不锈钢丝; b—TpPa-NH₂ 涂层表面; c—TpPa-NH₂ 涂层横截面。

图 2 TpPa-NH₂ 涂层的扫描电子显微镜图像

Fig. 2 SEM diagrams of TpPa-NH₂ coating (a—Stainless steel wire; b—Coating surface of TpPa-NH₂; c—Coating cross section of TpPa-NH₂)

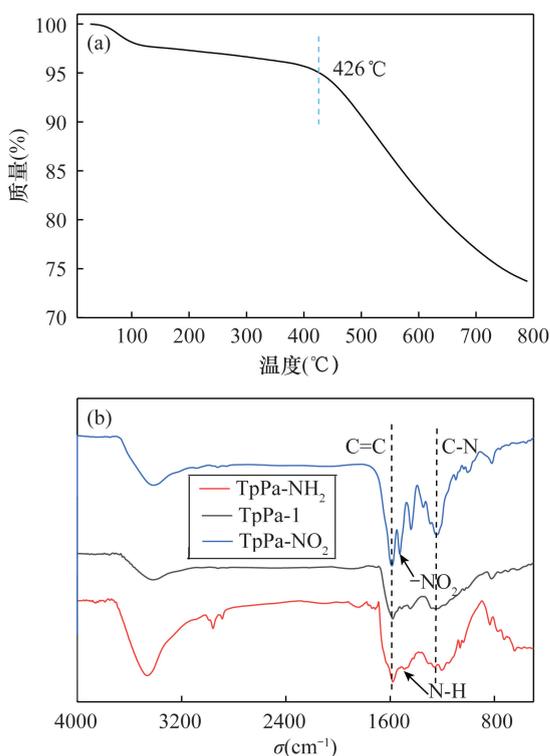


图 3 (a) TpPa-NH₂ 的热重分析曲线;

(b) 三种材料的红外光谱图对比

Fig. 3 (a) Thermal gravimetric analysis of TpPa-NH₂; (b) FT-IR spectra diagrams of TpPa-NH₂, TpPa-I and TpPa-NO₂

吸收峰^[33]。TpPa-NO₂ 的—NO₂ 峰出现在 1520cm⁻¹ 左右,在 TpPa-NH₂ 中该峰消失,而在 1480cm⁻¹ 和 3400cm⁻¹ 左右分别出现了 N—H 的伸缩振动峰^[32],表明 TpPa-NO₂ 中的—NO₂ 被还原转化为—NH₂,说明本实验成功合成了 TpPa-NH₂。其机理是:在较低温度时,嵌段共聚物 PF127 可与具有酚羟基结构的有机物进行自组装,并可通过在较高温度煅烧时发生热解而被除去,此过程中裂解产生的甲烷、一氧化碳等

还原性气体能原位地将硝基还原成氨基^[34]。合成的 TpPa-NH₂ 与文献合成的 TpPa-NH₂^[32] 的红外光谱相比,主要官能团的红外数据吻合较好。

2.4 TpPa-NH₂ 涂层萃取条件的优化

2.4.1 萃取温度

顶空萃取的过程是目标分析物在顶空部分、溶液和涂层三相的动态平衡过程。萃取过程中的温度会对萃取效率有较大的影响。升高温度,分析物的扩散速度会增加,加快达到平衡的时间。但是因为吸附过程是放热的,温度升高后涂层上的分析物会离开涂层进入顶空相和水相中,使萃取效率降低^[35]。所以对萃取温度进行优化,以选择最佳萃取温度。

