

高吸附量 ZIF-67 合成及其在水土体系三氯乙烯检测中的应用^①

马瑞¹, 檀顶², 张玥², 江煜², 蒋倩², 王小治¹, 刘海龙^{1*}, 刘云^{2*}

(1 扬州大学环境科学与工程学院, 江苏扬州 225000; 2 土壤与农业可持续发展全国重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 211135)

摘要: 在常温条件下合成金属有机骨架材料 ZIF-67, 制备固相微萃取涂层, 建立了三氯乙烯(TCE)固相微萃取方法, 并对水土体系中 TCE 进行了检测。结果表明: ZIF-67 具有高比表面积以及微孔结构, 对气态 TCE 最大饱和吸附量达 626 mg/g。采用物理涂敷法制备 ZIF-67 固相微萃取纤维, 在 240 °C 的解吸温度下, 涂层材料的色谱基线稳定, 在水和水土体系中最佳萃取温度和萃取时间均分别为 60 °C 和 30 min; 土壤的高吸附固定能力不利于水土体系中 TCE 的萃取。ZIF-67 固相微萃取方法检出限低, 样品测定重复性好, 可应用于实际水土中 TCE 的微量检测。

关键词: 固相微萃取; 三氯乙烯; 土壤; 水体

中图分类号: O657.7 **文献标志码:** A

Synthesis of High Adsorption Capacity ZIF-67 and Its Application in the Detection of Trichloroethylene in Water-Soil System

MA Rui¹, TAN Ding², ZHANG Yue², JIANG Yu², JIANG Qian², WANG Xiaozhi¹, LIU Hailong^{1*}, LIU Yun^{2*}

(1 College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225000, China; 2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China)

Abstract: In this study, a novel metal organic framework material, ZIF-67, was synthesized at room temperature for the development of solid-phase microextraction(SPME) coatings designed for the detection of trichloroethylene (TCE). The results showed that ZIF-67 exhibited the high specific surface area and a microporous structure. Its maximum saturated adsorption capacity for gaseous TCE reached 626 mg/g. SPME fibers coated with ZIF-67 were prepared using physical coating method. At a desorption temperature of 240 °C, the chromatographic baseline of the coating material remained stable. The optimal extraction temperature in both water and water-soil system is 60°C, with an optimal extraction time of 30 minutes. The high adsorption and fixation of TCE onto soils were found to hinder efficient TCE extraction. This method, with a low detection limit and good repeatability, is suitable for the trace detection of TCE in water and soil in practical environments.

Key words: Solid phase microextraction; Trichloroethylene; Soil; Water

三氯乙烯(TCE)是一种广泛用于杀虫剂、涂料和金属脱脂剂等加工行业的有机溶剂^[1], 也是用于不锈钢制品清洁、衣物干洗等的去污溶剂^[2], 使用不当会导致 TCE 泄露, 进而进入大气、水体和土壤中。TCE 作为一种有机污染物具有“三致”效应和易挥发性, 广泛存在于典型的有机污染场地中^[3-4]。TCE 也是污染场地检出率较高的一类有机污染物, 但由于环境样品基质复杂且 TCE 含量较低, 其很难通过仪器直接检测, 因此, 在进行仪器分析之前, 需要对环境样品

进行前处理。

目前有多种技术可用于环境样品的前处理, 包括微波辅助萃取、固相微萃取(SPME)和磁固相萃取等^[5]。其中, SPME 技术以其操作简单、溶剂消耗量低、易与气相色谱或液相色谱联合等优势, 已成为一种应用广泛的样品前处理技术。该技术主要是通过目标物在涂层材料与样品之间的分配平衡实现目标物的萃取。因此, 萃取涂层材料的吸附特性对于固相微萃取效果至关重要。

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1807200)和江苏省碳达峰碳中和科技创新专项(BK20220004)资助。

* 通信作者(liuhailong@yzu.edu.cn; yliu@issas.ac.cn)

作者简介: 马瑞(1997—), 男, 江苏南京人, 硕士研究生, 主要从事环境功能材料的研发。E-mail: 235796299@qq.com

当前市面上常用的涂层材料有聚二甲基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯等,但其机械强度低、成本高,不利于样品的快速检测^[6]。现已研发出的新型涂层材料,包括碳基材料^[7]、有机骨架材料^[8]、金属有机骨架材料^[9]和分子印迹材料^[10]等,其中,金属有机骨架材料合成方法简单和成本相对较低,且具有多孔性、高稳定性和耐高温等优点,常被用作有机污染物的吸附剂^[11]。ZIF-67 是含钴的一种金属有机骨架材料,富含官能团和多孔结构,然而将 ZIF-67 作为固相微萃取涂层用于 TCE 萃取的相关研究鲜有报道。

基于以上,本研究通过常温合成 ZIF-67 材料,研究其结构特征以及对气态 TCE 的吸附性能,并采用物理涂敷法制备 ZIF-67 固相微萃取纤维涂层,与气相色谱(GC-ECD)联用,研究该方法对水土体系中 TCE 的顶空固相微萃取性能,以为快速检测土壤和水体挥发性有机污染提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与试剂

实验仪器:Agilent 6820 气相色谱仪配备 ECD 检测器(美国安捷伦科技有限公司)、Smartlab 9 X 射线衍射仪(XRD,日本理学株式会社)、Nova NanoSEM450 扫描电子显微镜仪(SEM,美国 FEI 公司)、Tecnai G2 F20 S-Twin 透射电子显微镜仪(TEM,美国 FEI 公司)、IS5 红外吸收光谱仪(FTIR,美国赛默飞世尔公司)、ASAP 2020 PLUS 比表面积孔径分析仪(BET,美国麦克默瑞提克公司)、DF-101S 恒温加热磁力搅拌器(上海力辰邦西仪器科技有限公司)、0.25 mm 不锈钢银针(衡水济渡医疗器械专营店)、10 mL 手动注射器(美国安捷伦科技有限公司)、50 μ L 气相进样针(哈美顿上海实验器材有限公司)、聚四氟搅拌子(南京斑马实验器材有限公司)、SPME 装置头(上海新拓分析仪器科技有限公司)。

试剂:三氯乙烯、环己烷(分析纯)、2-甲基咪唑和硝酸钴,购于上海百灵威化学技术有限公司;无水乙醇(分析纯),购于无锡市亚盛化工有限公司;甲醇(色谱纯),购于美国天地试剂公司;氢氟酸,购于上海麦克林生化科技有限公司;中性硅酮密封胶,购于上海西卡管理有限公司。