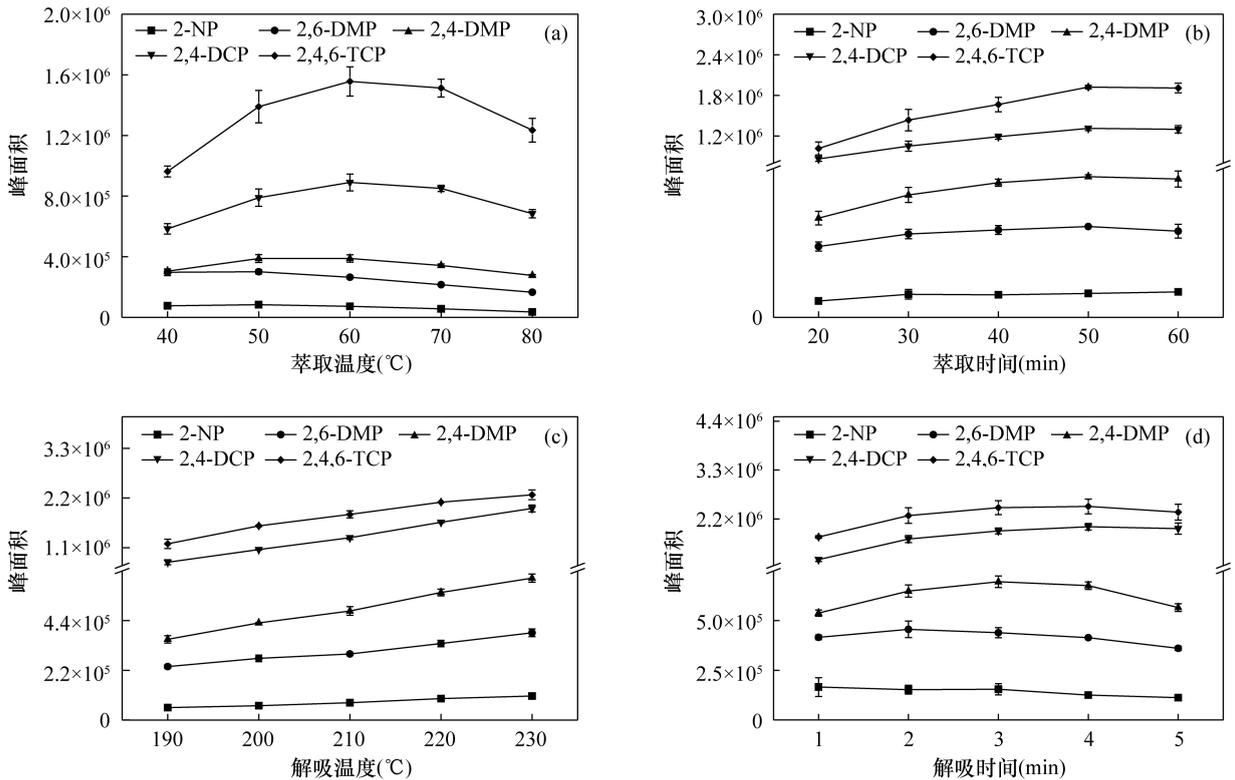
如图 4a 所示,萃取温度选择在 40~80℃ 之间进行优化,2,4,6-TCP 和 2,4-DCP 在 60℃ 时检测到的信号最强,其他三种酚类化合物响应信号在各温度下比较接近,检测信号受萃取温度的影响较小,所以选择最佳萃取温度为 60℃。

2.4.2 萃取时间

萃取时间太短,酚类化合物萃取到涂层的量很少,萃取时间过长又影响分析效率,所以选择在 20~60min 的范围内进行萃取时间的优化。从图 4b 中可以看出,5 种酚类化合物在 50min 时达到平衡,所以选择最佳萃取时间为 50min。

2.4.3 解吸温度

温度过低不利于目标物完全解吸;温度过高,可能会对热稳定性不佳的涂层材料带来一定影响。而 TpPa-NH₂ 涂层在不高于 426℃ 的情况下仍有良好的热稳定性,所以本实验选择解吸温度在 190~230℃ 之间进行优化,以保证色谱柱不损坏。从图 4c 中可以看出,在 230℃ 时检测到的信号最强,所以选择最佳解吸温度为 230℃。



a—萃取温度；b—萃取时间；c—解吸温度；d—解吸时间。

图4 TpPa-NH₂ 涂层萃取和解吸条件的优化

Fig. 4 Performance optimization of TpPa-NH₂ coating (a: Extraction temperature; b: Extraction time; c: Desorption temperature; d: Desorption time)

2.4.4 解吸时间

对于解吸时间,若时间过短,涂层上的分析物不容易完全解吸;时间过长,容易使色谱峰拖尾。在本实验中,选择解吸时间在1~5min的范围内进行优化,从图4d中可以看出,解吸时间在3min信号最佳,所以选择3min为最佳解吸时间。