供试土样:取自南京某区 6 m 和 22 m 深度土壤。

1.2 ZIF-67 合成与形貌表征

ZIF-67 的合成方法参考 Ethiraj 等^[12]方法,并做了一定的改进,具体步骤如下:先称取 0.273 g 硝酸

钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.093 8 mmol)溶于 20 mL 甲醇,置于 50 mL 锥形瓶中搅拌至完全溶解,记为 A 液;取 0.616 g 2-甲基咪唑溶于 20 mL 甲醇,置于 50 mL 锥形瓶中搅拌至完全溶解,记为 B 液;在 30 min 内将 A 液缓慢滴入 B 液并搅拌 3 h,随后静置 3 h,离心沉淀后用甲醇洗涤置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱过夜,研磨得到紫色粉末。

利用 SEM、TEM、XRD、FTIR 和 BET 技术表征涂层材料。SEM 条件:电子束加速电压为 20 kV;TEM 条件:电子束加速电压为 200 kV;XRD 条件:配超高速检测器,管电压为 40 kV 和 150 mA,衍射速率为 $2^{\circ}/\text{min}$,扫描范围为 $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$;FTIR 条件:在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内采集光谱,扫描 32 次;BET 条件:相对压力(P/P_0) $0 \sim 1$ 下测定材料在超低温 77 K 对氮气的吸附解吸。

1.3 ZIF-67 和土壤对 TCE 的吸附试验

1.3.1 TCE 饱和蒸气的制备与浓度计算 TCE 饱和蒸气的制备参考 Tang 等^[13]方法,具体如下:用移液枪移取 20 mL TCE 注入 5 L 的带有垫片密封盖的玻璃瓶中,置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 生化培养箱内 1 d 左右使其达到平衡,保持玻璃瓶底部始终有液体存在,玻璃瓶上方即为 TCE 饱和蒸气。TCE 饱和蒸气的浓度是先根据 Antoine 公式^[14]计算出 TCE 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下的饱和蒸气压,再根据理想气体状态方程转化的推导公式得出: $PM=\rho RT$,式中, P 为气体的压强(Pa), M 为气体的摩尔质量(kg/mol), ρ 为气体的浓度(kg/m^3), R 为摩尔气体常数($\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), T 为热力学温度(K),由此,TCE 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下的饱和蒸气浓度为 525 mg/L 。

1.3.2 TCE 标准水溶液的制备 取 TCE 标准品约 5 mL 置于 100 mL 广口瓶中,添加去离子水至瓶口附近,随后将广口瓶置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 、140 r/min 恒温摇床中,连续振荡 1 d 后保持 25 $^{\circ}\text{C}$ 静置,此时广口瓶中液体分层,上层水溶液为饱和溶液,其浓度为 1 198 mg/L ^[15]。然后,将 TCE 饱和溶液稀释为 10 mg/L 的标准溶液,作为萃取试验的储备液。

TCE 的标线配制:分别取 10 mg/L 的标准溶液 6、60、180、360、480 μL 加入含有 60 mL 去离子水的盐水瓶中,配制浓度为 1、10、30、60、80 ng/mL 的 TCE 水溶液,放置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 的生化培养箱中平衡 12 h 待测,设置 3 组平行。

1.3.3 ZIF-67 和土壤对 TCE 吸附试验 ZIF-67 材料或土壤对气态 TCE 的吸附等温线试验采用批平衡法^[16]进行:称取 3 mg ZIF-67 或 1 g 土壤样品置于 100 mL 盐水瓶中,用注射器从盐水瓶中抽出一定体

积的空气,同时注入相同体积的 TCE 饱和蒸气(1 ~ 10 mL),具体步骤参考 Tang 等^[13]方法,盐水瓶用铝盖和聚四氟乙烯塞密封。试验设置 3 组平行,2 组空白,制备的样品放在 25 °C 的生化培养箱内平衡 1 h,然后测定瓶中气相 TCE 浓度。

1.4 萃取纤维制备

根据文献[17]报道的方法,采用物理涂敷法制备 ZIF-67 涂层纤维。首先,将不锈钢针(直径 0.25 mm)一端(1 cm)用氢氟酸常温处理 5 h,使其从光滑的银白色表面变成黑色粗糙多孔的表面,以利于与涂层材料的结合;再用乙醇和超纯水分别超声洗涤 15 min,后将清洁后的不锈钢针在室温下干燥过夜。

固相微萃取纤维的制备参考程虎^[18]的方法:称取 0.25 g 硅酮密封胶置于 2 mL 离心管,用 1.2 mL 环己烷稀释,于涡旋振荡仪振荡 10 min,取上清液倒入新的 2 mL 离心管中;将氢氟酸处理过的不锈钢针的前端 1 cm 插入上述溶液中,旋转一周立即取出,于称量纸上擦拭去除多余的中性硅酮胶,然后插入 ZIF-67 粉末中,反复旋转并轻轻按压以获得均匀的涂层;取出并去除不锈钢针上多余的 ZIF-67,置于烘箱中 90 °C 固化 20 min。重复以上步骤 2 次,得到 ZIF-67 固相微萃取纤维,然后将固相微萃取纤维固定在商业 SPME 装置上,并在氮气保护下于 240 °C 的 GC 进样口中预处理 1 h,备用。

1.5 SPME 萃取试验

1.5.1 水体系中 TCE 的萃取条件 为了研究水溶液中 TCE 的最佳萃取温度,取 10 mg/L 的 TCE 标准溶液 6 μ L 加入到含有 60 mL 去离子水的盐水瓶中,配置成浓度为 1 ng/mL 的 TCE 水溶液,用聚四氟乙烯塞加铝盖密封,设置 3 组平行;将盐水瓶放入恒温加热磁力搅拌器中,将 ZIF-67 涂层纤维插入盐水瓶中,分别在 20、40、60、80 °C 下静置萃取 10 min;萃取完成后取出纤维并迅速插入 GC-ECD 进样口,静态解吸 6 min 后运行 GC 测定程序。

试验步骤同上,为了研究水溶液中 TCE 的最佳萃取时间,在最佳萃取温度条件下,萃取浓度为 1 ng/mL 的 TCE 水溶液,分别在静置和在 167 r/min 搅拌条件下萃取 10、20、30、40 和 50 min 后进行解吸测定。

同样,为了研究水溶液中 TCE 的最佳萃取搅拌速率,配制浓度为 10 ng/mL 的 TCE 水溶液,在最佳萃取温度和萃取时间下,分别以 0、167、333、500、666 r/min 的搅拌速率萃取 10 min 后进行解吸测定。