2.5 TpPa-NH₂、TpPa-NO₂、TpPa-1 和 TpPa-N 涂层性能评价

在最佳的SPME条件下,将氨基功能化的TpPa-NH₂、硝基功能化的TpPa-NO₂、未功能化的TpPa-1和未加PF127合成的TpPa-N等涂层进行对比,以探讨不同官能团对酚类化合物萃取性能的影响。

从图5a中可见,所有涂层均能萃取5种酚类化合物,可能是因为这些涂层材料与酚类化合物均具有苯环结构,其 π - π 堆积相互作用能促进酚与材料的结合,从而提高了萃取效率。整体上来看,TpPa-NH₂涂层萃取的效果最好,TpPa-NO₂和TpPa-N的萃取性能甚至比没有引入官能团的TpPa-1的萃取性能更差,说明氨基对材料萃取酚类的性能有促进作用,而硝基对材料萃取酚类的性能有削弱作用。

可能是因为TpPa-NH₂存在给电子基团,能与酚类化合物中的羟基形成强氢键相互作用。而TpPa-NO₂存在得电子基团,会抑制TpPa-NO₂与酚类化合物之间形成氢键,且TpPa-NO₂比表面积比TpPa-1小^[36],不利于材料对酚类的吸附。

2.6 TpPa-NH₂ 涂层的可重复使用性

使用TpPa-NH₂涂层反复萃取和解吸5种酚类化合物,通过比较GC-MS的峰面积来评估涂层的可重复使用性。从图5b发现,即使在90次循环使用后,TpPa-NH₂涂层的萃取效率也没有显著降低,说明TpPa-NH₂涂层具有出色的可重复使用性。

2.7 方法的分析性能

在最佳的实验条件下,本文评价了TpPa-NH₂涂层结合GC-MS测定酚类化合物方法的性能,列于表1中,所建立的方法在10~5.0×10⁴ng/L范围内表现出良好的线性,相关系数(R^2)介于0.996~0.999。检出限为1.30~5.35ng/L。涂层批内的RSD为4.2%~8.9%,涂层批间的RSD为2.6%~8.2%。如表2所示,将本实验建立的分析方法与其他涂层测定酚类化合物的方法进行了对比,本实验

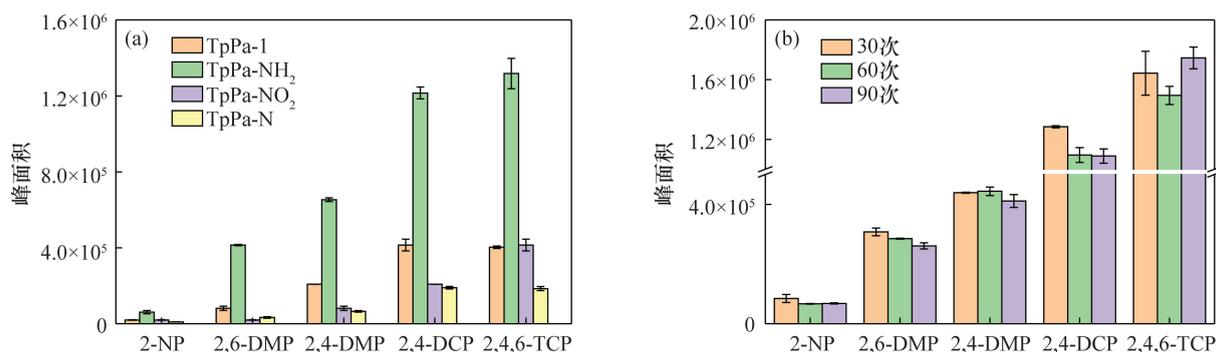


图 5 (a) TpPa-1、TpPa-NH₂、TpPa-NO₂、TpPa-N 涂层性能的对比; (b) TpPa-NH₂ 涂层的可重复使用性

Fig. 5 (a) Performance comparison of TpPa-1, TpPa-NH₂, TpPa-NO₂, TpPa-N coatings;

(b) Reusability of coating of TpPa-NH₂

表 1 TpPa-NH₂ 涂层萃取 5 种酚类化合物的分析性能

Table 1 Analysis performance of 5 kinds of phenolic compounds by TpPa-NH₂ coating