水溶液中 TCE 的萃取等温线:将 60 mL 去离子

水加入到一系列盐水瓶中,分别加入 10 mg/L 浓度的 TCE 标准溶液 6、60、180、360 和 480 μ L,得到浓度分别为 1、10、30、60、80 ng/mL 的 TCE 水溶液,用聚四氟乙烯塞子加铝盖密封,放入 25 °C 培养箱平衡 12 h。萃取前,用 50 μ L 的进样针从盐水瓶中抽取 10 μ L 顶空气体于气相色谱进样分析,然后继续对 TCE 相同浓度批次的盐水瓶进行固相微萃取试验,将涂有 ZIF-67 的纤维插入盐水瓶中,在 60 °C 温度下进行 30 min 的顶空萃取。萃取完成后,迅速取出萃取纤维并插入 GC-ECD 进样口,静态解吸 6 min 后运行 GC 测定程序。

1.5.2 水土体系中 TCE 的萃取条件 水土体系中 TCE 的测定参考土壤和沉积物中挥发性有机物的测定方法(顶空/气相色谱-质谱法(HJ642—2013)^[19]),即在顶空进样之前向土壤或沉积物中加入氯化钠水溶液。因此,本研究分别取 0.5 g 烘干的 6 m 和 22 m 深度土壤加入到盐水瓶中,同时加入 60 mL 去离子水和 6 μ L 浓度为 10 mg/L 的 TCE 水溶液,放入 25 °C 摇床,平衡后,将涂有 ZIF-67 的纤维插入盐水瓶中,分别在 20、40、60 和 80 °C 下静置萃取 10 min。萃取完成后,迅速取出萃取纤维并插入 GC-ECD 进样口进行解吸测定。试验设置 3 组平行。

试验步骤同上,为了研究水土体系中 TCE 最佳萃取搅拌速率,在最佳萃取温度条件下,分别以 0、167、333、500、666 r/min 的搅拌速率萃取 10 min 后进行解吸测定。

同样,为了研究水土体系 TCE 萃取的动力学特征,在最佳萃取温度和搅拌速率下分别萃取 10、20、30、40 和 50 min 后进行解吸测定。

1.5.3 水体系和水土体系的加标回收试验 水体系:选择南京江宁汤山街道仙桃云谷农业园附近一处地表水作为实际样品,取 10 mg/L TCE 标准溶液加入到上述水样中,配制成 1、10、50 ng/mL 3 个不同浓度的 TCE 水溶液,放入摇床平衡 12 h 待测。

水土体系:取南京江宁景明大街一处土壤,风干研磨过筛,先称取 0.5 g 置于 100 mL 盐水瓶中,加入 60 mL 去离子水混合均匀,再分别加入 6、60、300 μ L 浓度为 10 mg/L 的 TCE 标准溶液,配制成 TCE 浓度为 1、10、50 ng/mL 的 3 个不同浓度的 TCE 水土溶液,加盖密封,放入摇床平衡 12 h 待测。

1.6 气相色谱分析条件

TCE 定量分析采用配备电子捕获检测器(ECD)和 Certy QA-QC 化学工作站的 Agilent 6820 气相色谱仪(GC-ECD),配以 HP-5MSI 柱(30 m \times 0.25 mm \times

0.25 μm)测定 TCE 浓度。仪器条件: 进样口和检测器的温度分别为 240 $^{\circ}\text{C}$ 和 300 $^{\circ}\text{C}$, 柱箱程序温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min。

1.7 数据处理与统计分析

利用 Origin 2021 处理多组吸附等温线数据, 并进行数据拟合, 采用决定系数 R^2 来检验模型的拟合程度。

2 结果与讨论

2.1 ZIF-67 材料的晶体结构和形貌特征

ZIF-67 的 SEM 图和 TEM 图如图 1A 和图 1B 所示。ZIF-67 样品由纳米级晶体组成, 粒径在 100 ~

300 nm, 这些晶体具有相对光滑平坦的表面, 并具有近似菱形十二面体形状。ZIF-67 的 XRD 图谱如图 1C 所示, 本研究合成材料在 7.3 $^{\circ}$ 、10.4 $^{\circ}$ 、12.8 $^{\circ}$ 、16.5 $^{\circ}$ 和 18.1 $^{\circ}$ 处出现典型而尖锐的 ZIF-67 特征衍射峰, 对应于 ZIF-67 的 (110)、(002)、(112)、(013) 和 (222) 晶面, 所有特征峰与之前报道的标准 ZIF-67 特征衍射峰^[20]相匹配, 表明本研究在常温条件下成功合成了 ZIF-67 晶体。

ZIF-67 的 FTIR 光谱如图 1D 所示, 在 600 ~ 1 500 cm^{-1} 范围内的峰是咪唑基团的拉伸和弯曲振动, 其中 1 420 cm^{-1} 处为 2-甲基咪唑中的 C-H 键伸缩振动产生的吸收峰; 而在 2 931 cm^{-1} 和 3 138 cm^{-1}