酚类化合物	线性范围 (ng/L)	R^2	检出限 (ng/L)	RSD (%)	
				批内重复性 ($n=3$)	批间重复性 ($n=3$)
2-NP	20~5.0 × 10 ⁴	0.998	4.64	7.1	2.6
2,4-DMP	10~5.0 × 10 ⁴	0.996	1.81	4.2	8.2
2,6-DMP	10~5.0 × 10 ⁴	0.997	1.30	7.1	8.1
2,4-DCP	20~5.0 × 10 ⁴	0.996	5.35	5.7	5.4
2,4,6-TCP	20~5.0 × 10 ⁴	0.999	4.59	8.9	3.4

表 2 与已报道的基于 SPME-GC-MS 检测酚类的材料对比

Table 2 Comparison with the reported materials for the detection of phenols based on SPME-GC-MS

吸附剂	检出限 (ng/L)	线性范围 (ng/L)	涂层材料合成方法	使用溶剂	参考文献
SNW-1-COF	0.06~0.20	0.10~100	180°C, 10h	丙酮、二氯甲烷、乙醇、二甲亚砜	[37]
CNT/磁铁矿/PA	8.0~70	10~5.0 × 10 ⁵	0~5°C, 15h	水、乙醇	[38]
GO/POE	0.12~1.36	5~1 × 10 ³	多次回流萃取, 旋蒸, 精馏	水	[39]
TpPa-NH ₂	1.30~5.35	10~5.0 × 10 ⁴	360°C, 1.5h	水	本文研究

的方法具有较好的检出限和较宽的线性范围,能满足实际需求。此外,本实验采用在管式炉的高温下 PF127 裂解产生气体还原的方法较为方便快捷,减少了合成步骤,也避免使用到大量的有机溶剂,符合绿色化学的理念。将本实验的方法与国家标准中测定酚类物质的方法进行对比(表 3),本方法具有较低的检出限,能满足检测的要求。

2.8 方法验证

按照上述的实验方法,采用 TpPa-NH₂ 涂层结合 GC-MS 分析方法对两个标准品 (BWQ8341—2016 和 BWQ8236—2016) 进行分析,由表 4 分析结果可知,标准品所得测量值与参考值基本吻合,RSD 在 0.04%~3.90%之间,说明该方法是可靠的。

表 3 本文方法与国家标准方法检测酚类化合物结果对比

Table 3 Comparison of results with the study method and national standard methods for detection of the phenols

酚类化合物检测方法	进样量	检出限
《水质酚类化合物的测定 液液萃取法/气相色谱法》 (HJ 676—2013)	500mL	0.5~3.4 μg/L
《固体废物酚类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 711—2014)	100mL	2~6 μg/L
本文方法	10.0 μL	1.30~5.35 ng/L

3 结论

本文通过无溶剂法一步合成了氨基官能化的 COFs 材料 TpPa-NH₂,与传统的溶剂热合成方法相

表4 标准物质分析结果

Table 4 Analytical results of the reference materials

标准品	酚类化合物	参考值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) ($n=5$)
BWQ8341—2016	2-NP	5 \pm 0.15	5.10 \pm 0.00	0.04
	2,4-DMP	5 \pm 0.15	4.95 \pm 0.05	0.92
	2,4-DCP	5 \pm 0.15	5.37 \pm 0.04	0.83
	2,4,6-TCP	5 \pm 0.15	5.04 \pm 0.15	2.90
BWQ8236—2016	2-NP	5 \pm 0.15	5.09 \pm 0.19	3.90
	2,4-DMP	5 \pm 0.15	4.93 \pm 0.02	0.44
	2,4-DCP	5 \pm 0.15	5.36 \pm 0.04	0.87
	2,4,6-TCP	5 \pm 0.15	4.98 \pm 0.08	1.60

比,本文方法具有省时、廉价、环保等优点。同时合成了带有不同官能团的 COFs 材料 TpPa-NO₂ 和 TpPa-1,将其应用于 SPME 技术中,以酚类化合物作为目标分析物,通过表征和性能对比探究了不同官能团对酚类萃取性能的影响。结果表明:采用 TpPa-NH₂ 萃取酚类化合物的性能是 TpPa-1 的 3~5 倍,而 TpPa-NO₂ 萃取酚类化合物的性能整体不如 TpPa-1,说明氨基的引入能有效地提升 TpPa 对酚类化合物的萃取性能,硝基的引入不利于发挥 TpPa 对酚类化合物的萃取性能。