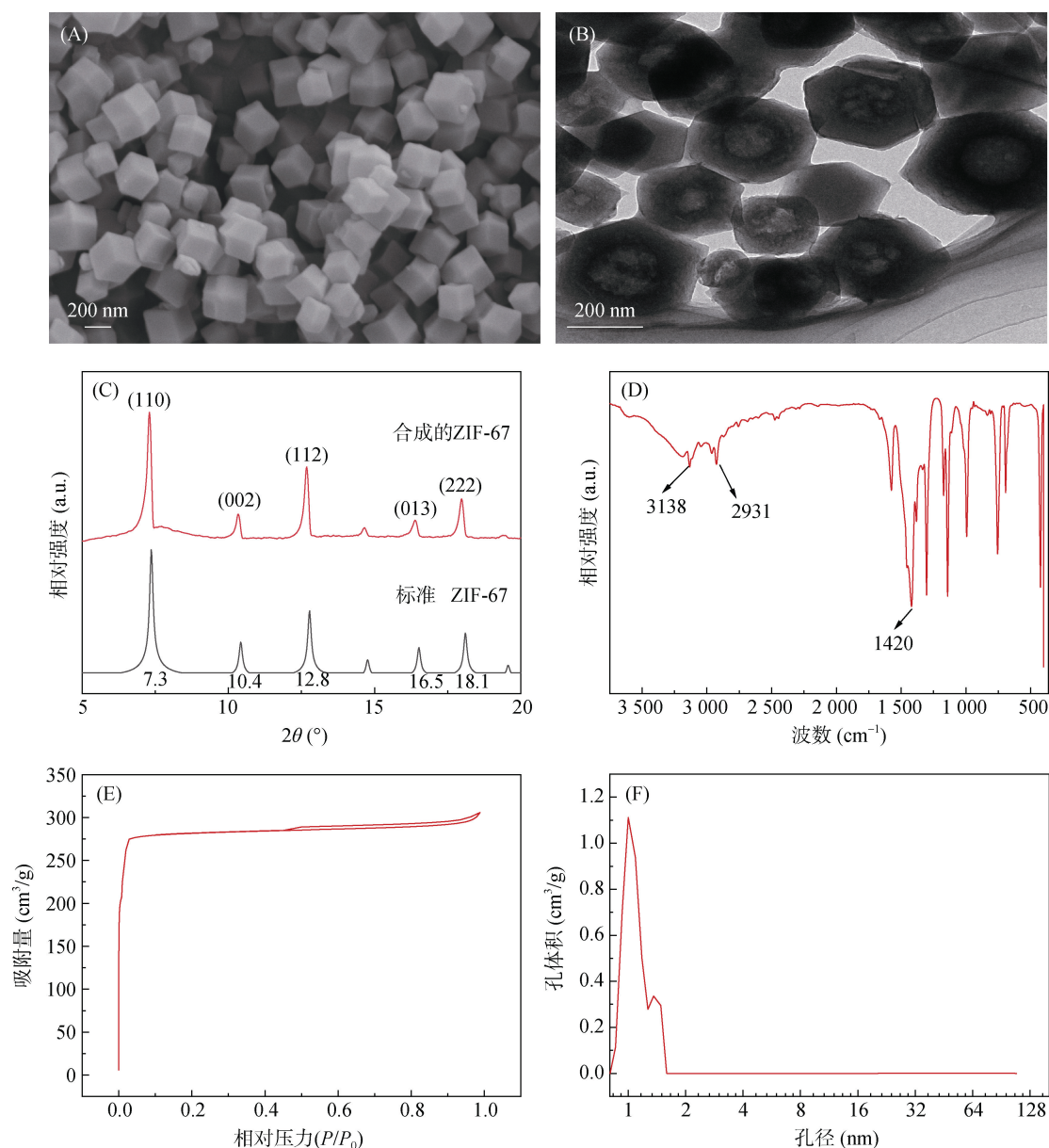


图 1 ZIF-67 材料的 SEM 图(A)、TEM 图(B)、XRD 图(C)、FTIR 光谱图(D)、 N_2 吸附解吸等温线(E)和孔径分布(F)
Fig. 1 The Characteristics of ZIF-67 material: SEM(A), TEM(B), XRD(C), FTIR(D), N_2 adsorption-desorption isotherm(E) and pore size distribution(F)

处为脂族和芳香族咪唑基团的 C-H 伸缩振动峰。

ZIF-67 的 N_2 吸附-脱附等温线如图 1E 所示, 其吸附等温线属于 I 型, 在较低的相对压力下 N_2 吸附量急剧增加, 说明 ZIF-67 是微孔结构^[21]。图 1F 是样品的孔径分布曲线, ZIF-67 的微孔孔径分布在 0.8 ~ 2 nm 范围内, 属于微孔范围。ZIF-67 的微孔体积为 $0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$, BET 比表面积为 $1\,132 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

不锈钢针和 ZIF-67 改性的不锈钢针表面形貌特

征 SEM 图如图 2 所示。ZIF-67 在不锈钢针表面分布均匀, 且涂敷后不锈钢针直径有所增加, 由原来的 $256.44 \mu\text{m}$ (图 2A) 增大到 $302.70 \mu\text{m}$ (图 2C), ZIF-67 涂层厚度约为 $23 \mu\text{m}$ 。进一步放大 SEM 观察倍数后, 可以清晰地看到 ZIF-67 在不锈钢针表面上呈现无序堆积状态, 形成缝隙, 使得表面呈现粗糙多孔的特征 (图 2B 和图 2D), 这种结构为 TCE 提供了丰富的吸附位点和空间, 有助于提高其富集效果。

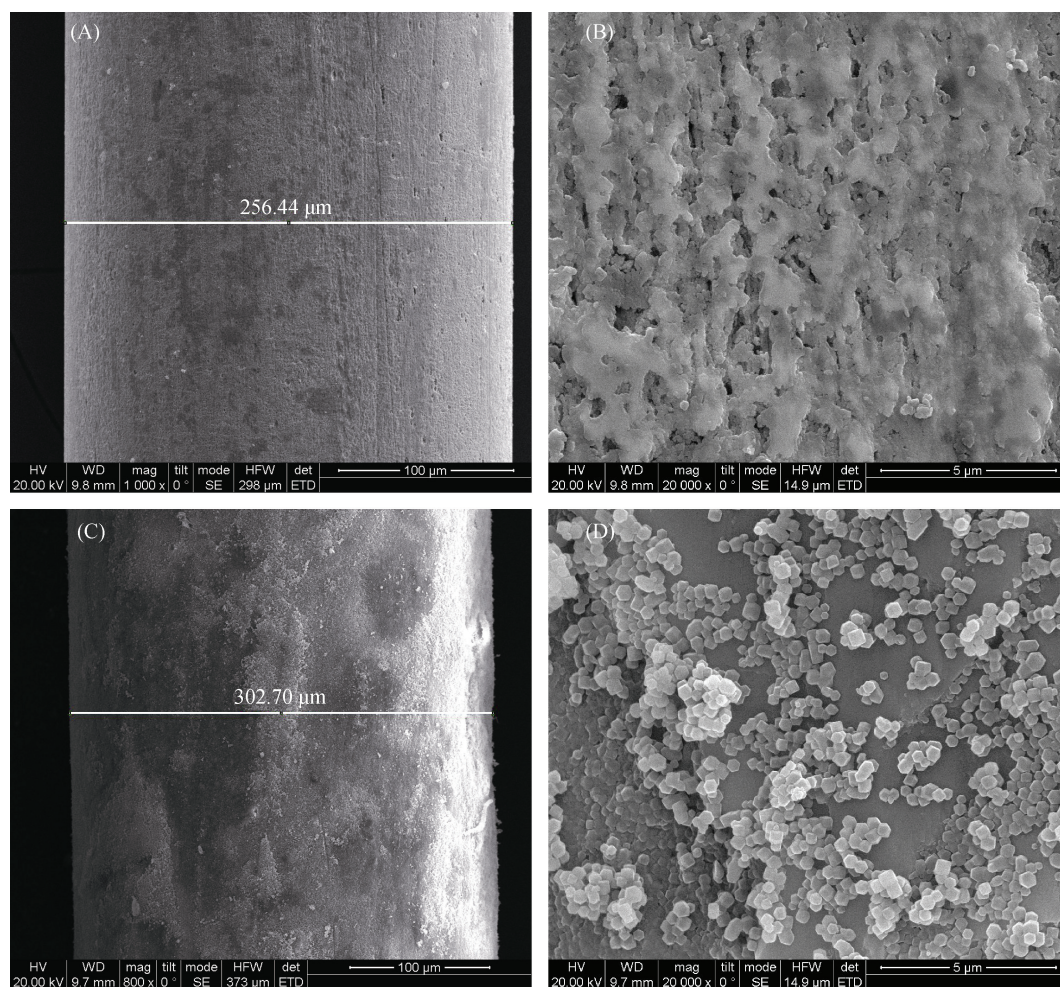


图 2 固相微萃取纤维的 SEM 图: 放大 1 000 倍的不锈钢针(A); 放大 20 000 倍的不锈钢针(B); 放大 800 倍的 ZIF-67 涂层探针(C)和放大 20 000 倍的 ZIF-67 涂层探针(D)

Fig. 2 The SEM images of solid phase microextraction fiber stainless steel needle magnified 1 000 times(A), stainless steel needle magnified 20 000 times (B), ZIF-67 coated probe magnified 800 times (C) and ZIF-67 coated probe magnified 20 000 times(D)

2.2 ZIF-67 和土壤对气态 TCE 的吸附性能

ZIF-67 对气态 TCE 的吸附等温线如图 3 所示, 随着气相中 TCE 浓度的增加, ZIF-67 材料对气态 TCE 的吸附量呈现出迅速增长的趋势, 并在达到一定的浓度后进入平衡状态。为了更好地描述这一吸附过程, 本文采用了 3 种等温模型 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Dubinin-Astakhov(D-A)模型的非线性形式进行拟合, 具体的等温模型公式如表 1 所示,

其拟合参数如表 2 所示。

从表 2 和图 3 可以看出, D-A 模型对 ZIF-67 吸附 TCE 的等温线拟合效果最佳, 相关系数高达 0.98, 这表明 TCE 在 ZIF-67 上的吸附机制主要遵循微孔填充理论。TCE 的分子动力学直径为 0.66 nm ^[22], 略小于 ZIF-67 孔道直径, 因此 TCE 可以有效进入 ZIF-67 微孔孔道。此外, ZIF-67 具有较大的比表面积和微孔结构, 可为 TCE 提供更多的吸附点位和空间。D-A

模型计算的最大饱和吸附量达 626 mg/g,远超过目前所报道的大多数材料,如疏水性超交联聚合物在干燥条件下吸附 TCE 的最大饱和吸附量为 378 mg/g^[23],生物质炭吸附 TCE 的最大饱和吸附量 30.74 mg/g^[24],Mg(OH)₂ 负载的硫化纳米零价铁吸附 TCE 的最大饱和吸附量为 253.55 mg/g^[25]。

表 1 3 种吸附等温线模型
Table 1 Three adsorption isotherm models

吸附等温线模型	方程表达式	参数含义
Langmuir	$q_e = \frac{q_m C_e K_L}{1 + K_L C_e}$	C_e 和 q_e 为平衡时污染物在空气和土壤中的浓度(mg/L); q_m 为最大吸附量(mg/g); K_L 为 Langmuir 等温线常数(L/mg)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F 为 Freundlich 等温线常数(L/mg); n 为无量纲校正因子
D-A	$q_e = q_m e^{\left[\frac{RT \ln \frac{C_s}{C_e}}{E} \right]}$	q_m 为平衡时的最大饱和和吸附容量(mg/g); C_e 和 q_e 为平衡时污染物在空气和土壤中的浓度(mg/L); C_s 为污染物的饱和蒸气浓度(mg/L); E 为吸附能(kJ/mol); R 为摩尔气体常数 (J/(mol·k)); T 为试验温度 (K); m 为方程常数

表 2 ZIF-67 对 TCE 吸附等温模型拟合结果
Table 2 Fitting results of TCE adsorption isotherm models onto ZIF-67

样品	Langmuir 模型			Freundlich 模型			D-A 模型		
	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	q_m	E	R^2
ZIF-67	691	0.04	0.81	77	0.32	0.73	626	12	0.98
6 m 土壤	1.10	0.003	0.85	0.02	0.51	0.81	1.03	9.4	0.98
22 m 土壤	3.34	0.03	0.95	0.22	0.44	0.89	2.63	11	0.99

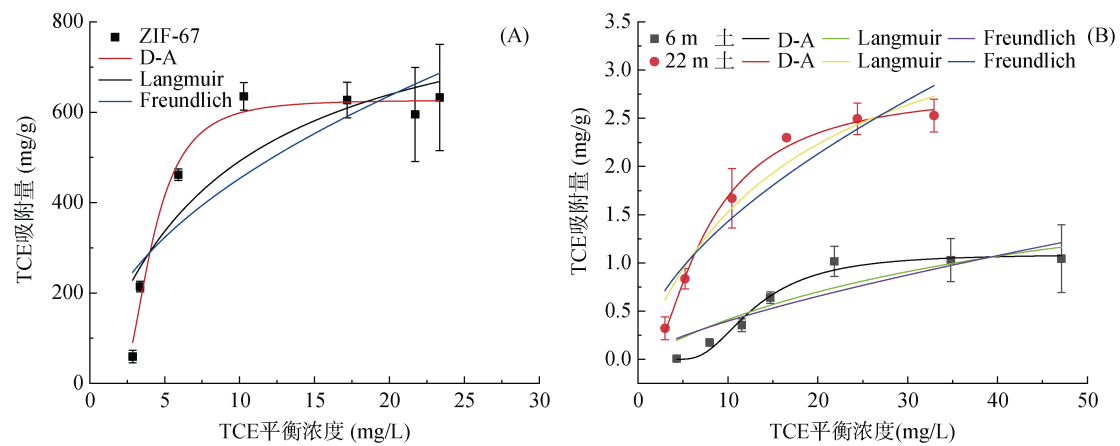


图 3 TCE 在 ZIF-67 上的吸附等温线(A)及 TCE 在不同深度土壤上的吸附等温线(B)
Fig. 3 Adsorption isotherms of TCE on ZIF-67 (A) and adsorption isotherm of TCE on soils with various depths (B)

两种不同深度(6 m 和 22 m)的土壤对气态 TCE 的吸附等温线如图 4 所示,随着气相中 TCE 浓度的增加,两种土壤对气态 TCE 的吸附量呈增长的趋势,并在达到一定的浓度后进入平衡状态,且 D-A 模型的非线性拟合最佳($R^2>0.98$)(表 2),且由于 22 m 深度的土壤对 TCE 的最大饱和和吸附量大于 6 m 深度土壤对 TCE 的吸附量,说明 22 m 的土壤对 TCE 的吸附固定能力更强。大量的研究表明,土壤对挥发性有机污染物的吸附性能跟土壤有机质含量有关,即使土壤中的有机质经过氧化去除一部分,其吸附能力仍然受