将 TpPa-NH₂ 作为 SPME 涂层,结合 GC-MS 应用于标准品分析,所得的测量值与其参考值吻合良好。基于本文建立的 SPME-GC-MS 检测方法实现了实际样品中酚类化合物的灵敏、便捷、绿色检测,具有良好的应用前景。

4 参考文献

- [1] Sas O G, Sanchez P B, Gonzalez B, et al. Removal of phenolic pollutants from wastewater streams using ionic liquids [J]. Separation and Purification Technology, 2019,236:116310.
- [2] 李忠煜,李艳广,黎卫亮,等. 衍生化气相色谱-质谱法测定复垦土地样品中 19 种酚类污染物[J]. 岩矿测试,2021,40(2):239-249.
- Li Z Y, Li Y G, Li W L, et al. Determination of 19 phenolic pollutants in reclaimed land samples by derivatization gas chromatography-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021,40(2):239-249.
- [3] Khan A S, Ibrahim T H, Jabbar N A, et al. Ionic liquids and deep eutectic solvents for the recovery of phenolic compounds: Effect of ionic liquids structure and process parameters [J]. RSC Advances, 2021, 11 (20): 12398-12422.

- [4] Ramos R L, Martins M F, Lebron Y A R, et al. Membrane distillation process for phenolic compounds removal from surface water [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(4):105588.
- [5] Castro M D, Priego-Capote F. Soxhlet extraction: Past and present panacea [J]. Journal of Chromatography A, 2010,1217(16):2383-2389.
- [6] Belo R, Figueiredo J P, Nunes C M, et al. Accelerated solvent extraction method for the quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in cocoa beans by gas chromatography - mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography B, 2017,1053:87-100.
- [7] 孙书堂,严倩,黎宁,等. 铁丝原位自转化-固相微萃取新涂层应用于萃取环境水样中多环芳烃的性能研究 [J]. 岩矿测试,2020,39(3):408-416.
- Sun S T, Yan Q, Li N, et al. In situ self-transforming membrane as solid phase microextraction coating extraction of PAHs in environmental water samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020,39(3):408-416.
- [8] 熊茂富,任敏,杜伊,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法同时测定湖库水中 12 种氯苯甲醚的条件优化 [J]. 岩矿测试,2019,38(6):724-733.
- Xiong M F, Ren M, Du Y, et al. Simultaneous determination of 12 chloroanisoles in lake reservoir waters by headspace solid phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019,38(6):724-733.
- [9] Allafchian A R, Majidian Z, Ielbeigi V, et al. A novel method for the determination of three volatile organic compounds in exhaled breath by solid - phase microextraction-ion mobility spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016,408(3):839-847.
- [10] Jiang H, Li J S, Jiang M Y, et al. Ordered mesoporous carbon film as an effective solid-phase microextraction coating for determination of benzene series from aqueous media [J]. Analytica Chimica Acta, 2015,888:85-93.
- [11] Zhou X Q, Xie Y L, Zhao Z D, et al. A simple strategy based on fibers coated with surfactant - functionalized multiwalled carbon nanotubes to improve the properties of solid - phase microextraction of phenols in aqueous solution [J]. BMC Chemistry, 2020,14(1):15.
- [12] Feng J J, Feng J Q, Ji X P, et al. Recent advances of covalent organic frameworks for solid - phase microextraction [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2021,137:116208.
- [13] Hou X D, Wang L C, Guo Y. Recent developments in

- solid-phase microextraction coatings for environmental and biological analysis [J]. *Chemistry Letters*, 2017, 46 (10): 1444–1455.
- [14] Khataei M M, Yamini Y, Shamsayei M. Applications of porous frameworks in solid phase microextraction [J]. *Journal of Separation Science*, 2021, 44 (6): 1231–1263.
- [15] Aziz-Zanjani M O, Mehdinia A. A review on procedures for the preparation of coatings for solid phase microextraction [J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181 (11–12): 1169–1190.
- [16] Geng K Y, He T, Liu R Y, et al. Covalent organic frameworks: Design, synthesis, and functions [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120 (16): 8814–8933.
- [17] Lohse M S, Bein T. Covalent organic frameworks: Structures, synthesis, and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28 (33): 1705553.
- [18] Huang X, Sun C, Feng X. Crystallinity and stability of covalent organic frameworks [J]. *Science China (Chemistry)*, 2020, 63 (10): 1367–1390.
- [19] Li Y J, Wang H J, Zhao W F, et al. Facile synthesis of a triptycene-based porous organic polymer with a high efficiency and recyclable adsorption for organic dyes [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136 (39): 47987.
- [20] Yang Q, Luo M L, Liu K W, et al. Covalent organic frameworks for photocatalytic applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 276: 119174.
- [21] Cheng H Y, Wang T. Covalent organic frameworks in catalytic organic synthesis [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2020, 363 (1): 144–193.
- [22] Yu G, Wang C. Research progress of covalent organic frameworks in sensing [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2020, 40 (6): 1437–1447.
- [23] Skorjanc T, Shetty D, Valant M. Covalent organic polymers and frameworks for fluorescence-based sensors [J]. *ACS Sensors*, 2021, 6 (4): 1461–1481.
- [24] Qian H L, Yang C X, Wang W L, et al. Advances in covalent organic frameworks in separation science [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1542: 1–18.
- [25] Das S, Feng J, Wang W. Covalent organic frameworks in separation [J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2020, 11: 131–153.
- [26] Zhu D Y, Xu G Y, Barnes M, et al. Covalent organic frameworks for batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (32): 2100505.
- [27] Huo J Q, Luo B C, Chen Y. Crystalline covalent organic frameworks from triazine nodes as porous adsorbents for dye pollutants [J]. *ACS Omega*, 2019, 4 (27): 22504–22513.
- [28] Liu L, Meng W K, Li L, et al. Facile room-temperature synthesis of a spherical mesoporous covalent organic framework for ultrasensitive solid-phase microextraction of phenols prior to gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 920–927.
- [29] Lv G, Liu J, Xiong Z, et al. Selectivity adsorptive mechanism of different nitrophenols on UiO-66 and UiO-66-NH₂ in aqueous solution [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016, 61 (11): 3868–3876.
- [30] Ma T T, Shen X F, Yang C, et al. Covalent immobilization of covalent organic framework on stainless steel wire for solid-phase microextraction GC-MS/MS determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat samples [J]. *Talanta*, 2019, 201: 413–418.
- [31] Wu T, Zang X H, Wang M T, et al. Covalent organic framework as fiber coating for solid-phase microextraction of chlorophenols followed by quantification with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66 (42): 11158–11165.
- [32] Jin D, Wang B W, Wu X C, et al. Construction and catalytic applications of an amino-functionalized covalent organic framework [J]. *Transition Metal Chemistry*, 2019, 44 (8): 689–697.
- [33] Jiang Y Z, Liu C Y, Huang A S, et al. EDTA-functionalized covalent organic framework for the removal of heavy-metal ions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (35): 32186–32191.
- [34] Wang K X, Yang L P, Li H X, et al. Surfactant pyrolysis-guided in situ fabrication of primary amine-rich ordered mesoporous phenolic resin displaying efficient heavy metal removal [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (24): 21815–21821.
- [35] Zanganeh F, Yamini Y, Khataei M M, et al. Ethane-bridge periodic mesoporous organosilica materials as a novel fiber coating in headspace solid-phase microextraction of phthalate esters from saliva and PET container samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414 (6): 2285–2296.
- [36] Chandra S, Kandambeth S, Biswal B, et al. Chemically stable multilayered covalent organic nanosheets from

covalent organic frameworks *via* mechanical delamination [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(47):17853–17861.

[37] Wang W C, Wang J T, Zhang S H, et al. A novel Schiff base network-1 nanocomposite coated fiber for solid-phase microextraction of phenols from honey samples [J]. *Talanta*, 2016, 161:22–30.

[38] Tafazoli Z, Liu L, Azar P A, Tehrani M S, et al. Facile preparation of multifunctional carbon nanotube/

magnetite/polyaniline nanocomposite offering a strong option for efficient solid-phase microextraction coupled with GC-MS for the analysis of phenolic compounds [J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(13):2736–2642.

[39] Liu Y, Huang Y F, Chen G S, et al. A graphene oxide-based polymer composite coating for highly-efficient solid phase microextraction of phenols [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1015:20–26.