到土壤中有机质含量影响^[26]。
2.3 水体系中 ZIF-67 对 TCE 的固相微萃取性能
为了研究水体系中 TCE 固相微萃取最佳的萃取条件,本研究利用 ZIF-67 涂层纤维对 1 ng/mL TCE 水溶液进行萃取试验,考察萃取温度、萃取时间以及搅拌速率对 TCE 萃取效率的影响。在 ZIF-67 对 TCE 的吸附试验中,设置气相色谱进样口的温度为 240 ℃,测定 1 个样品的运行时间为 6 min,通过萃取预试验发现,用同一台气相色谱采用相同的程序升温时,在进样口解吸 6 min,GC-ECD 出峰效果很好。

因此, 后续进样方法采用相同的色谱检测条件, 设置解吸温度为 240 °C, 解吸时间为 6 min。

水中不同萃取温度下 ZIF-67 涂层纤维对 TCE 萃取效率的影响如图 4A 所示。随着温度升高, 萃取效率逐渐提高, 在萃取温度为 60 °C 时, 萃取效率达到最大值。这主要是由于随着温度升高, TCE 更容易从水中挥发

到顶空, 从而有利于 ZIF-67 对气态 TCE 的吸附。然而当萃取温度进一步提高时, ZIF-67 萃取纤维对 TCE 的萃取效率逐渐降低, 这是由于温度过高, 使得气态 TCE 容易从 ZIF-67 中热脱附进入顶空, 不利于其对 TCE 的吸附萃取。因此, 本研究确定水体系中 ZIF-67 涂层纤维对 TCE 的最佳萃取温度为 60 °C。

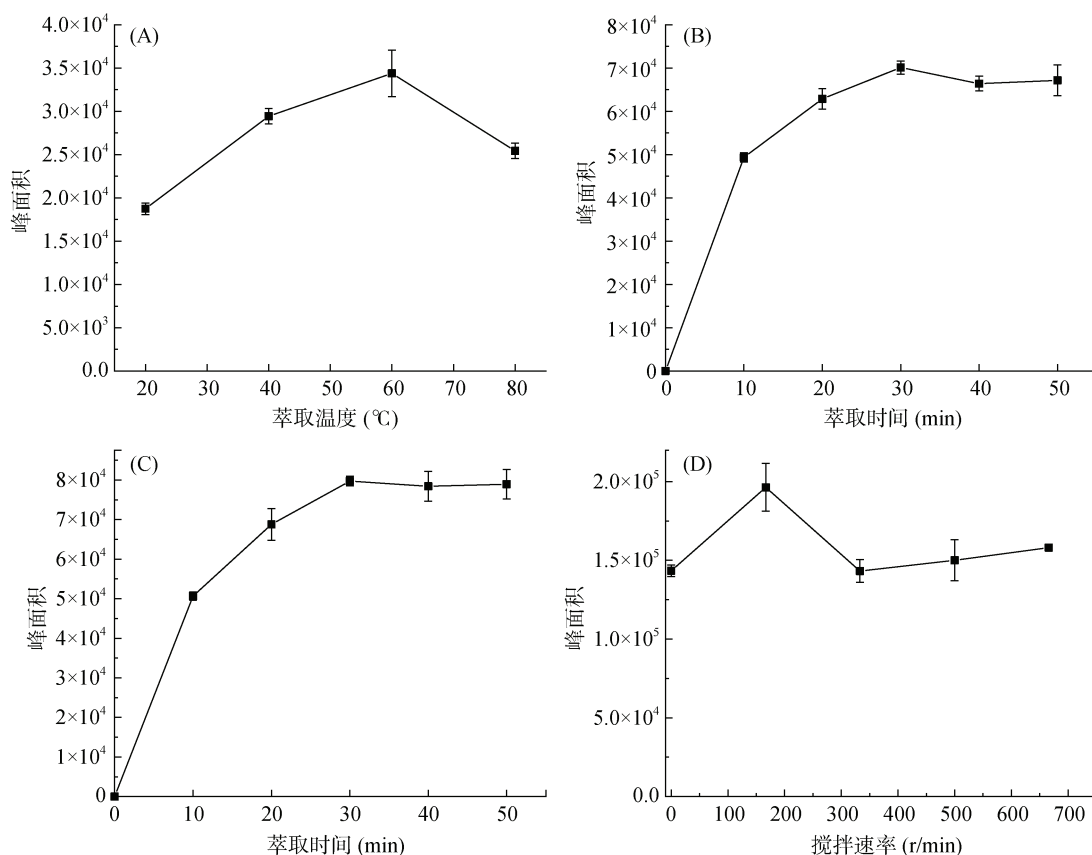


图 4 水体系中不同萃取温度(A)、静置条件下不同萃取时间 (B)、搅拌速率为 167 r/min 条件下不同萃取时间(C)及不同搅拌速率(D)对 ZIF-67 涂层纤维顶空固相微萃取效率的影响

Fig. 4 Effects of different extraction temperatures (A), different extraction time under static conditions (B), different extraction time at a stirring rate of 167 r/min (C) and different stirring rates (D) in the water system on the TCE extraction efficiency of HS-SPME of the ZIF-67 coated fiber

水体系中不同萃取时间下静置和搅拌速率为 167 r/min 条件下 ZIF-67 涂层纤维对 TCE 的萃取效果如图 4B 和 4C 所示。可见, 静置和搅拌速率 167 r/min 条件下的萃取效率变化趋势基本相同, 但是在搅拌条件下的萃取效率略高于静置状态。随着萃取时间的增加, TCE 的萃取效率逐渐升高, 当萃取时间达到 30 min, TCE 的萃取效率达到最大, 并趋于平衡; 之后, 随着萃取时间的继续延长, ZIF-67 涂层纤维对 TCE 的萃取量基本保持不变。因此, 试验确定水体系中 ZIF-67 涂层纤维对 TCE 的最佳萃取时间为 30 min。

水体系中不同搅拌速率下 ZIF-67 涂层纤维对 TCE 的萃取效率如图 4D 所示。当搅拌速率为

167 r/min 时, 达到最佳萃取效率, 搅拌速率大于 167 r/min 时, ZIF-67 纤维涂层对 TCE 的萃取效率下降。这是由于搅拌速度过快, 产生的气泡和涡流会降低 TCE 与涂层的接触^[17]。因此, 试验确定水体系中 ZIF-67 涂层纤维萃取 TCE 的最佳搅拌速率为 167 r/min。

在水体系中 TCE 最佳萃取条件下, 即萃取温度 60 °C、搅拌速率 167 r/min、萃取时间 30 min 下, 本研究对一系列不同浓度的 TCE 标准水溶液进行萃取分析, 通过外标法, 建立了对 TCE 的 GC-ECD 顶空萃取分析方法, 分析结果如表 3 所示, TCE 在 1 ~ 80 ng/mL 浓度范围具有良好的线性关系, 相关系数 R^2 达到 0.993 2, 检出限为 0.43 ng/mL, 显示出高灵

敏度。为了验证方法的准确性,进一步对 1 ng/mL 的 TCE 水溶液进行萃取测定(表 3),结果显示,采用单根 ZIF-67 涂层纤维平行测定 3 次,测定结果相对标准偏差(RSD)为 2.3%;采用 3 支纤维进行测定时,RSD 为 7.2%,该方法具有较高的精密度和可靠性。以上结果表明,本研究建立的 ZIF-67 固相微萃取方法具有精

确可靠、线性范围宽、富集能力强等优点。

为了进一步评估本研究方法在实际水样 TCE 萃取中的适用性,通过加标回收试验,考察了方法的准确度(表 4),结果显示,TCE 加标回收率为 69.6% ~ 101.8%,相对标准偏差 \leq 4.1%。这表明该固相微萃取方法适用于实际环境水样 TCE 的分析。

表 3 基于 ZIF-67 涂层纤维的 SPME-GC-ECD 法测定 TCE 的分析参数($n=3$)
Table 3 Analytical parameters of SPME-GC-ECD for the determination of TCE based on ZIF-67 coated fiber

分析物	检测限 (ng/mL)	线性范围 (ng/mL)	表达式	R^2	相对标准偏差(%)	
					一根探针	三根探针
TCE	0.43	1 ~ 80	$y=28333x+77684$	0.993 2	2.3	7.2

表 4 TCE 在环境水样中 3 个浓度水平下的加标回收率及精密度($n=3$)
Table 4 The recovery rates and precision of TCE at three levels in environmental water samples

样品	分析物	初始值 (ng/mL)	1 ng/mL 加标		10 ng/mL 加标		50 ng/mL 加标	
			回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)	回收率(%)	相对标准偏差(%)
地表水	TCE	未检出	69.6	1.0	95.2	1.2	101.8	4.1

2.4 水土体系中 ZIF-67 对 TCE 的固相微萃取性能

与水体系下试验类似,本研究利用 ZIF-67 涂层纤维对水土体系中 TCE 进行萃取,考察了萃取温度、萃取时间以及搅拌速率对萃取效率的影响,仪器各参数条件与水体系试验相同。

水土体系中不同萃取温度下 ZIF-67 涂层纤维对 TCE 萃取效率的影响如图 6A 所示,随着温度升高,萃取效率升高,在 60 $^{\circ}$ C 时达到最大值,然后逐渐下降。因此,试验确定 60 $^{\circ}$ C 为水土体系下 ZIF-67 涂层纤维对 TCE 的最佳萃取温度。

不同搅拌速率下 ZIF-67 涂层纤维对 TCE 的萃取效率如图 5B 所示。当搅拌速率为 167 r/min 时,达

到最佳萃取效率;当搅拌速率大于 167 r/min 时,纤维涂层的萃取效率下降。因此,试验确定水土体系下 ZIF-67 涂层纤维萃取 TCE 的最佳搅拌速率为 167 r/min。

水土体系不同萃取时间下 ZIF-67 涂层纤维对 TCE 萃取效率如图 5C 所示。随着萃取时间的增加,TCE 的萃取效率逐渐升高,当萃取时间达到 30 min 时,TCE 的萃取效率达到最大,并趋于平衡;之后,随着萃取时间的继续延长,ZIF-67 纤维涂层对 TCE 的萃取量基本保持不变。因此,试验确定水土体系下 ZIF-67 涂层纤维对 TCE 的最佳萃取时间为 30 min。

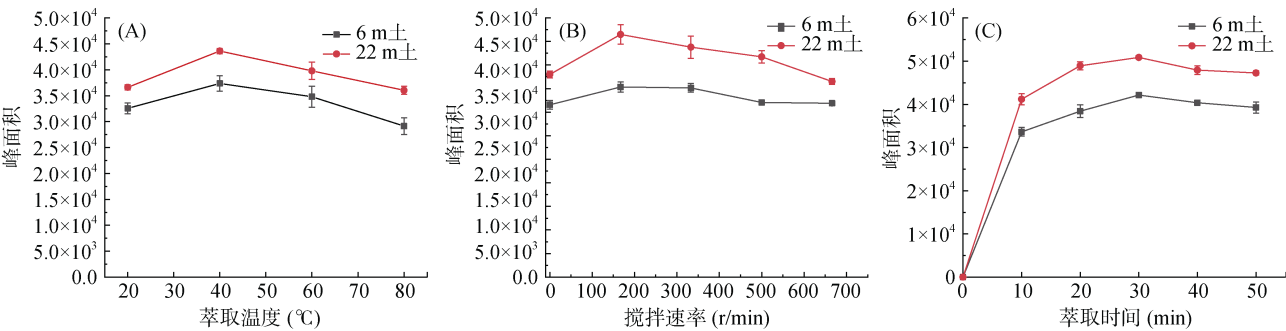


图 5 水土体系中不同萃取温度(A)、不同搅拌速率(B)及不同萃取时间(C)对 ZIF-67 涂层纤维顶空固相微萃取 TCE 效率的影响

Fig. 5 Effects of different extraction temperatures (A), and different stirring ratesand (B), and different extraction time(C) in the water-soil system on the TCE extraction efficiency of HS-SPME of the ZIF-67 coated fiber

为了进一步评估该方法在实际土样中对 TCE 的萃取效果,在水土体系 TCE 最佳萃取条件(60℃、167 r/min、30 min)下对实际土样中的 TCE 进行萃取。加标回收试验显示,本研究建立的 ZIF-67 固相微萃取方法的加标回收率为 84.01%~111.83%,相对标准偏差≤5.28%(表 5),表明该固相微萃取方法可以用于土壤样品中 TCE 的萃取分析。

与水体系中 TCE 的萃取效率相比(图 4 和图 5),水土体系中 TCE 的萃取效率低于水体系,这一现象主要归因于土壤对 TCE 的吸附作用,即使增加萃取

温度和萃取时间,仍有部分 TCE 因土壤的吸附而难以释放至空气中,从而影响了固相微萃取的效能。此外,土壤的吸附能力越强,其对 TCE 的萃取效率影响越大,导致萃取效率也越低。这是由于挥发性有机污染物在水土气三相间的分配是决定其运移的重要因素,且污染物与土壤间的非平衡吸附解吸是影响其运移的重要机制^[27]。但是,无论水体系中还是水土体系中 TCE 的固相微萃取加标回收率仍然较高,说明本研究建立的 ZIF-67 固相微萃取方法适用于水、土体系中 TCE 的固相微萃取。