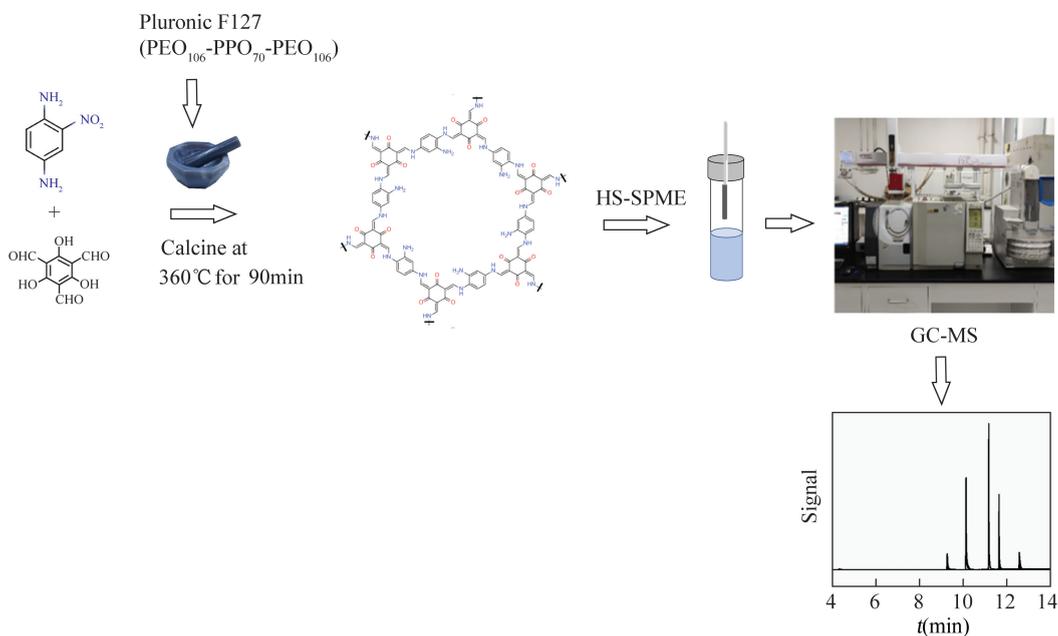
An Amino-functionalized Covalent Organic Framework Coating for Highly Efficient Solid Phase Microextraction of Trace Phenols in Water

TAO Hui, HUANG Lijin, OUYANG Lei, SHUAI Qin*

(Faculty of Materials and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Amino modified covalent organic framework materials were synthesized by one step solvent-free synthetic strategy using the reducing gas produced by high temperature decomposition of surfactant PF127.
- (2) Amino functional groups can improve the extraction performance of materials toward phenolic compounds, whereas the nitro functional group is not conducive to the extraction of phenolic compounds.
- (3) The high-sensitivity determination of phenolic compounds in water was realized using amino functionalized covalent organic frameworks as solid phase microextraction coating combined with GC-MS.



ABSTRACT

BACKGROUND: Phenolic compounds, as ubiquitous pollutants, should be effectively separated by sample pretreatment technology prior to analysis because of the low concentration, strong polarity and complex sample matrix. Solid phase microextraction (SPME) is a solvent-free pretreatment technology integrating sampling, enrichment and injection. Combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), it can achieve the rapid enrichment and detection of trace organic compounds in a complex matrix.

OBJECTIVES: To develop a sensitive, simple, and environmentally friendly method for the determination of trace phenols.

METHODS: An amino functionalized covalent organic framework (TpPa-NH₂) was synthesized by a solvent-free method in one step. SPME was used as the coating, four kinds of phenolic compounds were used as target analytes, and a new method for the detection of phenolic compounds was established by headspace extraction mode combined with GC-MS.

RESULTS: The extraction performance of TpPa-NH₂ was 3-5 times that of TpPa-1. Under the optimum conditions, the established analysis method for four phenols had wide linear ranges (10-5.0×10⁴ng/L), high linear correlation coefficients (0.996-0.999), and low detection limits (1.30-5.35ng/L). Both the intra-fiber repeatability (RSD from 2.2% - 9.2%) and inter-fiber reproducibility (RSD from 4.2% - 8.9%) were satisfactory, and the coating can be reused more than 90 times.

CONCLUSIONS: The introduction of an amino group can effectively improve the extraction performance of TpPa for phenolic compounds. The established method establishes the sensitive, convenient and green detection of phenolic compounds in actual samples, demonstrating a good application prospect.

KEY WORDS: phenolic compounds; solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; covalent organic framework; functionalization