表 5 TCE 在环境土样中 3 个水平下的加标回收率及精密度($n=3$)
Table 5 The recovery rates and precision of TCE at three levels in environmental soil samples

样品	分析物	初始值 (ng/mL)	1 ng/mL 加标		10 ng/mL 加标		50 ng/mL 加标	
			回收率 (%)	相对标准偏 差(%)	回收率 (%)	相对标准偏 差(%)	回收率 (%)	相对标准偏 差(%)
环境土样	TCE	未检出	92.91	5.28	84.01	6.79	111.83	2.36

3 结论

本研究常温条件下合成的 ZIF-67 材料,具有较高的比表面积和微孔结构,对 TCE 具有出色的吸附性能。TCE 在 ZIF-67 材料的吸附等温线符合 D-A 模型,其最大饱和吸附量高达 626 mg/g。通过物理涂敷法制备的 ZIF-67 固相微萃取涂层,与 GC-ECD 联用,是一种低检出限、高重复性的 TCE 检测方法。在水体系和水土体系中 ZIF-67 涂层纤维对 TCE 的最佳萃取温度均为 60℃,最佳萃取时间均为 30 min。土壤对 TCE 吸附能力越高,越不利于 TCE 的萃取。但是无论是水体系中还是水土体系中,TCE 的固相微萃取加标回收率仍然较高,说明本研究建立的 ZIF-67 固相微萃取方法适用于水、土体系中 TCE 的固相微萃取,其可为水体和土壤中微量 TCE 的固相微萃取等提供技术参考。

参考文献:

[1] Hou D B, Cui X D, Liu M, et al. Degradation of trichloroethylene by biochar supported nano zero-valent iron (BC-nZVI): The role of specific surface area and electrochemical properties[J]. Science of the Total Environment, 2024, 908: 168341.

[2] 钱翌,岳飞飞,褚衍洋. 三氯乙烯环境污染修复技术研究进展[J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1335-1343.

[3] 赵玲,滕应,骆永明. 我国有机氯农药场地污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤, 2018, 50(3): 435-445.

[4] 葛锋,张转霞,扶恒,等. 我国有机污染场地现状分析及展望[J]. 土壤, 2021, 53(6): 1132-1141.

[5] 张悦,宋志花,王艺晓,等. 基于色谱技术的典型环境

污染物快速检测研究新进展[J]. 分析试验室, 2022, 41(3): 341-349.

[6] 杜洁,孙鹏超,张梦露,等. 多孔氮化硼掺杂聚吡咯-2, 3, 3-三甲基咪唑固相微萃取涂层的制备及多环芳烃的检测[J]. 色谱, 2023, 41(9): 789-798.

[7] 况逸馨,周素馨,胡亚兰,等. 衍生多孔碳材料在固相微萃取中的应用研究进展[J]. 色谱, 2022, 40(10): 882-888.

[8] 白璟,林子俺. 共价有机骨架材料在样品前处理中的研究进展[J]. 色谱, 2019, 37(12): 1251-1260.

[9] 樊花,刘红妹. 金属有机骨架及其复合材料在固相微萃取中的制备及应用[J]. 分析测试技术与仪器, 2019, 25(2): 78-85.

[10] 李金花,温莹莹,陈令新. 分子印迹聚合物固相萃取研究进展[J]. 色谱, 2013, 31(3): 181-184.

[11] 张贺,李国良,张可刚,等. 金属有机骨架材料在吸附分离研究中的应用进展[J]. 化学学报, 2017, 75(9): 841-859.

[12] Ethiraj J, Palla S, Reinsch H. Insights into high pressure gas adsorption properties of ZIF-67: Experimental and theoretical studies[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 294: 109867.

[13] Tang X J, Cao A C, Zhang Y, et al. Soil properties affect vapor-phase adsorption to regulate dimethyl disulfide diffusion in soil[J]. Science of the Total Environment, 2022, 825: 154012.

[14] 陈庚华,杜志强,韩世钧. 纯物质饱和蒸汽压数据的关联—用线性优化法求 Antoine 公式中的常数[J]. 浙江大学学报, 1985, 19(3): 92-97.

[15] Scheutz C, Durant N D, Hansen M H, et al. Natural and enhanced anaerobic degradation of 1, 1, 1-trichloroethane and its degradation products in the subsurface—A critical review[J]. Water Research, 2011, 45(9): 2701-2723.

[16] Wang Q X, Gao S D, Wang D, et al. Mechanisms for 1, 3-dichloropropene dissipation in biochar-amended soils[J].

- Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(12): 2531–2540.
- [17] 余晨. 基于共价有机骨架及其复合材料的固相微萃取探针的制备及其在环境分析中的应用[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2022.
- [18] 程虎. 基于固相微萃取原位表征土壤有机污染物生物有效性与新型探针制备研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
- [19] 环境保护部. 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定(顶空/气相色谱-质谱法): HJ642—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [20] Li Y B, Jin Z L, Zhao T S. Performance of ZIF-67-Derived fold polyhedrons for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 123051.
- [21] Tian Y, Li J X, Li X, et al. ZIF-8/ZIF-67 solid electrolyte ozone sensor at room temperature[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2023, 354: 114281.
- [22] Liu Y, Johnson N W, Liu C, et al. Mechanisms of 1, 4-dioxane biodegradation and adsorption by bio-zeolite in the presence of chlorinated solvents: Experimental and molecular dynamics simulation studies[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(24): 14538–14547.
- [23] Lu S C, Liu Q L, Han R, et al. Potential applications of porous organic polymers as adsorbent for the adsorption of volatile organic compounds[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 105: 184–203.
- [24] Ahmad M, Lee S S, Dou X M, et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water[J]. Bioresource Technology, 2012, 118: 536–544.
- [25] Zhang S B, Wang T X, Guo X, et al. Adsorption and reduction of trichloroethylene by sulfidated nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) supported by Mg(OH)₂[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(6): 14240–14252.
- [26] 丁浩然, 王磊, 龙涛, 等. 活化过硫酸钠氧化土壤对挥发性有机污染物吸附特性的影响[J]. 土壤学报, 2015, 52(2): 336–344.
- [27] 彭胜, 陈家军, 王红旗. 挥发性有机污染物在土壤中的运移机制与模型[J]. 土壤学报, 2001, 38(3): 315–323.